



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN ÓPTICA DE
SONOGELÉS HÍBRIDOS A BASE DE AZOPOLÍMEROS

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

FÍSICO

P R E S E N T A :

FERNANDO GUILLERMO ONTIVEROS BARRERA



FACULTAD DE CIENCIAS
UNAM

TUTOR:
DR. OMAR GUILLERMO MORALES SAAVEDRA

2008



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.

Hoja de Datos del Jurado

1. Datos del alumno

Ontiveros

Barrera

Fernando Guillermo

5846 12 79

Universidad Nacional Autónoma de México

Facultad de Ciencias

Física

099246716

2. Datos del tutor

Dr

Omar Guillermo

Morales

Saavedra

3. Datos del sinodal 1

Dr

Jorge Alejandro

Reyes

Esqueda

4. Datos del sinodal 2

Dra

María del Pilar

Carreón

Castro

5. Datos del sinodal 3

Dra

Lioudmila

Fomina

6. Datos del sinodal 4

Dra

Rosalba

Castañeda

Guzmán

7. Datos del trabajo escrito

Síntesis y caracterización óptica de sonogel híbridos a base de Azopolímeros

115 p

2008

Agradecimientos

Quiero agradecer primeramente a mi asesor, Dr. Omar Morales Saavedra, por su apoyo y por todo el tiempo dedicado durante la realización de este trabajo de tesis. Agradezco también a José Ocotlán Flores y a Vicente Torres Zúñiga por su ayuda en el manejo de algunos equipos utilizados en este trabajo y por su camaradería durante el tiempo que los he conocido. Quiero agradecer a José Guadalupe Bañuelos Muñetón por su ayuda en la microscopia AFM y a María Esther Mata Zamora por su ayuda en la obtención de los espectros Raman.

Quiero agradecer a mis sinodales: Dr. Jorge Alejandro Reyes Esqueda, Dra. María del Pilar Carreón Castro, Dra. Lioudmila Fomina y Dra. Rosalba Castañeda Guzmán por todas las observaciones hechas para mejorar esta tesis.

Quiero agradecer además, a todos mis amigos y compañeros de la Facultad de Ciencias, del CELE, de la prepa y a todas aquellas personas que la vida puso en mi camino y se quedaron a mi lado. A todos ustedes muchas gracias por todas las risas, las sonrisas, por todos los momentos que comparto con ustedes y por las fuerzas que me dan para seguir adelante. Por esto y más, este trabajo pertenece y está dedicado a ustedes.

Finalmente agradezco al CCADET-UNAM por las facilidades otorgadas durante la realización de esta tesis, proveyendo de infraestructura de primer nivel en los diversos laboratorios donde se obtuvieron los resultados experimentales de este trabajo.

Para Verónica,
Mi Ángel y arco iris infinito
Sonrisa de estrellas

Para Grisel,
Mi luna llena en noche clara...
Lucecita que ilumina mi camino

Para Itzel,
Mi tierna y dulce melodía
Te quiero con todo mi corazón

Autoras de todas mis sonrisas

ÍNDICE GENERAL

RESUMEN	i
INTRODUCCIÓN	iii
1 ÓPTICA NO-LINEAL: GENERACIÓN DEL SEGUNDO ARMÓNICO	
ÓPTICO	1
1.1 Introducción	1
1.2 Interacción entre luz y materia	2
1.3 Descripción de interacciones ópticas no-lineales de segundo orden	5
1.4 Relaciones de simetría de la susceptibilidad no-lineal de segundo orden	8
1.5 Origen de efectos ópticos no-lineales microscópicos en sistemas orgánicos	12
1.6 Propagación de ondas planas ideales en medios ideales.	15
1.7 Empatamiento de fases ópticas en el fenómeno de GSA	16
1.8 Medición de la susceptibilidad no-lineal de segundo orden	17
1.8.1 <i>Método de franjas de Maker</i>	18
2 POLÍMEROS DISEÑADOS PARA ÓPTICA NO-LINEAL UTILIZADOS COMO DOPANTES PARA LA FABRICACIÓN DE SONOGELES HÍBRIDOS ORGÁNICO-INORGÁNICO	23
2.1 Introducción	23
2.2 Estructura general de compuestos orgánicos con efectos ópticos no-lineales	25
2.2.1 <i>Electrones π y estructura del Benceno.</i>	25
2.2.2 <i>Estructura del Azobenceno</i>	28
2.3 Azopolímeros de la serie pnPEGMAN	29
2.4 Caracterización primaria de los azopolímeros de la serie pnPEGMAN (sustancias originales: polvos puros)	32

3	PREPARACIÓN DE MUESTRAS SONOGEL HÍBRIDAS CON LOS AZOPOLÍMEROS pRD1 Y pnPEGMAN	35
3.1	Introducción35
3.2	Preparación de sonogel libres de catalizadores39
3.3	Preparación de monolitos sol-gel híbridos por la vía sonogel libre de catalizadores41
3.3.1	<i>Cámara de reacción para preparar sonogel</i>41
3.3.2	<i>Proceso de dopaje con los azopolímeros tipo pDR1 y pnPEGMAN para obtener monolitos híbridos de sonogel</i>47
3.4	Preparación de películas delgadas para efectos $\chi^{(2)}$50
3.4.1	<i>Preparación de películas delgadas sonogel híbridas con los azopolímeros pRD1 y pnPEGMAN</i>53
3.5	Caracterización estructural de los sonogel híbridos56
4	PROPIEDADES ÓPTICAS I: ÓPTICA LINEAL Y CARACTERIZACIÓN ESPECTROSCÓPICA DE LOS SONOGEL HÍBRIDOS	64
4.1	Introducción64
4.2	Espectroscopia de absorción UV-Visible de los sonogel híbridos.65
4.3	Espectroscopia de fluorescencia de los sonogel híbridos.71
4.4	Espectro de infrarrojo de los sonogel híbridos75
4.5	Espectro Raman de los sonogel híbridos78
4.6	Índice de refracción de los sonogel híbridos.82
5	PROPIEDADES ÓPTICAS II: CARACTERIZACIÓN ÓPTICA NO-LINEAL DE SEGUNDO ORDEN DE LAS PELÍCULAS SONOGEL HÍBRIDAS	88
5.1	Introducción88
5.2	Orientación molecular por el método de descarga tipo corona89
5.3	Medición y calibración de la GSA en los polímeros pnPEGMAN y pRD1 en películas sonogel93
	CONCLUSIONES	100
	REFERENCIAS	105

RESUMEN

En este trabajo se realizó la síntesis y caracterización óptica lineal y no-lineal de compuestos híbridos orgánico-inorgánico desarrollados por la tecnología sol-gel vía sonólisis (sonogel) libre de catalizadores, creando matrices amorfas de óxido de silicio (SiO_2) de alta pureza de forma exitosa. Los compuestos híbridos se crearon al dopar el sonogel en su fase sol con los compuestos orgánicos p2PEGMAN, p3PEGMAN, p4PEGMAN, p6PEGMAN y Rojo Disperso 1 polimerizado (pRD1) disueltos en THF; el monómero Rojo Disperso 1 (RD1) es precursor de estos compuestos. Estos polímeros fueron diseñados para mostrar efectos de óptica no-lineal de segundo orden debido a su alto momento dipolar μ y a su estructura compuesta de grupos electro-donadores y electro-aceptores en los extremos de un sistema π conjugado. Sin embargo, estos compuestos presentan un valor relativamente bajo de su temperatura de transición vítrea T_g , sobre la cual los polímeros presentan una gran movilidad molecular, lo que representa una limitante importante para mostrar efectos de óptica no-lineal (ONL) aptos para aplicaciones tecnológicas. No obstante, se realizó el estudio de estos polímeros en el ambiente sonogel para investigar si la matriz vítrea podría ayudar a la estabilidad térmica y mecánica de estos compuestos y permitir así la observación de fenómenos de ONL a temperatura ambiente. Para la caracterización óptica de las muestras híbridas, se crearon monolitos en bulto con geometría y dopaje controlable, así como películas delgadas por depósito por giro, logrando depósitos homogéneos con espesores entre 0.210 y 0.430 μm . En ambos casos el dopaje de las muestras pudo ser controlado con precisión aceptable, permitiendo la obtención de muestras con calidad óptica disponibles para su caracterización; esto es importante dado que la obtención de sistemas moleculares por parte de los colegas químicos es generalmente en forma de polvos, con los cuales es difícil trabajar y realizar los estudios de las propiedades ópticas correspondientes. Así pues, la obtención de materiales ópticos manipulables y maleables es un importante requisito para llevar a cabo los estudios aquí realizados.

A estas muestras híbridas se les realizaron diversos estudios espectroscópicos: absorción UV-visible, fluorescencia, FTIR y Raman; además de estudios morfológicos por medio de

difracción de rayos X y microscopia de fuerza atómica (AFM) que comprueban la estructura amorfa y homogénea de los materiales híbridos formados. Posibles interacciones entre la matriz amorfa y los compuestos orgánicos dopantes no se indican en los estudios de infrarrojo y Raman, sin embargo se muestra un corrimiento en el difractograma que puede indicar la existencia de algún tipo de interacción entre el sonogel y los polímeros dopantes.

Además de las caracterizaciones espectroscópicas de óptica lineal, se incluyen la evaluación de los índices de refracción de estas muestras (por ángulo de *Brewster*), y se midió el valor del coeficiente de susceptibilidad efectiva no-lineal $\chi_{eff}^{(2)}$, por medio de la generación del segundo armónico óptico (GSA) vía el método de franjas de *Maker* para las diferentes muestras en formato de película delgada después de ser éstas orientadas eléctricamente por medio del método de descarga tipo corona. La orientación molecular se comprobó midiendo el parámetro de orden de las películas delgadas mediante medidas de absorción. De estos últimos experimentos sólo se logró medir el valor del coeficiente $\chi_{eff}^{(2)}$ para las muestras dopadas con pRD1 ($\chi_{eff}^{(2)} = 0.0234 \text{ pmV}^{-1}$) y p3PEGMAN ($\chi_{eff}^{(2)} = 0.0108 \text{ pmV}^{-1}$) dado que para las muestras restantes (pnPEGMAN con $n = 2, 4$ y 6) se observó una GSA muy inestable y débil que decae rápidamente después de un breve tiempo de exposición a la radiación láser utilizada, lo que no permite cuantificar valor alguno para el coeficiente $\chi_{eff}^{(2)}$.

Los resultados obtenidos muestran que los compuestos pnPEGMAN aquí estudiados no son viables para ser utilizados en la fabricación de dispositivos fotónicos y/u optoelectrónicos orgánico-inorgánico como se esperaba, ya que la matriz sonogel no logró, en este caso extremo (con materiales cuya T_g es similar a la temperatura ambiente), mantener la orientación inducida de los polímeros. Aun así se comprueba de forma exitosa que se pueden fabricar materiales híbridos orgánico-inorgánicos aptos para diversas caracterizaciones ópticas, con las formas y dopajes deseados, tanto en formato de monolito como en película delgada, implementando las matrices a base de SiO_2 desarrollados por la tecnología sonogel como matriz anfitriona, así como la viabilidad de producir la orientación molecular en el ambiente sonogel por medio de campos eléctricos intensos para la observación de efectos cuadráticos o $\chi^{(2)}$.

INTRODUCCIÓN

Actualmente, la mayoría de las tecnologías utilizadas en telecomunicaciones, optoelectrónica y fotónica, están basadas en la teoría de la óptica no-lineal, la cual cuenta ya con más de cuarenta años de desarrollo desde la invención del láser. Por lo que desde sus orígenes la óptica no-lineal ha obtenido gran importancia dentro de las diversas áreas que conforman la ciencia óptica. La óptica no-lineal nace prácticamente a la par con el desarrollo de la tecnología láser, puesto que para observar fenómenos ópticos no-lineales de manera eficiente se requiere de luz intensa, coherente y monocromática, que son características propias de los sistemas láser; por lo que se puede decir que la óptica no-lineal estudia, en general, la interacción de la luz láser con la materia.

Con el paso de los años, los medios materiales utilizados en el estudio y desarrollo de la ciencia y la tecnología basada en óptica no-lineal también han cambiado: de ser en un principio cristales inorgánicos, ahora se propone el desarrollo de materiales orgánicos, los cuales pueden ser diseñados de forma que presenten fenómenos ópticos no-lineales aun con mayor eficiencia que los medios inorgánicos. Además, los medios orgánicos presentan ventajas en el proceso de fabricación, de maleabilidad, diseño y son, en general, menos costosos.

En particular, en las últimas dos décadas, los materiales orgánicos con propiedades ópticas no-lineales han llamado mucho la atención debido a sus aplicaciones potenciales en telecomunicaciones, almacenamiento de memoria óptica, procesos de información óptica y aplicaciones de alta tecnología láser y optoelectrónica. Un requisito importante en el diseño de materiales con alta eficiencia óptica no-lineal de segundo orden, es el desarrollo de compuestos orgánicos que exhiban una alta hiperpolarizabilidad de primer orden (β). Se han concentrado grandes esfuerzos en la optimización de estructuras típicas *push-pull*, es decir, de moléculas que tengan consigo un grupo donador de electrones y un grupo aceptor de electrones interactuando vía un sistema molecular π conjugado.

A pesar de que los medios materiales orgánicos presentan grandes ventajas sobre los medios inorgánicos, su estudio es complicado debido a que pueden presentar baja estabilidad mecánica o térmica y foto-degradación. Para superar estas desventajas, las

moléculas orgánicas pueden ser incrustadas en diferentes tipos de matrices para formar materiales híbridos, en particular se han usado con cierto éxito matrices vítreas a base de óxido de silicio (SiO_2) formadas mediante el proceso sol-gel. Debido a su alta porosidad, una matriz vítrea de este tipo, dopada con las moléculas orgánicas, puede fácilmente superar las diferentes desventajas de estabilidad sin alterar las propiedades ópticas de las moléculas usadas como dopante. Por estas razones, y con la finalidad de producir matrices de SiO_2 ultrapuras para albergar solamente a los compuestos orgánicos, sin ningún otro contaminante proveniente del proceso de fabricación sol-gel, en los últimos años se ha propuesto la sustitución de los compuestos ácidos usados como catalizadores de la reacción sol-gel por radiación ultrasónica (sonólisis). El proceso sol-gel vía sonólisis (sonogel) ha demostrado ser un proceso de fabricación de vidrios a base de SiO_2 químicamente neutros, amorfos y de alta pureza, dependiendo de la atmósfera en que se lleva a cabo la reacción.

Así, el presente trabajo de tesis tiene como objetivo el estudio y caracterización de las propiedades ópticas lineales y no-lineales de segundo orden de materiales híbridos orgánico-inorgánicos, que se fabricarán al incrustar compuestos orgánicos (tipo Azopolímero) en matrices sonogel (a base de SiO_2), formando así una matriz vítrea dopada que se moldeará para producir muestras en formatos convenientes para realizar diversos estudios ópticos: formato de monolito y película delgada. Los compuestos orgánicos que se utilizarán como dopantes son los compuestos p2PEGMAN, p3PEGMAN, p4PEGMAN y p6PEGMAN, los cuales pertenecen a una nueva familia de compuestos orgánicos conocida como la serie pnPEGMAN, además del compuesto orgánico Rojo Disperso 1 polimerizado (pRD1), el cual es precursor de esta familia de polímeros. Estos compuestos orgánicos fueron diseñados (en su estructura) particularmente para presentar efectos ópticos no-lineales de segundo orden y presentan la forma típica donador–sistema π conjugado–aceptor requerida para que los compuestos orgánicos presenten efectos ópticos no-lineales de segundo orden eficientes. Los estudios de caracterización óptica lineal se realizarán a través de diferentes técnicas de espectroscopia, y los de óptica no-lineal a través del método de franjas de *Maker* aplicado en la generación del segundo armónico óptico (GSA). Todos estos estudios comprobarán la viabilidad de la metodología implementada, así como de los compuestos orgánicos a estudiar, para un futuro uso en el desarrollo de sistemas fotónicos y/u optoelectrónicos.

ÓPTICA NO-LINEAL: GENERACIÓN DEL SEGUNDO ARMÓNICO ÓPTICO

1.1 INTRODUCCIÓN

La óptica no-lineal (ONL) ha llegado a ser un campo muy importante dentro de las diversas disciplinas que la ciencia óptica abarca hoy en día, entre éstas se encuentra la optoelectrónica, fotónica, sistemas de fibras ópticas para telecomunicaciones, etc. Su origen da inicio con la invención del láser hace ya más de cuarenta años, dado que, para producir y observar eficientemente efectos de óptica no-lineal, es requerido un alto umbral de energía luminosa con las características propias de los sistemas láser: coherencia y monocromaticidad, principalmente. En medios materiales con propiedades ópticas lineales, la polarización inducida por un campo óptico (campo eléctrico de la radiación electromagnética) es proporcional a este campo aplicado, a la constante dieléctrica y a la susceptibilidad óptica, que son constantes para cada medio en particular e independientes del campo mencionado. Cuando se incrementa la intensidad de la luz propagada a través del material, las condiciones de proporcionalidad antes mencionadas dejan de ser válidas y ocurren efectos de óptica no-lineal. Antes de la invención del láser, los niveles de potencia de los campos ópticos aplicados eran demasiado bajos como para que los efectos no-lineales tuvieran alguna relevancia, sin embargo, como se mencionó, la invención de diversas fuentes de radiación láser han hecho posible el descubrimiento y aplicación de distintos fenómenos de ONL. Así, la óptica no-lineal estudia, en general, la interacción de la luz láser con la materia, donde se han observado y documentado una gran variedad de efectos que han sido usados en numerosos dispositivos, los cuales ahora son parte de la instrumentación de la ingeniería óptica y en los campos en que ésta presenta aplicaciones [1.1, 1.2].

Poco después de la demostración del primer láser hecha por *Maiman* en 1960, *Franken* y colaboradores anunciaron la observación de la generación del segundo armónico óptico

(GSA) en un cristal de cuarzo [1.3]. Desde entonces, la óptica no-lineal se ha convertido en un campo formal de la ciencia y la ingeniería. El alcance de esta disciplina incluye todos los fenómenos en que los parámetros ópticos de los materiales cambian con la intensidad de la luz irradiada. Generalmente estos cambios requieren de campos ópticos intensos, que es la principal razón de que la óptica no-lineal crezca en paralelo con la tecnología láser. A juzgar por el crecimiento y la seriedad de las publicaciones y conferencias internacionales en el tema, parece que la óptica no-lineal tendrá un futuro promisorio en las áreas de desarrollo de dispositivos fotónicos e investigación científica a nivel fundamental y nuevas aplicaciones.

El impacto de la óptica no-lineal en la ciencia y la tecnología ha sido doble: primero porque la óptica no-lineal ha aumentado nuestra comprensión de las interacciones entre luz y materia al nivel más fundamental; segundo porque la óptica no-lineal ha sido una fuerza conductora en el desarrollo de la tecnología óptica para varias áreas de la ciencia y la tecnología (incluyendo aplicaciones médicas). Los dispositivos y los fenómenos de ONL de segundo y tercer orden son ahora los escenarios de comprensión y desarrollo, tales que ahora es posible tener una descripción coherente y resumida de la óptica no-lineal, formando así el núcleo de este campo de la física [1.1, 1.2, 1.4].

1.2 INTERACCIÓN ENTRE LUZ Y MATERIA

Durante varios años, en los inicios de esta disciplina, los materiales empleados en investigación de óptica no-lineal fueron principalmente cristales inorgánicos. Actualmente, los medios materiales orgánicos presentan ventajas sobre los inorgánicos debido a sus bajos costos de fabricación, maleabilidad, más posibilidades de variación y diseño químico, mejores efectos de ONL, entre otras ventajas; por lo que los medios orgánicos se emplean e investigan hoy en día con mayor énfasis que los inorgánicos. No obstante, los compuestos orgánicos presentan algunas desventajas en estabilidad mecánica o poca estabilidad térmica. Sin embargo, estas desventajas pueden ser disminuidas por diferentes métodos, como el de incrustarlos en una matriz amorfa de SiO_2 , diversas rutas sintéticas e hibridación. El primer punto será discutido de forma más profunda en los capítulos 2 y 3,

que representan la parte principal de este trabajo al crear materiales híbridos con propiedades ópticas.

Normalmente los medios moleculares orgánicos, tales como polímeros y cristales líquidos, no son conductores ni magnéticos (salvo sistemas ferro-eléctricos). Para cada medio la interacción con luz se puede considerar dentro de un marco en el que un dieléctrico es sujeto a un campo eléctrico. Esta aproximación es conocida como aproximación dipolar, ya que la distribución de carga inducida en las moléculas del medio por el campo eléctrico es aproximada por la de un dipolo inducido. El campo aplicado polariza las moléculas en el medio desplazándolas de sus posiciones de equilibrio e induciendo un momento dipolar μ_{ind} dado por

$$\mu_{ind} = -e\mathbf{r} , \quad (1.1)$$

donde e es la carga electrónica y \mathbf{r} es el desplazamiento inducido por el campo. La polarización \mathbf{P} neta de todo el material que resulta de estos dipolos inducidos está dado por

$$\mathbf{P} = -Ner , \quad (1.2)$$

donde N es la densidad electrónica en el medio.

El campo eléctrico dentro del material es disminuido por la polarización que se opone al campo externo aplicado. La reducción de la intensidad del campo en el medio está dada por un factor de $1 + \varepsilon$, donde ε se define como la constante dieléctrica del medio. Si la intensidad del campo es relativamente baja, la polarización del medio tiene una relación lineal con el campo aplicado. La polarización lineal se expresa en términos de la susceptibilidad $\chi^{(1)}$ como:

$$\mathbf{P} = \varepsilon_0\chi^{(1)}\mathbf{E} , \quad (1.3)$$

donde la susceptibilidad se relaciona con la constante dieléctrica por $\varepsilon = \varepsilon_0(1 + \chi^{(1)})$.

Otra cantidad que se relaciona con la polarización es el desplazamiento dieléctrico definido como $\mathbf{D} = \varepsilon_0\mathbf{E} + \mathbf{P}$. Donde \mathbf{E} da la contribución de la densidad de flujo eléctrico que emana de una distribución de cargas, si estas cargas están en el vacío.

Consideremos ahora que el momento dipolar por unidad de volumen o polarización, $\tilde{\mathbf{P}}(t)$, de un material y el campo eléctrico incidente $\tilde{\mathbf{E}}(t)$ varían rápidamente en el tiempo (señalado por la tilde). En el caso de la óptica lineal, la polarización inducida depende

linealmente de este campo eléctrico y puede ser descrita por la [Ec. 1.3](#). En la óptica no-lineal, el procedimiento más común para describir los fenómenos está basado en expresar la polarización en términos del campo eléctrico aplicado; así, la respuesta óptica puede ser descrita generalizando la [Ec. 1.3](#) y expresando la polarización como una serie de potencias del campo eléctrico:

$$\tilde{\mathbf{P}}(t) = \varepsilon_0 \left(\chi^{(1)} \cdot \tilde{\mathbf{E}} + \chi^{(2)} : \tilde{\mathbf{E}}\tilde{\mathbf{E}} + \chi^{(3)} : \tilde{\mathbf{E}}\tilde{\mathbf{E}}\tilde{\mathbf{E}} + \dots \right) \quad (1.4)$$

o en notación más explícita:

$$P_i(E) = \varepsilon_0 \left(\sum_j \chi_{ij}^{(1)} E_j + \sum_{j,k} \chi_{ijk}^{(2)} E_j E_k + \sum_{j,k,l} \chi_{ijkl}^{(3)} E_j E_k E_l + \dots \right) \quad (1.5)$$

o bien

$$\tilde{\mathbf{P}}(t) = \tilde{\mathbf{P}}^{(1)} + \tilde{\mathbf{P}}^{(2)} + \tilde{\mathbf{P}}^{(3)} + \dots \quad (1.6)$$

donde

$$\tilde{\mathbf{P}}^{(1)} = \varepsilon_0 \chi^{(1)} \cdot \tilde{\mathbf{E}} \quad (1.7)$$

$$\tilde{\mathbf{P}}^{(2)} = \varepsilon_0 \chi^{(2)} : \tilde{\mathbf{E}}\tilde{\mathbf{E}} \quad (1.8)$$

$$\tilde{\mathbf{P}}^{(3)} = \varepsilon_0 \chi^{(3)} : \tilde{\mathbf{E}}\tilde{\mathbf{E}}\tilde{\mathbf{E}} \quad (1.9)$$

⋮

etc.

Las cantidades $\chi^{(2)}$ y $\chi^{(3)}$ son las susceptibilidades ópticas no-lineales de segundo y tercer orden respectivamente; la [Ec. 1.8](#) es la polarización no-lineal de segundo orden, y la [Ec. 1.9](#) es la polarización no-lineal de tercer orden. La susceptibilidad $\chi^{(1)}$ es un tensor de segundo orden, la susceptibilidad no-lineal de segundo orden $\chi^{(2)}$ es un tensor de tercer orden y, en general, $\chi^{(n)}$ es un tensor de rango $n + 1$. Las diferentes susceptibilidades contienen toda la información del medio necesarias para relacionar la polarización en una dirección particular con las componentes cartesianas de un vector de campo eléctrico incidente en dirección arbitraria. Los procesos físicos que ocurren como resultado de la polarización no-lineal $\tilde{\mathbf{P}}^{(2)}$ son, en general, distintos a los ocurridos por $\tilde{\mathbf{P}}^{(3)}$. Las interacciones de segundo orden no-lineal sólo pueden ocurrir en medios con simetría cristalina no-centrosimétrica, esto es,

medios que no muestran simetría de inversión. Dado que los gases, líquidos, sólidos amorfos (como los vidrios) y varios grupos cristalinos muestran inversión de simetría, los efectos de $\chi^{(2)}$ desaparecen en estos materiales y, por tanto, no se presentan fenómenos de segundo orden. Por otro lado, las interacciones no-lineales de tercer orden (es decir, descritas por el tensor $\chi^{(3)}$) pueden ocurrir tanto en medios centrosimétricos como en medios no-centrosimétricos. La razón de porqué la polarización juega un papel importante en la descripción de los fenómenos de óptica no-lineal, es que una polarización variante en el tiempo puede actuar como la fuente de nuevas componentes del campo electromagnético.

La serie de potencias descrita en la [Ec. 1.4](#) debe ser convergente para que tenga sentido físico ante campos eléctricos arbitrarios, es decir, es necesario que los términos de las susceptibilidades tomen valores cada vez menores conforme el orden tensorial aumenta; por lo que las polarizaciones de orden mayor a uno, en un medio material, son observables sólo cuando se aplican campos eléctricos más intensos que aquél con el que se observa únicamente la polarización lineal. Por esta razón el empleo de campos ópticos generados por radiación láser es fundamental.

En algunas circunstancias la relación entre la respuesta del material y el campo óptico aplicado debe expresarse usando distintos métodos al caso de la expansión en serie de potencias de las polarizaciones ([Ec. 1.4](#)), esta ecuación puede perder validez si el campo láser aplicado es comparable con el campo interatómico característico del medio debido a la fuerte fotoionización que puede ocurrir bajo estas condiciones [[1.1](#), [1.2](#)].

1.3 DESCRIPCIÓN DE INTERACCIONES ÓPTICAS NO-LINEALES DE SEGUNDO ORDEN

A continuación se describen algunas interacciones no-lineales de segundo orden con más detalle, dado que en este trabajo se investigó la respuesta de GSA de algunos materiales híbridos desarrollados. Se indica, además, cómo se pueden describir estos procesos por medio de las contribuciones no-lineales de la polarización dada por la [Ec. 1.4](#). Para esta descripción introductoria, se considera el caso ideal de medios materiales sin pérdidas ni dispersiones.

Como ejemplo de una interacción no-lineal óptica, consideremos el proceso de GSA, representado en la [Figura 1.1](#). En este proceso, un haz láser cuyo campo electromagnético está dado por

$$\vec{E}(t) = Ee^{-i\omega t} + Ee^{i\omega t} = Ee^{-i\omega t} + c.c. \quad (1.10)$$

incide sobre un medio en que la susceptibilidad no-lineal de segundo orden $\chi^{(2)}$ es no nula (medio no-centrosimétrico). La polarización no-lineal creada en este medio está dada por

$$\vec{P}^{(2)}(t) = \varepsilon_0(2\chi^{(2)}EE^* + \chi^{(2)}E^2e^{-2i\omega t} + c.c.). \quad (1.11)$$

De esta ecuación se observa que la polarización no-lineal de segundo orden consiste de una contribución con frecuencia nula (primer término del lado derecho de la [Ec. 1.11](#)) y una contribución con frecuencia 2ω (segundo término del lado derecho de la [Ec. 1.11](#)). Esta última contribución puede llevar a la generación de radiación óptica del doble de frecuencia de la radiación incidente, es decir, generación de segundo armónico.

El primer término del lado derecho de la [Ec. 1.11](#) conduce a un proceso conocido como rectificación óptica, que consiste en la formación de un campo eléctrico estático dentro del medio material.

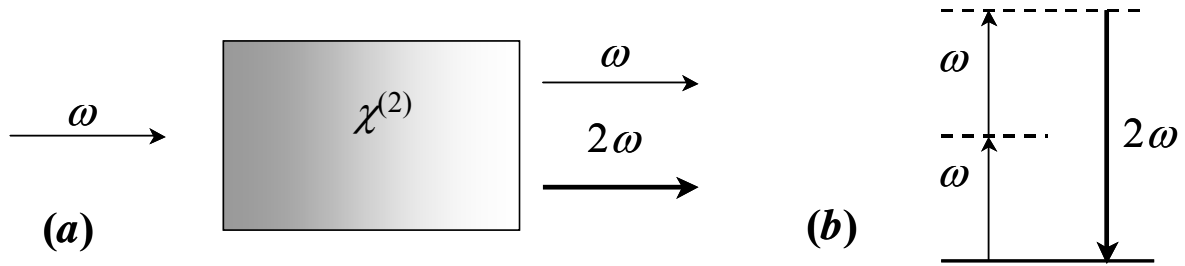


Figura 1.1. (a) Geometría de la generación de segundo armónico y (b) diagrama de niveles de energía que lo describe; la línea sólida representa el estado base atómico, las líneas punteadas representan niveles virtuales que representan la energía combinada de uno de los eigen-estados de energía atómica y de uno o más fotones del campo de radiación.

Bajo condiciones experimentales apropiadas, el proceso de generación de segundo armónico puede ser tan eficiente que prácticamente toda la potencia de la radiación incidente con frecuencia ω se convierte en radiación con frecuencia de segundo armónico 2ω [1.2]. Un uso común del proceso de generación de segundo armónico es convertir la señal de salida de un láser de frecuencia fija en una diferente en otra región del espectro electromagnético. Por ejemplo, un sistema láser comercial muy exitoso es el de Nd:YAG,

el cual opera en el infrarrojo cercano, a una longitud de onda de 1.06 μm . La generación de segundo armónico se usa para convertir esta radiación a una con longitud de onda de 0.53 μm (532 nm), que se localiza en medio del espectro visible [1.1, 1.2, 1.5, 1.6], y amplía el rango de aplicabilidad del láser.

El proceso de GSA se puede visualizar considerando la interacción óptica en términos de intercambio de fotones entre las varias componentes del campo de entrada (fundamental) y de salida (GSA). De acuerdo con esto (ver Figura 1.1/b), dos fotones de frecuencia ω , absorbidos por el medio al excitar niveles virtuales electrónicos adecuados, crean en el proceso de relajación, un fotón de frecuencia 2ω de manera cuasi-instantánea en un proceso mecánico cuántico [1.1, 1.2].

Es importante notar que el campo en la Ec. 1.4 es el campo total incidente, que puede ser una superposición de varios campos de diferentes frecuencias. Cuando el campo total se expande en términos de sus componentes de frecuencias láser, la polarización no-lineal consistirá de varios términos oscilando en varias combinaciones de frecuencias [1.1]. Por ejemplo si el campo total consiste en dos ondas oscilando a frecuencias ω_1 y ω_2 , la polarización no-lineal de segundo orden tendrá componentes oscilando a $2\omega_1$, $2\omega_2$, $\omega_1 + \omega_2$, $\omega_1 - \omega_2$ y términos de campo eléctrico con frecuencia nula (rectificación óptica). Es común escribir las componentes de frecuencias de la polarización no-lineal de la siguiente manera: consideremos la polarización de segundo orden oscilando con frecuencia ω_3 debido a la presencia de campos oscilando a frecuencias ω_1 y ω_2 , con $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$. Entonces, la i -ésima componente cartesiana de la amplitud compleja de la polarización se expresa como

$$P_i^{(2)}(\omega_3) = \varepsilon_0 \sum_{jk} \chi_{ijk}^{(2)}(-\omega_3; \omega_1, \omega_2) E_j(\omega_1) E_k(\omega_2) \quad (1.12)$$

donde $\chi_{ijk}^{(2)}(-\omega_3; \omega_1, \omega_2)$ es la susceptibilidad no-lineal de segundo orden. El signo negativo y el punto y coma son una convención de notación para indicar que ω_3 es la frecuencia de salida del sistema. La forma de la Ec. 1.12 deja la posibilidad de que las frecuencias ω_1 y ω_2 sean iguales, o iguales en magnitud pero de sentido opuesto. En este caso, sólo puede haber un campo presente. Para frecuencias negativas es importante notar que $E(-\omega) = E^*(\omega)$, ya que la variación rápida del campo es una cantidad real. Así, por ejemplo, si $\omega_1 = \omega$ y $\omega_2 = -\omega$, entonces la polarización de segundo orden sería dada por

$$P_i^{(2)} = \varepsilon_0 \sum_{jk} \chi_{ijk}^{(2)}(0; \omega, -\omega) E_j(\omega) E_k^*(\omega) \quad (1.13)$$

que es de nueva cuenta el fenómeno de rectificación óptica visto en la [Ec. 1.11](#). Con esta notación se pueden escribir fácilmente algunos de los procesos de segundo orden no lineal, por ejemplo:

$\chi_{ijk}^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega)$	Generación de segundo armónico.
$\chi_{ijk}^{(2)}(-\omega; \omega, 0)$	Efecto electroóptico lineal.
$\chi_{ijk}^{(2)}(0; \omega, -\omega)$	Rectificación óptica.
$\chi_{ijk}^{(2)}(-\omega_1 - \omega_2; \omega_1, \omega_2)$	Generación de suma de frecuencias.
$\chi_{ijk}^{(2)}(-\omega_1 + \omega_2; \omega_1, \omega_2)$	Generación de diferencia de frecuencias.

Esta notación se extiende fácilmente a órdenes superiores.

1.4 RELACIONES DE SIMETRÍA DE LA SUSCEPTIBILIDAD NO-LINEAL DE SEGUNDO ORDEN

Las susceptibilidades no-lineales reflejan la simetría estructural del material. Es importante considerar las simetrías ya que, en muchos casos, esto reduce el número de componentes independientes y diferentes de cero del tensor de susceptibilidad necesarias para describir el medio. En su forma general, el tensor $\chi_{ijk}^{(2)}$ cuenta con 27 componentes, sin embargo, este tensor puede sujetarse a simetrías particulares, lo que puede reducir drásticamente el número de elementos independientes y así hacerlo útil en la práctica. Una consecuencia inmediata de la simetría del medio es que, para todos los materiales que poseen simetría de centro de inversión, todos los tensores de orden par $\chi^{(2n)}$ son cero. Por lo tanto, en este tipo de materiales sólo son posibles procesos no-lineales de orden impar $\chi^{(2n+1)}$.

La primera simetría se debe a la falta de diferencia física en el orden en que están dadas las amplitudes del campo en el producto. De esta forma, un intercambio en el orden del producto, por ejemplo $E_j(\omega_n)E_k(\omega_m)$ por $E_k(\omega_m)E_j(\omega_n)$, no afectará el valor ni el signo de la i -ésima componente de la polarización no-lineal. La susceptibilidad no lineal puede reflejar esta simetría, pero hay que notar que en este intercambio las frecuencias y los subíndices de

las coordenadas cartesianas de las amplitudes se intercambian simultáneamente. Esto es importante ya que, por ejemplo, cambiando el producto $E_x(\omega_1)E_y(\omega_2)$ por $E_x(\omega_2)E_y(\omega_1)$ podría cambiar la polarización no-lineal, especialmente si los campos están polarizados de forma ortogonal uno respecto al otro. Esta simetría es válida incluso si las frecuencias son negativas y se puede generalizar para cualquier orden de susceptibilidad. Esta simetría es llamada **permutación intrínseca**.

Es importante tener en cuenta una notación que se usa en óptica no-lineal de segundo orden. Frecuentemente, la susceptibilidad se representa por el coeficiente d , que es un tensor cuyas componentes están dadas por

$$d_{ijk} = \frac{1}{2} \chi_{ijk}^{(2)}. \quad (1.14)$$

Además, la simetría de permutación intrínseca se usa para contraer los dos últimos subíndices pudiendo así escribir $d_{ijk} \rightarrow d_{il}$. Donde la relación entre los subíndices jk y l está dada por

jk:	xx	yy	zz	yz, zy	xz, zx	xy, yx
	11	22	33	23, 32	13, 31	12, 21
l:	1	2	3	4	5	6

Por ejemplo $d_{xyz}=d_{xzy}=d_{14}$ y $d_{zxx}=d_{31}$, etc. La utilidad de esta notación es que los coeficientes d_{ij} pueden representarse como elementos de una matriz de 3×6 en vez de un tensor de $3 \times 3 \times 3$. Para usar estos coeficientes en la polarización dada por la Ec. 1.12, sólo se hace la sustitución $\chi_{ijk}^{(2)} \rightarrow 2d_{il}$.

Otra forma de simetría de permutación consta en notar que el complejo conjugado de la susceptibilidad, $\chi_{ijk}^{(2)*}$, sólo cambia el signo de todas las frecuencias. Esto es una consecuencia del hecho de que la variación rápida de la polarización no-lineal es una cantidad real. Entonces, para cualquier permutación de los subíndices cartesianos, la nueva susceptibilidad así obtenida es igual a la original si los subíndices correspondientes de la frecuencia son también permutados, si todas las frecuencias se cambian multiplicándolas por -1, y si se toma el complejo conjugado de la susceptibilidad. Este importante resultado indica que las susceptibilidades de diferentes procesos físicos están relacionadas. Así, por ejemplo

$$\chi_{ijk}^{(2)}(-\omega_3; \omega_1, \omega_2) = \chi_{kji}^{(2)} * (-\omega_2; -\omega_1, \omega_3) = \chi_{kij}^{(2)}(\omega_2; -\omega_3, \omega_1) = \text{etc.} \quad (1.15)$$

Esta simetría se puede generalizar a las susceptibilidades de orden mayor.

Todas estas expresiones se conservan generalmente cuando las susceptibilidades son complejas. Esto es muy importante cuando una frecuencia, o una combinación de frecuencias, están cerca de una frecuencia natural de resonancia del material. De cualquier forma, éste es el caso en varias aplicaciones: que todas las frecuencias, y combinaciones de éstas, están lejos de cualquier resonancia del material, entonces las susceptibilidades se pueden tratar como cantidades reales y, así, los complejos conjugados de éstas son iguales a los valores originales [1.1, 1.2]. Así, bajo la condición de que las susceptibilidades sean reales (es decir, todas las frecuencias están lejos de cualquier resonancia del material), éstas no cambian bajo la permutación simultánea de los subíndices del conjunto cartesiano $\{i, j, k\}$ y los subíndices correspondientes del conjunto de frecuencias $\{3, 1, 2\}$, con la condición de que las frecuencias no cambien de signo. De nueva cuenta se debe notar que la primera frecuencia del argumento, que es la frecuencia del campo generado, lleva signo negativo; los signos de las otras frecuencias deben ser tales que la suma algebraica de todas las frecuencias es cero. Esta simetría es llamada **permutación completa** y también puede generalizarse a todos los órdenes.

Otra simetría ocurre cuando las susceptibilidades exhiben una dispersión insignificante sobre el rango completo de frecuencias de interés. Esta simetría requiere que no exista resonancia entre ninguna de las frecuencias y que el medio no disipe energía. Entonces, cuando la dispersión puede ser ignorada, las frecuencias pueden ser permutadas libremente sin permutar los subíndices cartesianos correspondientes, y viceversa, es decir la susceptibilidad es independiente de las frecuencias. Esto conduce a la simplificación de que para una combinación particular de frecuencias interactuando, $\chi_{ijk}^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega)$, por ejemplo, el valor del coeficiente es independiente del intercambio de los subíndices cartesianos:

$$\chi_{ijk}^{(2)} = \chi_{ikj}^{(2)} = \chi_{jik}^{(2)} = \chi_{jki}^{(2)} = \chi_{kij}^{(2)} = \chi_{kji}^{(2)}. \quad (1.16)$$

Esto reduce el número de elementos independientes de $\chi_{ijk}^{(2)}$ de 27 a 10. Esto se conoce como **simetría de Kleinman** [1.1, 1.2]. Esta simetría también puede generalizarse para susceptibilidades de órdenes mayores.

Para una geometría fija (*i.e.* para direcciones fijas de propagación y polarización) es posible expresar la polarización no-lineal en términos de una relación escalar; así, para la generación de segundo armónico tenemos que [1.1, 1.2]

$$P^{(2)}(2\omega) = 2\varepsilon_0 d_{eff} E(\omega)^2, \quad (1.17)$$

donde

$$E(\omega) = |\mathbf{E}(\omega)| = \left| \sum_j E_j(\omega) \right|^{1/2} \quad (1.18)$$

y

$$d_{eff} = \hat{\mathbf{e}}_{2\omega} \cdot \mathbf{d} : \hat{\mathbf{e}}_{\omega} \hat{\mathbf{e}}_{\omega}. \quad (1.19)$$

El coeficiente no-lineal \mathbf{d} ha sido contraído de una cantidad tensorial a una escalar, lo cual facilita muchos cálculos. La polarización de varias ondas se designa por el vector $\hat{\mathbf{e}}_{\alpha}$, donde el subíndice α describe cada onda. Debido a las simetrías de permutación, los coeficientes no-lineales, para cada fuente de polarización, son iguales para un proceso de conversión de frecuencia dado. Entonces, un simple coeficiente d_{eff} determina la intensidad de la no-linealidad de un problema particular.

Es importante notar que, en general, el valor d_{eff} es una suma de términos obtenida a través de procesos de contracción y debe ser determinado para cada problema particular basado en las polarizaciones de las ondas que interactúan y en la geometría del cristal no-lineal. Además, las componentes del tensor \mathbf{d} están generalmente dadas en términos de los ejes principales del cristal y, por lo tanto, deben ser convertidas al sistema coordenado del laboratorio usado para describir la propagación de las ondas. Como ejemplo, consideremos la [Figura 1.2](#), en que se ilustra la GSA con la onda polarizada incidente (fundamental) a lo largo del eje y y la onda de segundo armónico polarizada a lo largo del eje x . Las letras minúsculas representan el sistema coordenado de laboratorio, y las letras mayúsculas representan los ejes principales del cristal. En este caso se observa que $d_{eff} = d_{xyy}$. Sin embargo, en general $d_{xyy} \neq d_{xYY}$, más bien es una combinación lineal de todas las componentes del tensor en el sistema de ejes principales y también depende de los ángulos θ y ϕ . Para varios cristales, muchas de estas componentes son cero o están relacionadas entre sí.

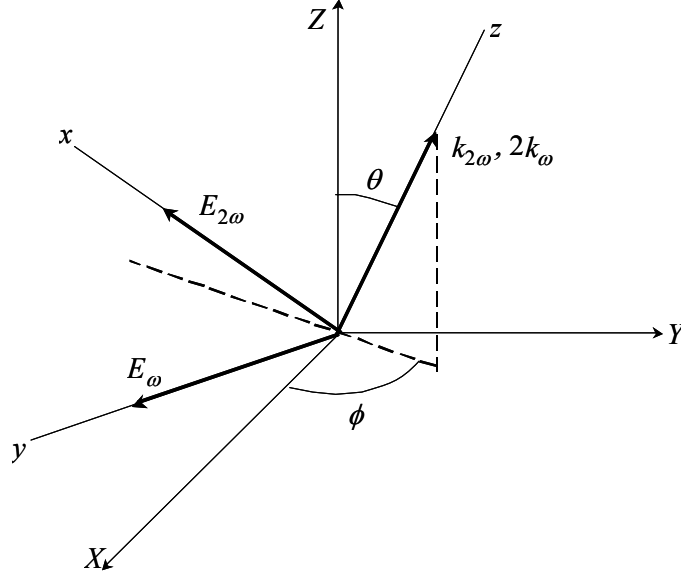


Figura 1.2. Ejemplo de geometría para generación del segundo armónico en el sistema coordenado de laboratorio (x,y,z) y en el sistema coordenado del cristal (X,Y,Z) .

1.5 ORIGEN DE EFECTOS ÓPTICOS NO-LINEALES MICROSCÓPICOS EN SISTEMAS ORGÁNICOS

Los sistemas orgánicos, que serán los de interés en este trabajo para fabricar materiales híbridos en formato tanto de bulto como de película delgada, consisten de unidades moleculares (moléculas o polímeros) que, en la ausencia de carga neta o transferencia intermolecular de carga, sólo interactúan débilmente. Esto es de mucha importancia para entender el origen electrónico de la no-linealidad microscópica y su dependencia con la estructura molecular. Similarmente a las propiedades en bulto vistas anteriormente, es posible describir las interacciones dipolares con el campo de radiación incidente a nivel molecular. En este caso análogo a la polarización macroscópica (Ecs. 1.4 y 1.5), el momento dipolar microscópico y la polarización microscópica de cada molécula pueden expresarse como una serie de potencias del campo local activo E :

$$\mu_i = \mu_i^{(0)} + \sum_j \alpha_{ij} E_j + \sum_{jk} \beta_{ijk} E_j E_k + \sum_{jkl} \gamma_{ijkl} E_j E_k E_l, \quad (1.20)$$

el campo local activo E representa las contribuciones del campo externo $\mathbf{E}(\omega)$ y la suma de los campos generados por las moléculas vecinas al i -ésimo momento dipolar, los subíndices i, j, k y l se refieren al sistema coordenado molecular y $\mu^{(0)}$ es el momento dipolar

permanente en ausencia de cualquier campo. El coeficiente α es la polarizabilidad de la molécula y describe las interacciones lineales con el campo eléctrico. Este término es generalmente un número complejo y describe la absorción lineal y la refracción de la molécula. Los términos de orden mayor β y γ , que son tensores de tercer y cuarto orden respectivamente, son llamados la primera y segunda hiperpolarizabilidades, respectivamente, y constituyen el origen molecular de las interacciones ópticas no-lineales de segundo y tercer orden. Los requisitos de simetría discutidos anteriormente, imponen la condición de que, en la serie de potencias de la Ec. 1.20, los términos par con respecto al campo eléctrico desaparezcan para una estructura centrosimétrica. En otras palabras, sólo para moléculas no-centrosimétricas los términos μ_i y β_{ijk} son diferentes de cero. Los términos impar α_{ij} y γ_{ijkl} son distintos de cero para todas las moléculas y cualquier medio, incluso aire.

De la Ec. 1.20, la i -ésima componente cartesiana de la polarización molecular inducida, p_i , (similar a μ_i) está dada por

$$p_i = \alpha_{ij} E_j + \beta_{ijk} E_j E_k + \gamma_{ijkl} E_j E_k E_l, \quad (1.21)$$

donde los subíndices i, j, k y l se refieren nuevamente al sistema coordinado de la molécula y E_j, E_k y E_l denotan las componentes del campo aplicado. Similarmente, la polarización no lineal inducida en un medio en bulto se puede expresar por la serie:

$$P_I = \epsilon_0 \left(\chi_{IJ}^{(1)} E_J + \chi_{IJK}^{(2)} E_J E_K + \chi_{IJKL}^{(3)} E_J E_K E_L + \dots \right), \quad (1.22)$$

donde los subíndices I, J, K y L se refieren al sistema coordinado cristalográfico.

La validez de la aproximación dipolar requiere que, además de que la polarización inducida sea pequeña, el tamaño de la unidad polarizable debe ser pequeña comparada con la longitud de onda de la luz empleada y que el medio sea no-magnético. Al observar estas dos últimas ecuaciones, la pregunta de cómo relacionar las propiedades de las moléculas constituyentes con las del material en bulto surge naturalmente, por lo que esta relación se describe a continuación.

Como primera aproximación, es posible inferir las propiedades ópticas no-lineales del medio en bulto con las propiedades de los constituyentes moleculares y viceversa, aunque hay que tener mucho cuidado al hacerlo. Para procesos relacionados con $\chi^{(2)}$ y $\chi^{(3)}$ los factores que necesitan ser considerados son numerosos y diferentes. Un análisis detallado

de la relación entre las no-linealidades de segundo orden macroscópicas y microscópicas, en cristales no-centrosimétricos, fue hecho por *Oudar* y *Zyys* [1.7]. Este análisis se extendió al caso de películas de polímeros polarizados por *Meredith et. al.*, *Williams* y *Singer et. al.* [1.8-1.11], y puede extenderse a no-linealidades de tercer orden.

El análisis de *Oudar* y *Zyys* considera que la colección de moléculas en el cristal se puede tratar como un gas orientado, con relaciones bien definidas entre las hiperpolarizabilidades de los constituyentes moleculares y los coeficientes no-lineales macroscópicos. El coeficiente de segundo orden macroscópico $\chi_{IJK}^{(2)}$ está relacionado con el coeficiente microscópico β_{ijk} por:

$$\chi_{IJK}^{(2)} = N f_I(\omega_3) f_J(\omega_1) f_K(\omega_2) b_{IJK}, \quad (1.23)$$

donde

$$b_{IJK} = \frac{1}{N_g} \sum_{ijk} \left(\sum_{s=1}^{N_g} \cos \theta_{Ii}^{(s)} \cos \theta_{Jj}^{(s)} \cos \theta_{Kk}^{(s)} \right) \beta_{ijk}. \quad (1.24)$$

En esta ecuación, N es el número de moléculas por unidad de volumen en el cristal, está relacionado con el volumen de la celda unitaria por $N = N_g / V$, donde N_g es el número de sitios equivalentes, s , en la celda unidad y V es el volumen de la celda unidad. Para materiales desordenados, o parcialmente ordenados, tales como polímeros polarizados o películas *Langmuir-Blodgett*, donde no se puede definir una celda unidad, N es simplemente la concentración de la unidad activa polarizable y $N_g = 1$.

El tensor b_{IJK} tiene las características del tensor β_{ijk} pero está expresado en el sistema de referencia del cristal e indica la contribución de una sola molécula a los coeficientes no-lineales macroscópicos. El ángulo $\theta_{Ii}^{(s)}$ expresa la relación entre el eje cristalográfico I y el eje molecular i_s para un constituyente particular de la celda unitaria. Los términos de la forma $\cos \theta_{Ii}^{(s)}$ son los productos escalares entre los vectores unitarios I e i , y dan la proyección de los coeficientes moleculares en el sistema de referencia cristalino. Los factores de campo local $f_I(\omega)$ (y demás términos semejantes) están asociados con el eje cristalino y la frecuencia apropiados [1.4].

1.6 PROPAGACIÓN DE ONDAS PLANAS IDEALES EN MEDIOS IDEALES

La condición de este problema está ilustrado en la [Figura 1.3](#). Se asume que todas las ondas se propagan en dirección del eje z y se ignorarán todos los efectos de frontera. La onda de bombeo se especifica a la entrada del medio no-lineal en $z = 0$; la onda de salida (GSA) está también determinada al final del medio no lineal en $z = L$. Se debe entender que la intensidad de la primera onda es mayor a la de la segunda, y las eficiencias de conversión estarán en términos de la potencia del bombeo.

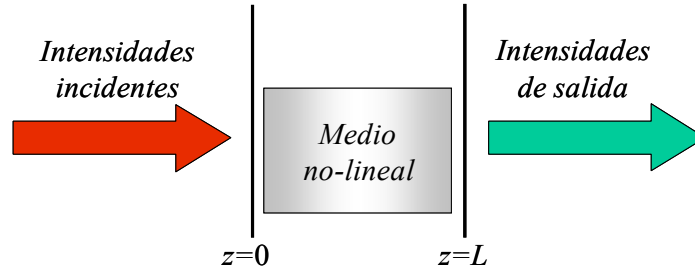


Figura 1.3. Diagrama del problema para calcular la eficiencia de la conversión de frecuencia en un medio no-lineal.

Como primera aproximación, se asume que en el proceso de conversión de frecuencia se desprecian efectos de agotamiento de la potencia de bombeo del haz. Esto significa que la eficiencia de conversión es débil, y la potencia de bombeo es aproximadamente constante. La eficiencia de la generación de segundo armónico está dada por [1.1]

$$\eta_{2\omega} = \frac{P(2\omega)}{P(\omega)} = \left(\frac{8\pi^2 d_{eff}^2 L^2 I_\omega}{\epsilon_0 n_\omega^2 n_{2\omega} c \lambda_\omega^2} \right) \frac{\sin^2(\Delta k L / 2)}{(\Delta k L / 2)^2}. \quad (1.25)$$

La dependencia con la función $\text{sinc}^2 x = (\sin^2 x)/x^2$ describe los efectos de velocidades de fase desigual de las ondas que interactúan en el proceso de conversión dentro del material, ya que para $\Delta k L \neq 0$ (desempatumiento de fases ópticas), la eficiencia del proceso se reduce rápidamente. El ancho de banda del empatumiento de fases, Δk_{BW} , definido por los puntos donde el valor de la función se reduce a la mitad (ver [Figura 1.4](#)), es

$$\Delta k_{BW} = 2.784 / L. \quad (1.26)$$

La longitud de coherencia es la distancia sobre la cual la función va a cero (distancia entre dos mínimos o máximos) y está dada por:

$$l_c = \pi / |\Delta k|. \quad (1.27)$$

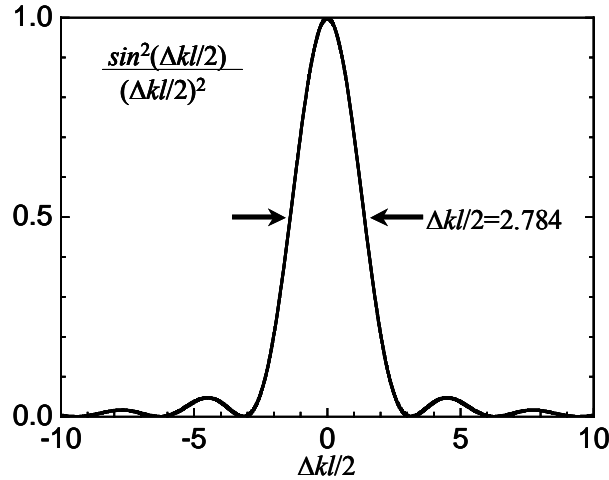


Figura 1.4. Función sinc^2x , donde $x = \Delta kL/2$. La función se reduce a la mitad en el valor $\Delta kL/2 = 2.784$.

La longitud de coherencia es la distancia sobre la cual se genera la radiación de frecuencia deseada. Para un empatamiento de fases ópticas perfecto ($\Delta k = 0$) la función sinc^2 vale uno y la eficiencia es:

$$\eta_{2\omega} = \frac{P(2\omega)}{P(\omega)} = \left(\frac{8\pi^2 d_{\text{eff}}^2 L^2 I_{\omega}}{\varepsilon_0 n_{\omega}^2 n_{2\omega} c \lambda_{\omega}^2} \right), \quad (1.28)$$

que es el valor máximo de la eficiencia de la generación de segundo armónico, donde la ganancia en la conversión del GSA es proporcional a la intensidad del haz fundamental de frecuencia ω y al cuadrado de la longitud de camino óptico L .

1.7 EMPATAMIENTO DE FASES ÓPTICAS EN EL FENÓMENO DE GSA

Existen dos tipos de empatamiento de fases; el escalar y el vectorial. El tipo escalar se refiere a la situación donde todas las ondas que interactúan se propagan colinealmente. Ésta es una situación muy común en laboratorio. El tipo vectorial implica que las ondas no se propagan de manera colineal, por lo que se aplican condiciones diferentes para cada uno de estos casos. El empatamiento de fases en el fenómeno de GSA significa igualar (empatar) las velocidades de fase de las ondas que interactúan (el haz fundamental de entrada y el haz que se convierte a la GSA de salida), esto por medio de la polarización no-lineal producida. Para la generación de segundo armónico, esta condición está dada por

$$\mathbf{k}_\omega + \mathbf{k}'_\omega = \mathbf{k}_{2\omega} \quad (1.29)$$

y para propagación colineal se reduce a

$$n_{2\omega} - n_\omega = 0. \quad (1.30)$$

Para materiales normalmente dispersivos, es decir, donde el índice de refracción incrementa con la frecuencia, esta condición generalmente no se satisface ya que $2\omega > \omega$. Sin embargo, pueden existir condiciones especiales en medios birrefringentes donde puede satisfacerse esta ecuación [1.1, 1.2].

Como se vio anteriormente, la expresión de la Ec. 1.25 predice el dramático decremento de la eficiencia cuando la condición de empate de fases perfecto, es decir $\Delta k = 0$, no se satisface. Este tipo de comportamiento fue observado por primera vez por *Maker et al.* [1.12]. Su experimento involucraba un láser pulsado de rubí enfocado en una muestra de cristal de cuarzo, y midió cómo la intensidad de la señal del segundo armónico variaba conforme el cristal se rotaba, cambiando así la longitud de camino óptico efectivo L a través del cristal. El valor de Δk era en ciertas posiciones diferente de cero y en otras igual a cero, lográndose un perfecto empatamiento de fases. A esta variación oscilante en la amplitud de la señal del segundo armónico se le conoce como franjas de *Maker* [1.1, 1.2, 1.4, 1.6, 1.13, 1.14].

1.8 MEDICIÓN DE LA SUSCEPTIBILIDAD NO-LINEAL DE SEGUNDO ORDEN

Para dispersiones pequeñas (*i.e.* si se cumple la simetría de *Kleinman*, válido en películas delgadas), la susceptibilidad no-lineal $\chi^{(2)}$ se puede medir con una longitud de onda, este método es usual para la GSA. Existen métodos absolutos y relativos desarrollados en los últimos años para medir este valor. Los métodos más comunes son los relativos, en los cuales dos materiales son medidos bajo circunstancias experimentales similares, uno es la muestra que será caracterizada, y el otro es una muestra bien caracterizada con sus parámetros ópticos tabulados en la literatura (por ejemplo, el cristal α -cuarzo). Los valores de los coeficientes $\chi^{(n)}$ se determinan entonces en términos de los valores conocidos del material estándar de manera relativa. Como ejemplo, dos métodos de medición absoluta

son el método de empataamiento de fases y el método de fluorescencia paramétrica. Dos métodos relativos para caracterizar materiales respecto a uno estándar, son el método de las franjas de *Maker* y el método de polvos (*Powder technique*). El método de las franjas de *Maker* es útil cuando el material a estudiar se encuentra en forma de cristal, película delgada o bulto [1.4, 1.6, 1.13, 1.14, 1.15].

1.8.1 Método de franjas de *Maker*

Esta técnica de medida relativa se basa en la generación experimental de franjas brillantes y oscuras del segundo armónico óptico que resultan de rotar un cristal no-lineal sobre un eje perpendicular al eje del haz láser de bombeo. El objetivo de este método es medir la intensidad del segundo armónico generado por un trozo de material en función del ángulo de rotación, es decir como una función del ángulo de incidencia θ del haz fundamental, y comparar esta medida con la del material estándar bien caracterizado para obtener el valor del coeficiente $\chi_{eff}^{(2)}$ de la muestra. Las franjas se generan debido a la dependencia angular del desempate de fases, Δk , entre la onda fundamental y la onda de segundo armónico [1.1, 1.13, 1.14]:

$$\Delta k = 2k_{\omega} - k_{2\omega} = \frac{4\pi}{\lambda(n_{\omega} \cos\theta_{\omega} - n_{2\omega} \cos\theta_{2\omega})}, \quad (1.31)$$

donde θ_{ω} y $\theta_{2\omega}$ son los ángulos de refracción a las dos frecuencias respectivas. La relación entre estas cantidades se representa en la [Figura 1.5](#).

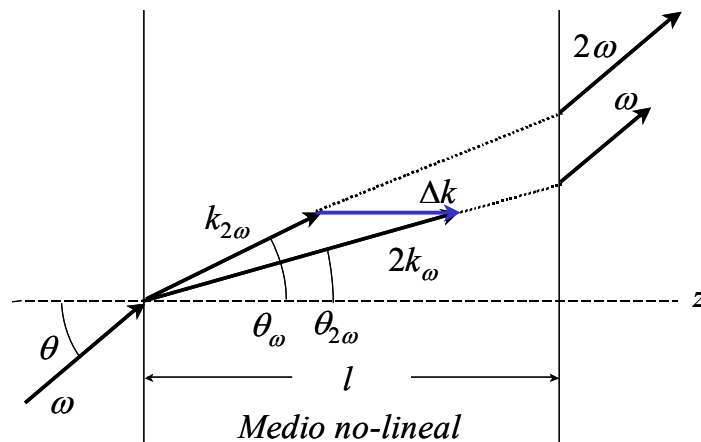


Figura 1.5. Esquema de los vectores de onda para generación de segundo armónico en la frontera entre un medio lineal y otro no-lineal, ilustrando que el vector de onda Δk es normal a la frontera de incidencia del haz fundamental.

Hay que tener en cuenta que, aunque el patrón de franjas se debe principalmente a la dependencia angular de Δk , la longitud de coherencia l_c también tiene dependencia angular.

Las ventajas de este método son: **1)** no se requieren medidas absolutas precisas de las potencias de los haces fundamental ni de segundo armónico; **2)** tampoco se requiere del conocimiento de la estructura del modo del láser de bombeo, ya que el efecto de múltiples modos es el mismo en la muestra y en el material de referencia bajo las mismas circunstancias experimentales. Sus desventajas constan en el requisito de una referencia muy bien caracterizada; se requiere también de una técnica de bombeo dual para monitorear cualquier fluctuación en la potencia de bombeo. Esto incrementa la cantidad de elementos ópticos y detectores en el experimento, lo que requeriría de medidas adicionales de longitudes de coherencia.

La teoría de franjas de *Maker* fue dada por *Jerphagnon* y *Kurtz* [1.16]. Su desarrollo es estrictamente válido sólo para materiales isotrópicos o para cristales uniaxiales para los que las ondas fundamental y de segundo armónico son paralelas, u ortogonales, al eje óptico. Sin embargo, si se asume simetría de *Kleinman*, es posible, para cualquier cristal uniaxial, elegir la orientación del cristal y el haz de polarización relativo al eje óptico de manera que una componente del tensor $\chi^{(2)}$ pueda ser aislada y medida.

La geometría de la interacción entre ondas de segundo orden está dada en la [Figura 1.5](#). En el medio no-lineal se generan ondas libres y ligadas de segundo armónico. Asumiendo que un haz láser de bombeo con perfil gaussiano, y débilmente enfocado, incide en una película del material bajo estudio, la intensidad medida del segundo armónico puede estimarse por una ecuación sencilla, en términos de su dependencia con la intensidad al cuadrado del haz fundamental [1.1, 1.4, 1.6, 1.13, 1.16]:

$$I_{2\omega}(z) \propto I_{\omega}^2(0) d_{eff}^2 [1 - \cos(\Delta k \cdot z)], \quad (1.32)$$

o bien

$$I_{2\omega} \propto I_{\omega}^2 \left(l_c \chi_{eff}^{(2)} \right)^2 \sin^2 \left(\frac{\pi l}{2l_c} \right), \quad (1.33)$$

donde l_c representa la longitud de coherencia de la muestra y l es el espesor de ésta. La dependencia angular de l_c está dada por:

$$l_c = \frac{\lambda}{4(n_\omega \cos \theta_\omega - n_{2\omega} \cos \theta_{2\omega})}. \quad (1.34)$$

Debe notarse que, para el presente caso, el grosor l de la muestra en estudio, en formato de película delgada, es mucho más pequeño que su longitud de coherencia característica (usualmente en el rango de unas cuantas micras). Así, bajo este límite ($l \ll l_c$), la relación entre la intensidad de segundo armónico generada y la intensidad de la onda fundamental puede expresarse como [1.6, 1.13]

$$I_{2\omega} \propto I_\omega^2 \left[(\pi/2) l \chi_{eff}^{(2)} \right]^2. \quad (1.35)$$

Para el cristal de cuarzo que se utiliza como referencia tenemos la expresión completa para realizar la calibración / evaluación relativa del coeficiente no-lineal:

$$I_{2\omega}^{Cr} \propto I_\omega^2 \left(l_c^{Cr} \chi_{11}^{(2)-Cr} \right)^2 \sin^2 \left(\frac{\pi l^{Cr}}{2 l_c^{Cr}} \right), \quad (1.36)$$

donde l^{Cr} es la longitud del cristal de referencia y l_c^{Cr} es la longitud de coherencia del mismo. Ahora, si se quiere la intensidad máxima para el segundo armónico se debe cumplir la siguiente relación: $l^{Cr} = (2n+1) l_c^{Cr}$ [1.17], donde n es un número natural.

Introduciendo este valor en la función \sin^2 de la Ec. 1.36, se tiene que

$$\sin^2 \left(\frac{\pi l^{Cr}}{2 l_c^{Cr}} \right) = \sin^2 \left(\frac{\pi (2n+1) l_c^{Cr}}{2 l_c^{Cr}} \right) = \sin^2 \left(\frac{\pi}{2} + n\pi \right) = 1 \text{ por lo que, para la intensidad máxima}$$

$I_{2\omega}^{Cr-MAX}$, la Ec. 1.36 queda de la forma:

$$I_{2\omega}^{Cr-MAX} \propto I_\omega^2 \left[l_c^{Cr} \chi_{11}^{(2)-Cr} \right]^2. \quad (1.37)$$

Ahora, si se toma el cociente entre las Ecs. 1.35 y 1.37 se tiene que

$$\frac{I_{2\omega}}{I_{2\omega}^{Cr-MAX}} \propto \frac{I_\omega^2 \left[(\pi/2) l \chi_{eff}^{(2)} \right]^2}{I_\omega^2 \left[l_c^{Cr} \chi_{11}^{(2)-Cr} \right]^2} \Rightarrow \chi_{eff}^{(2)} \propto \chi_{11}^{(2)-Cr} \left(\frac{2 l_c^{Cr}}{\pi l} \right) \left[\frac{I_{2\omega}}{I_{2\omega}^{Cr-MAX}} \right]^{1/2} \quad (1.38)$$

donde, como se mencionó antes, $I_{2\omega}^{Cr-MAX}$ es el máximo de intensidad del segundo armónico observado en las franjas de *Maker* del cristal de referencia [1.6, 1.13]. La constante de proporcionalidad para esta última ecuación contiene coeficientes de transmisión y reflexión, entre otros factores ópticos, para determinar la magnitud del campo óptico dentro del medio en estudio.

Así, en la [Figura 1.6](#) se muestra un patrón típico de franjas de *Maker* obtenido a partir de un cristal de referencia de α -cuarzo, que, como se ha mencionado, es ampliamente utilizado para procesos de calibración en la técnica de GSA. Cabe mencionar, como se indica en la [Figura 1.6/a](#), que, dado que este cristal está cortado en forma de cuña en la dirección d_{11} (a un ángulo de 3°), el cambio en el camino óptico (espesor) produce, según la [Ec. 1.32](#), (que se relaciona con la [Ec.1.33](#)) las condiciones adecuadas para el empatamiento y desempatamiento de fases, lo cual se refleja en la observación del patrón de franjas de máximos y mínimos en la GSA. Esto se aprecia claramente en las [Figuras 1.6/b-c](#), donde en la primera se ha realizado un barrido en 2D con el haz fundamental en el plano xy (en el sistema de referencia de la [Figura 1.6/a](#)), para obtener la GSA de esa geometría (franjas de *Maker* en 2D). También se observa que, al realizar un corte transversal arbitrario para una posición x fija de ese patrón bidimensional, se obtendrán las oscilaciones o franjas de *Maker* en 1D ([Figura 1.6/c](#)).

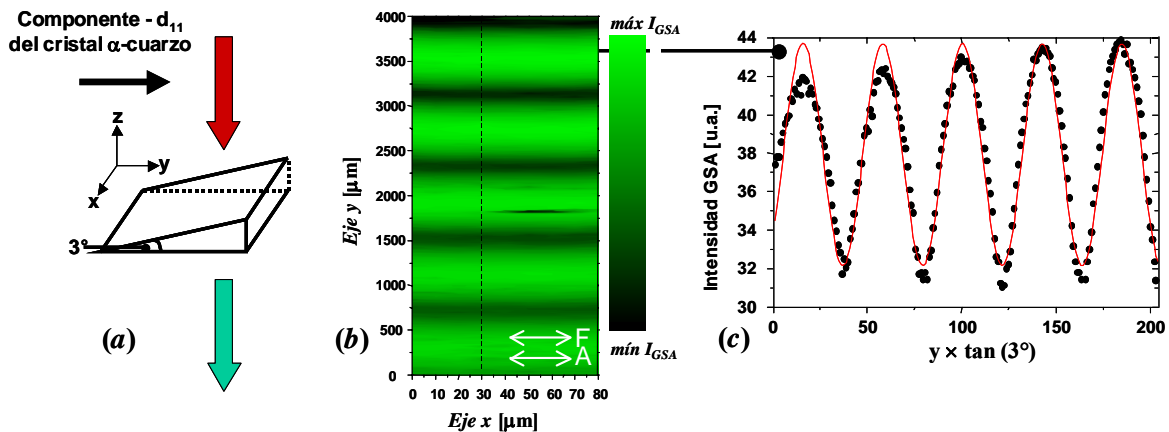


Figura 1.6. *a)* Cristal de referencia de α -cuarzo y geometría experimental usada para la observación de las franjas de *Maker*, *b)* patrón de franjas de *Maker* en 2D, donde la polarización del haz fundamental y el analizador de la GSA son paralelos al eje x ; y *c)* corte transversal a una x fija para obtener las oscilaciones de *Maker* en 1D. (Tomado de [1.6].)

Debe mencionarse que este tipo de cristal de cuarzo, con la misma geometría, es justamente el utilizado en los procesos de calibración de ONL en la presente tesis, donde, como se explicará en detalle en el capítulo 5, al medir uno de los máximos de las franjas de *Maker* del cristal de referencia, éste se compara con el valor máximo de la GSA obtenido del nuevo material bajo estudio a evaluar, para realizar de esta manera la calibración correspondiente (ver [Ec. 1.38](#)). De esta forma, en un experimento de franjas de *Maker*, con la medida de la intensidad del haz de segundo armónico puede obtenerse el valor del coeficiente no-lineal $\chi_{eff}^{(2)}$ ([Ec. 1.38](#)).

POLÍMEROS DISEÑADOS PARA ÓPTICA NO-LINEAL UTILIZADOS COMO DOPANTES PARA LA FABRICACIÓN DE SONOGELES HÍBRIDOS ORGÁNICO-INORGÁNICO

2.1 INTRODUCCIÓN

Como se mencionó en el capítulo anterior, tradicionalmente los materiales empleados para investigaciones de óptica no-lineal han sido los materiales inorgánicos, por ejemplo cristales de KDP, BBO, LNP, CPF, etc. [2.1-2.3]. Sin embargo, el procedimiento de crecimiento de este tipo de cristales es complicado y costoso, además de que consume mucho tiempo y requiere un control preciso en la variación de la temperatura, la presión, la atmósfera, entre otras variables, que son factores críticos para el crecimiento de cristales de alta calidad. Además, muchos cristales inorgánicos muestran de moderada a pobre estabilidad ambiental con particular debilidad ante la humedad, lo que los hace vulnerables a cambios ambientales aun en condiciones de laboratorio, por lo cual su reemplazo en tiempos relativamente cortos de uso es inevitable, consumiendo entonces gran cantidad de recursos [2.1, 2.4].

Por otro lado, los materiales orgánicos poseen muchas características ideales para óptica no-lineal, además de ser de fácil preparación y con costos de fabricación extremadamente bajos comparados con su contraparte inorgánica; incluso pueden ser mejores, en algunos efectos de ONL, que los mismos materiales inorgánicos. No obstante, algunos presentan desventajas en estabilidad mecánica o poca estabilidad térmica, y en algunas ocasiones ambos problemas, aunado esto a efectos de degradación y foto-degradación. Sin embargo, si las moléculas orgánicas son implantadas en una matriz rígida, por ejemplo de SiO₂ formada por el proceso sol-gel o alguna variante, se pueden superar estos problemas de estabilidad. Una matriz de este tipo, dada sus propiedades de alta porosidad, puede contener muchas moléculas orgánicas embebidas dentro de ella en forma de aglomerados

(*clusters*), convirtiéndose en un vidrio dopado a temperatura ambiente con las propiedades ópticas del material orgánico usado como agente dopante. La gran ventaja de los materiales orgánicos sobre los inorgánicos es su capacidad de ser más fácilmente diseñados a nivel molecular y combinados con otras moléculas (inclusive inorgánicas formando así complejos metal-orgánicos) para mejorar sus características para una aplicación particular. En las siguientes secciones de este capítulo, se describirán brevemente, en lo general, las propiedades moleculares de los materiales para aplicaciones en ONL de segundo orden, así como, en lo particular, los polímeros orgánicos usados en este trabajo para el desarrollo de materiales híbridos por la tecnología sol-gel, para investigar sus posibles aplicaciones cuadráticas de ONL.

Para que un material muestre fenómenos ópticos no-lineales de segundo orden se requiere, como se ha mencionado ya, que la estructura cristalina de éste sea no-centrosimétrica (bajo la aproximación dipolar), es decir que carezca de inversión de simetría, esto equivale físicamente a que los dipolos moleculares dentro del material presenten la misma orientación, de tal manera que la reirradiación producida por cada uno de ellos no produzca la autocancelación del efecto ONL producido (por ejemplo, la GSA) [2.1, 2.5, 2.6]. La interfaz entre dos materiales cualesquiera mostrará generación de segundo armónico, dado que toda interfaz o superficie presenta no-centrosimetría debido al rompimiento abrupto de los enlaces moleculares y a la discontinuidad del medio en esa superficie, mientras que materiales amorfos (como diversos vidrios de SiO₂) no presentarán éste ni otros fenómenos de ONL de segundo orden debido a la simetría requerida por el tensor de susceptibilidad $\chi^{(2)}$. Con una síntesis adecuada se pueden crear, a nivel molecular, materiales orgánicos que presenten fenómenos ópticos no-lineales de segundo orden. Los compuestos orgánicos utilizados para crear dispositivos fotónicos no-lineales deben poseer, idealmente, ciertas características estructurales y de maleabilidad, algunas de ellas son:

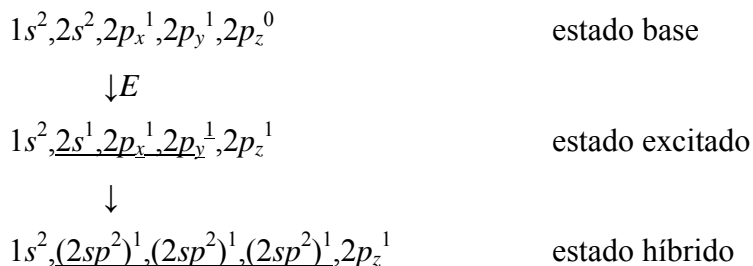
- Gran eficiencia en la exhibición de un efecto óptico no-lineal.
- Un alto umbral de resistencia al daño láser.
- Respuesta óptica rápida.
- Flexibilidad arquitectónica para diseño molecular y morfología.
- Capacidad de ser procesado y moldeado en forma de película, guías de onda, fibra óptica u otra forma conveniente.

- Transparencia óptica adecuada, dependiendo de la aplicación y de las fuentes de iluminación a utilizar.
- Alta resistencia a fuerzas mecánicas, humedad y estabilidad térmica.
- Bajo costo.

2.2 ESTRUCTURA GENERAL DE COMPUESTOS ORGÁNICOS CON EFECTOS ÓPTICOS NO-LINEALES

2.2.1 *Electrones π y estructura del Benceno*

En general, se requiere que los compuestos orgánicos posean una gran densidad de cargas delocalizadas para promover las oscilaciones eléctricas por medio de la radiación láser. Esto se logra sintetizando sistemas moleculares que contengan anillos bencénicos, los cuales son conocidos por poseer sistemas de electrones π , que se generan a partir de la hibridación sp^2 de los orbitales en el carbono. La hibridación sp^2 , o trigonal, ocurre entre los orbitales del carbono cuando se forma un enlace doble con algún otro átomo (de carbono, oxígeno y nitrógeno). Partiendo del estado base del carbono se promueve, por medio de energía, un electrón del orbital $2s$ al $2p_z$ que está vacío. De esta forma se arreglan tres orbitales puros, el $2s$, el $2p_x$ y el $2p_y$, dando lugar a tres orbitales híbridos sp^2 que son equivalentes entre sí, y queda un orbital puro, el $2p_z$.



Los orbitales sp^2 tienen la misma energía y forma, y están dirigidos en el espacio hacia los vértices de un triángulo equilátero. Se observa que el orbital $2p_z$ no se altera. Este orbital se encuentra perpendicular al plano formado por los orbitales híbridos sp^2 . A la superposición de orbitales sp^2 se le conoce como unión σ , y a la superposición de los orbitales $2p_z$ se le denomina unión π . La unión π es la superposición lateral de dos orbitales p y es, en general, más débil que la unión σ . A los electrones en un enlace σ se les llama

electrones σ y los electrones en un enlace π se llaman electrones π . Aquellas uniones donde interviene sólo un par de electrones son σ y en aquellas donde intervienen varios pares de electrones, una será σ y las demás π .

Un caso especial ocurre cuando un compuesto involucra una cadena o anillo de carbonos unidos por enlaces simples y múltiples alternados. Un ejemplo de este caso es el benceno, representado en la [Figura 2.1](#). El benceno es una molécula plana muy simétrica, con los átomos de carbono colocados en los ángulos de un hexágono. Cada carbono tiene hibridación sp^2 , sus orbitales híbridos se dirigen a los vértices de un triángulo equilátero, están unidos a tres átomos por uniones σ con cada uno. Posee además un orbital p perpendicular al plano formado por la molécula el cual, y que al traslaparse con los otros orbitales p de los carbonos vecinos, permite la delocalización de los electrones π . En esta estructura los electrones π pueden moverse a lo largo de toda la molécula. A este tipo de estructura se le llama estructura conjugada y a sus electrones se les llama electrones conjugados. En el benceno hay dos estructuras de resonancia que son energéticamente equivalentes e indistinguibles, las cuales se representan en la [Figura 2.1/a](#).

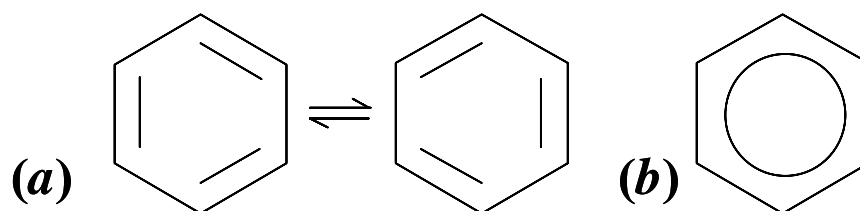


Figura 2.1. Molécula de benceno; **a)** estructuras de resonancia, en **b)** el círculo representa los seis electrones π deslocalizados.

El benceno y los compuestos que se le asemejan en comportamiento químico, se conocen como hidrocarburos aromáticos. En estructuras de esta clase, los electrones tienen considerablemente mayor energía cinética y menos energía potencial que sus contrapartes no aromáticas [2.7]. En las moléculas aromáticas, todos los enlaces tienen la misma longitud y la estructura se escribe generalmente como se muestra en la [Figura 2.1/b](#). El comportamiento de deslocalización de los electrones π hace que la distribución de éstos sea altamente deformable en sistemas electrónicos conjugados, y esto a su vez genera grandes no-linealidades ópticas. La polarización no-lineal de los electrones π es grande incluso para frecuencias de radiación más allá de las resonancias electrónicas (donde la molécula

absorbe el fotón incidente). Los electrones π son los que hacen que las sustancias orgánicas sean tan diferentes de los materiales inorgánicos para aplicaciones en óptica no-lineal.

Debido a la naturaleza diferente de la superposición de los orbitales en enlaces π y la movilidad de los electrones π , es frecuentemente útil tratar a los electrones σ y π separadamente y aplicar aproximaciones semiempíricas para su estudio [2.7].

Al diseñar nuevos compuestos, en particular con propiedades ópticas no-lineales de segundo orden, se debe comenzar con la síntesis de moléculas con estructura centrosimétrica con altos valores de hiperpolarizabilidad de primer orden β (ver sección 1.5). Las moléculas con propiedades para óptica no-lineal, en general, se basan en sistemas con enlaces π conjugados, como en el benceno. Por su distribución electrónica deslocalizada, los electrones π muestran una gran movilidad de densidad electrónica a lo largo de toda la molécula, propiedad atractiva para cualquier aplicación electrónica y optoelectrónica. Una vez que se consigue un alto grado de deslocalización electrónica, se requieren otros compuestos que rompan con la centrosimetría de la molécula diseñada en esta primera instancia. La distribución electrónica simétrica puede modificarse por la adición de grupos funcionales sustituyentes en ambos extremos del sistema molecular de enlace π . Así, una molécula que muestra actividad óptica no-lineal de segundo orden puede representarse como se muestra en la [Figura 2.2](#).



Figura 2.2. Sistema donador-grupo central con electrones π -aceptor, la estructura más común de los cromóforos orgánicos para óptica no-lineal de segundo orden.

La estructura de estas moléculas es geoméricamente lineal y forma un dipolo eléctrico, este tipo de moléculas también se les denomina “forma de rodillo” (*rod-like*). A partir de la década de los ochentas, los esfuerzos por aumentar la hiperpolarizabilidad en sistemas π conjugados se enfocaron en encontrar grupos funcionales electro-donadores y electro-aceptores más fuertes y en incrementar la longitud del segmento central con electrones π . Tal estrategia ha permitido mejorar la respuesta no-lineal de las moléculas, al producir

sistemas moleculares con mayores hiperpolarizabilidades y con mayor conjugación electrónica.

2.2.2 Estructura del Azobenceno

El azobenceno, representado en la [Figura 2.3/a](#), es un compuesto muy conocido y ha sido estudiado intensivamente, junto con un gran número de sus variantes, en los últimos 30 años respecto a sus propiedades ópticas lineales y no-lineales. Al principio su uso fue exclusivamente como colorante: el azobenceno no sustituido es un compuesto amarillo, pero dependiendo de los sustituyentes presentes en él puede adoptar tonalidades que van de naranja a rojo púrpura. Al ser irradiado con luz lineal polarizada, el azobenceno presenta el fenómeno conocido como fotoisomerización (transformaciones estructurales *trans-cis*). La fotoisomerización del azobenceno, se conoce desde los años 50 y ha sido ampliamente revisada en la literatura. Cuando el grupo azobenceno se incorpora a un polímero, su fotoisomerización puede tener una gran variedad de consecuencias en las propiedades ópticas. Cuando ciertos grupos azobenceno se encuentran disueltos en una matriz de polímero, las unidades azobenceno se fotoisomerizan de forma *trans-cis* (ver [Figura 2.3/b](#)) en presencia de luz linealmente polarizada y eventualmente se orientan perpendicularmente al eje de polarización del láser, produciendo dicroísmo y birrefringencia (doble refracción) en una película de polímero. Este mismo fenómeno se observa en polímeros líquido-cristalinos (polímeros que contienen unidades rígidas llamadas mesógenos o grupos mesogénicos y unidades flexibles) con unidades de azobenceno. Estos grupos juegan un papel doble, ya que actúan como mesógenos y a su vez como unidades fotoactivas, es decir, excitables al ser irradiadas.

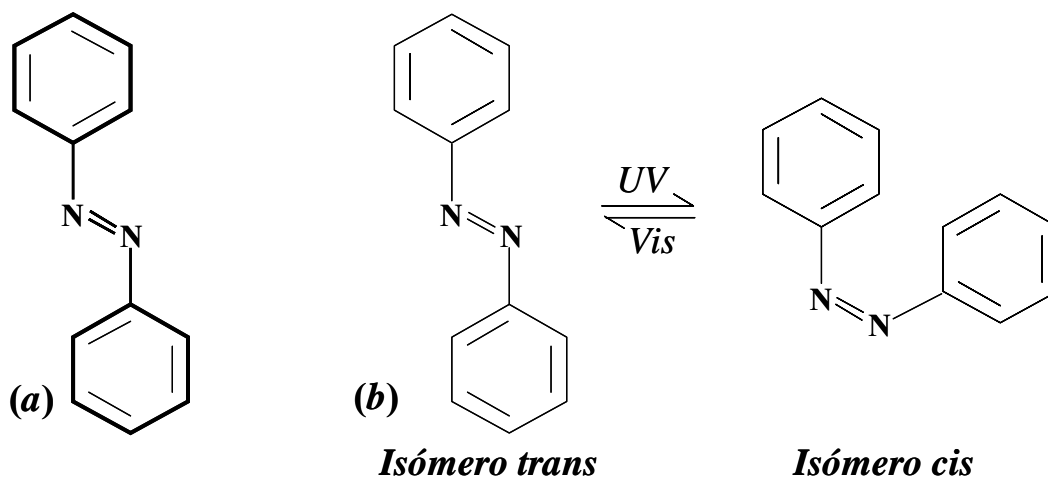


Figura 2.3. (a) Estructura molecular del Azobenceno. (b) Isómeros cis y trans del azobenceno producidos bajo irradiación luminosa en un proceso reversible.

Cuando los azopolímeros que contienen grupos azobenceno sustituidos con grupos donador-aceptor de alto momento dipolar son irradiados con luz linealmente polarizada, se originan tres movimientos fotoinducidos: el primer movimiento [2.8, 2.9] es la fotoisomerización trans-cis-trans continua de los grupos azobenceno (para procesos reversibles). Este movimiento se da a nivel molecular. El segundo movimiento fotoinducido [2.8, 2.9] es el fotoalineamiento de los cromóforos de azobenceno de forma paralela al eje de polarización de la luz láser con que son irradiados. Estos fenómenos se dan a nivel de micro-dominios. Finalmente, el tercer movimiento fotoinducido [2.8, 2.9] consiste en el movimiento de cantidades masivas de material polimérico al irradiar una película de azopolímero con luz modulada a diferentes intensidades. Estos movimientos fotoinducidos (variación de densidades debido a variaciones térmicas) permiten el uso de estos materiales para almacenaje óptico, elaboración de guías de onda, circuitos fotónicos y elaboración de hologramas.

2.3 AZOPOLÍMEROS DE LA SERIE pnPEGMAN

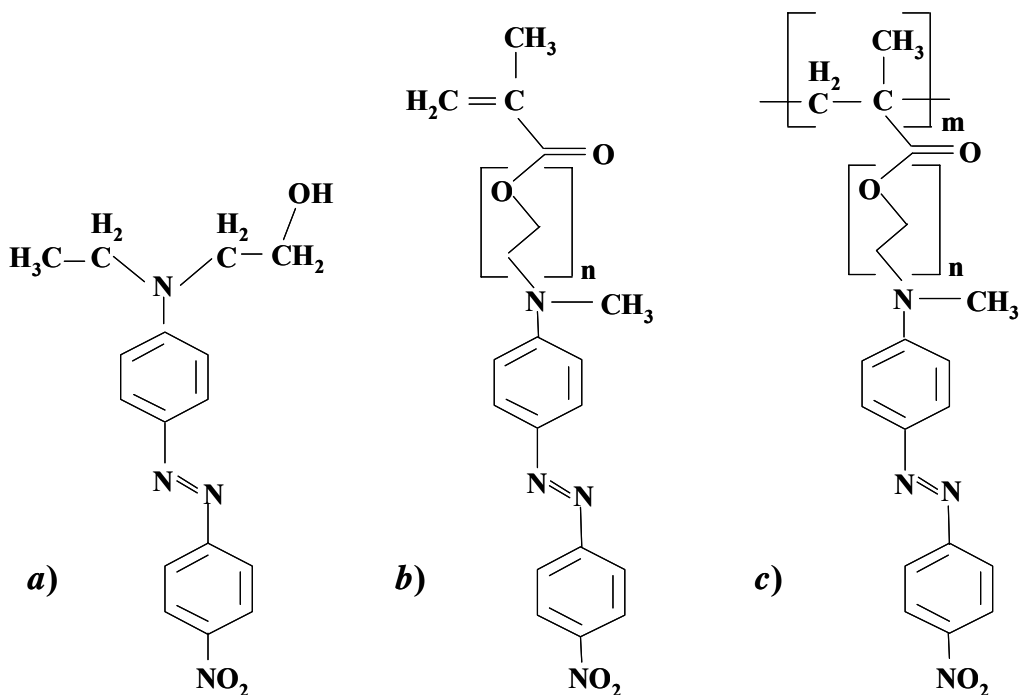
Para el presente trabajo de tesis se utilizó una serie de azopolímeros conocida como la serie pnPEGMAN, donde *p* significa polímero, *n* es el número de unidades de etilenglicol, que dan origen al prefijo *PEG* que significa polietilenglicol, *M* significa metacrilato y *AN* se refiere a la unidad de azobenceno amino-nitro sustituida. La estructura de estos

azopolímeros se muestra en la [Figura 2.4](#). El grupo NO_2 es el aceptor de electrones, mientras que el grupo formado por el polietilenglicol y el metacrilato es el grupo funcional donador de electrones y que a su vez genera una ampliación en la longitud de conjugación.

Los polímeros pnPEGMAN (con $n = 2, 3, 4, 6$) fueron desarrollados en el IIM-UNAM por el grupo del Dr. Ernesto Rivera y donados para su caracterización óptica al CCADET-UNAM, la cuál se desarrolla en este trabajo de tesis.

Para hacer una comparación de los polímeros pnPEGMAN con otros materiales diseñados para mostrar efectos ópticos no-lineales de segundo orden, se utilizó como referencia el cromóforo Rojo Disperso 1 polimerizado (pRD1, ver [Figura 2.4/a](#)) para así tener este margen de comparación y conocer la calidad de los nuevos polímeros diseñados con respecto al pRD1. El cromóforo Rojo Disperso 1 (RD1) en forma de monómero es una molécula en forma de rodillo de 1.5 nm de longitud, con un momento dipolar permanente grande a lo largo de su eje principal de $\mu_3^0 = 8.7 \text{ D}$ (donde $1 \text{ D} = 3.3356 \times 10^{-30} \text{ C m}$) y una constante de hiperpolarizabilidad de segundo orden, a lo largo de este mismo eje, de $\beta_{333} = \beta_{zzz} \approx 125 \times 10^{-30} \text{ esu} \approx 5.24 \times 10^{-20} \text{ pmV}^{-1}$ [2.10]. Debido a esto, el RD1 presenta actividad óptica no-lineal de segundo orden y efectos fotorrefractivos [2.11]; además, se observa que este cromóforo conserva sus propiedades moleculares intrínsecas cuando está incrustada, incluso fuertemente, en una matriz vítrea sol-gel [2.11, 2.12].

Al comparar las moléculas de pRD1 y pnPEGMAN, se observa que estas últimas muestran una longitud mayor, por lo que los electrones π podrían tener una mayor longitud de conjugación, lo que puede traducirse como un mayor momento dipolar y, por tanto, una mayor respuesta óptica no-lineal de segundo orden, en comparación con el pRD1. Estos polímeros también presentan propiedades líquido cristalinas. Todas estas características se describen a continuación a través de modelos computacionales numéricos. Es importante mencionar que todos los cálculos teóricos mostrados en todo este capítulo fueron realizados por el grupo del Dr. Ernesto Rivera en el IIM-UNAM [2.8, 2.13].



Rojo Disperso 1 (RD1) Monómero nPEGMAN Polímero pnPEGMAN

Figura 2.4. (a) Estructura del monómero RD1 [2.1] base del pRD1 usado como referencia, (b) los monómeros nPEGMAN y (c) los azopolímeros pnPEGMAN.

Se realizaron estudios de modelado molecular utilizando dos distintos métodos: *Austin Model 1 (AM1)* y *Parametric Method Number 3 (PM3)*. El método AM1 es uno de los métodos semiempíricos más exactos gracias a su parametrización. El método PM3 se usa principalmente para moléculas orgánicas, es una reparametrización del método AM1, la única diferencia con éste es en los valores de los parámetros, ya que éstos fueron desarrollados tomando un número más grande de propiedades experimentales de moléculas.

Los resultados obtenidos por estos estudios (hechos por el grupo del Dr. Ernesto Rivera. IIM-UNAM) se muestran a continuación [2.8, 2.13].

Las energías óptimas totales (kcal/mol) y los momentos dipolares de los monómeros nPEGMAN se muestran en la [Tabla 2.1](#).

Tabla 2.1. Modelado molecular por AM1 y PM3 de la serie nPEGMAN.

Molécula	AM1		PM3	
	E_{total} (kcal/mol)	μ (D)	E_{total} (kcal/mol)	μ (D)
2PEGMAN	-125525.9	11.25	-114618.4	9.478
3PEGMAN	-140094.0	9.206	-128275.4	6.869
4PEGMAN	-154654.3	6.923	-141932.7	9.435
6PEGMAN	-183801.2	11.72	-169246.8	9.506

Se muestra que los monómeros nPEGMAN presentan altos momentos dipolares con valores entre 6.8 y 11.7 D.

2.4 CARACTERIZACIÓN PRIMARIA DE LOS AZOPOLÍMEROS DE LA SERIE pnPEGMAN (SUSTANCIAS ORIGINALES: POLVOS PUROS)

A continuación se muestran las propiedades térmicas del polímero pRD1 y de los polímeros de la serie pnPEGMAN. Estas propiedades se determinaron por medio de un análisis termogravimétrico (TGA) y los distintos valores de la temperatura de transición vítrea T_g se determinaron a través de calorimetría diferencial de barrido (DSC). En la [Tabla 2.2](#) se muestran los resultados del peso molecular promedio número¹ (M_n), la polidispersidad² (Pd), la temperatura de transición vítrea (T_g), la temperatura a la que el polímero pierde 10% de su peso (T_{10}), punto de fusión (T_m) o punto de reblandecimiento (T_s) y la temperatura hasta la que el polímero es termoestable. El valor del momento dipolar para las moléculas se calculó con el método semiempírico **PM3** [2.8, 2.13].

¹ El peso molecular promedio número se determina midiendo el peso molecular de n moléculas de polímero, sumándolos y dividiendo por n [2.14].

² La polidispersidad indica el grado de variación, o amplitud de una campana gaussiana, que representa los pesos moleculares de un polímero. Es representada por la división del peso molecular promedio en masa, con respecto al peso molecular promedio en número: M_w/M_n .

El peso molecular M_w es la masa de una molécula de una sustancia relativa a la unidad de masa atómica (1/12 de la masa de un átomo de carbono 12) [2.14].

Tabla 2.2. Datos físicos térmicos para pRD1 y la serie pnPEGMAN.

Polímero	Mn	Pd	T_g (°C)	T₁₀ (°C)	T_m-T_s (°C)	Termoestabilidad (°C)	μ (D)
pRD1	-	-	8.56	193.40	54 (s)	81	-
p2PEGMAN	3343	1.354	41.77	188.43	60 (s)	130	6.5
p3PEGMAN	3097	1.364	20	149.95	52.29 (m)	114	6.45
p4PEGMAN	3197	1.325	27	256.06	49 (s)	139	6.68
p6PEGMAN	4337	1.345	31	227.55	42 (s)	158	6.33

Como se observa en la [Tabla 2.2](#), los polímeros a estudiar presentan valores muy bajos de temperatura de transición vítrea, por lo que presentan gran movilidad a temperaturas cercanas a la temperatura ambiente. Es de esperarse que, a pesar de su alto valor de momento dipolar, promisorio para una buena señal de GSA, los polímeros pierdan fácilmente cualquier orientación dipolar inducida para crear arreglos no-centrosimétricos dentro de una matriz vítrea anfitriona de SiO₂, que es por definición amorfa (ver capítulos 3 y 5), esto debido a efectos térmicos ocasionados por la radiación láser incidente para la GSA. Sin embargo, dado que diversos estudios han demostrado que el ambiente sol-gel favorece y amplía la estabilidad térmica de compuestos orgánicos embebidos dentro de éste [2.15, 2.16], se realizaron los estudios correspondientes para la fabricación de materiales híbridos en ambiente sonogel con las moléculas descritas así como la investigación concerniente a la factibilidad de que la matriz sonogel anfitriona sea capaz de mantener la orientación inducida para que los polímeros presenten una GSA estable.

Además, de los estudios de TGA y DSC se observa que (según estudios realizados por el grupo de químicos que sintetizaron estos compuestos [2.8, 2.13]):

- a) pRD1 presenta dominios amorfos y cristalinos.
- b) p2PEGMAN presenta una estructura amorfa con dominios cristalinos.
- c) p3PEGMAN se trata de un polímero con amplios dominios cristalinos.
- d) p4PEGMAN es en su mayoría amorfo, pero puede presentar dominios cristalinos.
- e) p6PEGMAN es en su mayoría amorfo, pero puede presentar dominios cristalinos.

Con la finalidad de brindar una relación directa entre las propiedades moleculares descritas anteriormente y una de las principales propiedades ópticas de los materiales, la absorción, en la [Tabla 2.3](#) se presentan los máximos de absorción ($\lambda_{m\acute{a}x}$) y longitud de corte (*Cut-off*) los cuales fueron tomados mediante espectroscopia UV-Vis con las moléculas disueltas en una solución de tetrahidrofurano (THF). Los polímeros de la serie pnPEGMAN mostraron ser solubles en este solvente; además de disolverse también en cloroformo y acetona [2.8, 2.13] (las propiedades ópticas lineales de estos azopolímeros se estudian en detalle en el capítulo 4).

Tabla 2.3. Datos de propiedades ópticas para la serie pnPEGMAN.

Compuesto	$\lambda_{m\acute{a}x}$ (nm)	Longitud de corte (nm)
pRD1	473	618
p2PEGMAN	470.5	626
p3PEGMAN	477	586
p4PEGMAN	473	603
p6PEGMAN	468	604

Se aprecia de la tabla anterior que todos los compuestos presentan una banda de absorción máxima $\lambda_{m\acute{a}x}$ en el intervalo comprendido entre 468 y 477 nm debido a las transiciones $\pi-\pi^*$ y $n-\pi^*$ ³, debidas al grupo azobenceno. Dado que los polímeros pnPEGMAN presentan o contienen en su estructura grupos azobenceno amino-nitro sustituidos, estos compuestos presentan una sobreposición total de las bandas $\pi-\pi^*$ y $n-\pi^*$ del grupo azo N=N en el espectro de absorción [2.8, 2.13].

³ La transición $\pi-\pi^*$ se describe como la promoción de un electrón de un orbital de enlace π a un orbital de anti-enlace π (denotado π^*). De forma similar, la transición $n-\pi^*$ se describe como la promoción de un electrón de un orbital sin enlace (un par solitario) n a un orbital π^* [2.14].

PREPARACIÓN DE MUESTRAS SONOGEL HÍBRIDAS CON LOS AZOPOLÍMEROS pRD1 Y pnPEGMAN

3.1 INTRODUCCIÓN

El sol-gel, en su etapa de preparación, es un material coloide. Un coloide es una suspensión en que la fase dispersa es tan pequeña (entre 1 y 1000 nm) que las fuerzas gravitacionales son despreciables y las interacciones son dominadas por las fuerzas de corto alcance, tales como las interacciones de *van der Waals* y de cargas superficiales. La inercia de la fase dispersada es suficientemente pequeña que presenta movimiento *Browniano* (o difusión *Browniana*) [3.1].

Un sol es una suspensión coloidal de partículas sólidas en un líquido; este tipo de coloide puede ser usado para generar polímeros o partículas del material cerámico del que estén hechos. En el proceso sol-gel los precursores para la preparación de un coloide consisten en un elemento metal o metaloide rodeado por varios ligantes [3.1].

El proceso sol-gel ha sido usado extensivamente para la preparación de geles de SiO₂ a temperaturas tan bajas como la temperatura ambiente [3.2], basados en la hidrólisis de diferentes precursores alcóxidos de la forma M(OR)_m, donde *M* puede ser un metal como titanio o zirconio, o puede ser silicio, y *R* es un grupo orgánico alquilo C_nH_{2n+1}, seguido de reacciones de polimerización por condensación que ocurren en el proceso de secado de la fase sol, para dar origen a la fase gel, que es en general un sistema vítreo.

Durante los últimos veinte años, esta técnica ha sido usada como un método estándar para confinar y encapsular diversas especies dopantes orgánicas e inorgánicas dentro de la matriz vítrea formada; en particular, las matrices de SiO₂ han sido usadas con gran éxito para producir materiales de alta pureza, donde las propiedades de los agentes dopantes pueden ser estudiadas con gran precisión en estado sólido. Estos geles a base de SiO₂ se pueden obtener usando como precursor tetraetoxisilano Si(OC₂H₅)₄ = (CH₃-CH₂-O)₄Si, mejor conocido como TEOS, que es una sustancia rica en átomos de silicio y que bajo la

técnica sol-gel puede dar origen a una matriz vítrea de alta porosidad para desarrollar materiales híbridos con propiedades físicas interesantes. En nuestro caso particular, nos interesa desarrollar materiales híbridos orgánico-inorgánicos, dado que diversos componentes orgánicos sintetizados en la actualidad presentan potenciales aplicaciones para la ONL. Dado que la síntesis de estos materiales orgánicos produce, en primera instancia, compuestos que presentan una fase sólida en forma de polvos con una pobre estabilidad térmica, se dificulta su caracterización en diversos procesos físicos, y más aun su aplicabilidad en, por ejemplo, dispositivos fotónicos. Una alternativa para ampliar y simplificar los procesos de caracterización de estos compuestos es el estudiarlos en distintas soluciones, sin embargo, su manejabilidad y aplicabilidad en este estado es aun improcedente. Por tanto, pensando en aplicaciones específicamente de opto-electrónica y fotónica, la fabricación de muestras de estado sólido, ya sea en bulto o bien en formato de películas delgadas, daría como resultado sistemas fácilmente manipulables para la fabricación de prototipos con aplicaciones ópticas específicas. Dado que la tecnología sol-gel brinda la posibilidad de fabricar, en estado sólido, materiales híbridos con materiales orgánicos funcionalizados para un gran número de aplicaciones fotónicas, tanto en bulto como en película delgada, en este trabajo de tesis se explora esta posibilidad al fabricar híbridos sol-gel con una serie de nuevos azopolímeros específicamente diseñados para aplicaciones cuadráticas de ONL. Asimismo, el proceso sol-gel (a base de SiO_2) es un proceso de alta pureza que permite lograr materiales de gran homogeneidad, además de ser adaptable para producir películas, fibras o piezas gruesas [3.1-3.3].

Mientras que la mayoría de las síntesis de materiales sol-gel se enfocan en el uso de un sistema alcóxido-alcohol-agua en presencia de catalizadores ácidos, a mediados de los años 80 *Tarasevich* [3.4] propuso un nuevo método de síntesis en el que se sustituye el uso de etanol como solvente mutuo de los precursores TEOS y H_2O , por irradiación ultrasónica intensa en la interfase TEOS/agua. Los geles obtenidos por este método se conocen como sonogeles, y han sido ampliamente estudiados por los grupos de *Zarzycki* [3.5], *Blanco* [3.6] y *Vollet* [3.7]. En todos estos casos, los sonogeles de SiO_2 fueron preparados sometiendo una mezcla de Si-alcóxido y agua acidificada a ondas ultrasónicas muy intensas. La radiación ultrasónica tiene un efecto importante en los sonogeles de SiO_2 , principalmente en el tiempo de gelación, el cual es menor; en las propiedades elásticas y viscoelásticas, pues presentan un módulo de elasticidad mucho mayor, entre otras

características, por lo que constituye un método alternativo e interesante para la preparación de materiales sol-gel a base de SiO_2 con propiedades mejoradas y más adecuadas [3.3, 3.6, 3.8]. La preparación de sonogel utilizando únicamente agua neutra, en lugar de agua acidificada, y TEOS, junto con las condiciones adecuadas para la radiación ultrasónica, son una alternativa atractiva para la preparación de geles de SiO_2 de alta pureza, es decir, sonogel totalmente libres de catalizadores, este tipo de materiales fueron demostrados por primera vez en el CCADET-UNAM [3.3]. Específicamente, en este trabajo de tesis se empleará el método de fabricación “sonogel libres de catalizadores” para la elaboración de materiales híbridos al incorporar nuevos cromóforos orgánicos con funciones ópticas en monolitos de SiO_2 por esta ruta sintética, esto ha sido también recientemente demostrado en el CCADET-UNAM [3.9-3.12].

Por otro lado, en los últimos 20 años, numerosas aplicaciones para este tipo de materiales (sol-gel híbridos) han sido propuestas en varios campos de investigación, tales como la fotónica no-lineal, en materiales fotocromáticos y fotorrefractivos, sensores, biomedicina, y sistemas láser de estado sólido sintonizables, entre otros [3.9, 3.10, 3.12]. La investigación de procesos ópticos no-lineales son de particular interés ya que ofrecen aplicaciones potenciales en fotónica. Se da un gran énfasis en materiales aptos para sistemas electroópticos y circuitos ópticos integrados en forma de guía de onda, que proveen alternativas adicionales para la producción de dispositivos fotónicos y de telecomunicaciones a nivel micro y nanoestructurado. Las propiedades ópticas no-lineales, tales como generación de segundo armónico y limitamiento óptico de estos híbridos, han sido intensamente estudiadas junto con las de otros materiales, como polímeros *push-pull* y cristales líquidos ferroeléctricos. Sin embargo, el combinar la síntesis de este tipo de moléculas con las propiedades ópticas deseadas en estado sólido y a temperatura ambiente ha sido una tarea difícil de lograr, por lo que la inclusión óptima de estas moléculas en una matriz amorfa inorgánica de SiO_2 para proveer una alternativa de materiales ópticos de bajo costo es un gran reto de gran interés actual [3.9]. Otros aspectos importantes que hay que considerar para el desarrollo de dispositivos eficientes para las ciencias ópticas y la fotónica, son la maleabilidad del material y la estabilidad mecánica, que son necesarias para varias aplicaciones tecnológicas, por ejemplo en la fabricación de guías de onda. Para estas aplicaciones, se requiere del depósito por giro (*spin-coating*) de películas delgadas para

llenar varios canales ópticos que forman arreglos de circuitos complejos y que deberán tener una permanencia estable por largos períodos de tiempo [3.9, 3.10, 3.12].

Desde el punto de vista de la ciencia sol-gel el fácil procesamiento del material debido al estado coloidal, y al desarrollo reciente de depósito de capas de película delgadas de sol-gel dopado, satisface adecuadamente las necesidades antes mencionadas. Ya que el proceso de gelación del SiO₂ toma largo tiempo antes de que la mezcla coloidal se condense y polimerice durante el tiempo de secado, permite un depósito eficiente de dispersiones coloidales dopadas (*sols*) dentro de las estructuras micrométricas en diferentes tipos de sustratos y soportes. La alta maleabilidad de estos materiales les permite adoptar una amplia variedad de formas requeridas para aplicaciones en fotónica. Una vez que se completa el proceso de secado, se puede lograr la rigidez y estabilidad del material híbrido sol-gel con la forma deseada. Después de secado, los compuestos híbridos formados muestran propiedades físicas convenientes para muchas aplicaciones en óptica: altas concentraciones de dopante, alta homogeneidad microestructural, gran estabilidad mecánica (estructuras monolíticas con geometría controlable), alta calidad óptica y un alto umbral al daño láser. También es posible la polarización *in situ* de las especies dopantes con el fin de formar arreglos que asemejen estructuras cristalinas para mejorar su desempeño óptico no-lineal.

En los materiales híbridos, los compuestos orgánicos constituyentes contribuirán a la propiedad física o química deseada, mientras que la parte inorgánica incrementará las resistencias y estabilidades térmicas y mecánicas. Estos materiales pueden mostrar, dependiendo de la pureza del solvente precursor del sol-gel, un comportamiento muy estable dentro de un amplio rango de temperaturas. De esta manera, se preservan las diferentes propiedades ópticas de las especies dopantes que, por ser moléculas orgánicas, no serían estables a elevadas temperaturas, presentando una más rápida degradación [3.4, 3.10].

Uno de los principales retos que existen en relación a los materiales sol-gel dopados con moléculas orgánicas es el control externo de sus propiedades ópticas. Para ello es necesario conocer a detalle los procesos moleculares que dan origen al comportamiento óptico no-lineal de estos materiales [3.13]. Es por ello que se considera de gran interés la fabricación de híbridos orgánico-inorgánicos implementando nuevos sistemas de azopolímeros

funcionalizados para ONL, así como la novedosa tecnología de sonogeles libres de catalizadores desarrollada íntegramente en la UNAM.

En las siguientes secciones se describe en detalle tanto el proceso de fabricación de sonogeles libres de catalizadores, así como la metodología implementada para realizar el dopaje de éstos y la conformación de materiales híbridos con funciones ópticas lineales y no-lineales.

3.2 PREPARACIÓN DE SONOGELES LIBRES DE CATALIZADORES

Las reacciones químicas simples que dan lugar a un gel, se inician cuando los precursores son puestos en presencia de agua: primero se observa la hidrólisis de los grupos alcoxi, seguida de la polimerización por condensación de los productos hidrolizados, que conduce lentamente a la gelación del sistema. Este proceso se divide en los pasos mostrados en el esquema de la [Figura 3.1](#), donde se muestran las diferentes formas finales posibles como son películas delgadas, cerámicas y partículas densas, entre otros.

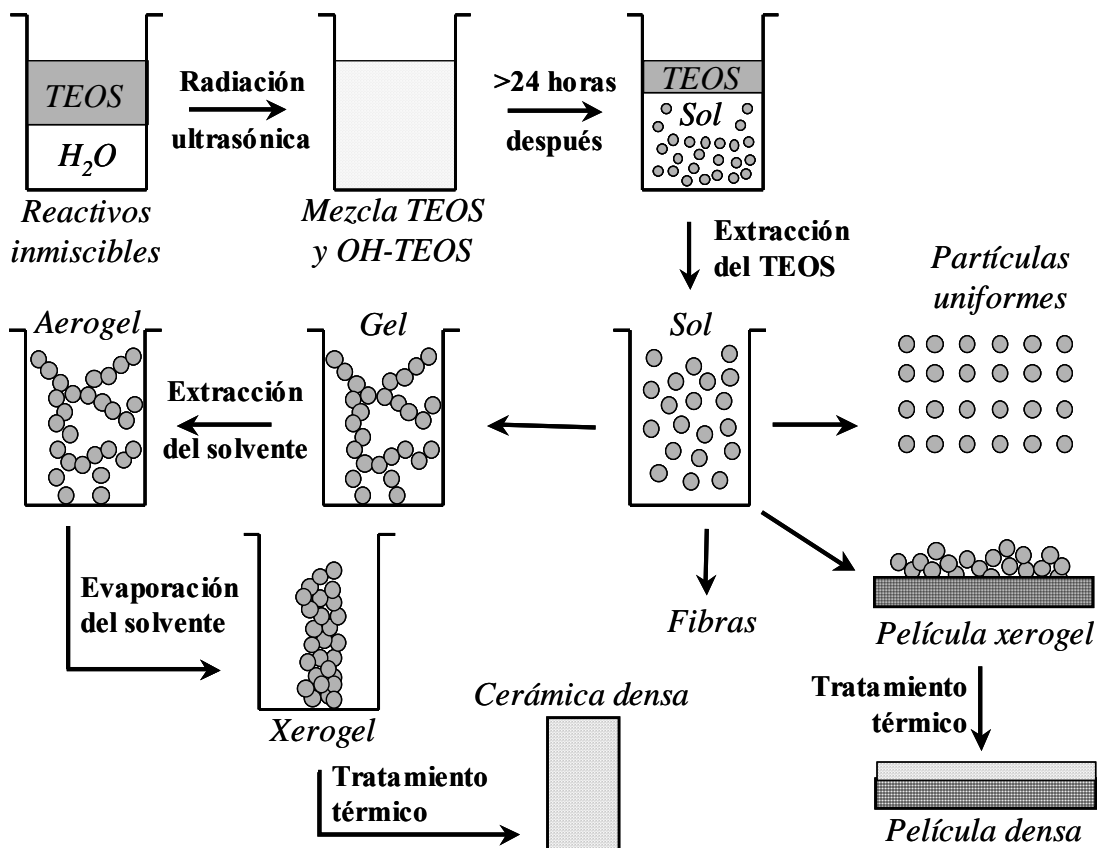


Figura 3.1. Esquema general del proceso Sol-Gel y Sonogel con las distintas posibles fases que lo conforman, así como algunos de los posibles productos finales a obtener.

A continuación se explica de forma breve y general el proceso de síntesis del óxido de silicio vía la ruta sonogel [3.1, 3.2].

1. Formación de la solución (o reacción química). Para el óxido de silicio, SiO_2 , se utiliza como metal alcóxido el Tetraetoxisilano $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 = (\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O})_4\text{Si}$, conocido como TEOS. La solución se forma mezclando el TEOS con agua tridestilada. Al someter esta mezcla a radiación ultrasónica intensa (sustituyendo al etanol como solvente) dan comienzo las reacciones sonoquímicas que inducen la hidrólisis y la polimerización por condensación.

2. Gelación (Transición sol-gel). Durante la etapa de polimerización, la viscosidad aumenta hasta que la solución deja de fluir. El tiempo de gelación es sensible a la química de la solución y a la naturaleza de la especie polimérica. La transición sol-gel es irreversible, aunque muestra una dependencia con el volumen inicial de la preparación. Las reacciones de hidrólisis y condensación continúan.

3. Envejecimiento y secado del gel. El término de envejecimiento se aplica a los procesos de cambio en la estructura y propiedades del gel. Estos procesos pueden ser condensación o transformaciones de fase dentro de la fase sólida o la fase líquida. El proceso de secado significa, precisamente, la eliminación de la fase líquida; se lleva a cabo mediante la evaporación a baja temperatura. Cuando esta evaporación se impide, el secado es retardado dando lugar a otros cambios físicos y químicos que afectan la estructura y las propiedades del gel resultante. Estos cambios pueden ser sinéresis (encogimiento espontáneo del gel), incremento en el tamaño del poro y reducción del área superficial por disolución y precipitación, incremento en la conectividad de la red del gel (polimerización por condensación) o segregación (cristalización o separación de fase). En general, en esta etapa hay una considerable pérdida de peso y encogimiento debido a que, durante el nivel inicial de secado, las fuerzas de capilaridad causadas por la expansión del líquido para cubrir el gel sólido existente le imparten una tensión compresiva a éste; a medida que esta tensión es mayor que la fuerza de la red, provoca que el gel se contraiga tan rápido como se evapora líquido. El control de esta etapa es crítico en la obtención de piezas monolíticas sin fracturas, normalmente se lleva a cabo a temperatura ambiente y en atmósferas confinadas, limpias y con bajos niveles de iluminación. El gel final ya seco es llamado xerogel.

4. Densificación (Transición gel-vidrio). Para producir un vidrio denso a partir del gel seco se requiere un tratamiento térmico adicional por arriba de la temperatura ambiente, para remover las partículas volátiles que permanecen en el gel y para eliminar su porosidad. Las altas temperaturas involucradas en esta etapa generalmente destruyen cualquier molécula orgánica incorporada [3.1, 3.2, 3.14].

Debido a lo anterior, la densificación no se llevó a cabo para los materiales fabricados y usados en este trabajo, no siendo requerida la reducción de los poros que, justamente, albergan una gran cantidad de las moléculas de interés particular en esta tesis.

3.3 PREPARACIÓN DE MONOLITOS SOL-GEL HÍBRIDOS POR LA VÍA SONOGEL LIBRE DE CATALIZADORES

3.3.1 Cámara de reacción para preparar sonogeles

A continuación se detallan los aspectos técnicos de la cámara de reacción que se utilizó para la síntesis de los sonogeles libres de catalizadores. Como cámara de reacción se utilizó un vaso de precipitados de vidrio Pyrex protegido térmica y mecánicamente por un cilindro de acrílico. La cámara se ilustra en la [Figura 3.2](#); consta de dos compartimientos aislados por retenes tóricos plásticos (*o-rings*). Entre los dos compartimientos, en medio de la cámara, hay un orificio con espacio para colocar de forma precisa el vaso de precipitado de 100 ml en el que se llevará a cabo la reacción sonoquímica. En la tapa superior de la cámara hay cuatro pequeños orificios cuyas funciones son (ver detalle en la [Figura 3.2/b](#)): el agujero **A** es la entrada de la punta ultrasónica; en el agujero **B** se introducen electrodos que miden continuamente el pH de la mezcla en reacción; los agujeros **C** y **D** se emplean como entrada y salida de un flujo de gas, en caso de que se requiera controlar la atmósfera dentro de la cámara de reacción (se pueden utilizar gases tales como argón, nitrógeno, oxígeno, entre otros), el control de la atmósfera con alguno de estos gases puede modificar drásticamente algunas propiedades físicas de los sonogeles en preparación; el agujero **C** también se utiliza para introducir un termopar (tipo K) paralelo a la tubería de alimentación del gas, el cual, es empleado para medir la temperatura de la reacción con alta precisión. En el compartimiento inferior de la cámara, los orificios **E** y **F** corresponden a la entrada y salida, respectivamente, del agua recirculante del sistema de enfriamiento con el que se

controla la temperatura de la reacción. Este baño térmico refrigerante de agua-hielo debe estar alrededor de 0°C.

Para el presente trabajo no se requirió flujo de gas, es decir, se trabajó con la atmósfera (mezcla de aire) presente en el laboratorio, pues la mezcla de aire brinda una área superficial de la porosidad interna del sonogel (seco) mayor a los 500 m² / g [3.14], por lo que en el sol-gel existe una alta porosidad que brinda abundante espacio interno para producir materiales híbridos altamente dopados.

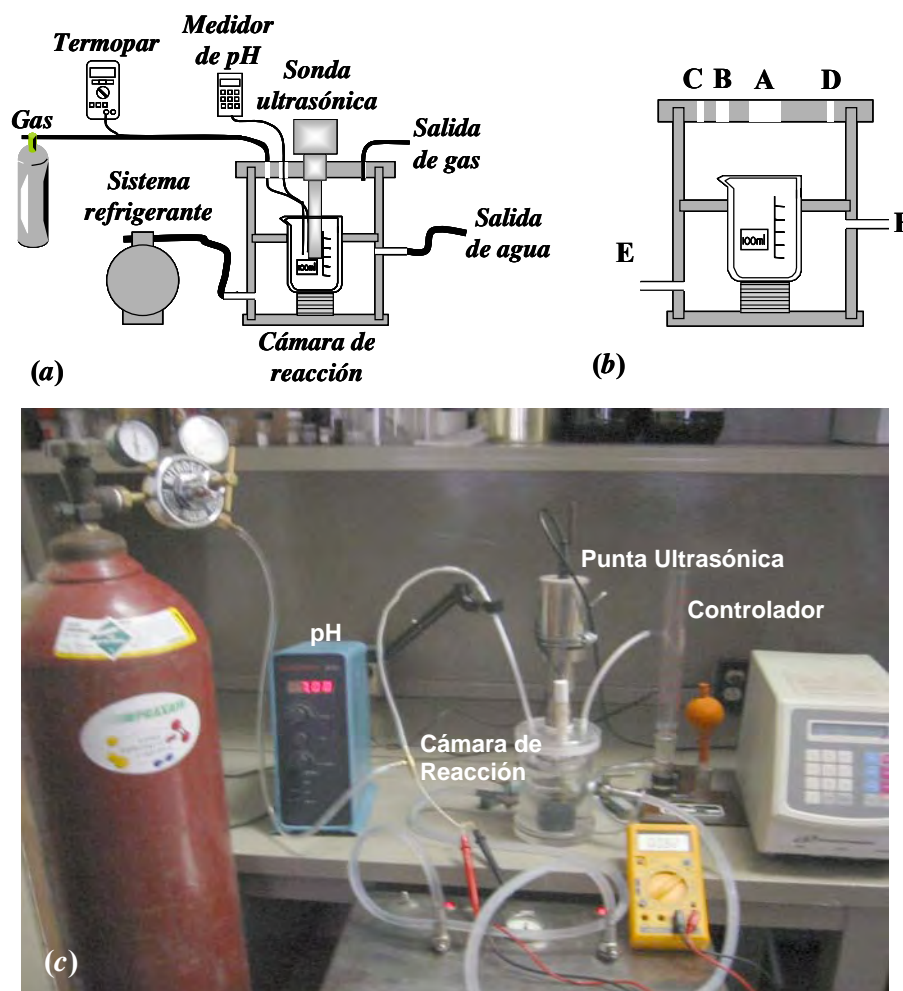


Figura 3.2. a) Esquema del dispositivo experimental para crear sonogel mostrando todos sus componentes; b) esquema detallado de la cámara de reacción sonoquímica y c) Fotografía del dispositivo experimental.

Como reactivos precursores del sonogel se utilizaron 25 ml de tetraetoxisilano $\text{Si}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ (TEOS Fluka 99%, cat. Nr. 86578) y 25 ml de agua tridestilada; la mezcla de estos dos precursores se colocó en el vaso de precipitados dentro de la cámara. Cabe

mencionar que estos dos reactantes son totalmente insolubles el uno con el otro (ver [Figura 3.3/a](#)). Al estabilizar la temperatura de la cámara a 1°C por una hora, se evita el sobrecalentamiento de la mezcla por la acción ultrasónica; las variaciones de temperatura se mantuvieron abajo del 1% [3.3, 3.9, 3.14]. La punta del generador de ondas ultrasónicas (Cole Parmer, CPX-600), que tiene una terminación plana, fue introducida en el orificio A de la cámara, trabajando a una frecuencia fija de 20 kHz y a 180 W de potencia durante un período de 3 horas, con secuencias intermitentes de encendido y apagado de 5 segundos, dando un tiempo de radiación neto/efectivo de 1.5 horas. La punta ultrasónica se mantuvo durante todo el tiempo de reacción colocada con gran precisión en la interfase TEOS / agua inicial.

Después de los 180 minutos de irradiación ultrasónica intermitente, la mezcla resultante se retira con una pipeta del vaso de precipitados de la cámara de reacción y se deja reposar en otro vaso de precipitados limpio. En esta fase de preparación se obtiene una mezcla turbia con las partes de los precursores que efectivamente reaccionaron y con las que no (ver [Figura 3.3/b](#)). Por lo que, después de dar un tiempo de al menos 24 horas para su precipitación, se distinguen claramente la separación de dos fases dentro del vaso: en la parte superior se localiza el TEOS que no alcanzó a reaccionar dentro del tiempo de irradiación ultrasónica, éste es retirado y eliminado como producto no deseado; mientras que en la parte inferior, precipitado, aparece una suspensión coloidal que contiene la reacción hidrolizada (OH-TEOS) que se convertirá bajo condensación, en un vidrio de alta pureza luego de condiciones adecuadas de secado (ver [Figura 3.3/c](#)).

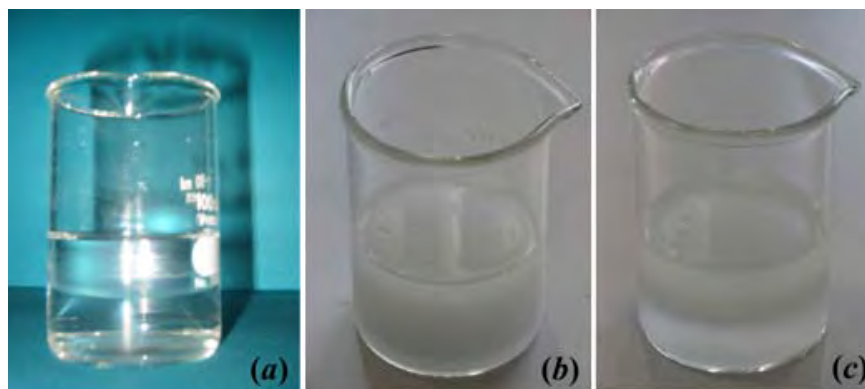


Figura 3.3. *a) Mezcla inicial para la reacción de sonólisis y formación de sonogeles libres de catalizadores: 25ml de agua tridestilada + 25ml de TEOS; b) Mezcla obtenida inmediatamente después de la reacción sonoquímica, y c) separación de fases luego de 24 horas de precipitación.*

Como ejemplo de la producción de vidrios de alta pureza con la suspensión coloidal obtenida luego de la reacción sonoquímica, esta suspensión puede ser depositada con una micropipeta, dentro de contenedores cilíndricos de teflón (de 2.5 cm de ancho y volumen total de 2 ml), luego de aislar los contenedores con la suspensión en una atmósfera limpia y oscura, a temperatura ambiente y por un periodo de tiempo prolongado (de dos a tres semanas) para su secado y la condensación de la suspensión, se obtienen monolitos con geometría controlable de vidrio altamente puro, el producto final se ilustra claramente en la [Figura 3.4](#), donde se aprecia la forma cilíndrica de los monolitos así como la producción de vidrios de distintos tamaños, según el recipiente. Los monolitos obtenidos presentan un diámetro de entre 0.8-1.1 cm, con una altura aproximada de 1 mm ($0.08 \text{ cm}^3 = 0.08 \text{ ml}$ aproximadamente), lo cual corresponde a una reducción del volumen inicial (en suspensión) de aproximadamente 96%, para monolitos obtenidos a partir de 2 ml de la suspensión inicial.

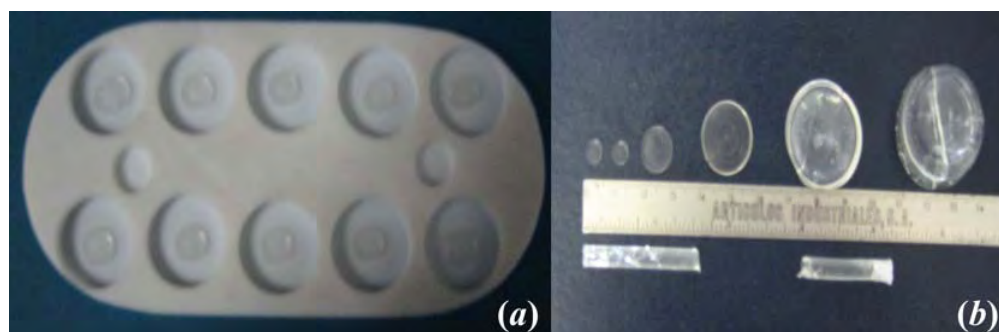
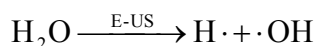


Figura 3.4. *a) Monolitos geométricos de vidrio de alta pureza obtenidos por la técnica sonogel libre de catalizadores. b) Obtención de monolitos de tamaño controlable (discos y cilindros), aptos para la manipulación en distintas aplicaciones.*

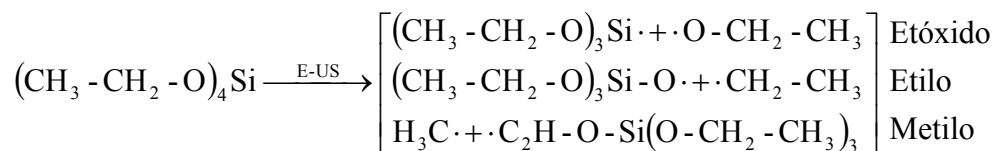
Además de obtener sonogeles de alta pureza en bulto, se pueden también formar películas delgadas de este material para otro tipo de aplicaciones, como se ha mencionado anteriormente.

De acuerdo a la sección 3.2, una explicación más formal de lo que sucede en el proceso de la reacción sonoquímica que da origen a los sonogeles libres de catalizadores, su proceso de condensación y polimerización, se da en forma breve a continuación [3.3, 3.15]: cuando los precursores (TEOS y H₂O tridestilada) se someten a la energía disipada por la irradiación ultrasónica (con una densidad de potencia disipada en la cámara de reacción estimada en el orden de 3-4 W/cm³ a 20 kHz), las reacciones que ocurren son las siguientes:

a) Para el reactivo H₂O tridestilada: la energía ultrasónica (E-US) rompe la molécula de agua generando radicales hidrógeno y radicales oxidrilo OH como sigue:



b) Para el reactivo TEOS (CH₃-CH₂-O)₄Si: la energía ultrasónica (E-US) rompe esta molécula generando tres tipos de moléculas: Etilo, Metilo y Etóxido, así como Si-etóxidos:

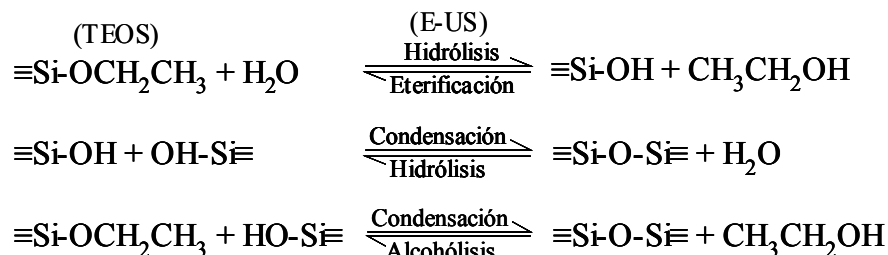


Ahora, las combinaciones probables de estos radicales con los H· y ·OH, luego y durante el proceso de irradiación ultrasónica, dará como resultado la formación de hidroxilos, alcoholes, peróxidos, Si-etóxidos, etc., junto con hidrógeno y otras moléculas orgánicas. Algunos de los procesos de recombinación posibles entre los productos derivados del H₂O tridestilada y el TEOS, son:

1. **(CH₃-CH₂-O)₃Si· + ·OH → (CH₃-CH₂-O)₃Si-OH silanol.**
2. **(CH₃-CH₂-O)₃Si-O· + ·H → (CH₃-CH₂-O)₃Si-OH silanol.**
3. **(CH₃-CH₂-O)₃Si· + ·H → (CH₃-CH₂-O)₃Si-H hidruro
(inestable)**
4. **H· + ·O-CH₂-CH₃ → HO-CH₂-CH₃ alcohol.**
5. **HO· + ·CH₂-CH₃ → HO-CH₂-CH₃ alcohol.**
6. **CH₃-CH₂-O· + ·O-CH₂-CH₃ → CH₃-CH₂-O-O-CH₂-CH₃ peróxido
(inestable)**
7. **CH₃-CH₂· + ·O-CH₂-CH₃ → CH₃-CH₂-O-CH₂-CH₃ aldehído/cetona
(inestable)**

El producto silanol es hidroxí-etoxi-silano y el producto alcohol es etanol, los cuales son productos típicos de una reacción catalizada de TEOS. Los compuestos hidruros y peróxidos, son compuestos altamente inestables por lo que no se consideran aquí de interés en el proceso sonogel, ya que éstos tienden a descomponerse rápidamente para dar origen a los compuestos estables.

Adicionalmente, cuando el agua se somete a un campo ultrasónico en presencia de aire (como se realizó en esta tesis) se produce HNO_2 , H_2O_2 y HNO_3 , además de ácido carbónico; y estos compuestos favorecen a la reacción para formar productos silanol. Así, en presencia de una atmósfera de aire las reacciones que se dan, junto con las mencionadas anteriormente, son las siguientes:



Donde cada guión en el Si representa un enlace con un grupo etóxido (O-CH₂-CH₃).

Finalmente, las reacciones de condensación llevan a cabo la formación de especies de Si oligoméricas, donde los distintos alcoholes se evaporan en el proceso de secado. De esta manera, durante el proceso de sonicación (alternando con períodos de silencio), el efecto predominante debe ser la formación de radicales, mientras que durante la ausencia de irradiación predomina la recombinación de estos radicales. Estas especies Si-hidroxiladas, varios días después del final del proceso de sonicación, condensados a temperatura ambiente, forman el gel de SiO₂ que conlleva a la formación del material vítreo. Así, bajo las condiciones antes mencionadas, la sonólisis y la reacción de policondensación se llevan a cabo en momentos separados, facilitando un control independiente de cada una. La [Figura 3.5](#), esquematiza el proceso de polimerización, durante el proceso de condensación, de las especies que contienen silicio mediante enlaces de oxígeno que liberan moléculas de agua durante el proceso de secado.

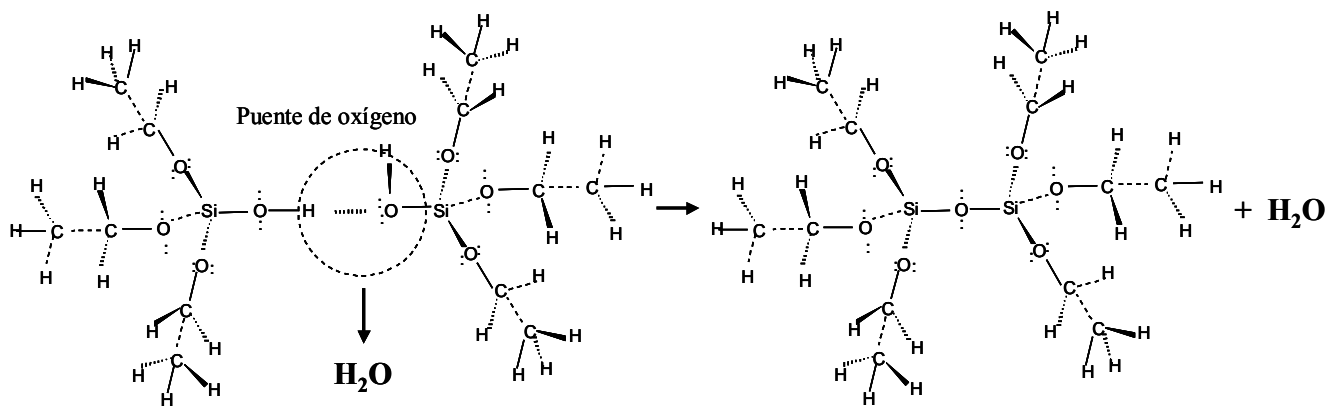


Figura 3.5. Proceso de condensación en la formación de la matriz vítreo de SiO₂. Con la formación de puentes de oxígeno se libera H₂O. Los alcoholes se evaporan durante el secado, generando la matriz.

3.3.2 *Proceso de dopaje con los azopolímeros tipo pDRI y pnPEGMAN para obtener monolitos híbridos de sonogel*

Inicialmente los polímeros se encuentran en fase sólida en forma de polvos. Cierta cantidad de este polvo es diluida en un solvente (Figura 3.6), en este caso THF. El uso de THF se debe a que las moléculas dopantes disueltas en éste se incorporan mejor a la matriz de sonogel, ya que la geometría S_4 del TEOS implica un momento dipolar nulo, lo que le impide aceptar la inclusión de soluciones con base THF altamente polares [3.9]. Sin embargo, el OH-TEOS obtenido, es altamente polar también, por lo que es un medio óptimo para moléculas disueltas en THF (momento dipolar $\mu = 1.6$ D) [3.9]. Se observó, por otro lado, que soluciones de moléculas en tolueno fueron fuertemente repelidas por el sonogel [3.9].

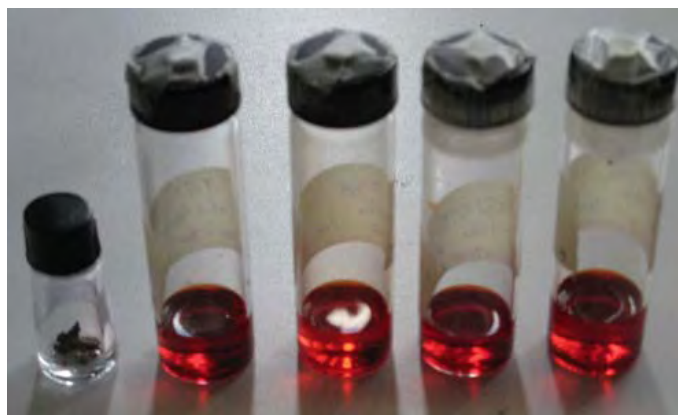


Figura 3.6. *Fotografía de un polímero en polvo y disuelto en THF.*

La suspensión coloidal OH-TEOS (sonogel) resultante de la reacción ultrasónica es depositada, como se explicó anteriormente, a diferentes volúmenes en los contenedores cilíndricos de teflón (volumen de 2 ml). A estos depósitos se le añaden las disoluciones de los polímeros en THF para completar el volumen total del contenedor y comenzar el proceso de gelación y la inclusión de dopantes en la matriz de SiO_2 libre de catalizadores en proceso de formación, obteniendo así, luego del secado, diversos vidrios ópticos dopados a distintas razones (Figura 3.7/a). Este proceso de inclusión de las moléculas en solución se lleva a cabo por medio del proceso de difusión de las moléculas en la porosidad del medio durante el largo proceso de secado.

Específicamente, en la Figura 3.7/a se observan los contenedores de teflón completamente llenos con el OH-TEOS y las soluciones en THF de los dopantes, así como

contenedores menores (al centro) con muestras de OH-TEOS sin dopar (muestras de referencia). En las Figuras 3.7/b-c se observan las muestras ya secas (híbridos dopados y de referencia) con estructura geométrica monolítica, donde se ha incluido un fósforo estándar como referencia de tamaño.

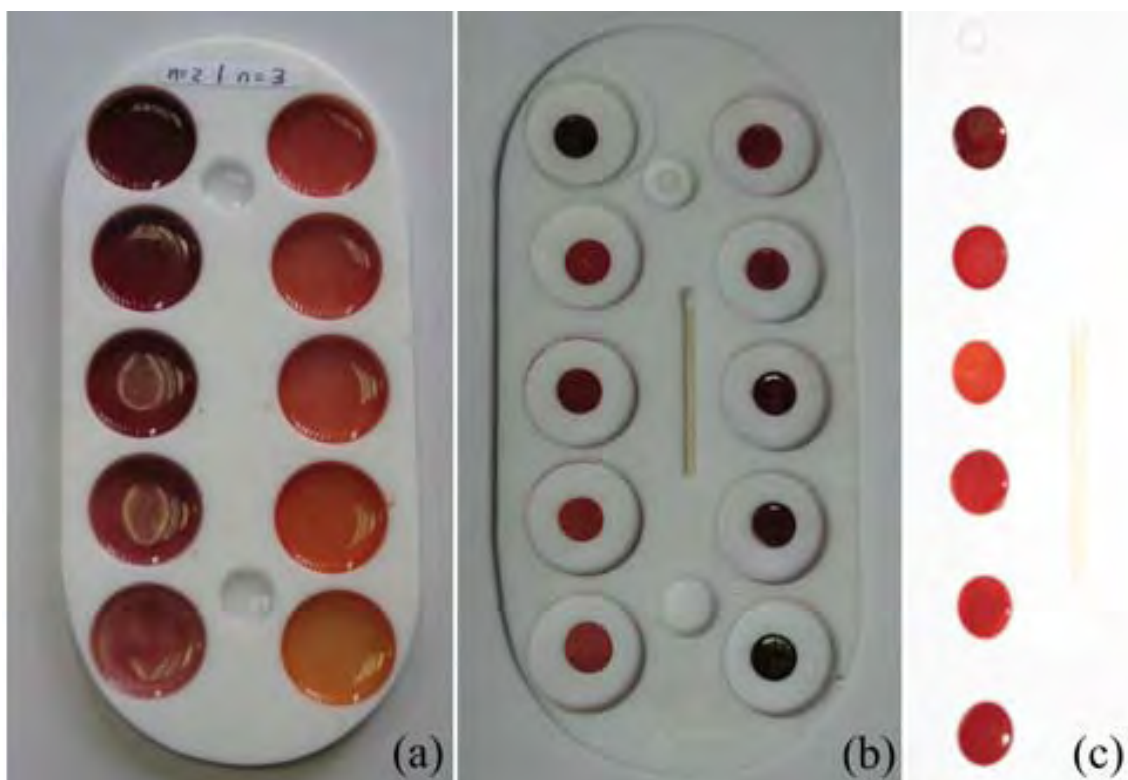


Figura 3.7. Depósitos de sonogeles dopados (caso: p2PEGMAN y p3PEGMAN): **a)** muestras recién depositadas (suspensión OH-TEOS + solución THF dopada), **b-c)** muestras secas y condensadas: monolitos geométricos.

Específicamente, para la obtención de los materiales híbridos con la serie de polímeros bajo estudio, se crearon cinco soluciones, una por cada polímero con **30 mg del polímero dopante en polvo y 10 ml de THF** cada una (**3 mg / ml**). Los polímeros se disolvieron completamente en el THF luego de un proceso de agitación de 10 minutos en una parrilla de agitación magnética, creando así una solución altamente homogénea. El depósito se realizó con una micropipeta volumétrica de precisión dentro de los contenedores de teflón. Las relaciones de concentración de suspensión OH-TEOS para sonogel *versus* disolución de dopante (SG:D-D), que se utilizaron para la creación de vidrios dopados a distintas concentraciones, se obtuvieron llenando en la mayoría de los casos el volumen total del

contenedor para un máximo rendimiento con ambos componentes. Estas relaciones entre concentraciones fueron las siguientes:

- a)* Para **pRD1** (en disolución de **3 mg / ml**): 1.0:1.0, 1.2:0.8, 1.4:0.6, 1.6:0.4 y 1.8:0.2 ml. Luego se hizo una nueva solución para la fabricación de híbridos a baja concentración de dopaje, de 21 mg de este polímero con 8 ml de THF (**2.6 mg / ml**); las proporciones de depósito con esta nueva solución fueron de 1.90:0.05 y 1.90:0.02 ml.
- b)* Para **p2PEGMAN** (en disolución de **3 mg / ml**): 1.0:1.0, 1.2:0.8, 1.4:0.6, 1.5:0.5, 1.6:0.4, 1.8:0.2 y 1.9:0.1 ml. Luego se hizo una solución de 11.4 mg de este polímero con 8 ml de THF (**1.4 mg / ml**); las proporciones de depósito con esta solución fueron de 1.90:0.05 y 1.90:0.02 ml (baja concentración).
- c)* Para **p3PEGMAN** (en solución de **3 mg / ml**): 1.0:1.0, 1.2:0.8, 1.4:0.6, 1.5:0.5, 1.6:0.4, 1.8:0.2 y 1.9:0.1 ml. Luego se hizo una solución de 11.4 mg de este polímero con 8 ml de THF (**1.4 mg / ml**); las proporciones de depósito con esta solución fueron de 1.90:0.05 y 1.90:0.02 ml (baja concentración).
- d)* Para **p4PEGMAN** (en solución de **3 mg / ml**): 1.0:1.0, 1.2:0.8, 1.4:0.6, 1.5:0.5, 1.6:0.4, 1.8:0.2 y 1.9:0.1 ml. Luego se hizo una solución de 14.4 mg de este polímero con 8 ml de THF (**1.8 mg / ml**); las proporciones de depósito para esta solución fueron de 1.90:0.05 y 1.90:0.02 ml (baja concentración).
- e)* Para **p6PEGMAN** (en solución de **3 mg / ml**): 1.0:1.0, 1.2:0.8, 1.4:0.6, 1.5:0.5, 1.6:0.4, 1.8:0.2 y 1.9:0.1 ml. Luego se hizo una solución de 14.4 mg de este polímero con 8 ml de THF (**1.8 mg / ml**); las proporciones de depósito para esta solución fueron de 1.90:0.05 y 1.90:0.02 ml (baja concentración).

Además se hicieron dos muestras de sonogel sin dopante, o sonogel puro (2.0:0.0 ml), que servirán como referencia y para propósitos de calibración en caracterizaciones espectroscópicas. Las muestras preparadas de materiales híbridos fueron aisladas con una tapa de plástico para evitar variaciones extremas tanto de temperatura como atmosféricas, y conservadas durante dos semanas en las condiciones del laboratorio y con niveles bajos de iluminación. Después de estas dos semanas de proceso de secado/gelación, se obtuvieron piezas monolíticas rígidas adecuadas para caracterización óptica (ver [Figuras 3.7/b-c](#)). Estos vidrios híbridos poseen alta pureza comparada con otros compuestos sol-gel híbridos sintetizados de forma tradicional, ya que, como se mencionó anteriormente, el uso de

radiación ultrasónica en lugar de solventes y catalizadores da muestras con mayor calidad química y óptica, las cuales muestran una alta transparencia en el rango del espectro visible e infrarrojo cercano, todo lo anterior indica excelentes posibilidades para la implementación de estos materiales en diversas aplicaciones ópticas y fotónicas [3.9, 3.12].

3.4 PREPARACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS PARA EFECTOS $\chi^{(2)}$

Actualmente, diversas tecnologías en el mundo de la fotónica desarrollan dispositivos que funcionan en escalas micro e incluso nanométricas. Gran parte de estas tecnologías están basadas en la producción de películas delgadas para la fabricación de distintos tipos de dispositivos electroópticos, circuitos ópticos en formatos de guías de onda, o bien arreglos láser miniaturizados. Una película delgada es un material de espesor similar a la longitud de onda con la cual se va a estudiar. En caso de que el trabajo involucre el empleo de luz visible (de 390 a 780 nm) y luz infrarroja (1064 nm), el grosor de la película delgada debe ser menor de 10 μm [3.14]. Los materiales para fotónica que desplieguen efectos ópticos no-lineales pueden tener tamaños y formas diversas. Sin embargo, es más conveniente trabajar con películas delgadas que en bulto [3.14], dado que en bulto los medios presentan mayor absorción y esparcimiento de luz debido a los dominios múltiples que contiene; por lo que, en el formato de película delgada, se puede realizar un análisis de menos dimensiones espaciales (lo que implica menos variables e incluso algunas simplificaciones a modelos de análisis teórico). La cantidad de material necesario y la energía de excitación para las películas delgadas son menores que en otros formatos, por su tamaño es ideal para los diseños tecnológicos actuales.

Las moléculas orgánicas obtenidas en forma de polvo por parte de los colaboradores químicos, que fueron utilizadas en este trabajo de tesis, no tienen una estructura cristalina. Debido a que estas sustancias son amorfas, se requiere un proceso para eliminar la inversión de simetría. Un método para el uso óptimo de las moléculas orgánicas en forma de películas delgadas, que es de gran utilidad, como se verá más adelante, para efectos ópticos no-lineales de segundo orden $\chi^{(2)}$, es el depósito de películas delgadas por medio de la técnica mecánica de depósito por giro (*spin-coating*). Esta técnica permite obtener películas de materiales orgánicos en solución de aceptable calidad para efectos de caracterización en óptica lineal, sin embargo, las moléculas depositadas presentan una

orientación y alineación al azar de los dipolos eléctricos moleculares, por lo que los efectos ópticos no-lineales del tipo $\chi^{(2)}$ deberían ser, en general, nulos. Para obtener muestras a partir de esta metodología, aptas para la observación de efectos $\chi^{(2)}$, se debe romper la centrosimetría del material depositado, formado por las moléculas polares, reorientando estas moléculas por medio de un campo eléctrico intenso para dar origen a un orden polar ferroeléctrico, que es equivalente a una estructura cristalina no-centrosimétrica. En general, para conseguir este propósito, las películas delgadas son primeramente calentadas a la temperatura de transición vítrea T_g del compuesto en estudio, permitiendo a los cromóforos respectivos un alto grado de movilidad. Se aplica entonces el campo eléctrico intenso (proveniente de una diferencia de potencial típicamente entre 5-10 kV) con una aguja en la dirección que se desee orientar a los cromóforos ópticos colocada a pocos centímetros de la película. Después de cierto tiempo, debe mantenerse el campo eléctrico conforme disminuye la temperatura, desde la T_g hasta la temperatura ambiente, para mantener así la orientación molecular inducida después de apagar el campo eléctrico a temperatura ambiente, a esta metodología se le conoce comúnmente como alineación molecular por descarga corona (“*corona poling*”, ver [Figura 3.8/a](#)).

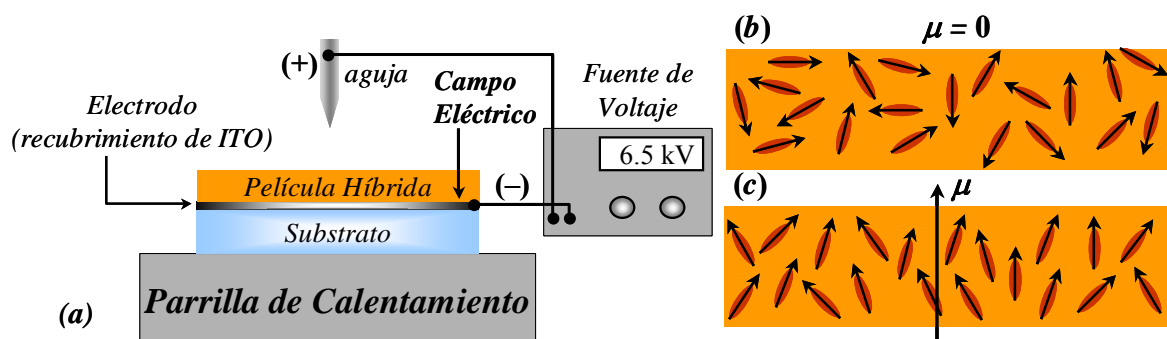


Figura 3.8. *a)* Dispositivo experimental utilizado para la orientación molecular de películas delgadas por medio de un campo eléctrico intenso (método de orientación por descarga corona), *b)* orientación molecular de un polímero antes del proceso de alineamiento por campo eléctrico y *c)* orientación molecular de un polímero después del proceso de alineamiento por campo eléctrico.

Como se muestra en las [Figuras 3.8/b-c](#), antes del alineamiento por campo eléctrico, los cromóforos se encuentran orientados aleatoriamente dentro de la matriz polimérica, dando lugar a un estado amorfo isotrópico no apto para la observación de fenómenos de ONL del tipo $\chi^{(2)}$, mientras que, después de la alineación inducida por el campo eléctrico por descarga corona, surge un orden polar ferroeléctrico debido al ordenamiento cuasi-paralelo

de los dipolos eléctricos moleculares, esto en términos de simetrías cristalinas representa un sistema no centrosimétrico donde la aparición de efectos de ONL cuadráticos, como la GSA, es permitida.

Desafortunadamente, la orientación de los cromóforos tiende a decaer con el tiempo para sistemas de películas de cromóforos producidas en solución y alineadas en forma tradicional con las metodologías antes descritas, sin embargo, dentro de nuestros estudios, se propone que al ser introducido el material huésped dentro de la matriz vítrea sonogel, el decaimiento podría ser mucho menor debido a uniones covalentes y cruzamientos entre los cromóforos ópticos y el polímero constituyente de la matriz vítrea y a la protección y estabilidad térmica que la matriz de SiO₂ anfitriona brinda a las moléculas huésped. Por ejemplo, cuando el material se expone a radiación ultravioleta, se forman uniones covalentes entre los grupos fotorreactivos reduciendo la movilidad de orientación del polímero. Los polímeros cruzados pueden mostrar una respuesta no-lineal menos intensa que los polímeros no cruzados, pero muestran menor razón de decaimiento debido a la reducción de movilidad de orientación [3.14, 3.16]. O visto desde otra perspectiva, la matriz del sonogel podrá proteger la alineación lograda de los cromóforos dándole más estabilidad mecánica, obstaculizando el decaimiento orientacional y preservando el orden polar alcanzado. Con esto, se espera que la orientación permanente de los cromóforos permita obtener valores medibles del coeficiente de susceptibilidad $\chi^{(2)}$, medido por medio de la técnica de GSA. Además, dado que la matriz polimérica de SiO₂ es ópticamente inactiva a efectos $\chi^{(2)}$, ésta podrá resguardar mecánicamente a los cromóforos ópticos sin interferir en las mediciones del efecto GSA.

Como se mencionó, en este trabajo se utilizó la técnica de depósito por giro para elaborar películas delgadas, ya que con esta técnica se obtienen muestras de forma relativamente fácil y rápida (hasta cuatro muestras en menos de 30 minutos) una vez optimizados los parámetros de depósito; además, no se requiere de mucho material para depositar en diversos tipos de sustratos (menos de 2 ml por cada muestra). La técnica consiste, específicamente, en la dispersión de gotas en solución sobre la superficie de un sustrato; la muestra gira alrededor de un eje vertical por lo que el líquido es expulsado del sustrato por la fuerza centrífuga, pero una parte del líquido queda adherido a la superficie formando un recubrimiento que se retrae debido a la tensión superficial, adquiriendo su grosor final [3.14]. Este grosor puede variar de cientos de nanómetros hasta poco más de 200 micras.

La técnica permite lograr recubrimientos gruesos muy homogéneos, aunque no permite recubrir exitosamente áreas muy extensas [3.14].

El sistema de depósito por giro utilizado para fabricar películas de sonogel híbrido se esquematiza en la Figura 3.9. Éste consta de un motor eléctrico pequeño de alta velocidad (Dayton 2M033); en la flecha del motor está instalado un disco metálico de 15 cm de diámetro que tiene tornillos milimétricos con cabeza de goma, los cuales sirven para sujetar los substratos. El motor está acoplado verticalmente a una base metálica atornillada a una mesa de madera, con lo que se asegura estabilidad en el sistema. El motor se alimenta eléctricamente por medio de un Variac (Controla A0CQ) conectado a un supresor de pulsos y regulador continuo de voltaje, de manera que se asegura que la corriente que llega al motor es la misma durante su uso [3.14]. El disco está protegido por un cilindro de lámina de aluminio de 1 mm de espesor, que también sirve para protección del material que sale expulsado del disco.

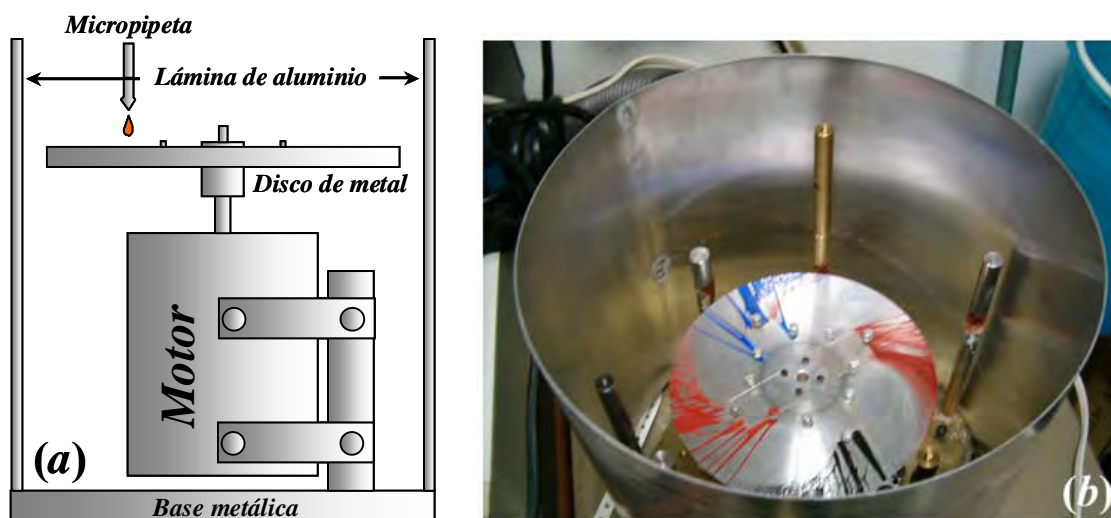


Figura 3.9. a) Esquema del sistema de depósito por giro y b) vista superior del sistema (fotografía).

3.4.1 Preparación de películas delgadas sonogel híbridas con los azopolímeros pRDI y pnPEGMAN

Como substratos se emplearon portaobjetos de vidrio Corning sin recubrimiento alguno, así como portaobjetos de vidrio con recubrimiento de ITO (Óxido de Indio-Estaño, *indium tin oxide*). El ITO es un recubrimiento altamente conductor y transparente en el espectro visible que es muy utilizado para estudios ópticos y de polarización de materiales electro-ópticos y de ONL. Los substratos se colocan en el disco del sistema de depósito por giro, ajustándolos por medio de varios tornillos para su soporte. La suspensión sonogel se dopa

con la solución de THF con cromóforo y se mezcla por espacio de 10 minutos. Se deposita 1 ml del sonogel dopado en los substratos por medio de una micropipeta. La tensión superficial de la mezcla ayuda a evitar que ésta se derrame. A continuación, se hace girar la platina por 10 segundos de forma que, al acelerar y desacelerar el disco en este tiempo, la muestra permanezca a velocidad angular constante durante 5 segundos (a una velocidad aproximada de 1.5×10^3 rpm). Después, la muestra se deja secar durante 15 minutos y finalmente se retira del disco. Nuevamente se dejan secar las muestras por espacio de una hora; después de este tiempo están listas para ser caracterizadas bajo estudios espectroscópicos y de ONL.

Por motivos de optimización y ahorro de material, los depósitos para las muestras en formato de película se realizaron de la manera siguiente: al preparar una solución particular sonogel / disolución-dopante (SG / D-D), se tomó 1 ml de ésta para el depósito, a la solución sobrante SG / D-D se le agregó 1 ml de la suspensión sonogel, se agitó nuevamente por 10 minutos y se utilizó 1 ml de esta mezcla para ser depositada; al resto de SG / D-D se le volvió a agregar 1 ml de solución sonogel, se agitó nuevamente y se utilizó 1 ml de esta última mezcla para su depósito. Seguido este método se pudo ahorrar mucho material y el proceso de depósito de películas delgadas fue relativamente rápido y sencillo, esto se implementó dado que usualmente el rendimiento y eficiencia en la síntesis de estos compuestos es muy baja, por lo que los colaboradores químicos proporcionan en general muy poca cantidad de sustancia (del orden de 30 mg únicamente). A continuación, se muestran los diferentes depósitos para los polímeros pRD1 y pnPEGMAN en relación SG / D-D porcentual, similar a las muestras en monolito.

i) Películas en substratos de vidrio

Para las películas delgadas en substrato de vidrio (Corning) se utilizaron los diferentes polímeros en diferentes concentraciones. Estas concentraciones y los depósitos fueron realizados como sigue:

- a) Para **pRD1** se preparó una disolución de 15.5 mg en 5 ml de THF (**3.1 mg / ml**), con lo que se hicieron películas con los siguientes porcentajes de gel y disolución dopante: 0 / 100, 20 / 80, 33 / 67 y 50 / 50 en relación SG / D-D porcentual.
- b) Para **p2PEGMAN** se preparó una disolución de 10.0 mg en 5 ml de THF (**2.0 mg / ml**), y se hicieron películas con los siguientes porcentajes de gel y disolución dopante: 0 / 100, 33 / 67, 50 / 50, 60 / 40 y 67 / 33 en relación SG / D-D porcentual.

- c) Para **p3PEGMAN** se preparó una disolución de 10.0 mg en 5 ml de THF (**2.0 mg / ml**), y se hicieron películas con los siguientes porcentajes de gel y disolución dopante: 0 / 100, 20 / 80 y 33 / 67 en relación SG / D-D porcentual.
- d) Para **p4PEGMAN** se preparó una disolución de 12.6 mg en 5 ml de THF (**2.5 mg / ml**), y se hicieron películas con los siguientes porcentajes de gel y disolución dopante: 0 / 100, 20 / 80 y 33 / 67 en relación SG / D-D porcentual.
- e) Para **p6PEGMAN** se preparó una disolución de 12.6 mg en 5 ml de THF (**2.5 mg / ml**), y se hicieron películas con los siguientes porcentajes de gel y disolución dopante: 0 / 100, 20 / 80 y 33 / 67 en relación SG / D-D porcentual.

Además de estas muestras, se hicieron películas delgadas de sonogel puro (100% gel y 0% dopante) que servirán para referencia y calibración, similar a lo que se hizo para las muestras en forma de monolito.

ii) Películas en substratos de vidrio con recubrimiento de ITO

Para todas las muestras con recubrimiento de ITO sólo se hicieron películas delgadas con relaciones SG / D-D porcentuales de 50/50. Las concentraciones para los distintos polímeros fueron las siguientes:

- a) **pRD1** se preparó una disolución de 7.4 mg en 1 ml de THF (**7.4 mg / ml**).
- b) **p2PEGMAN** en una disolución de 5.2 mg en 1 ml de THF (**5.2 mg / ml**).
- c) **p3PEGMAN** en una disolución de 7.0 mg en 1 ml de THF (**7.0 mg / ml**).
- d) **p4PEGMAN** en una disolución de 7.6 mg en 1 ml de THF (**7.6 mg / ml**).
- e) **p6PEGMAN** en una disolución de 7.6 mg en 1 ml de THF (**7.6 mg / ml**).

Todas las muestras en película delgada se almacenaron en bolsas de plástico para aislarlas del exterior hasta el momento de usarlas para ser caracterizadas y orientadas por el método de descarga corona. En la [Figura 3.10](#) se muestra una fotografía de algunas de las películas delgadas desarrolladas ya secas. Cabe mencionar que los substratos con recubrimiento de ITO fueron adquiridos a la compañía SIGMA-ALDRICH (Nr. Catalogo: 576352-25 PAK).

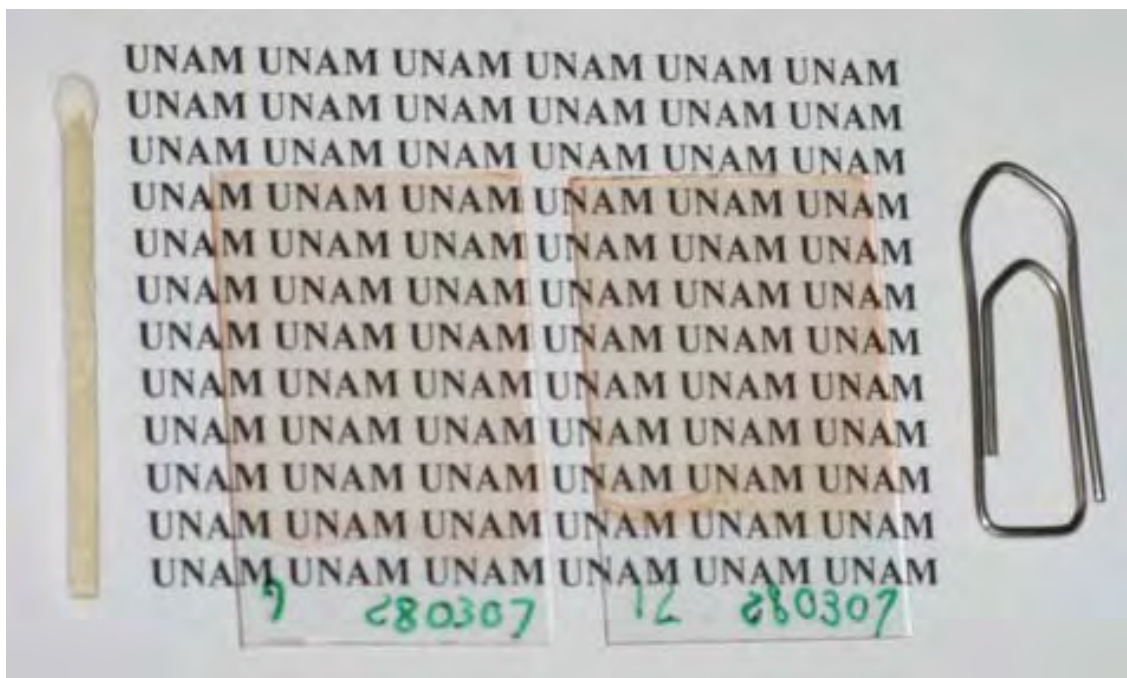


Figura 3.10. Ejemplo de películas delgadas de sonogel híbridas con moléculas dopantes: *p3PEGMAN* (izquierda) y *p4PEGMAN* (derecha).

3.5 CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE LOS SONOGELES HÍBRIDOS

Como una primera caracterización estructural de las muestras híbridas obtenidas en forma de bulto, se realizó un estudio de difracción de rayos X (DRX) de éstas para analizar las posibles fases (policristalinas o amorfa) que puedan presentar. Estos estudios fueron realizados por la técnica θ - 2θ con un equipo Siemens D5000-diffractometer (IIM-UNAM), usando radiación $K\alpha_1$ de Cu ($\lambda=0.15405$ nm). Como era de esperarse, la [Figura 3.11](#) muestra el espectro comparativo de DRX de una muestra de referencia pura contra el de los híbridos dopados, donde se aprecia la conformación de fases amorfas para todos los monolitos fabricados. Estas fases amorfas se distinguen, en general, por la estructura del espectro de DRX, mostrando un espectro sin bandas estrechas de difracción a ángulos específicos que indiquen la formación de dominios cristalinos o policristalinos. Por el contrario, sólo una banda de difracción extremadamente ancha puede ser distinguida en todos los casos: para la muestra de sonogel puro (referencia), esta banda se centra alrededor de 25.37° , mientras que para los sonogeles dopados con los distintos polímeros las bandas correspondientes se centran alrededor de 22.7° . En general, estas bandas corresponden al rango de difracción típica para vidrios a base de SiO_2 [3.10], sin embargo

es importante el hecho de que, para todos los monolitos híbridos, esta banda se encuentra corrida casi 3° a un ángulo menor, indicando efectivamente cambios estructurales de las muestras dopadas respecto a la muestra pura. Estos cambios, además de deberse a la inclusión de los polímeros dentro de la matriz de SiO_2 , pueden también ser causados por posibles interacciones moleculares entre los materiales huésped y la red amorfa de la matriz anfitriona (estudios de espectroscopia fotoelectrónica de rayos X, XPS, podrían dar mayor información respecto a esta hipótesis, este tipo de estudios se planean realizar en un futuro próximo). Por otro lado, los espectros de DRX indican la exitosa inclusión de los materiales dopantes dentro del volumen (en la porosidad) de la matriz de SiO_2 , debido a que la difracción de los rayos X sucede en todo el espesor del material bajo estudio. Estos estudios indican también un confinamiento totalmente amorfo de estas moléculas diseñadas para aplicaciones de ONL de segundo orden, por lo cual un proceso de alineamiento molecular deberá ser realizado en estos sistemas híbridos para la observación de efectos de GSA.

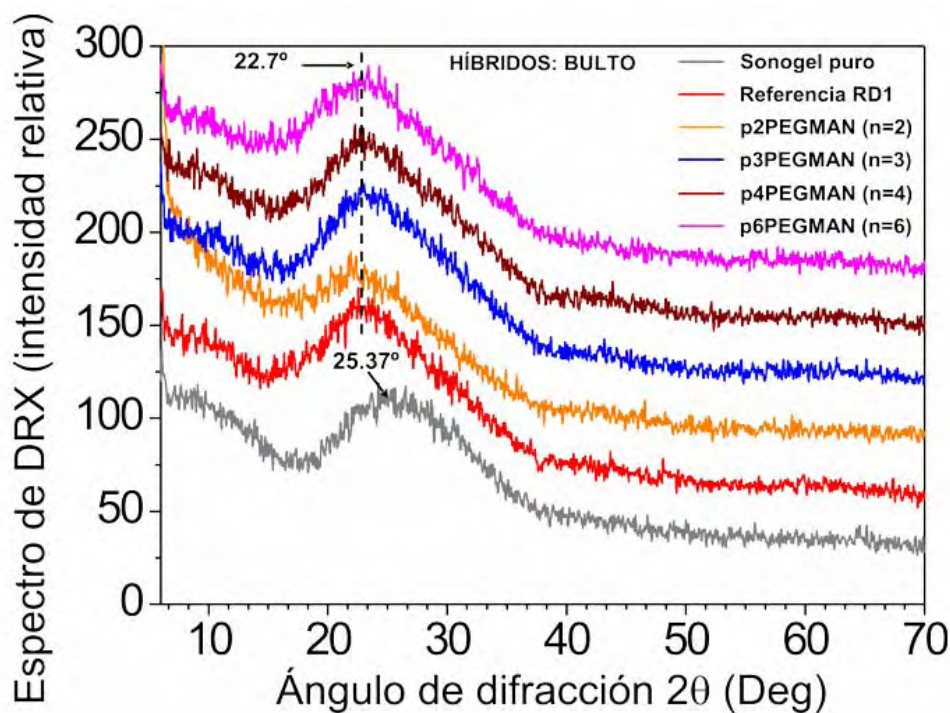


Figura 3.11. Estudio comparativo de DRX de muestras sonogel híbridas en bulto: sonogel dopados con los polímeros pRD1, pnPEGMAN y muestra pura de referencia.

Adicionalmente, se realizó un estudio morfológico por microscopia de fuerza atómica (AFM) de todas las muestras sonogel híbridas y de referencia, tanto en película delgada como en bulto. Este estudio se realizó con un equipo Park AutoProbe CP (CCADET-

UNAM), donde la adquisición de imágenes se realiza por las fuerzas de interacción entre la superficie de la muestra y el cantilever del sistema de AFM (punta SiN sharpened Microlever, constante de fuerza típica 0.05 N m^{-1} y frecuencia de resonancia 22 KHz).

Estos estudios se llevaron a cabo para evaluar algunas propiedades superficiales, el tamaño de grano, rugosidad, homogeneidad, cambios estructurales entre muestras altamente dopadas y de baja concentración, así como la calidad de los depósitos realizados en forma de película. En la [Figura 3.12](#) se muestran algunos ejemplos de la morfología superficial obtenida por AFM (microfotografías de $2 \times 2 \text{ }\mu\text{m}$ de resolución) de los sonogel híbridos en bulto. En la columna izquierda ([Figuras 3.12/a, c, e](#)) se muestran las imágenes de sonogel ligeramente dopados (razones de dopaje SG:D-D entre 1.8:0.2 - 1.4:0.6, muestras: $n = 2$, $n = 3$ y $n = 6$, respectivamente); en donde se aprecia, para cada caso, un tamaño de grano razonablemente uniforme, con un incremento en diámetro promedio de $0.08 \text{ }\mu\text{m}$ ($n = 2$), $0.17 \text{ }\mu\text{m}$ ($n = 3$) a $0.26 \text{ }\mu\text{m}$ ($n = 6$), respectivamente. Asimismo se observa un incremento apreciable en la rugosidad promedio (rms) para estas muestras ligeramente dopadas, variando de: 26.4 \AA ($n = 2$), 70.1 \AA ($n = 3$) a 453 \AA ($n = 6$), respectivamente. Esto indica que el tamaño de grano puede variar apreciablemente para una misma razón de dopaje dependiendo del material huésped en consideración. Por otro lado, en la columna derecha de la [Figura 3.12](#) ([Figuras 3.12/b, d, f](#)) se muestran las imágenes de sonogel altamente dopados (razones de dopaje SG:D-D, entre 1.0:1.0 - 1.2:0.8) para el mismo tipo de dopantes de la columna izquierda: $n = 2$, $n = 3$ y $n = 6$, respectivamente. En estas muestras se aprecia nuevamente, según el sistema de preparación de sonogel híbridos con los polímeros pnPEGMAN, una distribución homogénea en el tamaño de grano, sin embargo debido a la alta concentración de dopante contenido dentro de la porosidad de la matriz sonogel, se observa al mismo tiempo un ensanchamiento en el tamaño de grano relativo a las muestras ligeramente dopadas. De esta forma, el incremento en diámetro promedio para los sonogel altamente dopados es: $0.15 \text{ }\mu\text{m}$ ($n = 2$), $0.23 \text{ }\mu\text{m}$ ($n = 3$) a $0.41 \text{ }\mu\text{m}$ ($n = 6$), respectivamente. Efectivamente, como se ha demostrado recientemente [3.9], un exceso de dopaje en los sonogel puede conducir a estructuras mecánicamente inestables debido al rompimiento del poro en la red vítrea por sobrecarga de material huésped, lo cual conlleva a la segregación de diversas fases dentro del composito debido a esfuerzos mecánicos internos no soportados por la red del sonogel durante el proceso de secado, obteniéndose así un material fácilmente quebradizo donde la estructura geométrica

y monolítica se pierde completamente debido al colapso de ésta. En cuanto a la rugosidad promedio (rms) para las muestras altamente dopadas, se observa en general un decremento en la rugosidad, variando de: 69.8 Å (n=2), 52.8 Å (n=3) a 24.8 Å (n=6), respectivamente. Esto puede explicarse parcialmente debido a que, en muestras ligeramente dopadas, donde el tamaño de grano es menor, el espaciamiento entre granos adyacentes es mayor comparado con el de los granos de muestras altamente dopadas, por lo cual es de esperarse una mayor diferencia entre valles y crestas de los granos observados en las muestras de baja concentración de dopaje, lo cual conduce a una mayor rugosidad.

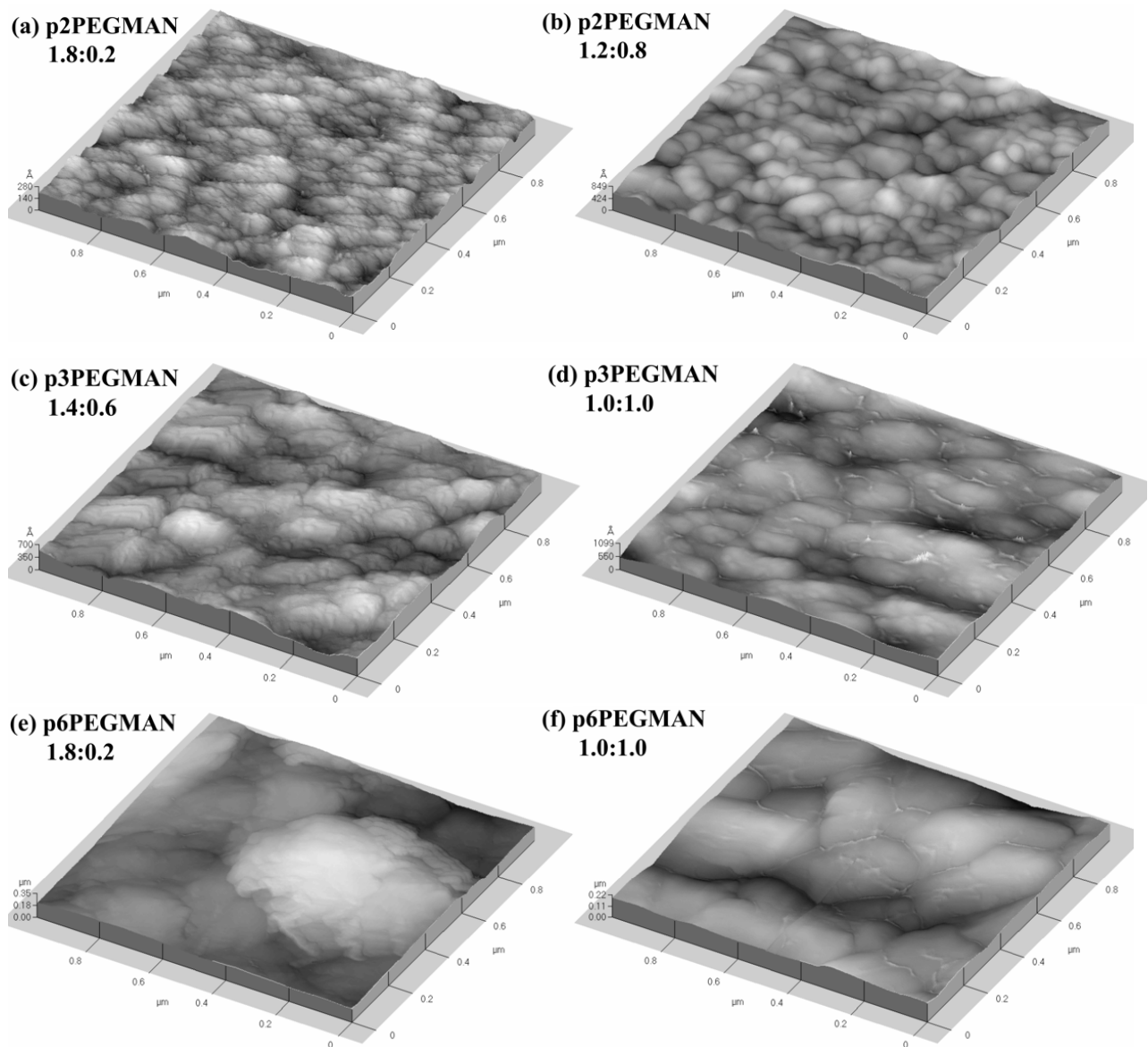


Figura 3.12. Microfotografías de AFM de muestras sonogel híbridas en bulto: **a, c, e**) ligeramente dopadas (columna izquierda) y **b, d, f**) altamente dopadas (columna derecha).

Finalmente, los estudios de AFM realizados en las películas delgadas producidas con la emulsión sonogel pura y dopada, indican una aceptable calidad en el depósito de estos materiales. Primeramente, en la [Figura 3.13](#) se muestra una imagen típica ($2 \times 2 \mu\text{m}$ de resolución) del tipo de sustrato de vidrio utilizado para realizar los depósitos (vidrio Corning de calidad óptica). En esta imagen se aprecia una textura homogénea y plana con una rugosidad mínima (1.23 \AA), de acuerdo a las normas establecidas para sustratos ópticos utilizados en microscopía.

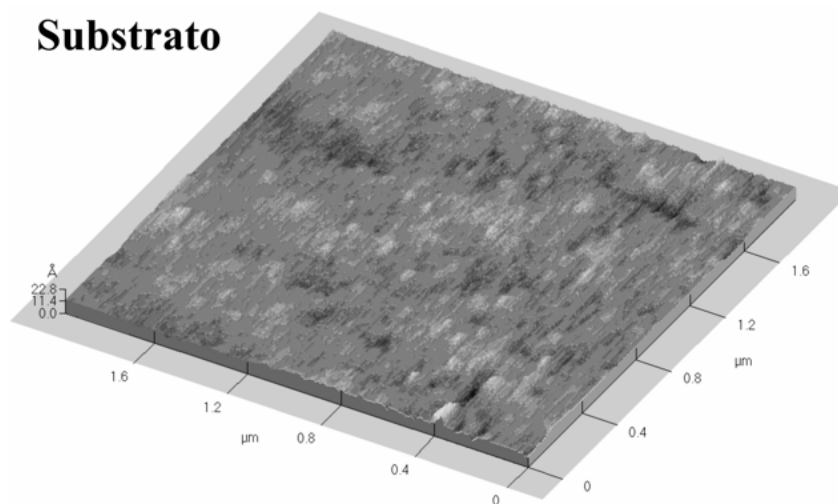


Figura 3.13. *Microfotografía de AFM típica de un sustrato de vidrio utilizado en los procesos de depósito de películas sonogel.*

En la [Figura 3.14](#) se muestran imágenes de AFM típicas ($2 \times 2 \mu\text{m}$ de resolución) de los depósitos realizados sobre sustratos de vidrio con sonogel puro y sonogel dopado con la serie de polímeros pnPEGMAN y pRD1. En primera instancia se aprecia, en general, una homogénea cobertura del depósito sonogel sobre el sustrato de vidrio, lo cual es notorio dada la apreciable diferencia en las texturas superficiales de estos depósitos comparados con la superficie del sustrato solo (ver [Figura 3.13](#)). Asimismo, el cambio drástico en las escalas z entre las imágenes de los depósitos y del sustrato es sobresaliente, lo cual se refleja en las rugosidades respectivas, donde se aprecia un importante incremento en la rugosidad de las muestras dopadas comparadas con la de referencia: 2.78 \AA (sonogel puro), 5.50 \AA (pRD1), 70.20 \AA ($n=2$), 12.90 \AA ($n=3$), 28.5 \AA ($n=4$), 33.40 \AA ($n=6$), respectivamente.

Al parecer, la calidad del depósito es fuertemente influenciada por la estructura molecular en cuestión y su grado de solubilidad, tanto en el solvente THF como en el OH-TEOS (en

su fase sol de depósito), así como de encontrar las condiciones óptimas de depósito para cada compuesto en particular. Así pues, con los parámetros de depósito implementados, se obtuvieron depósitos de alta calidad óptica para la referencia y los compuestos $n = 2, 3, 4$ y pRD1 (ver Figuras 3.14/a, b, c, d, e), y con calidad aceptable para efectos de caracterización óptica para el compuesto $n = 6$ (ver Figura 3.14/f).

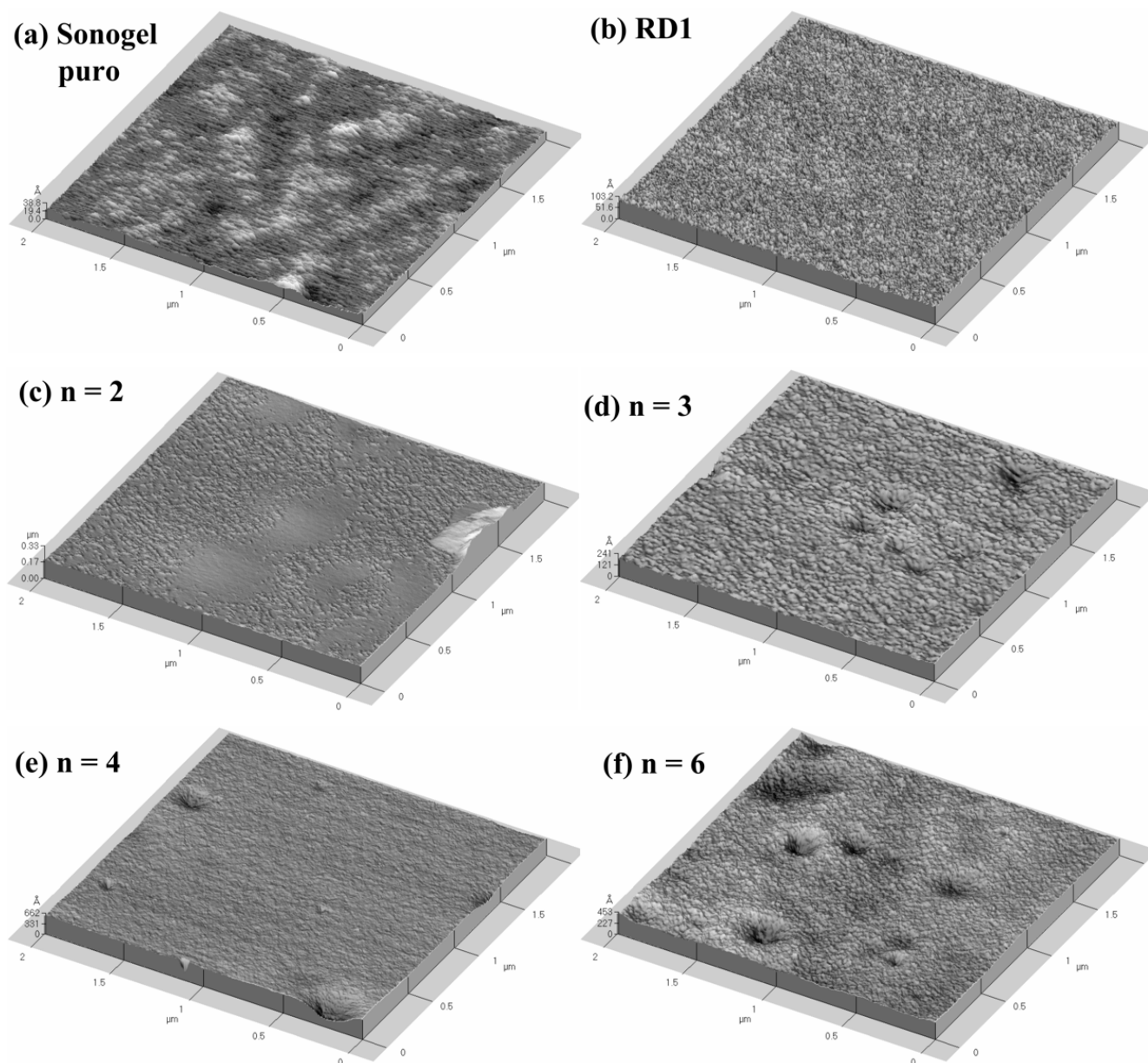


Figura 3.14. Microfotografías de AFM típicas de películas de sonogel dopado depositadas por Spin-Coating sobre sustratos de vidrio: **a)** película de sonogel puro, **b)** película híbrida de pRD1, **c)** película híbrida de p2PEGMAN, **d)** película híbrida de p3PEGMAN, **e)** película híbrida de p4PEGMAN, **f)** película híbrida de p6PEGMAN.

Los espesores de las películas fueron medidos también por AFM mediante el método de escalón, que consiste en realizar un corte en la película con un cortador especial hasta el nivel de la superficie del sustrato, o bien proteger una sección de éste mediante una cinta para evitar así el depósito de película en esa región, posteriormente al remover la cinta, o bien después del corte realizado, se forma en ambos casos el escalón constituido por el recubrimiento de la propia película y el sustrato, con lo cual es posible medir por medio de la punta (cantilever) del sistema de AFM la profundidad de la película depositada. La [Figura 3.15](#) muestra algunos ejemplos de la medición de los espesores de las películas depositadas (para pnPEGMAN, casos: $n = 2, 3, 6$).

En la [Figura 3.15/a](#) se muestran cuatro mediciones realizadas en el escalón realizado por medio de un corte transversal a la película híbrida (para p6PEGMAN), donde el promedio de estas mediciones arroja un espesor de la película de $0.214 \mu\text{m}$ (en la foto mostrada se muestra la región de medición de las cuatro pruebas, ver colores correspondientes). Análogamente, para las otras muestras se muestran solamente algunas mediciones representativas de éstas ([Figuras 3.15/b-c](#)), donde se evaluaron espesores promedios de $0.329 \mu\text{m}$ (para p2PEGMAN) y de $0.293 \mu\text{m}$ (para p3PEGMAN).

Se puede considerar entonces que, bajo condiciones bien controladas y establecidas en los parámetros de operación del sistema de depósito por giro (ver sección 3.4), se pueden obtener espesores razonablemente reproducibles. En este caso particular, en todos los depósitos de películas realizados para el estudio morfológico, los espesores de las muestras fluctuaron entre $0.200\text{-}0.350 \mu\text{m}$ (medidos por el método de escalón con AFM).

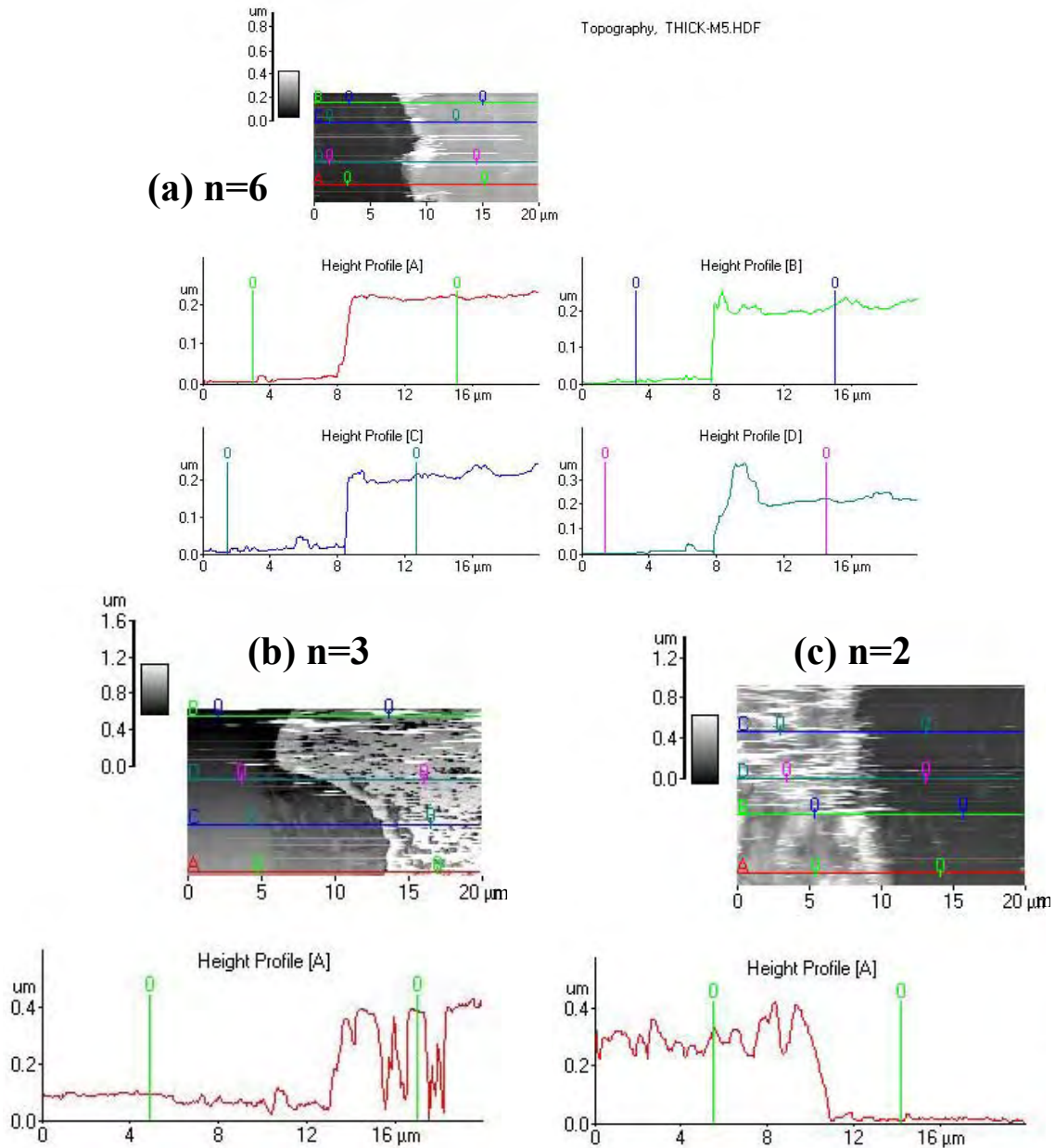


Figura 3.15. *Microfotografías de AFM típicas de películas de sonogel dopado depositadas por Spin Coating sobre sustratos de vidrio (en la región del escalón) y su estudio para determinar los espesores de éstas: a) película híbrida de p6PEGMAN, b) película híbrida de p3PEGMAN, c) película híbrida de p2PEGMAN. (NOTA: estos gráficos son proporcionados directamente del software utilizado para estos fines, por lo que las leyendas se encuentran en idioma inglés.)*

PROPIEDADES ÓPTICAS I:

ÓPTICA LINEAL Y CARACTERIZACIÓN ESPECTROSCÓPICA DE LOS SONOGELES HÍBRIDOS

4.1 INTRODUCCIÓN

Cuando se excita la materia, la energía incidente de un pulso láser se transforma, por un lado, en emisión no-radiativa, que puede ser detectada por técnicas fotoacústicas, espectroscópicas (absorción) y de ONL (como la técnica de barrido en Z, usada para la estimación de efectos térmicos locales y no-locales fotoinducidos por luz láser, que producen cambios en la refracción y absorción óptica lineal y no-lineal); o bien, en emisión radiativa (detectada por técnicas espectroscópicas como las de fotoluminiscencia, así como de ONL, por medio de la generación de armónicos ópticos). Tomando este conjunto de medidas de la interacción luz-materia, se puede tener un panorama más completo de los mecanismos de excitación-desexcitación y, en general, de los procesos fotofísicos involucrados. En esta tesis, los estudios de óptica lineal (principalmente espectroscópicos) se realizarán tanto en los materiales orgánicos en solución de THF, como en los sistemas híbridos fabricados en formato de monolito y película delgada. Estas investigaciones servirán principalmente para reconocer en forma inicial y tener una idea general de la respuesta óptica de cada uno de estos sistemas. Los estudios espectroscópicos de absorción UV-visible e infrarrojo, así como la fotoluminiscencia y emisión Raman, permitirán un reconocimiento integral de las bandas típicas de absorción y de emisión, de la configuración de estados de excitación, del nivel de conjugación electrónica, de los enlaces moleculares y bandas excitónicas, así como de la estructura microcristalina. Estos estudios podrían también brindar alguna información de posibles interacciones químicas ocurridas dentro del sistema híbrido anfitrión-huésped. Con todo lo anterior, se podrán

identificar, en general, las regiones ópticas más interesantes (de adecuada transparencia y/o emisión, conjugación, etc.) para determinar, por ejemplo, la longitud de onda más adecuada para excitar a estos materiales, con la finalidad de producir los más óptimos efectos ópticos no-lineales (sean estos radiativos o no-radiativos). Estos efectos de ONL son, como se ha dicho, de gran relevancia en la interacción láser-materiales nanoestructurados, tanto a nivel fundamental como tecnológico. Por tanto, como se ha explicado, es de suma importancia el llevar a cabo primeramente una caracterización espectroscópica integral de las muestras bajo estudio con el propósito de proveer una descripción completa de las propiedades ópticas fundamentales de estos materiales. Asimismo, la evaluación del índice de refracción lineal de los materiales híbridos, será también de suma importancia para este propósito.

A continuación se describen en forma sistemática los resultados de las diversas caracterizaciones efectuadas en los materiales bajo estudio, las cuales fueron realizadas por distintas técnicas y en distintos estados de la materia (estado sólido en bulto, película delgada y solución).

4.2 ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN UV-VISIBLE DE LOS SONOGELES HÍBRIDOS

Un primer paso en la caracterización de las propiedades ópticas de todo material es, desde luego, el reconocimiento de las bandas de absorción óptica del material de interés. Por tanto, como primer paso en la caracterización de nuestras muestras, se midieron los espectros de absorción UV-Visible (UV-VIS) para las muestras híbridas preparadas, tanto en bulto como en película delgada, así como para el polímero original disuelto en el solvente utilizado para nuestros propósitos (THF). Los espectros comparativos de UV-VIS se realizaron con un espectrofotómetro Shimadzu UV-VIS (CCADET-UNAM), en el máximo rango que este aparato permite ejecutar mediciones: 200 - 1100 nm. Este instrumento usa dos haces en forma simultánea, donde uno sirve como referencia en la ventana respectiva, en nuestro caso se tomó aire como medio de referencia, mientras que en el segundo haz se colocaron las muestras de interés.

Primeramente, luego de comprobar la eficiente solubilidad de los polímeros de la serie pnPEGMAN en THF, se tomaron espectros de absorción para las soluciones respectivas, todas en concentraciones similares: 7 mg de polímero disuelto en 50 ml de solvente (0.14 mg / ml). Los resultados se muestran en la [Figura 4.1](#), donde se observa que esta familia de polímeros tiene un máximo de absorción dentro del rango visible entre 460 y 480 nm (pico en 470 nm), lo cual es indicativo de un alto grado de conjugación electrónica de estos materiales. El polímero pRD1 presenta la mayor absorción (saturada para la concentración usada), mientras que para la serie pnPEGMAN se observan espectros de absorción no saturados, donde para $n=6$ se obtiene la mayor absorción en el rango descrito, seguido por $n=4$, 2 y 3, respectivamente. Dado que el solvente THF presenta una despreciable absorción en el intervalo 460 - 480 nm, es claro que éste no modifica los espectros de absorción de los materiales orgánicos empleados, representando prácticamente éstos, los espectros moleculares propios de cada estructura química. Sin embargo, sólo por debajo de los 300 nm, la absorción es dominada por el solvente mismo, por lo cual los espectros obtenidos a partir de las soluciones respectivas, no son ya confiables; no obstante este rango espectral no es de interés para la mayoría de aplicaciones ópticas o de ONL aquí perseguidas (ver más adelante). Finalmente, a partir de los 600 nm, se observa una despreciable absorción tanto para el THF como para las soluciones respectivas.

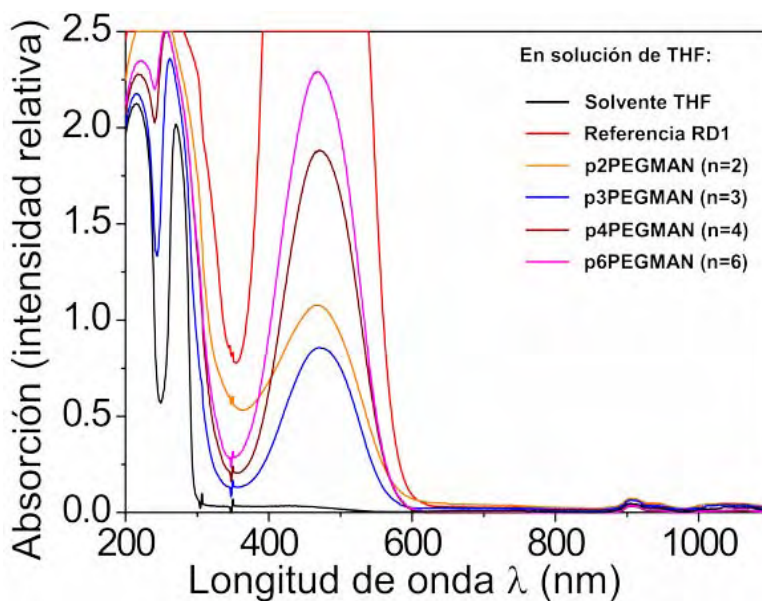


Figura 4.1. Espectro de absorción UV-Visible para los polímeros disueltos en soluciones de THF con concentraciones de 0.14 mg / ml.

Por otro lado, una vez obtenidos los monolitos híbridos vía la ruta sonogel, se obtuvieron espectros de absorción para las muestras en bulto preparadas a distintas razones de dopaje. La [Figura 4.2](#) muestra el espectro de absorción para todas las muestras preparadas con la misma concentración de sonogel y Disolución-Dopante (SG:D-D), de 1.90:0.02 ml. El máximo promedio de absorción se encuentra alrededor de 490 nm. El amplio corrimiento en los máximos obtenidos para las dos distintas fases (sólida y líquida), refleja un corrimiento hacia el rojo característico de agregados tipo J (llamado efecto Batocrómico) en los materiales híbridos; aunque también es posible notar que no existe algún corrimiento apreciable en la localización del máximo de absorción para las muestras híbridas a diferentes concentraciones de dopaje. Se observa, de nueva cuenta, que el pRD1 tiene la mayor absorción y, para la serie pnPEGMAN, n = 6 muestra análogamente la mayor absorción. Comparativamente, es notorio el hecho de que la muestra pura (sonogel de referencia) presenta una absorción despreciable, esto indica el alto grado de pureza del material vítreo creado por la ruta sonogel, sólo en la región UV la absorción aumenta substancialmente, lo cual es típico en materiales vítreos de SiO₂. En la [Figura 4.2](#) se muestran también, de manera ilustrativa, la línea de excitación láser disponible (@ 1064 nm) que se usará para los experimentos de ONL (GSA), así como la línea correspondiente a la emisión del segundo armónico óptico respectivo (@ 532 nm). Es de notarse que con la fuente láser disponible, la emisión de la GSA queda localizada dentro de la banda principal de absorción de los polímeros bajo estudio, sin embargo, al no estar esta línea centrada en el máximo de absorción de los polímeros, se espera obtener una señal demostrativa del efecto ONL GSA (con efectos de autoabsorción de la GSA más moderados).

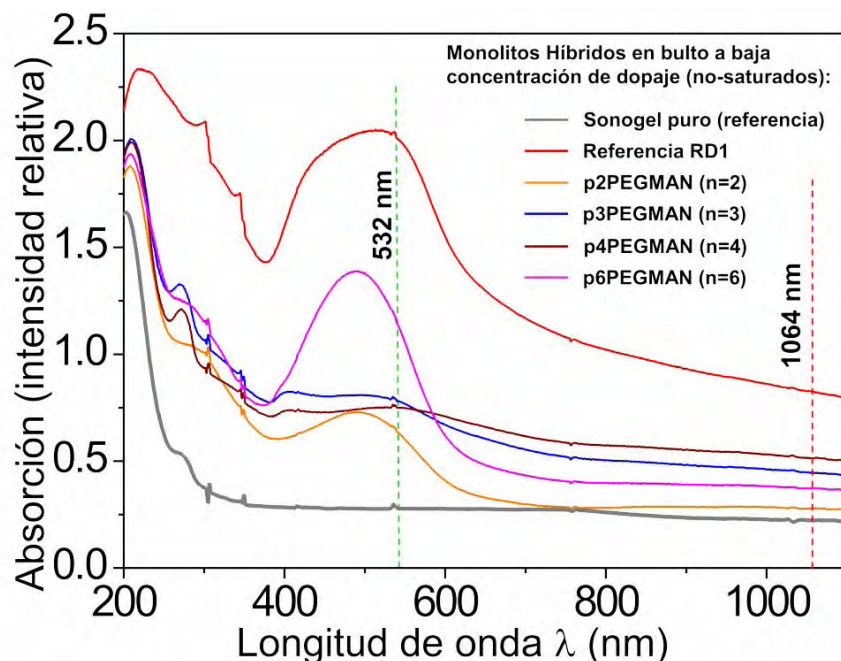


Figura 4.2. Espectros de absorción UV-Visible para los polímeros en sonogel. La relación sonogel versus disolución de dopante (SG:D-D) es de 1.90:0.02 ml.

Con la finalidad de comprobar, en cierta medida, el control que se pudiese tener sobre la fabricación de las muestras en bulto, se midieron espectros de absorción para éstas a distintas concentraciones de material dopante. En la [Figura 4.3](#) se muestran como ejemplos los espectros de absorción para los polímeros p3PEGMAN ([Figura 4.3/a](#)) y p6PEGMAN ([Figura 4.3/b](#)) fabricados a distintas concentraciones de dopaje, donde se observa que a partir de un dopaje de 1.8:0.2 ml el espectro se satura y se muestra una banda de absorción ancha entre 420 y 520 nm para p3PEGMAN, y entre 380 y 560 nm para p6PEGMAN. Para concentraciones de dopante menores, se observa el máximo de absorción alrededor de 490 nm, por lo que no se alcanza a apreciar algún fenómeno de agregación entre los polímeros dopantes. Las demás muestras con los otros polímeros se comportan de forma similar (por brevedad no se muestran todos los espectros respectivos). Lo anterior demuestra que es posible producir monolitos sonogel dopados con concentraciones de dopaje controlado.

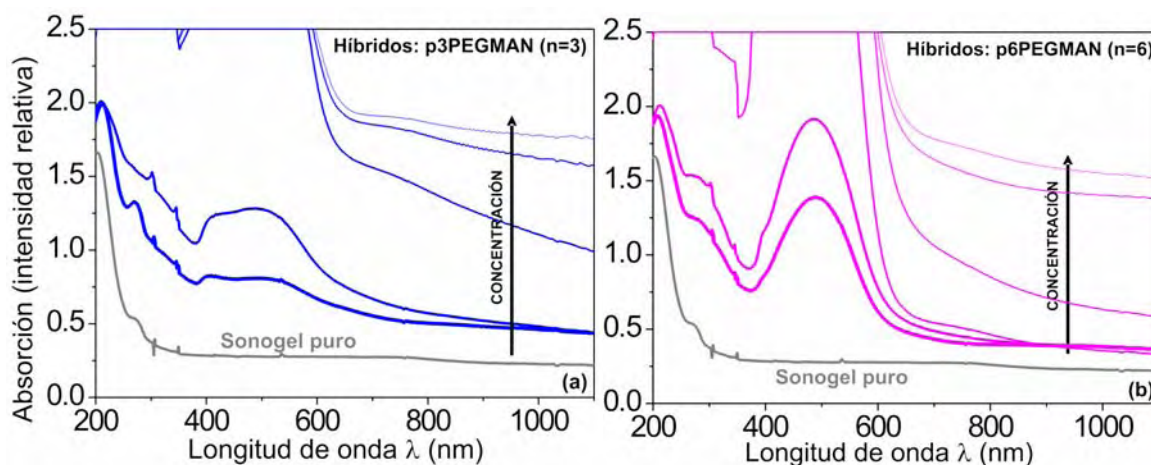


Figura 4.3. Espectros de absorción UV-Visible para muestras híbridas en monolito a diferentes concentraciones de dopante de **a)** p3PEGMAN, concentraciones de dopante en orden descendiente de (SG:DD): 1.0:1.0, 1.4:0.6, 1.5:0.5, 1.90:0.05 y 1.90:0.02 ml y **b)** p6PEGMAN, concentraciones de dopante en orden descendiente de (SG:DD): 1.2:0.8, 1.4:0.6, 1.6:0.4, 1.8:0.2, 1.90:0.05 y 1.90:0.02 ml.

En el caso de las muestras depositadas en formato de películas delgadas sobre sustratos de vidrio (ver Figura 4.4), se observan análogamente bandas anchas de absorción para los materiales estudiados, éstas están nuevamente en el intervalo 390 y 580 nm, con un máximo promedio en 480nm. Los máximos de absorción para los distintos polímeros pnPEGMAN y el pRD1 se localizan, para pRD1 alrededor de 490 nm, para n = 2 alrededor de 495 nm, para n = 3 alrededor de 445 nm, para n = 4 alrededor de 415 nm y para n = 6 alrededor de 475 nm. Cabe mencionar que, como una primera prueba de depósito de estos materiales sobre los sustratos de vidrio, se realizaron depósitos de los materiales en solución de THF únicamente (sin sonogel), esto para comprobar efectos de adhesión de los polímeros mismos sobre los sustratos; asimismo, se realizó separadamente el depósito del sonogel (en la fase sol líquida) para comprobar su adhesión al sustrato. Las concentraciones empleadas, si bien fueron similares para todas las muestras (entre 3-2 mg/ml, ver sección 3.4.1), no se tuvo un control estrictamente preciso en estas pruebas para los depósitos realizados, esto explica la discrepancia en las intensidades relativas de absorción respecto a las muestras en bulto. Una vez obtenidos con éxito los ensayos de depósitos homogéneos de las soluciones en THF sobre vidrio, se prosiguió a depositar soluciones de sonogel dopadas (fase sol) sobre sustratos de vidrio con recubrimiento ITO; estas muestras serán las que se implementarán en las mediciones de ONL.

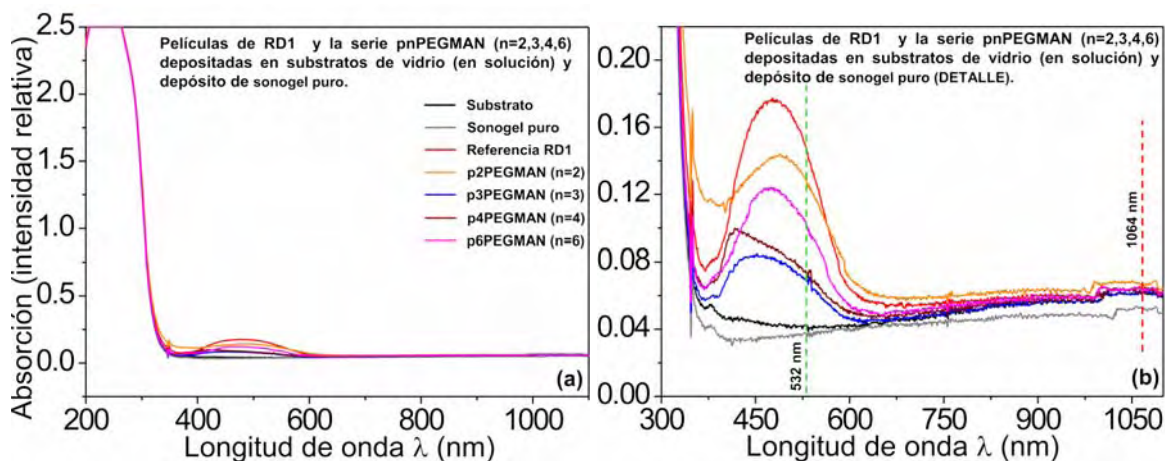


Figura 4.4. a) Espectros de absorción UV-Visible de películas delgadas sobre sustratos de vidrio para pRD1 y los distintos polímeros pnPEGMAN (depósito de soluciones en THF únicamente y de sonogel puro). b) Detalle.

En la [Figura 4.5](#) se muestran los espectros de absorción UV-Visible para películas delgadas depositadas en sustrato de vidrio con recubrimiento conductor de ITO. La concentración de todas estas muestras es de 50% sonogel y 50% de disolución dopante, donde cada disolución dopante tiene las concentraciones dadas en la sección 3.4.1. Los máximos de absorción para los diferentes polímeros pnPEGMAN y el pRD1 se localizan en: para pRD1 alrededor de 465 nm, para n = 2 alrededor de 477 nm, para n = 3 alrededor de 475 nm, para n = 4 alrededor de 474 nm y para n = 6 alrededor de 495 nm. Dado el pequeño espesor de las muestras (alrededor de 0.200-0.350 μm) se observa una absorción pequeña en comparación con las muestras en bulto, sin embargo, al ser las bandas de absorción bien definidas, éstas indican la inclusión de suficiente cromóforo dentro de la red vítrea para realizar los experimentos de alineación molecular por campo eléctrico y de ONL (GSA). La alta absorción observada en la región UV es atribuible principalmente al vidrio, tanto del sonogel como del sustrato.

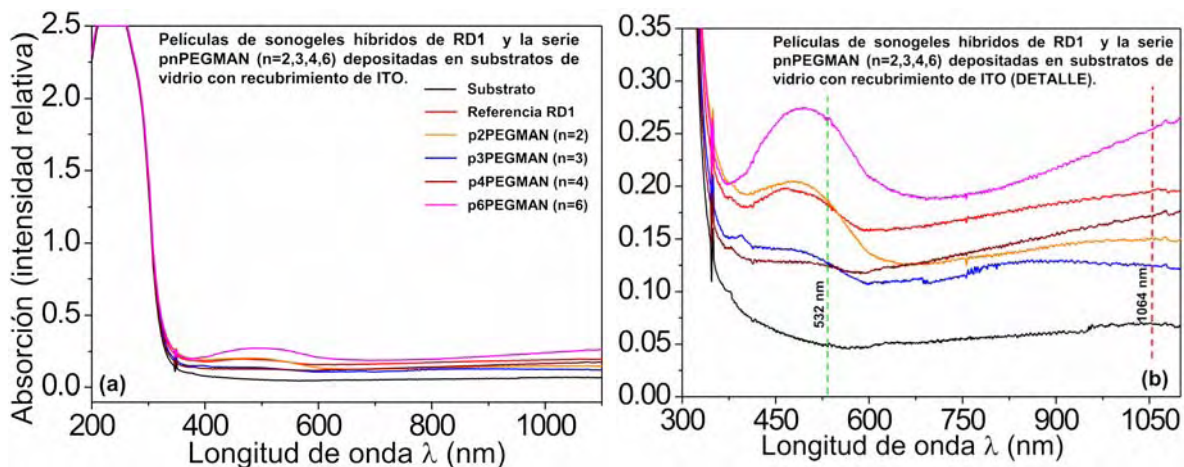


Figura 4.5. a) Espectros de absorción UV-Vis para películas delgadas en sustrato de vidrio con recubrimiento de ITO para pRD1 y los polímeros pnPEGMAN (deposito de sonogeles dopados con soluciones en THF). b) Detalle.

4.3 ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCENCIA DE LOS SONOGELES HÍBRIDOS

Se realizaron estudios de fluorescencia óptica de todas las muestras en bulto excitando con longitudes de onda de alta energía ($\lambda_{\text{ex}} = 200 \text{ nm}$) y en la proximidad del máximo de absorción de las muestras híbridas ($\lambda_{\text{ex}} = 500 \text{ nm}$). Para esto, se hizo incidir el haz de excitación a un ángulo de 60° con respecto a la normal de la muestra, esto es para evitar que el haz reflejado de la fuente de excitación incidiera directamente en el detector del fluorímetro (colocado perpendicularmente al haz de excitación), dado que este haz reflejado (en una configuración de incidencia a 45°) puede alterar considerablemente el espectro medido o, bien, saturarlo con la longitud de onda del haz de excitación. Los espectros de fotoluminiscencia fueron medidos con un fluorímetro FluoroMax-3, Jobin-Yvon-Horiba (CCADET-UNAM) en el máximo rango de operación del instrumento (200–900 nm), a temperatura de laboratorio (20°C) y usando las longitudes de onda de excitación mencionadas. En la [Figura 4.6](#) se muestran estos espectros para los híbridos de los polímeros pRD1 y pnPEGMAN (todos a una concentración SG:D-D de 1.90:0.05 ml). En ambos casos de excitación ($\lambda_{\text{ex}} = 200, 500 \text{ nm}$), se observa una intensidad en el espectro de fluorescencia mayor para la muestra de sonogel puro, comparada con las emisiones de las muestras dopadas. Esta alta emisión (cuya generación se explicará más adelante), propia

del sonogel puro, se produce dentro del intervalo del cercano UV y el visible (NUV-VIS), lo cual indica bajos o prácticamente nulos efectos de autoabsorción del bulto de la matriz vítrea de SiO₂. La amplia banda de emisión del sonogel y su anchura, concuerdan bien con emisiones de vidrios de SiO₂ de alta pureza, localizadas en el intervalo 300–600 nm [4.1, 4.2]. Por el contrario, los monolitos dopados exhiben una emisión considerablemente menor en el caso de excitación a alta energía ($\lambda_{ex} = 200$ nm), donde esta excitación es óptima para la matriz del SiO₂ absorbente en el UV, lo cual produce su alta emisión. El efecto de menor emisión para los monolitos dopados es en particular drástico, justamente dentro de la región del espectro donde los cromóforos muestran su mayor absorción (350–600 nm), produciendo entonces extrema autoabsorción de la emisión de la matriz vítrea anfitriona. Similarmente, con la excitación a $\lambda_{ex} = 500$ nm, la emisión del sonogel de referencia es mayor, aunque en menor grado relativo a la emisión de los monolitos dopados dentro del rango antes mencionado (se puede observar el efecto de saturación de la fuente de excitación en el detector a 500 nm, es decir, esta banda no es una banda de emisión real de las muestras, sino parte de la reflexión del haz de excitación sobre la muestra, que incide en el detector, aun para el ángulo de incidencia seleccionado, estas “bandas ficticias” se repiten a $n\lambda$, $n = \pm 1, \pm 2, \pm 3 \dots$, siendo estas bandas los ordenes de difracción correspondientes a la rejilla de difracción propia del instrumento).

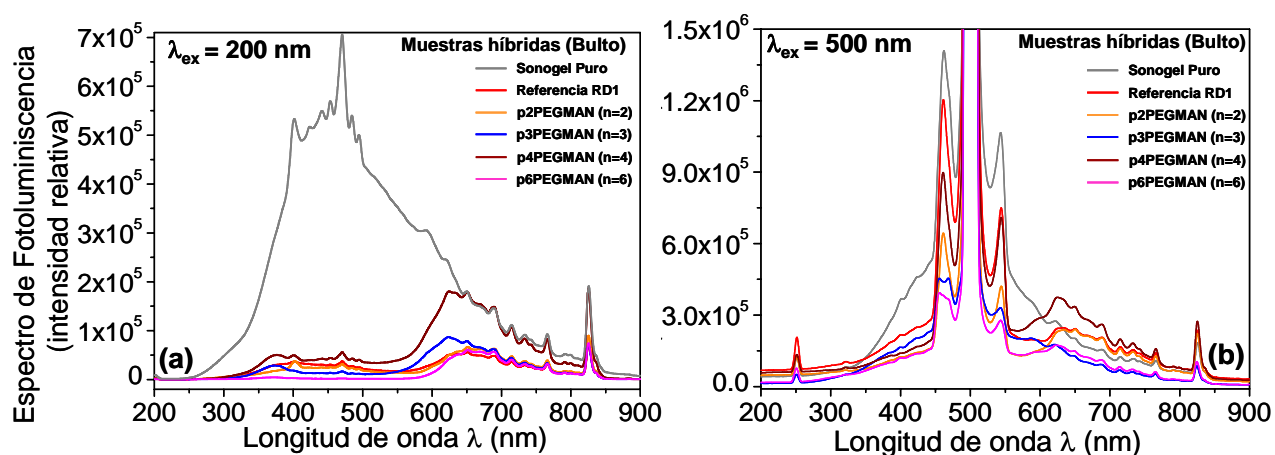


Figura 4.6. Espectros de fluorescencia para las muestras híbridas sol-gel de pRD1 y pnPEGMAN en bulto para concentraciones de 1.90:0.05 ml. **a)** Excitación a alta energía ($\lambda_{exc}=200$ nm) y **b)** excitación en la proximidad de la banda de máxima absorción ($\lambda_{exc}=500$ nm).

Un análisis más detallado de los espectros mostrados en la [Figura 4.6](#) indica que la envolvente de todos los espectros de las muestras dopadas siguen exactamente la forma del espectro de emisión del sonogel de referencia o matriz anfitriona, mostrando los mismos picos de emisión, lo cual indica una pobre o nula fluorescencia de los propios cromóforos; esto es en efecto el caso, dado que se ha observado para compuestos orgánicos que presentan grupos fenilo (anillos de benceno) y grupos Azo ($-N=N-$) y Nitro (NO_2) (como los presentes en los pnPEGMAN), que estos grupos funcionales emiten y absorben en el mismo rango de longitudes de onda [4.3] (otros ejemplos de este fenómeno ocurren incluso en compuestos metal-orgánicos como $[Ru(dpp)_3]^{2+}$ con Sudan III y sistemas orgánicos compuestos como la eosina con rojo fenol [4.3]); debido a esto, la fluorescencia de los materiales híbridos es dominada exclusivamente por la emisión de la matriz vítrea (SiO_2), que es moderada únicamente por la autoabsorción producida por las moléculas huésped dentro de la matriz anfitriona. En otras palabras, los cromóforos menos absorbentes, permitirán mayor emisión de la matriz vítrea (como en el caso de $n = 3, 4$).

Algunos de los picos de emisión más significativos observados dentro de la envolvente de emisión para los materiales híbridos son (para el caso de excitación a 200 nm): 470, 650, 690, 714, 766 y 826 nm, siendo este último el pico más intenso. Para las muestras $n = 3$ y $n = 4$ se observan dos picos más, bien definidos, en 376 y 624 nm, que corresponden sólo a hombros en las muestras híbridas restantes. Para $n = 4$, se obtiene el espectro con los valores más altos de intensidad de emisión en todo el rango de longitudes de onda medido. Un estudio cuidadoso de estos espectros demuestra que todas estas bandas detectadas en los materiales híbridos provienen del espectro del sonogel puro, y son, en mayor o menor medida, atenuadas y corridas espectralmente para los espectros de los sonogeles dopados. En particular los picos a 376 y 470 nm observados en los sonogeles dopados corresponden a los intensos picos del sonogel de referencia localizados a 400 y 470 nm. Por otro lado, un estudio comparativo entre los monolitos dopados, la muestra sonogel de referencia (sonogel puro) y los principales precursores químicos del sonogel (líquidos TEOS y agua), permiten vislumbrar algunas hipótesis del origen de estas bandas de emisión (ver figura [Figura 4.7](#)).

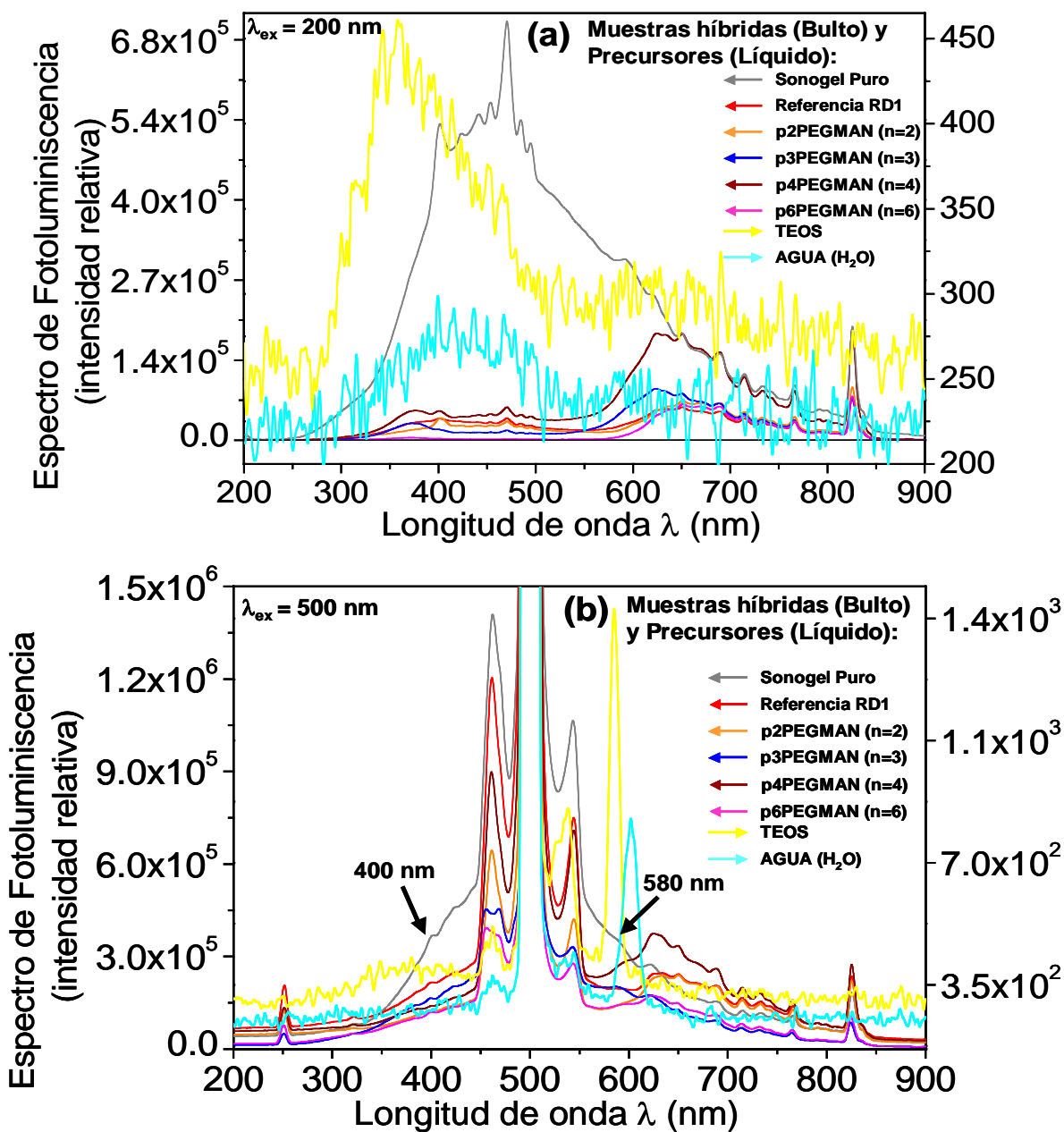


Figura 4.7. Espectros de fluorescencia comparativos entre los precursores de la matriz sonogel, el sonogel puro de referencia y las muestras híbridas de pRD1 y pnPEGMAN (correspondientes a la Figura 4.6): **a)** Excitación a alta energía ($\lambda_{exc}=200$ nm) y **b)** excitación en la banda de máxima absorción de los híbridos ($\lambda_{exc}=500$ nm).

Como se muestra en la figura [Figura 4.7/a](#), en la excitación de alta energía, se observa una emisión importante del precursor TEOS dentro del rango 270–500 nm, esta banda de emisión es análoga a la observada en el estado sólido (350–600 nm), no obstante, la

intensidad de esta banda es mucho menor a la observada en el monolito sonogel de referencia y con un corrimiento hacia el UV de aproximadamente 80 nm. En efecto, es de esperarse mayores emisiones en el estado sólido debido a la mayor densidad molecular que este estado de la materia presenta comparado con una fase líquida. Además, los corrimientos de bandas son típicos en cambios de fase hacia el estado sólido debido a la policondensación y cambios estructurales [4.4, 4.5]. Dentro de la ancha banda de emisión del sonogel puro, se detecta una intensa banda de emisión alrededor de los 470 nm, correspondiente únicamente a la matriz misma de SiO₂, la cual se origina probablemente de los enlaces Si–O–Si [4.6], no teniendo relación aparente con los espectros de los precursores líquidos. La banda de emisión producida por el precursor H₂O en esta misma región, es mucho más tenue y no es de significancia dado que este precursor solamente ayuda en el proceso de hidrolización y posteriormente, durante el proceso de condensación de las muestras, el H₂O restante es prácticamente evaporado. Si bien de la [Figura 4.7/a](#) es difícil identificar las coincidencias entre el espectro de la matriz sonogel pura y la de los precursores respectivos, en la [Figura 4.7/b](#), se aprecian claramente estas similitudes: es claro que los hombros de emisión localizados alrededor de los 400 y 580 nm en el sonogel de referencia (indicados por flechas), son las remanentes de los bien definidos picos de emisión provenientes del TEOS y H₂O, los demás picos dentro del rango 450–550 nm, coinciden justamente con los del precursor TEOS.

4.4 ESPECTRO DE INFRARROJO DE LOS SONOGELÉS HÍBRIDOS

Los espectros de infrarrojo fueron medidos con un espectrómetro Thermo-Nicolet Nexus 670 FT-IR (CCADET-UNAM) en el intervalo de frecuencias de 400 a 4000 cm⁻¹ (máximo intervalo de medición permitido por este instrumento). Para estas medidas se fabricaron pastillas de bromuro de potasio (KBr) con una concentración de sonogel híbrido al 1% en peso de la muestra híbrida, las cuales contenían altas concentraciones del material dopante: SG:D-D de 1.2:0.8 ml. En la [Figura 4.8](#) se muestran las pastillas utilizadas para estas mediciones, así como la prensa mecánica implementada para su fabricación, luego de pulverizar las muestras en un mortero hasta un tamaño de grano muy fino (~5-10 μm). El KBr tiene la propiedad de ser altamente transparente al IR, por lo cual es ideal para actuar

como un “portamuestras” del material bajo estudio, el cual por otra parte debe incrustarse en cantidades muy pequeñas en la pastilla de KBr, a fin de no causar efectos de saturación en la absorción del haz IR.

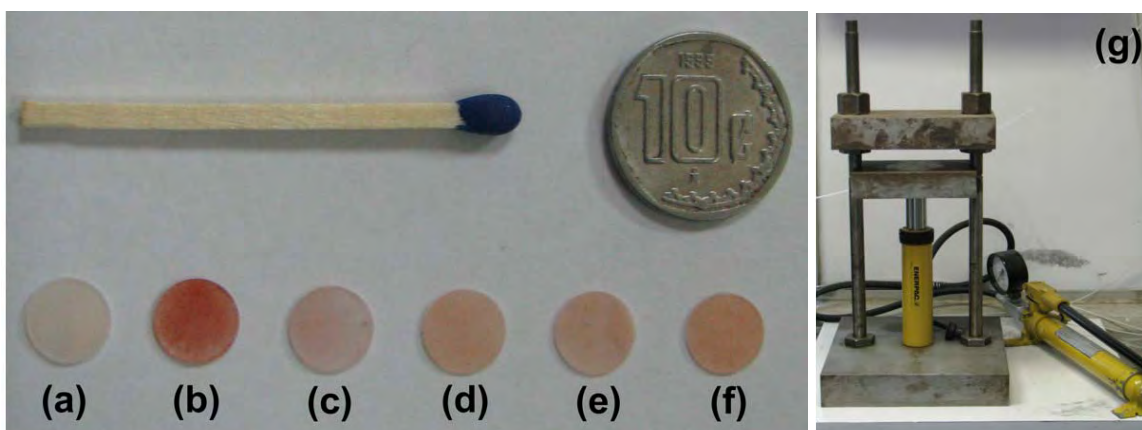


Figura 4.8. Fotografías de las pastillas de KBr fabricadas para las mediciones de espectroscopia de IR con los materiales híbridos: **a)** Muestra pura de SiO_2 , MP; **b)** pRD1; **c)** $n=2$; **d)** $n=3$; **e)** $n=4$; **f)** $n=6$; **g)** Fotografía de la prensa mecánica usada para la fabricación de pastillas de KBr.

En la [Figura 4.9/a](#) se observan los espectros de transmisión de infrarrojo (FTIR) para todas las muestras tomando como referencia al aire, es notorio que todos los espectros son muy similares al del sonogel puro, indicando que bajo esta configuración, las bandas típicas del SiO_2 son las predominantes. Por esta razón, se efectuaron también las mediciones tomando como referencia al mismo sonogel puro, para poder entonces discernir con mayor facilidad algunas bandas características de las moléculas orgánicas utilizadas como dopantes (ver [Figura 4.9/b](#)).

En la [Figura 4.9/a](#) se pueden apreciar las vibraciones correspondientes a enlaces de Si–O correspondientes al sonogel y que, en general, concuerdan bien con las vibraciones esperadas para el sistema vítreo SiO_2 : **i)** La primer banda significativa localizada alrededor de 1097 cm^{-1} con un apreciable hombro a 1228 cm^{-1} está relacionada a las vibraciones asimétricas de compresión entre los enlaces Si–O–Si, estos enlaces unen las celdas unitarias que conforman la red estructural de SiO_4 [4.1, 4.7]. **ii)** La banda a 811 cm^{-1} corresponde a las vibraciones simétricas de compresión entre los mismos enlaces Si–O–Si, mientras que la banda a 465 cm^{-1} corresponde a los modos de vibraciones oblicuas de estos enlaces. **iii)** La pequeña banda a 3744 cm^{-1} , apenas perceptible en los experimentos (sin amplificación en la escala), se atribuye a los grupos terminales de silanol [4.1, 4.7, 4.8], mientras que la

banda ancha alrededor de los 3500 cm^{-1} se asocia con los grupos hidroxilos internos al silanol, así como a H_2O residual [4.1, 4.7, 4.8]. iv) Finalmente, la banda localizada alrededor de 1630 cm^{-1} está probablemente asociada a algún modo vibracional de sobretono asociado a los diferentes modos vibracionales dentro de la red de SiO_4 .

Por otro lado, la Figura 4.9/b muestra los espectros de transmisión de infrarrojo de los sonogel, donde se ha restado la transmisión del sonogel puro para resaltar las posibles bandas asociadas a los materiales dopantes. Es importante mencionar que los materiales llamados Azocompuestos, como los utilizados en este trabajo, son difíciles de observar por espectroscopia de infrarrojo ya que no se observan bandas significativas [4.8], por lo que las bandas observadas corresponden principalmente a los grupos funcionales de las moléculas en estudio. A continuación se numeran las principales bandas observadas para cada grupo funcional presente en estas muestras: i) Un primer grupo de bandas observadas en todas las muestras corresponde a vibraciones del grupo funcional NO_2 y se localizan alrededor de 730 cm^{-1} [4.8]; las bandas en $\sim 855\text{ cm}^{-1}$ corresponden a las respectivas deformaciones de este grupo, las bandas/hombros en $\sim 1342\text{ cm}^{-1}$ corresponden a compresiones simétricas, las bandas/hombros en $\sim 1519\text{ cm}^{-1}$ corresponden a compresiones asimétricas, además de un ligero hombro en $\sim 538\text{ cm}^{-1}$ correspondiente a dobles sobre el plano de la molécula [4.8]. ii) Las bandas correspondientes a los enlaces C–C se localizan, una en $\sim 980\text{ cm}^{-1}$ correspondiente al balanceo angular del enlace (*rocking*) en C– CH_3 y otras en 1600 cm^{-1} correspondientes a los enlaces C=C de los anillos benceno [4.8]. iii) Se observan bandas en $\sim 1090\text{ cm}^{-1}$ correspondientes a compresiones asimétricas de enlaces de C–O–C; otras bandas en $\sim 1728\text{ cm}^{-1}$ corresponden a los enlaces de C=O y en 3400 cm^{-1} (fácilmente observable sin amplificación en la muestra $n = 3$) debida a sobretonos de estos enlaces [4.8]. Otras bandas más en $\sim 740\text{ cm}^{-1}$ (en este caso superpuesta con la banda a 730 cm^{-1}) son debidas a los enlaces $-(\text{CH}_2)_2-$; las bandas a 1090, 1728, 3400 y 740 cm^{-1} son sólo observables en los materiales dopados con los polímeros pnPEGMAN, ya que el pRD1 no presenta este tipo de enlaces [4.8]. iv) En cambio, para el material con pRD1, se observan bandas en 2870 y 2966 cm^{-1} que corresponden, respectivamente, a compresiones simétricas y asimétricas del enlace CH_3 de la molécula [4.8].

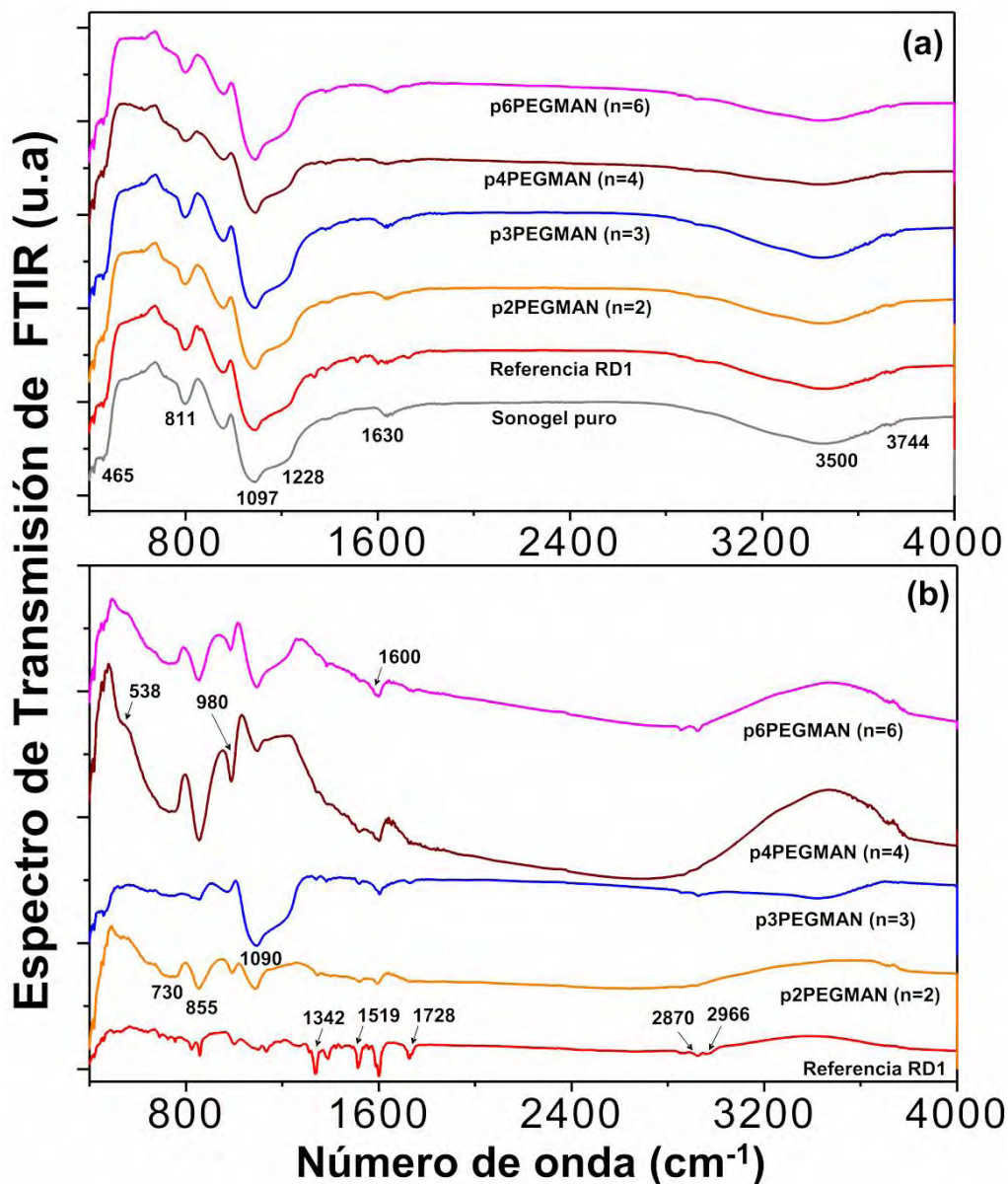


Figura 4.9. Espectro de infrarrojo (FTIR) para los diferentes polímeros: **a)** espectros de los sonogeles híbridos y referencia pura tomando como referencia el aire; **b)** se ha restado el espectro IR del sonogel puro a los demás espectros (referencia sonogel puro).

4.5 ESPECTRO RAMAN DE LOS SONOGELLES HÍBRIDOS

Se midieron espectros Raman para las muestras en solución y en formato sonogel en bulto. Los espectros Raman de las muestras se midieron con un espectrómetro Raman dispersivo Almega-XR (CCADET-UNAM) equipado con un microscopio Olympus (BX51) y un objetivo Olympus de 50 X, el tamaño del haz enfocado fue de alrededor de

1.5 μm^2 . Este mismo objetivo fue usado como sistema óptico para la recolección de la luz retrodispersada a 180°. Esta luz se colecta a través de un detector CCD enfriado termoeléctricamente a -50°C . El espectrómetro usado contiene una rejilla óptica de difracción con 675 líneas mm^{-1} y un filtro notch para bloquear la luz proveniente de efectos de dispersión Rayleigh. El tamaño del *pinhole* usado fue de 25 μm y el espectro Raman fue colectado por 20 segundos con una resolución de 4 cm^{-1} . La fuente de excitación fue un láser de Nd:YVO_4 (con frecuencia doblada, longitud de onda a 532 nm) con potencia de 8 mW.

En la [Figura 4.10/a](#) se muestra el espectro Raman de las moléculas dopantes disueltas en THF. Para pRD1 la concentración fue de 21 mg de polímero en 8 ml de solvente (2.6 mg/ml); para los polímeros pnPEGMAN se tienen concentraciones, para $n = 2$ y $n = 3$, de 11.4 mg de polímero en 8 ml de solvente (1.4 mg/ml), y para $n = 4$ y $n = 6$ de 14.5 mg de polímero en 8 ml de solvente (1.8 mg/ml). Asimismo, las [Figuras 4.10/b-f](#) muestran, para cada molécula, los espectros Raman comparativos de la disolución dopante respectiva, con el solvente THF, con el sonogel de referencia (puro) y con los materiales híbridos correspondientes. Las muestras sonogel en bulto tienen relaciones de concentración SG:D-D, para pRD1 y pnPEGMAN con $n = 2$ y $n = 3$ de 1.0:1.0 ml y para $n = 4$ y $n = 6$ de 1.2:0.8 ml.

Para todos los polímeros en solución ([Figura 4.10/a](#)) se observan picos intensos en 854 cm^{-1} correspondientes a deformaciones del grupo NO_2 ; en 1120 cm^{-1} debidos a extensiones de los enlaces C–N y a extensiones asimétricas de los enlaces C–O–C en los materiales con pnPEGMAN (el polímero pRD1 no presenta este tipo de enlaces) [4.8]; en 1330 cm^{-1} se presenta una banda debido a extensiones simétricas del grupo NO_2 ; una banda más en 1370–1470 cm^{-1} ocurre debido a las extensiones del enlace $-\text{N}=\text{N}-$ del azobenceno; y otra banda en 1590 cm^{-1} debida al enlace C=C de benceno (estas bandas se indican en el detalle de los espectros mostrados en la [Figura 4.11/b](#)) [4.8].

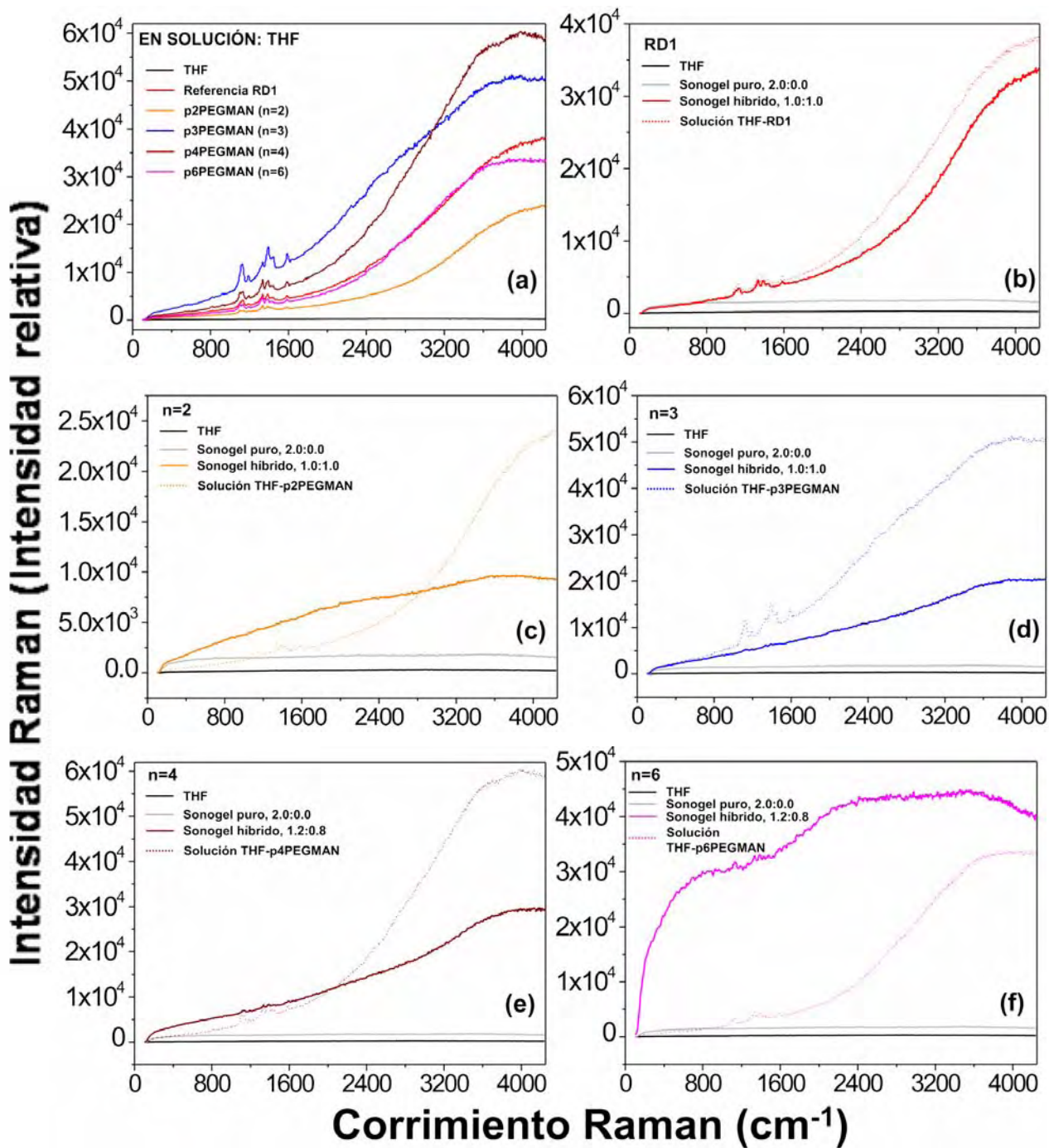


Figura 4.10. Espectros Raman comparativos para los distintos polímeros en solución de THF y para los distintos materiales sonogel híbridos: **a)** en solución de THF a diferentes concentraciones, **b)** para *pRD1*, **c)** *p2PEGMAN*, **d)** *p3PEGMAN*, **e)** *p4PEGMAN* y **f)** *p6PEGMAN*.

En la **Figura 4.11** se muestran en detalle la mayoría de los espectros Raman comparativos para los distintos polímeros utilizados. En general, se observan las mismas bandas Raman

para los materiales híbridos que en las muestras en solución aunque con mucha menor intensidad, notándose principalmente las bandas en 1120, 1330 y la banda 1370–1470 cm^{-1} , siendo en algunos casos requerido el realizar ampliaciones de los espectros para poder identificar dichas bandas.

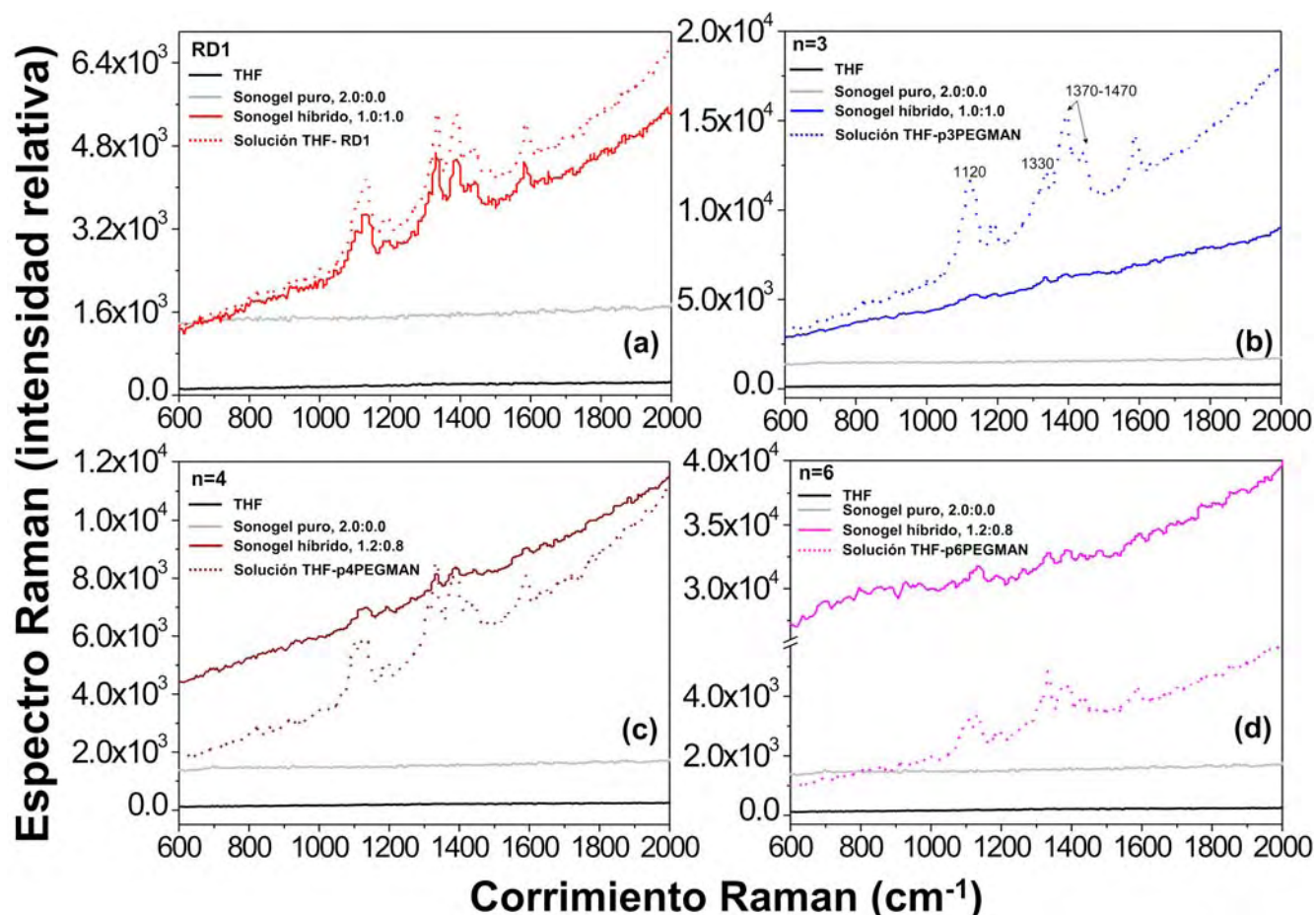


Figura 4.11. Espectro Raman para los polímeros a) pRD1, b) p3PEGMAN, c) p4PEGMAN y d) p6PEGMAN en monolito sonogel y disueltos en THF (detalle).

Como se observa en las Figuras 4.10 y 4.11, el sonogel puro y el solvente THF no presentan alguna banda significativa en emisión Raman, por lo que se puede asegurar que las bandas descritas anteriormente corresponden a los materiales utilizados como dopantes. Se ha observado que la matriz sonogel de SiO_2 sólo presenta bandas de emisión Raman significativas después de un tratamiento térmico, con una temperatura mínima de alrededor de 800°C [4.7], por lo que era de esperarse que, para el estudio de este medio, no se encontrara alguna banda significativa (a diferencia del análisis de FTIR, en que se muestran diferentes bandas para el sonogel).

De los espectros de infrarrojo y Raman, además de los estudios de UV-VIS y fluorescencia, se puede confirmar nuevamente que las moléculas, además de estar contenidas dentro de la matriz de SiO₂, no sufrieron cambios químicos aparentes al interactuar con el medio anfitrión durante el proceso sonogel, pues solamente se identificaron bandas significativas de los enlaces moleculares correspondientes a la estructura química de los polímeros dopantes en ambas técnicas de caracterización. Aun así, se debe tener en cuenta que existen enlaces que son inactivos tanto en infrarrojo (que representa cambios en el momento dipolar) como en emisión Raman (que representa cambios en la polarizabilidad o en la simetría de la nube de densidad electrónica), por lo que no se puede asegurar completamente que no exista alguna reacción química entre la matriz de SiO₂ y los polímeros dopantes.

4.6 ÍNDICE DE REFRACCIÓN DE LOS SONOGELES HÍBRIDOS

Para concluir la sección de óptica lineal, se midió el índice de refracción de los materiales híbridos en formato de monolito y de película delgada siguiendo la metodología que a continuación se describe.

Para las muestras en formato de monolito se utilizaron híbridos de pRD1 y de los polímeros pnPEGMAN en concentraciones SG:D-D de 1.90:0.05 ml. La medida de estos índices se llevó a cabo midiendo el ángulo de *Brewster* con el dispositivo experimental mostrado en la [Figura 4.12](#). El ángulo de *Brewster*, α , es el ángulo medido entre la normal a la superficie de la muestra y el haz reflejado en la primer superficie de la muestra; para este ángulo se cumple que la componente del campo eléctrico paralela al plano de incidencia del haz reflejado se anula ($E_{\parallel} = 0$), por lo que el haz reflejado disminuye su intensidad, siendo la componente de polarización perpendicular a este plano la única que es reflejada. De esta forma, cuando el haz reflejado en la pantalla/detector del dispositivo es mínima en intensidad, indica que la componente paralela del campo eléctrico es nula y por tanto el haz del láser incide al ángulo de *Brewster*. En este ángulo se obtiene a partir de teoría electromagnética básica, que el índice de refracción entre dos medios está dado por la siguiente relación:

$$\frac{n_t}{n_i} = \tan \alpha , \quad (4.1)$$

en donde, para este caso, el índice n_i es el índice de refracción del aire y n_t el índice de las muestras sonogel, por lo que $n_i \approx 1$. De esta forma se obtiene que el índice de refracción para cada una de las muestras analizadas es:

$$n = \tan \alpha . \quad (4.2)$$

Para realizar estas medidas se utilizó un haz láser de He-Ne con longitud de onda $\lambda = 632 \text{ nm}$. Cabe mencionar que, dado que las muestras sonogel presentan buena calidad óptica con superficies aceptablemente planas en dimensiones de algunos milímetros cuadrados, las mediciones del índice de refracción por el método de ángulo de *Brewster* fueron realizadas sin graves complicaciones y con resultados confiables. En la [Tabla 4.1](#) se muestran los valores del índice de refracción obtenidos con esta metodología para las muestras en monolito.

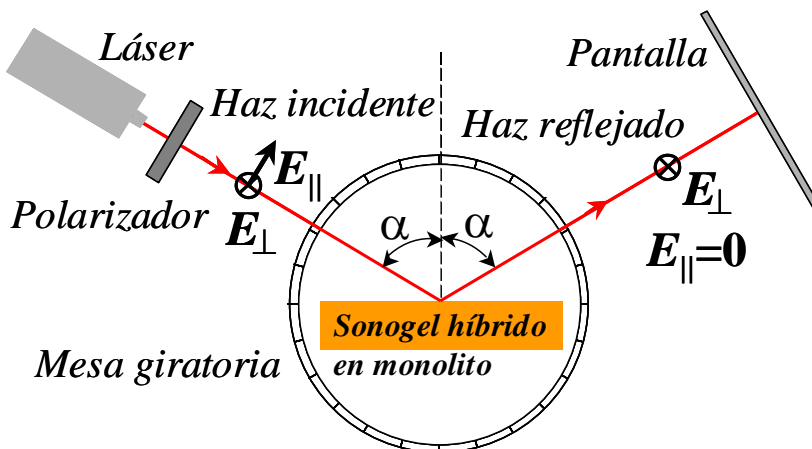


Figura 4.12. Diagrama del dispositivo experimental para medir el índice de refracción de los monolitos híbridos a través del ángulo de Brewster α (sensibilidad de la mesa giratoria: 0.25°).

Tabla 4.1. Valores del ángulo de Brewster α y de los índices de refracción n respectivos para los sonogeles híbridos pRD1 y pnPEGMAN en bulto ($\lambda = 632 \text{ nm}$).

Muestra	Ángulo α (± 0.00073) [rad]	Índice de refracción n
Sonogel	54.3459	1.394 ± 0.0021
pRD1	54.9444	1.425 ± 0.0022
p2PEGMAN	56.1667	1.492 ± 0.0024
p3PEGMAN	61.3750	1.832 ± 0.0034
p4PEGMAN	54.9444	1.425 ± 0.0022
p6PEGMAN	58.9722	1.662 ± 0.0029

De la tabla anterior se observa que el polímero p3PEGMAN tiene el mayor índice de refracción y que el del polímero p4PEGMAN tiene un valor similar al de pRD1. El sonogel puro muestra, como era de esperarse, el menor índice de refracción. Podemos explicar que el sonogel de referencia tiene el menor índice de refracción dado que éste es un material altamente poroso, por lo que contiene una gran cantidad de aire dentro de sus cavidades y su índice de refracción se asemejará al de éste. Por otro lado, para los sistemas híbridos, los materiales dopantes llenan ese espacio y adicionan sus respectivos índices de refracción, aumentando para estos sistemas el valor de n respecto al sonogel puro.

Para las muestras en formato de película delgada, utilizando sustratos con recubrimiento de ITO (cuyas características se especificaron en el Capítulo 3, sección 3.4.1), también se obtuvo una estimación de los valores de n dada la relevancia de estas muestras para los experimentos de ONL (ver siguiente capítulo). Para su medición se utilizó un método distinto (indirecto): para determinar el índice de refracción de estas películas se tomaron sus espectros de transmisión y se utilizó un algoritmo computacional (basado en consideraciones teóricas) que, a partir del análisis exhaustivo de estos espectros experimentales, es capaz de deducir bajo consideraciones de la teoría de interferencia de ondas electromagnéticas, de absorción molecular, etc., tanto el espesor d como el índice de refracción de este tipo de muestras. A continuación se describen brevemente las consideraciones teóricas bajo las cuales opera dicho algoritmo: en general, para una película delgada, al hacer incidir un haz monocromático λ de forma normal a la superficie de la película con un espesor d e índice de refracción n_λ , la fracción de radiación transmitida T está descrita por [4.9]:

$$T = \frac{t_{12}^2 t_{21}^2}{1 + r_{12}^4 - 2r_{21}^2 \cos(2kd)}, \quad (4.3)$$

donde los coeficientes de transmisión de Fresnel son: $t_{12}=2n_\lambda/(a+n_\lambda)$, $t_{21}=2/(1+n_\lambda)$, y los coeficientes de reflexión de Fresnel respectivos están dados por $r_{12}=(n_\lambda-1)/(n_\lambda+1)$, $r_{21}=(1-n_\lambda)/(n_\lambda+1)$ y $k=2\pi n_\lambda/\lambda$.

Si la radiación monocromática incidente varía en un cierto rango espectral, el coeficiente de transmisión T asumirá valores máximos y mínimos de acuerdo a que se cumplan las siguientes condiciones de interferencia: para máximos: $2kd=2N\pi$, y para mínimos:

$2kd=2(N+1/2)\pi$. Por tanto, el espectro resultante presentará estas variaciones, por lo que basta encontrar un solo orden de interferencia N , para poder deducir la dependencia espectral del índice de refracción del material [4.9, 4.10]. En general, si el espectro de transmisión presenta alto contraste entre los máximos y mínimos, implica que la película delgada tiene un alto valor para el índice de refracción, mientras que un mayor número de oscilaciones indica un mayor grosor de la muestra [4.9, 4.10]. En general, esta técnica ha mostrado ser muy eficaz para caracterizar películas delgadas semiconductoras diversas, por lo que se utilizó en este trabajo como una alternativa viable, inmediata y de bajo costo para obtener el espesor y el índice de refracción de las películas sonogel híbridas (sobre ITO). En la [Figura 4.12](#) se muestra un esquema del arreglo experimental empleado para obtener los espectros de transmisión de estas muestras. Para esto, un haz de luz blanca incide normalmente sobre la muestra, la luz transmitida es enfocada a la entrada de una guía óptica, que conduce la señal hasta un detector multicanal óptico (OMA, CCADET-UNAM). El OMA analiza la señal y la descompone espectralmente, logrando así el barrido en frecuencias para la obtención del espectro de transmisión. Posteriormente se empleó el programa STV para analizar los datos [4.11]. El programa STV se desarrolló en el CCADET-UNAM para determinar con precisión el índice de refracción, el espesor y la banda prohibida (*band-gap*) de películas delgadas diversas.

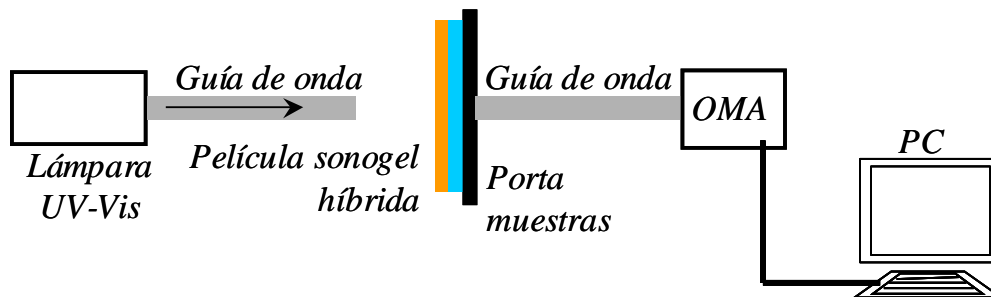


Figura 4.12. Diagrama del dispositivo experimental para medir el índice de refracción de los sonogel híbridos en formato de películas delgadas.

En la [Figura 4.13](#) se muestran los espectros de transmisión analizados de las muestras en película delgada. En esta figura se observa que las películas con material híbrido muestran una absorción máxima alrededor del 60%. Se puede advertir que los espectros de pRD1 y pnPEGMAN con $n=4$ y 6 muestran una clara oscilación del espectro (con lo cual la aplicación del algoritmo para evaluar los índices de refracción está en cierta forma

garantizada), mientras que los espectros de $n = 2$ y 3 no muestran la oscilación de manera contundente. También es notorio el hecho de que el substrato con recubrimiento ITO (altamente transparente) muestra una transmisión mayor al 80%, y por ende, mayor a la mostrada por las películas sonogel híbridas.

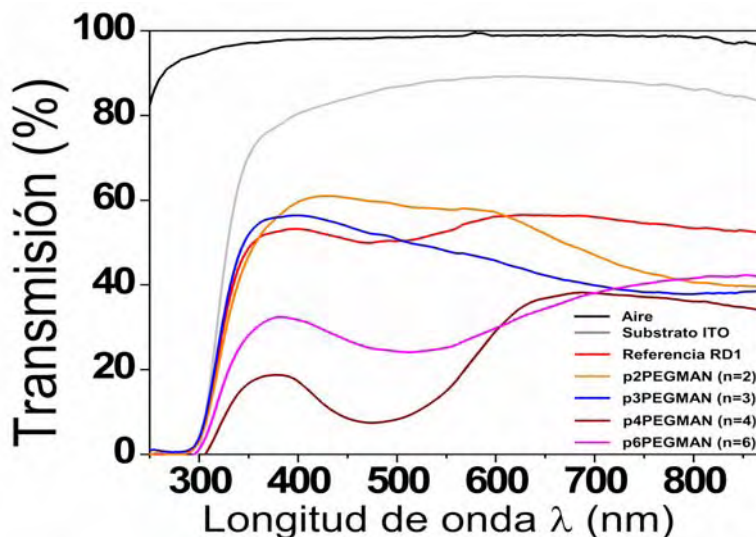


Figura 4.13. Espectros de transmisión de las películas delgadas sonogel híbridas en substrato de vidrio con recubrimiento de ITO.

En la [Tabla 4.2](#) se muestran los resultados obtenidos para la medida del índice de refracción y el espesor de las muestras en formato de película delgada de acuerdo al algoritmo empleado.

Tabla 4.2. Valores de los índices de refracción n para una longitud de onda $\lambda=532\text{nm}$ y espesor d de los sonogel híbridos $pRD1$ y $pnPEGMAN$ en formato de película delgada.

Muestra	Índice de refracción n	Espesor de película d (nm)
Substrato con ITO	1.554 ± 0.001	-----
pRD1	1.561 ± 0.001	355.32
p2PEGMAN	1.556 ± 0.004	428.51
p3PEGMAN	1.584 ± 0.001	-----
p4PEGMAN	2.868 ± 1.990	37.00
p6PEGMAN	1.600 ± 0.030	210.81

En esta tabla se observa que la película híbrida con p4PEGMAN presenta un índice de refracción muy grande y una incertidumbre también grande, por lo que no se puede obtener

un valor preciso de n para esta muestra; además, la medida del espesor para esta misma muestra indica un valor muy pequeño en comparación con las demás. Se observa también que, al comparar los valores de n medidos de las películas delgadas y de las muestras en bulto, los mayores valores se tienen para el formato en película delgada.

Una posible explicación e interpretación a lo anterior, es el hecho de que, en el bulto los materiales híbridos presentan aun, dado el bajo dopaje seleccionado, un gran número de cavidades vacías (poros huecos), que alteran el índice de refracción, esto es debido a que la cantidad de material dopante empleado es pequeño en comparación con la cantidad de vidrio que conforma el monolito (razones de dopaje utilizadas en el orden de 1.9:0.05 ml, ver sección 3.3.2). Por esta razón, es más significativa la presencia del vidrio que del material dopante. Por otro lado, las películas híbridas presentan menor número de cavidades vacías o sin dopante, dado que el porcentaje de dopaje es más significativo en ellas (razones de dopaje utilizadas en el orden de 50/50%, ver sección 3.4.1). Además, en este formato, el área de la película es mayor que su volumen, por lo que sería más significativa la presencia del dopante que tiene un índice de refracción alto, que el bajo índice de refracción inducido por el aire/vidrio.

Por otro lado, es importante mencionar que el algoritmo desarrollado para obtener los valores de n como los mostrados en la [Tabla 4.2](#), contempla que las transmisiones de las películas semitransparentes sea mayor o alrededor del 80%; no obstante, de la [Figura 4.13](#) se observa que las transmisiones se encuentran entre 50 y 60% para las muestras pRD1 y pnPEGMAN con $n = 2$ y 3, y por debajo del 40% para las muestras con $n = 4$ y 6, por lo que para estas últimas muestras se tienen valores poco confiables, así como valores relativamente confiables para las primeras tres muestras siguiendo esta metodología. Aun así, las medidas de los espesores son similares a las obtenidas por AFM (ver sección 3.5) salvo para la muestra p4PEGMAN que presenta un grosor de 37.0 nm (un orden de magnitud menor). Sin considerar este último valor, esta técnica proporciona espesores de entre 0.210 y 0.430 μm para las otras películas, que son totalmente comparables a los espesores obtenidos por AFM. Actualmente, el algoritmo computacional se encuentra bajo estudio y ampliación para poder hacerlo más preciso y exacto, y que pueda contemplar análisis precisos de películas delgadas orgánicas con menores transmisiones a lo establecido según este algoritmo.

PROPIEDADES ÓPTICAS II:

CARACTERIZACIÓN ÓPTICA NO-LINEAL DE SEGUNDO ORDEN DE LAS PELÍCULAS SONOGEL HÍBRIDAS

5.1 INTRODUCCIÓN

En el capítulo 1 se establecieron las bases teóricas para el estudio de la generación del segundo armónico óptico (GSA). En particular se explicó el método de las franjas de *Maker*, que será empleado para la medición del coeficiente efectivo de la susceptibilidad óptica no-lineal de segundo orden, $\chi_{eff}^{(2)}$, en las películas delgadas desarrolladas durante esta tesis. Para obtener este efecto no-lineal se requiere de haces láser enfocados sobre la película delgada, en esta configuración, la propagación del haz fundamental y la del haz generado se dan en la misma dirección, por lo que se produce interferencia entre estos dos haces. En consecuencia existe una longitud de coherencia donde la GSA es máxima. Utilizando técnicas de orientación de las moléculas en el medio (la película delgada) es posible obtener una señal de la GSA optimizada, pues se elimina la centrosimetría existente en el ambiente sonogel, la cual no permitiría la exhibición de fenómenos ópticos no-lineales debidos a la susceptibilidad de segundo orden $\chi^{(2)}$. Para obtener esta orientación se utiliza un dispositivo de alineación molecular por descarga tipo corona. Para este método se requiere conocer la temperatura de transición vítrea, T_g , de las moléculas en estudio, pues se precisa calentar las muestras hasta alcanzar dicha temperatura y después orientarlas con un campo eléctrico intenso para, posteriormente, disminuir gradualmente la temperatura desde la T_g hasta la temperatura ambiente manteniendo el campo eléctrico constante durante todo este proceso.

5.2 ORIENTACIÓN MOLECULAR POR EL MÉTODO DE DESCARGA TIPO CORONA

Como se mencionó en la sección 3.4, para obtener películas aptas para la observación de efectos debidos a la susceptibilidad $\chi^{(2)}$, se debe romper la centrosimetría del material depositado, conformado por las moléculas polares y el sonogel. Esto se logra reorientando las moléculas por medio de un campo eléctrico intenso. Para este propósito, las películas depositadas en substratos con recubrimiento ITO son primeramente calentadas a una temperatura mayor a la de transición vítrea T_g (alrededor de 120°C), procurando no rebasar la temperatura de degradación/descomposición del compuesto en estudio, permitiendo a los cromóforos respectivos un alto grado de movilidad. Se aplica entonces un campo eléctrico intenso (en este caso con una diferencia de potencial de 6.5 kV a 0.250 mA) con una aguja colocada en forma perpendicular sobre la película a una distancia de ~1.5 cm (polaridad positiva) y con un alambre soldado a la película electro-conductora de ITO (con la polaridad neutra: aterrizada a tierra física) que se encuentra justo debajo de la película sonogel híbrida y sobre el substrato, con esto es posible inducir la orientación de las moléculas polares. Este proceso se aplica en forma escalonada al disminuir la temperatura en pasos de 10°C y manteniendo el campo eléctrico siempre constante por espacios de 30 min, según la siguiente secuencia: primeramente la muestra se calienta a una temperatura de 120°C, luego se disminuye la temperatura gradualmente hasta la T_g y después desde ésta, hasta la temperatura ambiente, para mantener así la orientación molecular inducida después de apagar el campo eléctrico a temperatura ambiente. En la [Figura 5.1](#) se muestra la fotografía del sistema experimental (CCADET-UNAM) utilizado para la orientación molecular, éste consiste de una fuente de alto voltaje (DC) Bertan-225 (0-10 kV, 0-2.5 mA), una plancha de calentamiento de cobre recubierta por una película de un material cerámico, con lo cual se evitan arcos eléctricos inducidos por la punta de la aguja y el material altamente conductor de la plancha. El control de la temperatura está dado por medio de un par de resistencias Hot-Set (cartuchos de calentamiento CM-6.5-65-250W) con termopar integrado, que son retroalimentadas por un controlador POLYMOLD-CTPMI02Z13M-MCT-15_BR1 con una resolución de $\Delta T = 1^\circ\text{C}$. Todo este sistema está contenido dentro de una jaula metálica (tipo jaula de *Faraday*) propiamente conectada a tierra física para protección y seguridad de los usuarios contra descargas a altos voltajes.

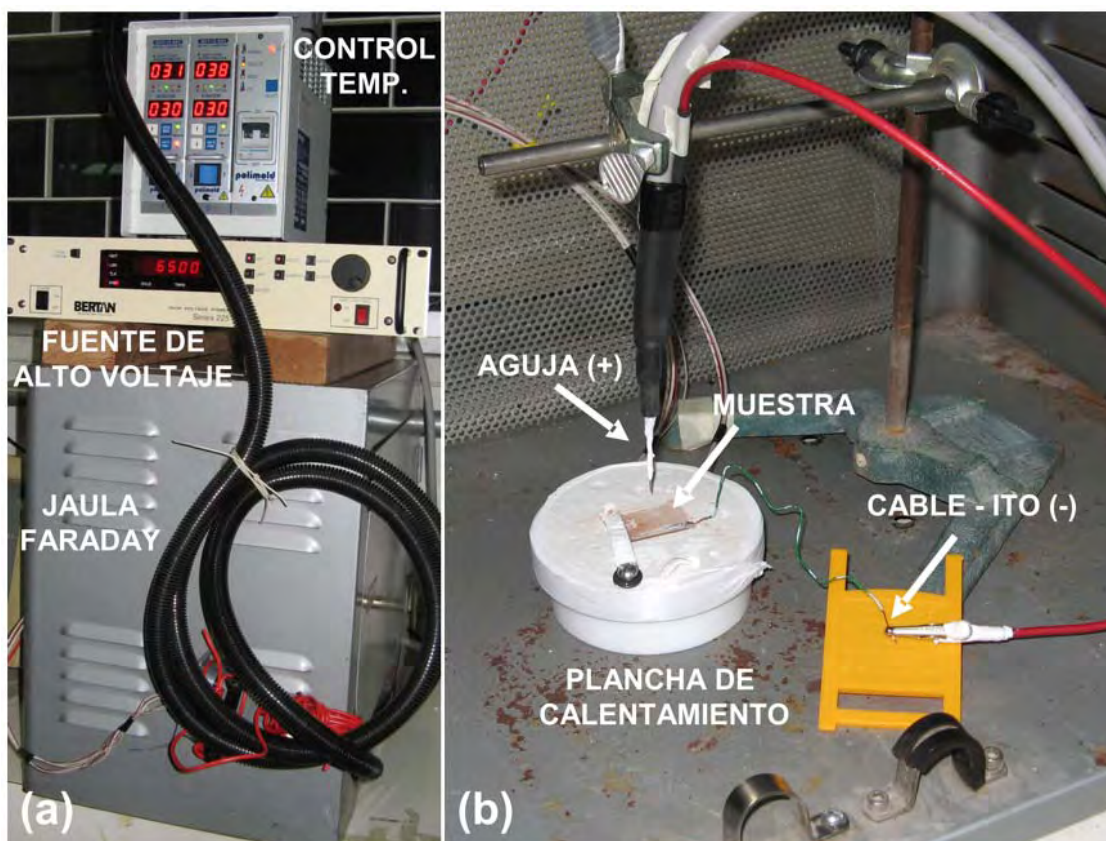


Figura 5.1. a) Fotografía del dispositivo experimental para orientación molecular por descarga tipo corona; b) Fotografía detallada del interior del sistema de descarga tipo corona.

Para los experimentos de GSA se utilizaron las películas depositadas sobre sustratos con recubrimiento de ITO en relaciones SG / D-D porcentuales de 50/50 con las siguientes concentraciones (descritas en la sección 3.4.1): pRD1 (7.4 mg / ml); p2PEGMAN (5.2 mg / ml); p3PEGMAN (7.0 mg / ml); p4PEGMAN (7.6 mg / ml); p6PEGMAN (7.6 mg / ml). Como se mencionó anteriormente, cada una de las películas se expuso a una diferencia de potencial de 6.5 kV, la punta del sistema se mantuvo constante a una distancia de 1.5 cm de la película como se mostró en la [Figura 5.1/b](#).

Después de la orientación molecular por este método, se procedió a realizar una nueva medida de los espectros de absorción en las películas, esto con el fin de observar y confirmar los cambios en la orientación de los cromóforos pues, al orientar paralelamente a éstos y en forma perpendicular al sustrato, el área efectiva en que incide la radiación proveniente de las lámparas del espectrofotómetro es menor, por lo que los espectros de absorción en esta nueva configuración también debe disminuir. Como ejemplo de esto, en

la [Figura 5.2](#) se muestran detalles de los espectros de absorción para algunas de las películas sonogel híbridas (pRD1, p2PEGMAN y p3PEGMAN). En estos espectros, se puede observar una disminución en la absorción después del proceso de polarización.

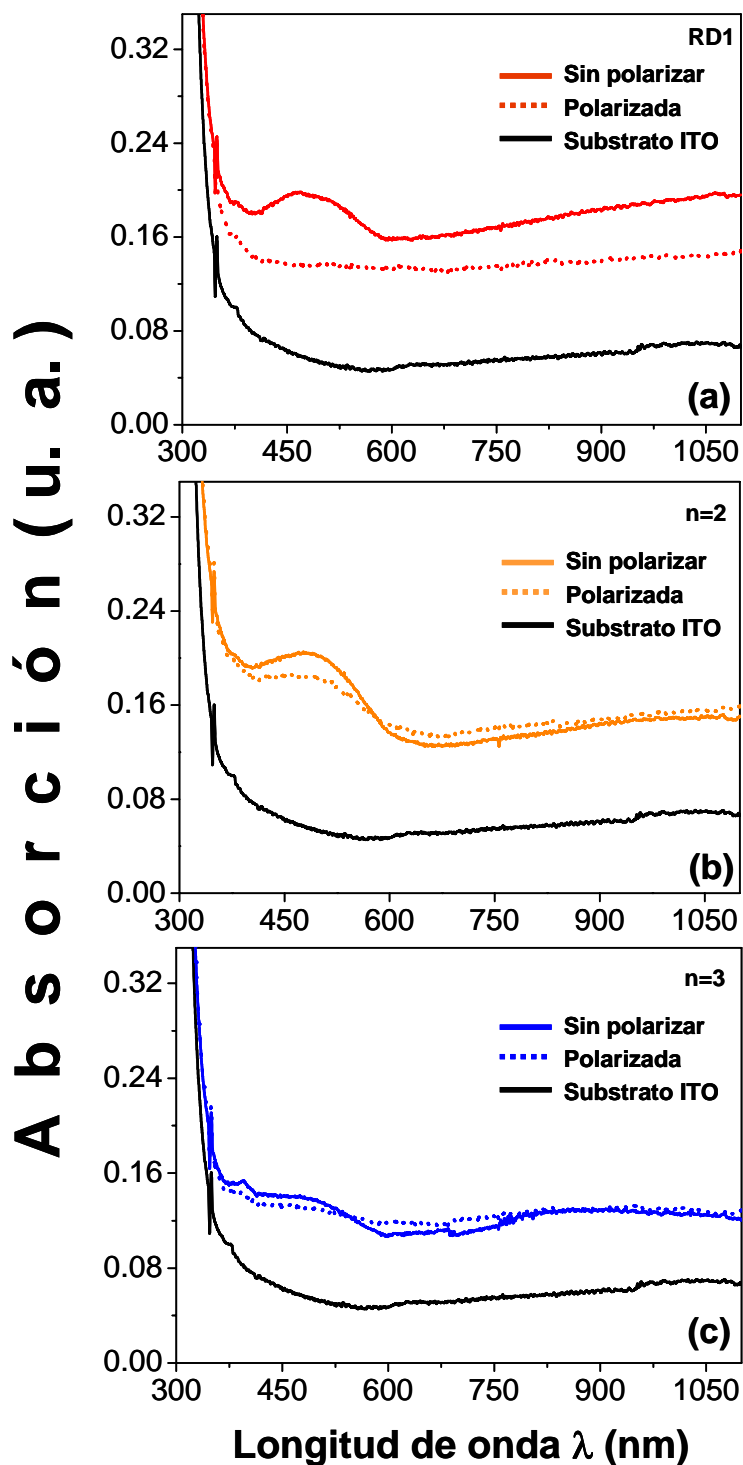


Figura 5.2. Detalles de los espectros de Absorción de algunas de las películas sonogel híbridas depositadas sobre recubrimientos de ITO para a) pRD1, b) p2PEGMAN y c) p3PEGMAN.

Con las medidas de la absorción es posible obtener un valor estadístico relativo a la cantidad de polímeros orientados, esto se logra por medio del parámetro de orden, ϕ , dado por la siguiente relación [5.1, 5.2, 5.3]:

$$\phi = 1 - \left(\frac{A_2(\lambda)}{A_1(\lambda)} \right), \quad (5.1)$$

donde $A_1(\lambda)$ es la absorción de la muestra antes de ser polarizada y $A_2(\lambda)$ es la absorción de la muestra después de ser polarizada. La medición de este valor se hace con el valor de la longitud de onda donde la absorción es mayor, tanto para A_1 como para A_2 . El parámetro de orden puede tomar valores de 0 a 1 para sistemas nulamente orientados o perfectamente alineados, respectivamente. De la [Figura 5.2](#) se observa que, para el polímero pRD1, se tiene un valor de máximo de la absorción de la muestra sin polarizar en 470 nm y una absorción de $A_1(470) = 0.1987$ y un valor para la absorción de la muestra polarizada en la misma longitud de onda de $A_2(470) = 0.1358$, lo que da un parámetro de orden $\phi_{pRD1} = 0.3166$. De forma similar se obtienen valores para p2PEGMAN de $A_1(482) = 0.2047$, $A_2(486) = 0.1856$ y $\phi_{n=2} = 0.0933$ y para p3PEGMAN de $A_1(475) = 0.1418$, $A_2(475) = 0.1316$ y $\phi_{n=3} = 0.0719$. Para p4PEGMAN y p6PEGMAN se obtuvieron valores extremadamente bajos de ϕ , por lo que no se reportan. Esto último, aunado a los corrimientos observados en las bandas de absorción entre las fases líquidas-sólidas, puede indicar que en estas muestras los agregados tipo J son mayoritariamente del tipo anti-paralelo, lo que puede minimizar cualquier posible orientación molecular por medio del método empleado. De los resultados obtenidos, se nota que la muestra que presenta un mayor valor del parámetro de orden es la muestra pRD1, mientras que las muestras con los polímeros $n = 2$ y 3 presentan un valor menor de este parámetro. Con estos valores se puede decir que la película dopada con pRD1 presenta una mejor orientación de los cromóforos que las muestras dopadas con los otros polímeros $n = 2$ y 3 (similarmemente, bajos valores de ϕ para $n = 4$ y 6 fueron obtenidos), por lo que se espera una señal relativamente baja de la GSA para estos últimos polímeros.

5.3 MEDICIÓN Y CALIBRACIÓN DE LA GSA EN LOS POLÍMEROS **pnPEGMAN** Y **pRD1** EN PELÍCULAS SONOGEL

Después de haber comprobado la orientación molecular lograda en las películas sonogel híbridas por medio de los espectros de absorción, se procedió a realizar la medida del segundo armónico por el método de franjas de *Maker* descrito en la sección 1.8.1. Hay que recordar que este método proporciona una medida indirecta del coeficiente de susceptibilidad efectivo, por lo que es necesario calibrar los valores obtenidos para cada muestra con los valores de alguna muestra ya conocida y bien caracterizada (en este caso se utiliza una muestra de α -cuarzo cortada en la dirección cristalográfica d_{11} para la calibración). Para realizar la medición se utilizó el arreglo experimental mostrado en la [Figura 5.3](#). Donde se muestra un láser pulsado Nd:YAG (Surelite-II de Continuum) que emite a una longitud de onda de $1.064 \mu\text{m}$ con pulsos en el régimen de nanosegundos ($\sim 20 \text{ ns}$) y con una tasa de repetición ajustable entre 1-20 Hz. Este haz láser pulsado pasa por filtros de densidad neutra para controlar la intensidad de éste y evitar daño en las muestras irradiadas, así como por un filtro pasa altos (IR) para asegurar que solamente la radiación coherente a $1.064 \mu\text{m}$ sea usada durante los experimentos, dado que luz parásita proveniente de las lámparas de excitación del cristal de Nd:YAG puede llegar al sistema de detección. Un divisor de haz envía parte de la radiación con un haz tenue hacia un fotodetector (diodo-PIN), que dispara la señal de un tubo fotomultiplicador que es usado como detector de la GSA, mientras que la otra parte (de mayor energía $\sim 95\%$) pasa por un polarizador lineal y un retardador de $\lambda/2$ que sirven para fijar la orientación del campo eléctrico del haz de excitación sobre la muestra (puede ser polarización **S** o **P**). Después de los polarizadores, el haz se enfoca por medio de una lente de cuarzo ($f = 5 \text{ cm}$) sobre la película bajo estudio, que está colocada en una platina con base rotatoria graduada; desde la muestra se transmiten la parte del haz fundamental de frecuencia ω que no contribuyó a la GSA y el haz correspondiente al armónico de frecuencia 2ω a una segunda lente colimadora; estos haces pasan a través de un filtro interferencial (centrado a $532 \pm 5 \text{ nm}$) que sólo permite el paso de la frecuencia de interés 2ω ; un segundo polarizador es utilizado como analizador para el estudio de la radiación de la GSA (éste está fijo en orientación **P**); finalmente la luz es colectada por el tubo fotomultiplicador (RCA-1P21), que está

conectado a un osciloscopio donde se registra la señal de la GSA para cada posición angular de la muestra, en un intervalo del ángulo de incidencia de 0 a 45 grados.

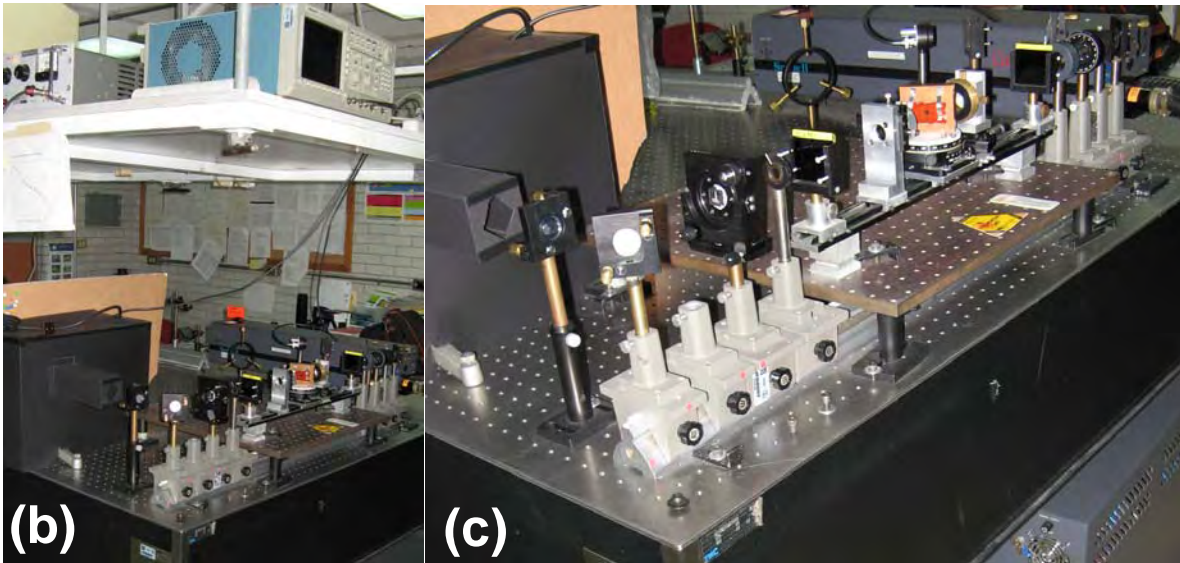
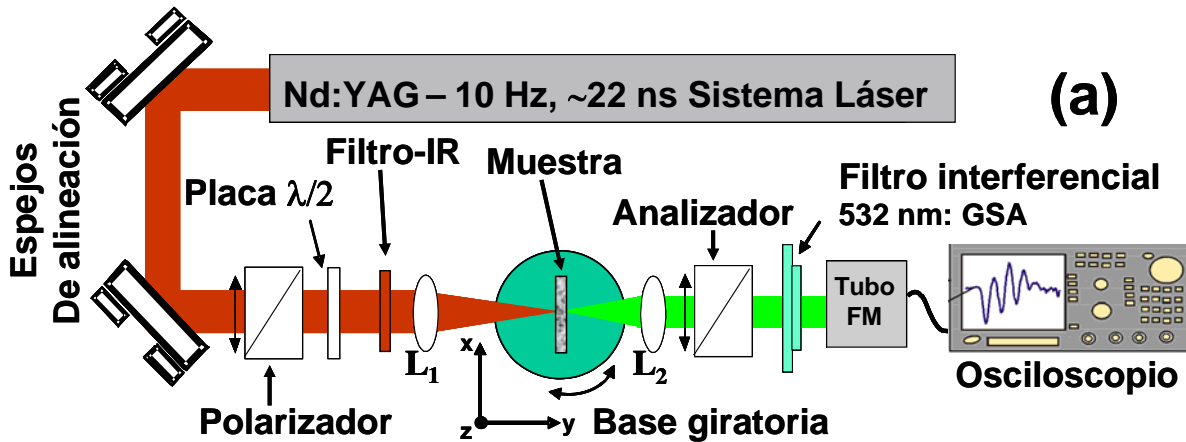


Figura 5.3. *a) Esquema del arreglo experimental utilizado para la medición de la GSA por el método de franjas de Maker; b-c) Fotografías de este sistema experimental donde se observan todas sus componentes (Lab. de Óptica No-lineal, CCADET-UNAM).*

Una vez que se tuvo alineado el arreglo experimental se procedió a la medición de la señal del segundo armónico óptico. Para esto, primero se polarizó el haz fundamental paralelamente al plano de incidencia (polarización **P**, correspondientes a estudios P/In-P/Out), se colocó cada una de las muestras en la platina con la normal de la superficie de la

muestra alineada con el eje óptico del arreglo (es decir, a un ángulo de cero grados con respecto a la dirección de propagación de los pulsos láser) asegurando que el haz enfocado incidiera sobre la superficie de la muestra; en esta configuración se espera tener una señal de la GSA despreciable, dado que la sección efectiva de excitación molecular es mínima para cromóforos (tipo rodillos) orientados cuasi-perpendicularmente a la superficie del substrato. Después, se registró la señal de la GSA en función de la variación del ángulo de incidencia del haz fundamental. Posteriormente, se realizó la misma medición pero utilizando el haz fundamental polarizado perpendicularmente al plano de incidencia (polarización **S**, correspondientes a estudios S/In-P/Out). Después de realizar las medidas para las películas sonogel, se realizó la medida de la GSA del cristal de α -cuarzo para la calibración de las medidas obtenidas.

En la [Figura 5.4/a](#) se muestran las señales en su intensidad máxima ($\sim 30^\circ$) de la película sonogel dopada con el polímero pRD1 para las configuraciones de polarización P/In-P/Out y S/In-P/Out, y la señal de calibración para el α -cuarzo en configuración P/In-P/Out. En la [Figura 5.4/b](#) se muestra el cambio de la señal de la GSA en función del ángulo de incidencia del haz fundamental, para las polarizaciones P/In-P/Out y S/In-P/Out para la misma película dopada con pRD1. Se observa que hay un mínimo en la intensidad de la GSA cuando el ángulo de incidencia es cero y un máximo a $\sim 35^\circ$ que corresponde a la sección efectiva de excitación molecular máxima (el vector de campo eléctrico empata al eje molecular de mayor polarizabilidad); después de este máximo la función decae monótonamente.

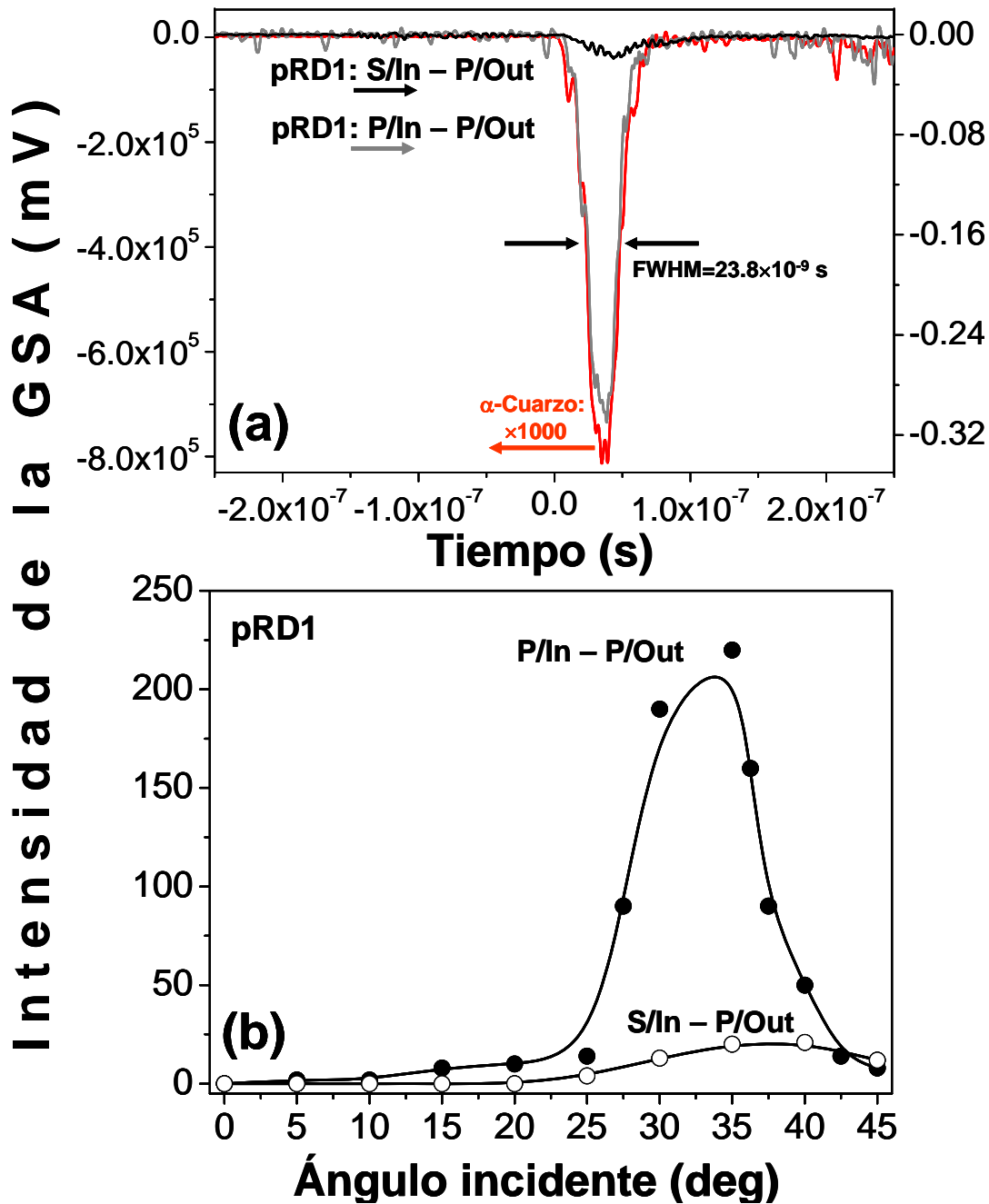


Figura 5.4. a) Intensidades de la GSA para la película sonogel dopada con pRD1 en configuración P/In-P/Out, S/In-P/Out y P/In-P/Out para el α -cuarzo; b) cambio en la intensidad de la GSA en función del ángulo de incidencia para la película dopada con pRD1 (las líneas continuas sirven solamente como guía visual de la tendencia en la señal de la GSA).

Similarmente, en la [Figura 5.5/a](#) se muestran las señales en su intensidad máxima de la película sonogel dopada con el polímero p3PEGMAN, para las configuraciones de polarización P/In-P/Out y S/In-P/Out, y la señal de calibración del α -cuarzo en

configuración P/In-P/Out. En la [Figura 5.5/b](#) se muestra el cambio de la señal de la GSA en función del ángulo de incidencia del haz fundamental para las mismas polarizaciones; igual que para la película dopada con pRD1 se observa un mínimo en la intensidad de la GSA cuando el ángulo de incidencia es cero y un máximo a ~ 30 grados.

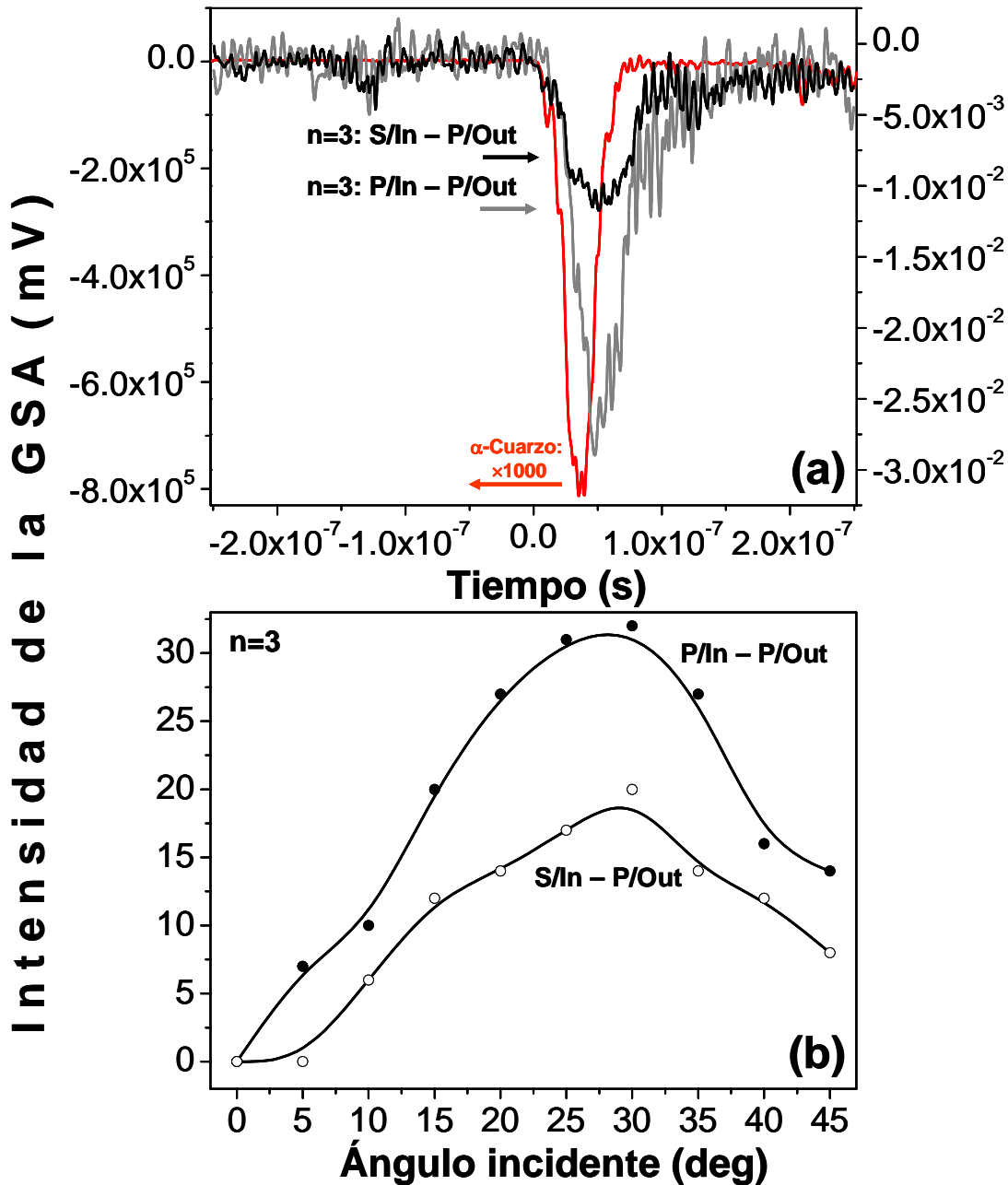


Figura 5.5. a) Intensidades de la GSA para la película dopada con p3PEGMAN en configuración P/In-P/Out, S/In-P/Out y P/In-P/Out para el α -cuarzo; b) cambio en la intensidad de la GSA en función del ángulo de incidencia para la película dopada con p3PEGMAN (las líneas continuas sirven solamente como guía visual de la tendencia en la señal de la GSA).

Es importante mencionar que en los casos pRD1 y $n = 3$, se obtuvo una señal estable de la GSA, mientras que para los demás casos (películas sonogel dopadas con los polímeros pnPEGMAN con $n = 2, 4$ y 6) se observó una señal de la GSA en exceso inestable y débil, que decae rápidamente después de un breve tiempo de exposición a la radiación láser. Esto sucede debido a los bajos valores de T_g de estos polímeros, lo que conduce a una rápida desorientación molecular debido a la gran concentración de energía en el punto de enfoque del haz láser. Este fenómeno también se presentó para la muestra con $n = 3$ sólo que en menor medida, y no fue notado para la muestra dopada con pRD1. Además, de los espectros de absorción (ver sección 4.2, [Figura 4.5](#)) se observó que los polímeros presentan su máximo de absorción cerca de los 532 nm, por lo que la señal de la GSA es igualmente atenuada por esta razón.

Con las medidas obtenidas por el método de franjas de *Maker*, se puede obtener el valor del coeficiente de la susceptibilidad óptica no-lineal efectivo de segundo orden $\chi_{eff}^{(2)}$ por medio de la siguiente ecuación (ver sección 1.8.1, [Ec. 1.38](#))

$$\chi_{eff}^{(2)} \propto \chi_{11}^{(2)-Cr} \left(\frac{2l_c^{Cr}}{\pi l} \right) \left[\frac{I_{2\omega}}{I_{2\omega}^{Cr-MAX}} \right]^{1/2}. \quad (5.2)$$

En esta ecuación se tiene que el valor de la longitud de coherencia del α -cuarzo es $l_c^{Cr} \approx 21 \mu\text{m}$ y el valor de la susceptibilidad es $\chi_{11}^{(2)-Cr} \approx 1.2 \text{ pmV}^{-1}$ [[5.4](#)]. Con estos datos se puede calcular el valor de $\chi_{eff}^{(2)}$ para las películas delgadas dopadas con pRD1 y p3PEGMAN.

De la [Figura 5.4](#) se observa que, para el polímero pRD1, la intensidad máxima es $I_{2\omega} = 220 \text{ mV}$ en polarización tipo P/In-P/Out y $l = 0.355 \mu\text{m}$; mientras que de la [Figura 5.5](#) se observa que, para el polímero p3PEGMAN, se tiene $I_{2\omega} = 32 \text{ mV}$ en polarización tipo P/In-P/Out y $l = 0.293 \mu\text{m}$. Para ambos casos se tiene que, para el α -cuarzo, $I_{2\omega}^{Cr-MAX} = 820.50 \text{ kV}$. En la [Tabla 5.1](#) se muestran los valores obtenidos de $\chi_{eff}^{(2)}$ para las películas delgadas dopadas con pRD1 y los polímeros pnPEGMAN a partir de la [Ec 5.2](#).

Tabla 5.1. Valores de $\chi_{eff}^{(2)}$ para los diferentes polímeros utilizados como dopantes.

Polímero	$\chi_{eff}^{(2)}$ (pmV ⁻¹)
pRD1	0.0234
p2PEGMAN	-----
p3PEGMAN	0.0108
p4PEGMAN	-----
p6PEGMAN	-----

Se observa que los valores obtenidos de $\chi_{eff}^{(2)}$ son bajos comparados con el valor para el α -cuarzo ($\chi_{eff}^{(2)} = 1.2 \text{ pmV}^{-1}$) y algunos otros materiales orgánicos con propiedades ópticas no-lineales (DCV, TCV, DDANS, poliéster BISMÁN, RD1 en monómero, con valores de $\chi_{eff}^{(2)}$ del orden de 1 y 10 pmV⁻¹ [5.5]).

Como se mencionó antes, el hecho de que las moléculas dopantes tengan valores de T_g extremadamente bajos (apenas superiores a la temperatura ambiente), no permiten una señal estable de la GSA y, en el caso del pRD1 y p3PEGMAN, se tenga una señal baja. Al parecer, la matriz vítrea sonogel no fue suficiente para mantener, en este caso extremo, la orientación de los polímeros de manera estable, debido a los bajos valores de T_g que permiten una alta movilidad de los polímeros dentro de la matriz a temperaturas relativamente bajas (ambiente). Por esto último se puede concluir que no existen uniones covalentes y cruzamientos entre los materiales dopantes y la matriz vítrea, o no son lo suficientemente fuertes para permitir que la orientación sea estable. También es importante notar que la concentración de dopante en la matriz vítrea fue grande (50/50 en relación porcentual), lo que pudo contribuir a que la señal decayera rápidamente debido a que la incorporación de moléculas orgánicas activas dentro de un polímero (polímero dopado) puede resultar en limitaciones de concentración y problemas de agregación molecular pues se ha mostrado que a mayor concentración, más rápido decae la señal de la GSA [5.6], debido al apareamiento de los dipolos que destruye la no-centrosimetría previamente inducida por la orientación por descarga tipo corona [5.6].

Dados estos últimos resultados de ONL, no alentadores en el caso de las moléculas implementadas, no se consideró el hecho de evaluar las componentes tensoriales $\chi_{ij}^{(2)}$ significativas para estas moléculas.

CONCLUSIONES

En la presente tesis, se logró la síntesis de materiales sonogel híbridos con azopolímeros funcionalizados conocidos como la serie pnPEGMAN con $n = 2, 3, 4$ y 6 y su precursor pRD1. La técnica utilizada para generar los sonogeles es un método novedoso que permite la reacción química entre TEOS y H_2O con radiación ultrasónica que forma estos materiales sin el uso de catalizadores externos (el hecho de tener un atmósfera de aire en la cámara de reacción, en interacción con la radiación ultrasónica favorece la creación de catalizadores “internos” que promueven la formación del sonogel). Los materiales híbridos obtenidos por esta técnica muestran buena estabilidad mecánica, tanto en formato de bulto, como en formato de película delgada. Estos materiales híbridos fueron caracterizados por distintas técnicas tanto de morfología como de espectroscopia óptica lineal y no-lineal tales como microscopía AFM, difracción de rayos X, absorción UV-Visible, fluorescencia, espectroscopia de infrarrojo y Raman, medición del índice de refracción y medición del coeficiente efectivo de la susceptibilidad óptica no-lineal de segundo orden $\chi_{eff}^{(2)}$ por el método de franjas de *Maker*.

Los **monolitos híbridos** se formaron al agregar a la solución en fase sol de TEOS hidrolizado una disolución de los polímeros a estudiar disueltos en THF a diferentes concentraciones de sonogel y disolución dopante (SG:D-D), en recipientes de teflón con volumen de 2 ml. Se observó que se puede controlar de forma eficiente la relación de concentración entre el sonogel, la cantidad de dopante y la geometría, dando muestras homogéneas y amorfas con tamaños de grano también homogéneos, características confirmadas por los estudios de AFM y los espectros de difracción de rayos X, en los que no se observan bandas estrechas, indicando la estructura amorfa de los monolitos híbridos.

En los espectros de absorción de las muestras dopadas los máximos de absorción se encuentran alrededor de 490 nm, mientras que para los polímeros disueltos en THF los máximos de absorción se encuentran alrededor de 470 nm, corrimiento característico de agregados tipo J. También es posible notar que no existe algún corrimiento apreciable en la

localización del máximo de absorción para las muestras híbridas a diferentes concentraciones de dopaje.

De los espectros de fluorescencia con excitaciones de 500 y 200 nm se puede observar que los polímeros pRD1 y pnPEGMAN no presentan emisiones a altas o bajas energías de excitación, o no de forma observable con la precisión del instrumento de medición, además de que la mayor fluorescencia registrada se debió a la emisión misma de la matriz vítrea sonogel, que pudo opacar cualquier emisión proveniente de las moléculas huésped. Por otro lado, de los espectros infrarrojo y Raman se localizaron las bandas principales asociadas a las vibraciones del sonogel y pequeñas bandas relacionadas a los diferentes enlaces de los polímeros utilizados. Asimismo, en estos espectros no se localizó alguna banda (enlace correspondiente) que pudiese indicar la existencia de alguna interacción química entre la matriz anfitriona y los cromóforos huésped, lo que indica la falta de uniones covalentes o cruzamientos importantes entre los materiales dopantes y la matriz vítrea, aunque estos estudios no son del todo concluyentes (debido a que hay tipos de enlaces que no son activos tanto en IR como en Raman), además, de los estudios de difracción de rayos X se observó un corrimiento de la banda principal de casi 3° (de 25.37° para la muestra pura, a 22.7° para los sonogeles dopados), lo que puede ser indicativo de alguna interacción entre la matriz y los polímeros dopantes (sin embargo, de existir alguna interacción, no es suficiente para mantener la orientación de los polímeros). Además se midieron los índices de refracción n para los monolitos con relaciones de concentración SG:D-D de 1.90:0.05 ml. Todos los estudios espectroscópicos, de rayos X, AFM y de índice de refracción demuestran una adecuada inserción de las moléculas huésped dentro de la matriz de SiO_2 .

Las muestras en formato de **película delgada** fueron desarrolladas por medio de un sistema de depósito por giro desarrollado en el laboratorio. Se fabricaron muestras en sustrato de vidrio (portaobjetos) y en sustrato de vidrio con recubrimiento electroconductor de ITO. Para la creación de estas muestras se depositó el sonogel dopado (mezcla en fase sol) en los sustratos; se hizo girar la platina del sistema, después la muestra se dejó secar durante 15 minutos y finalmente se retiró del disco. Las muestras con recubrimiento de ITO se hicieron con relaciones de sonogel disolución dopante (SG/D-D)

porcentuales de 50/50. Se midieron los espesores de estas muestras por medio de AFM y por medio de un algoritmo computacional a través de los espectros de transmisión de las películas, dando como resultado valores de los espesores entre 0.210 y 0.430 μm . Se observaron espectros de absorción similares a los de las muestras en bulto (máximo de absorción alrededor de 475 nm), sólo que con menor intensidad. El índice de refracción de estas muestras se midió a través del algoritmo computacional utilizado para medir espesores de las películas. Los valores obtenidos de n fueron mayores en comparación con los valores obtenidos para las muestras en monolito.

Las películas delgadas en sustrato con recubrimiento de ITO se orientaron exitosamente por medio de un dispositivo de descarga tipo corona, lo cual se comprobó con la medición de los espectros de absorción de las muestras antes/después del proceso de polarización. Con esto se pudo medir el parámetro de orden de las muestras dando como resultado: para pRD1 $\phi_{pRD1} = 0.3166$; para p2PEGMAN $\phi_{n=2} = 0.0933$; para p3PEGMAN $\phi_{n=3} = 0.0719$; para p4PEGMAN y p6PEGMAN se obtuvieron valores extremadamente bajos de ϕ , por lo que no se reportaron, lo cual aunado a los corrimientos observados en las bandas de absorción entre las fases líquidas-sólidas, puede indicar que en estas muestras los agregados tipo J fueron mayoritariamente del tipo anti-paralelo, lo que pudo minimizar cualquier posible orientación molecular por medio del método empleado.

Después de orientar las moléculas de las películas delgadas aptas para ello, se procedió a la medición del coeficiente efectivo de la susceptibilidad óptica no-lineal de segundo orden, $\chi_{eff}^{(2)}$, por el método de franjas de *Maker* utilizando el cristal α -cuarzo como material de referencia para la calibración de óptica no-lineal. Los valores obtenidos fueron, para la película dopada con pRD1 $\chi_{eff}^{(2)} = 0.0234 \text{ pmV}^{-1}$ y para p3PEGMAN $\chi_{eff}^{(2)} = 0.0108 \text{ pmV}^{-1}$. Para las demás muestras dopadas con pnPEGMAN con $n = 2, 4$ y 6 se observó una señal de la GSA muy inestable y débil (apenas medible sobre el nivel de ruido del fotomultiplicador), que decae rápidamente después de un breve tiempo de exposición a la radiación láser, lo que no permite cuantificar el valor de $\chi_{eff}^{(2)}$ para estas muestras. Este decaimiento se debe a los bajos valores de T_g de estos polímeros, pues conducen a una rápida desorientación molecular debido a la gran concentración de energía en el punto de enfoque del haz láser.

Como se observa, a pesar de poseer valores de momento dipolar μ altos, los materiales híbridos en formato de película delgada no permitieron la medida de un valor de la $\chi_{eff}^{(2)}$ sobresaliente, debido a las bajas temperaturas de transición vítrea de los polímeros dopantes, o bien a efectos de agregación molecular. De los valores obtenidos (para pRD1 y p3PEGMAN) se observan valores muy pequeños en comparación con otros materiales (como el α -cuarzo mismo y otros compuestos orgánicos como DCV, TCV, DDANS, poliéster BISMÁN, pRD1 en monómero, que varían entre 1 y 10 pmV⁻¹) por lo que los polímeros pnPEGMAN, que se creían buenos candidatos para ONL debido a su alto momento dipolar, indicador de una GSA grande, no son buenos candidatos para ser utilizados en dispositivos fotónicos y opto-electrónicos a base de efectos de ONL a temperatura ambiente, mediante el proceso sonogel aquí utilizado. Por otro lado, la matriz anfitrión sonogel no fue suficiente, en este caso, para mantener orientación molecular alguna producida por la descarga corona de manera estable, y sólo actuó como soporte de los compuestos orgánicos. Por lo que se puede afirmar que no es suficiente el contener a los polímeros dentro la matriz para aminorar posibles efectos de agregación molecular, por lo que interacciones físicas y/o químicas entre la matriz y el material dopante serían requeridas, en este caso, para mantener una orientación molecular inducida en la matriz. Una forma de evitar que los polímeros dopantes decaigan después de un periodo de tiempo, es injertar a estos cromóforos en forma covalente en el esqueleto estructural de la matriz polimérica (formando un polímero funcionalizado); con esto se puede incrementar la concentración molecular sin efectos de agregación no deseables para la GSA.

Aun con lo anterior, se comprueba toda una metodología útil para la síntesis de materiales sonogel híbridos de buena calidad óptica y propiedades mecánicas y térmicas aceptables para muestras con estructura, tanto monolítica como en formato de películas delgadas por el método de depósito por giro. También se comprueba la eficacia del sistema de descarga tipo corona para la orientación de las películas dopadas con compuestos azopoliméricos, así como la del arreglo experimental para medir la intensidad de la GSA a través del método de franjas de *Maker*. Todo esto da pauta a la búsqueda de nuevos polímeros con características más adecuadas para presentar efectos de ONL de forma eficiente en el ambiente sonogel.

Cabe mencionar, como punto final, que el proceso de investigación interdisciplinario, como el desarrollado en este trabajo entre Químicos y Físicos, proporciona una forma interactiva y de retroalimentación que conduce al mejoramiento de los productos de investigación; permitiendo entonces el orientar a los colegas químicos sobre posibles factores que afectan el desempeño de sus sistemas moleculares sintetizados para una aplicación dada (en este caso de óptica no-lineal). Así pues, es importante, para el desarrollo de polímeros con posibles aplicaciones en ONL, no sólo tener valores altos del momento dipolar, sino también tener valores de temperatura de transición vítrea altos.

REFERENCIAS

CAPÍTULO 1

- [1.1] R. Sutherland. Handbook of nonlinear optics. Marcel Dekker, Nueva York, 1996.
- [1.2] R. Boyd. Nonlinear Optics, 2nd edition. Academic Press, San Diego, 2003.
- [1.3] P. A. Franken *et. al.* Phys. Rev. Lett. 7, 118 (1961).
- [1.4] P. Prasad, D. Williams. Introduction to Nonlinear optical effects in molecules and polymers. John Wiley & Sons, Inc., USA, 1991.
- [1.5] Alfredo Franco, *et. al.* Optical Materials 29, (2006) 6 –11.
- [1.6] Omar G. Morales-Saavedra, *et. al.* J. Non. Opt. Phys. Mat. 15 (2006) 431 –446.
- [1.7] Oudar, J. L., J.Zyss. Phys. Rev. A 26, (1982) 2016.
- [1.8] Meredith *et. al.* Macromolecules 15, (1982) 1385-1389.
- [1.9] Meredith *et. al.* Nonlinear optical properties of Organic and Polymeric Materials. ACS Symposium Series 233, ACS Publications, Washington, DC, 1984, 109-133.
- [1.10] Williams, D. J., in D. S. Chelma & J. Zyss (Eds.), Nonlinear optical properties of Organic Molecules and Crystals, Vol. 1. Academic, New York, 1987, 405-435.
- [1.11] Singer, K. D. *et. al.*, in D. S. Chelma & J. Zyss (Eds.), Nonlinear optical properties of Organic Molecules and Crystals, Vol. 1. Academic, New York, 1987, 437-468.
- [1.12] P. D. Maker *et. al.* Phys. Rev. Lett. 8 21 (1962).
- [1.13] O. Morales, L. Castañeda. Optics Communications, 269, (2007) 370 –377.
- [1.14] Omar G. Morales-Saavedra *et. al.* Mol. Cryst. 449, (2006) 161-177.
- [1.15] G. Simpson, K. Rowlen. Acc. Chem. Res. 33 (2000) 781-789.
- [1.16] J. Jerphagnon, S. E. Kurtz. J. Appl. Phys. 41, 1667 (1970).

[1.17] Vicente Torres Zúñiga. Desarrollo de películas delgadas sol-gel híbridas con efectos de óptica no lineal. Tesis de Maestría (Posgrado en Ingeniería), UNAM, 2007.

CAPÍTULO 2

[2.1] Vicente Torres Zúñiga. Desarrollo de películas delgadas sol-gel híbridas con efectos de óptica no lineal. Tesis de Maestría (Posgrado en Ingeniería), UNAM, 2007.

[2.2] Nicolo Omeneto. Role of lasers in analytical atomic spectroscopy: where, when and why. Plenary lecture, JASS, 13 (1998).

[2.3] M. J. Weber. Handbook of optical materials. The CRC Press, Laser and Optical Science and Technology Series. 2002.

[2.4] F. Chang *et. al.* J. crystal growth. 277 (2005) 298-302.

[2.5] R. Boyd. Nonlinear Optics, 2nd edition. Academic Press, San Diego, 2003.

[2.6] D. L. Mills. Nonlinear Optics: basic concepts. Springer-Verlag, 1991.

[2.7] P. Prasad, D. Williams. Introduction to Nonlinear optical effects in molecules and polymers. John Wiley & Sons, Inc. USA, 1991.

[2.8] Fernando Tonatiuh García Tenorio. Síntesis y caracterización de nuevos azopolímeros y cristales líquidos de azobenceno con aplicaciones optoelectrónicas. Tesis de Maestría (Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales), UNAM, 2007.

[2.9] E. Rivera. Materiales avanzados. 2, (2003) 23-30.

[2.10] Alfredo Franco, *et. al.* Optical Materials 29 (2006) 6 –11.

[2.11] C. Sánchez, B. Lebeau. Optical Propertieess of Functional Hybrid Organic-Inorganic Nanocomposites. Encyclopedia of Materials: Science and Technology, 2004 1-5.

[2.12] Anne-Claire Le Duff *et. al.* J. Opt. Soc. Am. B Vol. 18, 12 (2001) 1827-1831.

- [2.13] Tonatiuh Garcia, Omar G. Morales-Saavedra, E. Rivera *et. al.*, Synthesis and characterization of novel azo-polymers bearing oligo(ethylene glycol) spacers. Artículo sometido en Polymer, 2008.
- [2.14] International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), <http://www.iupac.org> consultada: 15/enero/2008.
- [2.15] J. Reyes-Esqueda *et. al.* Optics Communications 198 (2001) 207-215.
- [2.16] Omar G. Morales-Saavedra *et. al.* Mol. Cryst., 449, (2006) 161-177.

CAPÍTULO 3

- [3.1] C. J. Brinker, G. W. Scherer. Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing. Academic press, San Diego, 1990.
- [3.2] Jorge Alejandro Reyes Esqueda. Estudio de las propiedades ópticas no lineales de materiales sol-gel: la importancia de las interacciones intermoleculares en el coeficiente electro-óptico y en la fotoconducción. Tesis de Doctorado (Posgrado en Ciencias Físicas), UNAM, 2001.
- [3.3] J. O. Flores, J. M. Saniger. J. Sol-Gel Sci. Techn. 39, (2006) 235-240.
- [3.4] Tarasevich, M. Amer. Cer. Soc. Bull. 63 (3) (1984):500 (sólo *Abstract*)
- [3.5] Zarzycky, J. Heteroegen. Chem. Rev. 1:243, (1994).
- [3.6] Blanco, E. *et. al.* Appl. Organomet. Chem. 13:399, (1999).
- [3.7] Vollet, D.R. *et. al.* (2003) Phys. Rev. B 67:184.
- [3.8] Zarzycky, J. en: Ulman, D.R., Ulrich D.R. (eds). Ultra-structure processing of advanced materials. Willey, New York 1992. pp135.
- [3.9] Omar G. Morales-Saavedra *et. al.* J. Sol-Gel Sci. Techn. 41, (2007) 277-289.
- [3.10] Omar G. Morales-Saavedra *et. al.* Mol. Cryst., 449, (2006) 161-177.
- [3.11] Omar G. Morales-Saavedra *et. al.* J. Non-Crys. Sol. 353 (2007) 2557-2566.

- [3.12] Omar G. Morales-Saavedra y Ernesto Rivera. *Polymer*. 47 (2006) 5330-5337.
- [3.13] Alfredo Franco Pérez. Generación de segundo armónico óptico en películas sol-gel contaminadas con cromóforos push-pull. Tesis de Doctorado (Posgrado en Ciencias Físicas), UNAM, 2007.
- [3.14] Vicente Torres Zúñiga. Desarrollo de películas delgadas sol-gel híbridas con efectos de óptica no lineal. Tesis de Maestría (Posgrado en Ingeniería), UNAM, 2007.
- [3.15] José Ocotlán Flores Flores. Obtención de sonogel de SiO₂ en ausencia de catalizadores. Tesis de Doctorado (Posgrado en Ciencia e Ingeniería de materiales), UNAM, 2008.
- [3.16] R. Yeng *et. al.* *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 247 (1992) pp111.

CAPÍTULO 4

- [4.1] C. J. Brinker, G. W. Scherer. *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing*. Academic press, San Diego, 1990.
- [4.2] Klein, Lisa C.; [Ed.]. *Sol-Gel Optics, Processing and Applications*, Springer US, 1994.
- [4.3] J. R. Lakowicz. *Principles of fluorescence spectroscopy*, 3rd edition. Springer 2006.
- [4.4] Sakka, Sumio; [Ed.]. *Handbook of Sol-Gel Science and Technology, Processing, Characterization and Applications*, Vol. I - Sol-Gel Processing/Hiromitsu Kozuka, Editor, Kluwer Academia Publishers, 2008.
- [4.5] Matsui K. *et. al.* *J. Non-Cryst. Solids*. 169, (1994) 295-300.
- [4.6] Omar G. Morales-Saavedra *et. al.* *J. Sol-Gel Sci. Techn.* 41, (2007) 277-289.
- [4.7] J. O. Flores, J. M. Saniger. *J. Sol-Gel Sci. Techn.* 39, (2006) 235-240.
- [4.8] Socrates, George. *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies Tables and Charts*, Wiley, J, 2004.

- [4.9] A. P. Caricato *et. al.* *App. Sur. Sci.* 248 (2005) 440-445.
- [4.10] Jorge I. Cisneros. *Opt. Soc. Am.* 37, (1998) 5262-5270.
- [4.11] Vicente Torres Zúñiga. Programa de modelado de índices de refracción y espesores en películas delgadas, STV. CCADET-UNAM, 2007.

CAPÍTULO 5

- [5.1] Ana Laura Pérez Martínez. Efecto eléctrico de azo-polímeros con alto contenido de colorantes polares. Tesis de Maestría (Posgrado en Ciencias Químicas), UNAM, 2005.
- [5.2] Alfredo Franco Pérez. Generación de segundo armónico óptico en películas sol-gel contaminadas con cromóforos push-pull. Tesis de Doctorado (Posgrado en Ciencias Físicas), UNAM, 2007.
- [5.3] Jorge Alejandro Reyes Esqueda. Estudio de las propiedades ópticas no lineales de materiales sol-gel: la importancia de las interacciones intermoleculares en el coeficiente electro-óptico y en la fotoconducción. Tesis de Doctorado (Posgrado en Ciencias Físicas), UNAM, 2001.
- [5.4] a) Ch. Brossherd, *et. al.* *J. Appl. Phys.* 71, (1992) 1594. b) Shen, Y. R.; *The Principles of Nonlinear Optics*, Wiley, J, 2002.
- [5.5] K. D. Singer *et. al.* *Appl. Phys. Lett.* 53 (19) (1988) 1800-1802.
- [5.6] J. Reyes-Esqueda *et. al.* *Optics Communications* 198 (2001) 207-215.