



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE  
MÉXICO**

**Posgrado en Ciencias Físicas**

**Estudios de Generación de Segundo Armónico y Parámetro de Orden en películas amorfas y nanoestructuradas de  $\text{SiO}_2$  y PMMA contaminadas con  $\text{DO}_3$ .**

**TESIS**  
PARA OBTENER EL GRADO DE  
**MAESTRA EN CIENCIAS (FÍSICA)**  
PRESENTA  
**Fis. LAURA ANGÉLICA ROMERO MIRANDA**

DIRECTOR DE TESIS: DR. JORGE ALFONSO GARCÍA MACEDO

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTORAL (Comenzando por el Tutor Principal):

DR. JORGE ALFONSO GARCÍA MACEDO

DR. LUÍS FERNANDO MAGAÑA SOLÍS

DR. MIGUEL ÁNGEL SOLÍS ATALA.



posgrado en ciencias físicas  
u n a m

**2009**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

## **Agradecimientos**

Quiero agradecer al apoyo financiero de CONACYT 79781, CONACyT 89584, NSF-CONACYT, PUNTA, ICYTDF y PAPIIT 116506-3.

También agradezco al apoyo de la beca de maestría otorgada por CONACYT, que me permitió sostenerme económicamente durante mis estudios de Posgrado.

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

Muy en especial a mi asesor y director de Tesis, tanto de Licenciatura como de Maestría, Dr. Jorge Alfonso García Macedo, por brindarme su apoyo, confianza y paciencia.

Por otro lado, quiero agradecer al Dr. Alfredo Franco Pérez por la elaboración de las muestras y por sus importantes e inapreciables comentarios, los cuales contribuyeron para enriquecer este trabajo. Y a la Dra. Guadalupe Valverde por todo el apoyo académico, técnico y moral durante mi estancia en el Instituto de Física.

A mi comité Tutorial, integrado por

Dr. Jorge Alfonso García Macedo

Dr. Luís Fernando Magaña Solís

Dr. Miguel Ángel Solís Atala

Por haberme hecho sentir siempre apoyada en lo que a mis obligaciones académicas concernía, pero sobretodo, por sus valiosos consejos.

Muy en especial, a mi comité sinodal, por revisar este trabajo y enriquecerlo con sus valiosos comentarios.

Y por supuesto, a mi querida Universidad, nuestra Máxima Casa de Estudios.

*Nuevamente, con todo mi cariño y profundo agradecimiento, dedico este trabajo a mis padres, por todo su amor, paciencia, y apoyo incondicional.*

*Muy en especial para mi princesa. Te amo Leilani.*

*Por supuesto, para todos mis queridísimos amigos y familiares, que siempre me han apoyado y han creído en mí.*

## RESUMEN

Se estudiaron películas delgadas amorfas y nanoestructuradas de polimetilmetacrilato (PMMA) y Dióxido de Silicio ( $\text{SiO}_2$ ), contaminadas con el colorante orgánico Disperse Orange 3 (DO3) mediante el proceso Sol-Gel. Estas películas fueron caracterizadas por absorción óptica, difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido. Se estudió la señal de generación de segundo armónico como función de la orientación dipolar por efecto corona, a las temperaturas de 60, 80, 100 y 120° C. Asimismo se analizó en las muestras nanoestructuradas, el comportamiento en la señal de generación de segundo armónico a distintos ángulos de incidencia entre el haz fundamental y el campo corona. Por otro lado, se analizó la evolución del parámetro de orden como función del tiempo de polarización a distintos tratamientos térmicos. En ambos estudios, se utilizó un modelo teórico previamente elaborado con el cual se ajustaron los resultados. Por último, con los resultados obtenidos, se realizó un análisis comparativo del comportamiento observado entre las muestras amorfas y las nanoestructuradas, así como las diferencias tanto cualitativas como cuantitativas entre el comportamiento en la orientación de los cromóforos en distintas matrices.

# ÍNDICE

	Página
<b>Resumen</b> .....	1
<b>Índice</b> .....	2
<b>Introducción</b> .....	3
<b>Capítulo 1. Marco Teórico</b> .....	5
1.1 Películas Sol-Gel.....	6
1.2 Cromóforos Push-Pull.....	9
1.3 Absorción Óptica.....	11
1.4 Tratamiento de Polarización: Efecto Corona.....	12
1.5 Generación de Segundo Armónico.....	14
1.6 Parámetro de Orden.....	18
<b>Capítulo 2. Desarrollo Experimental</b> .....	21
2.1 Equipo de Absorción óptica.....	22
2.2 Dispositivo de Generación de Segundo Armónico.....	23
2.3 Método Experimental.....	25
<b>Capítulo 3. Resultados y Análisis</b> .....	27
3.1 Caracterización de las Muestras.....	28
3.1.1 Películas PMMA:DO3.....	28
3.1.2 Películas SiO <sub>2</sub> :DO3.....	30
3.2 Generación de Segundo Armónico.....	32
3.2.1 Generación de Segundo Armónico a distintos tratamientos térmicos...	32
3.2.2 Generación de Segundo Armónico a distintos ángulos de incidencia...	45
3.3 Parámetro de Orden.....	51
<b>Capítulo 4. Conclusiones</b> .....	57
<b>Bibliografía</b> .....	61

## INTRODUCCIÓN

En la actualidad existe un gran interés por los dispositivos ópticos, los cuales vislumbran una prometedora ventaja sobre los electrónicos, en los ámbitos de las telecomunicaciones, almacenamiento y procesamiento de datos, etc. De este modo, en las últimas dos décadas se han realizado una gran cantidad de esfuerzos e investigaciones en la búsqueda de nuevos materiales con propiedades ópticas novedosas<sup>[1]</sup>. En particular, se ha desarrollado un interés especial por materiales con propiedades ópticas no lineales (ONL materials) tales como: rectificación óptica, generación óptica de armónicos, mezcla de frecuencias, autoenfoco de luz, etc.

Los materiales ONL más comúnmente usados hasta ahora son los cristales inorgánicos y los compuestos semiconductores, debido a que tienen buenas propiedades ópticas, grandes no linealidades, son resistentes y presentan una gran estabilidad estructural, no obstante, tienen un costo de fabricación muy elevado<sup>[2]</sup>. Una de las rutas alternativas ante tal problemática, la presentan los sistemas de colorantes orgánicos en matrices sólidas nanoestructuradas sintetizadas por la vía de polimerización tanto de especies orgánicas como inorgánicas<sup>[3,4]</sup>.

Los colorantes orgánicos ó cromóforos, se han utilizado desde la década de los setenta como fuentes de radiación óptica coherente entonable, es decir, como fuentes de acción láser. Estos colorantes láser se caracterizan por tener una alta eficiencia cuántica, flexibilidad en la fuente de bombeo, un gran ancho de banda de emisión (es decir, con una selección de colorantes apropiados se puede cubrir la región espectral desde el ultravioleta hasta el infrarrojo cercano (aprox. 350 nm a 1100 nm)), etc. Además, bajo ciertas condiciones se ha encontrado que también poseen propiedades ópticas no lineales<sup>[5-7]</sup>.

Uno de los principales retos ha sido la búsqueda de materiales en los que se puedan incorporar tales moléculas de colorante sin que se afecten sus propiedades ópticas, por lo tanto estos materiales deben reunir las siguientes características: ser transparentes a la región visible del espectro; deben sintetizarse a temperatura menor a la que las moléculas sufran daño, ya que las moléculas orgánicas se degradan a temperaturas elevadas; y deben presentar una fase líquida a temperatura ambiente para poder formar distintos tipos de materiales. Ante tales exigencias, los óxidos vítreos sintetizados por la técnica de sol-gel, que es un proceso realizado a temperatura ambiente, y los polímeros orgánicos, son los mejores prospectos<sup>[8]</sup>.

Por otra parte, en años recientes los materiales nanoestructurados sintetizados por la vía de polimerización de especies tanto orgánicas como inorgánicas, alrededor de un patrón de estructura, han sido objeto de una extensa investigación. Esta nueva generación de materiales nanoestructurados promete tener una diversidad de aplicaciones tales como catálisis, filtración, separación química, obtención de efectos físicos específicos, como lo son la dureza ó la lubricación; y por supuesto, y es éste el contexto en el que se sitúa el presente trabajo: la elaboración de matrices sólidas para colorantes orgánicos, cuyas características estructurales puedan optimizar sus propiedades químicas, mecánicas, térmicas y ópticas<sup>[9]</sup>.

Una vez elaborados tales materiales, comúnmente se aplica un tratamiento de polarización: como los cromóforos dopantes poseen un momento dipolar eléctrico alto, se pueden alinear mediante un campo eléctrico externo para producir materiales que presentan efecto ópticos no lineales. La polarización por efecto corona ha probado ser un método eficaz para la orientación de estos cromóforos. Adicionalmente se requiere aplicar un tratamiento térmico

para aumentar la movilidad de estos cromóforos, y por ende, mejorar la respuesta de polarización<sup>[8,10]</sup>.

La orientación de las moléculas dopantes afecta de manera importante varias propiedades físicas de la película, como lo es la absorción óptica y la generación de segundo armónico<sup>[11]</sup>. El parámetro de orden se relaciona con la eficiencia del tratamiento de polarización por medio del estudio de absorción óptica<sup>[12]</sup>. El equipo de trabajo de Fotónica de Geles del Instituto de Física de la UNAM, anteriormente propuso un modelo teórico para entender la dinámica en la orientación de estas moléculas<sup>[11]</sup>. Este modelo ha sido utilizado con anterioridad en el estudio de otros materiales<sup>[12,13]</sup>.

La forma en la que las moléculas del colorante responden al tratamiento de polarización, es un resultado de la combinación de tres factores: la naturaleza de la matriz que las contiene, la forma de las interacciones molécula-molécula y la forma de las interacciones molécula-matriz. Por tanto, con este fin, se estudiaron materiales con distintas matrices: SiO<sub>2</sub> y PMMA; y asimismo se seleccionaron, dentro de estas dos variantes, diferentes fases: amorfa y lamelar. El colorante orgánico bajo estudio fue el cromóforo Disperse Orange 3, mejor conocido como DO3<sup>[14-17]</sup>.

Ahora bien, diversos son los factores que influyen en la respuesta de orientación de los cromóforos con el campo corona<sup>[18-20]</sup>. Por lo tanto, el objetivo central de este trabajo consistió en realizar un estudio en estos novedosos materiales, con la finalidad de analizar si en determinado momento se podía optimizar la respuesta en la señal de generación de segundo armónico y en el parámetro de orden, como función del tratamiento térmico aplicado y/o el ángulo de incidencia entre el haz fundamental y el campo corona. Con el objeto de realizar un estudio más completo de estos fenómenos, se realizó un estudio cíclico para la orientación y desorientación de los cromóforos, y finalmente, se utilizó el modelo teórico para ajustar los datos experimentales.

Las variables que se utilizaron en el estudio, la elección de los materiales, las diferentes etapas analizadas y la adición de un ajuste teórico a los experimentos, permitió advertir diferencias importantes, tanto cualitativas como cuantitativas, en la orientación de los cromóforos en estos sistemas matriz-huésped.

En el capítulo 1 se exponen los fundamentos teóricos necesarios para una comprensión general de los fenómenos físicos y químicos involucrados en este trabajo.

En el capítulo 2 se describen los dispositivos utilizados para la obtención de los espectros de absorción óptica, y para la medición in situ de la señal de generación de segundo armónico. Por último, se detalla la rutina experimental

En el capítulo 3 se ilustran las gráficas obtenidas para la caracterización de las muestras mediante difracción de rayos X y absorción óptica, la evolución de la señal de generación de segundo armónico como función del tiempo de polarización, el tratamiento térmico aplicado, el ángulo entre el haz incidente y la dirección de aplicación del campo corona, y por último la evolución temporal del parámetro de orden para distintos tratamientos térmicos. Posteriormente se analizan y discuten los resultados obtenidos.

Finalmente, en el capítulo 4 se presentan las conclusiones de este trabajo.

## **Capítulo 1**

### **Marco teórico**

## 1.1 Películas Delgadas de SiO<sub>2</sub> y PMMA con DO3.

El primer lote de muestras que se estudió en la presente tesis, consistió de películas delgadas de Dióxido de Silicio ó SiO<sub>2</sub>, dopadas con el cromóforo “Disperse Orange” 3 (DO3). Estas películas se elaboraron mediante el método Sol-Gel<sup>[3]</sup>.

El proceso sol-gel para hacer vidrios óxidos generalmente involucra el uso de metales alcóxidos que experimentan hidrólisis y reacciones de condensación ó polimerización para formar geles. El proceso sol-gel puede dividirse comúnmente en los siguientes pasos: formación de la solución, gelación, secado y densificación<sup>[21]</sup>. Este proceso se ilustra en la figura 1.1.

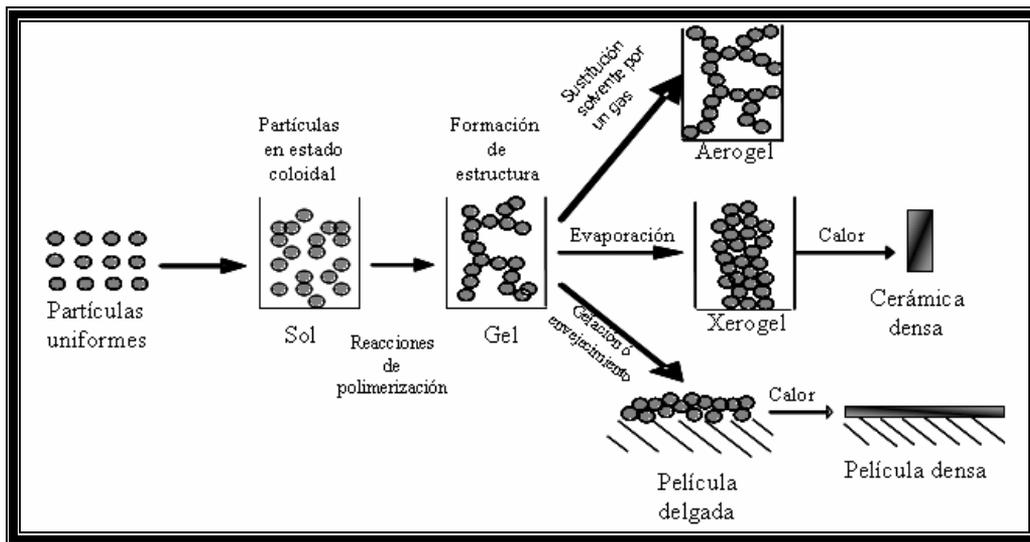
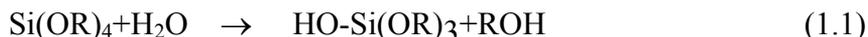


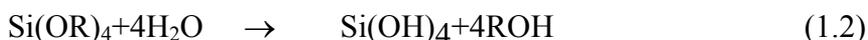
Figura 1. 1 Esquema de las diferentes etapas en el proceso Sol-gel

En la etapa de la formación de la solución, comienzan las reacciones de hidrólisis y la polimerización por condensación. En la etapa de gelación, la viscosidad aumenta hasta que la solución deje de fluir y continúan las reacciones de hidrólisis y condensación. El tiempo de la gelación depende de la química de la solución y de la naturaleza de la especie polimérica. La transición sol-gel es irreversible aunque muestra una dependencia con el volumen inicial de la preparación. El siguiente paso consiste en el secado y envejecimiento del gel. Este gel recién formado por partículas conectadas entre sí, contiene el líquido entre sus intersticios o poros. Al remover la fase líquida para obtener un gel seco mediante la evaporación a baja temperatura, ocurren procesos que cambian la estructura y propiedades del gel. Cuando la evaporación se impide, el secado se retarda dando lugar a otros cambios físicos y químicos que afectan la estructura y las propiedades del gel resultante. En general en esta etapa hay una pérdida considerable de peso y encogimiento debido a que durante el nivel inicial de secado, las fuerzas de capilaridad, causadas por el líquido que se extiende entre los poros, ejercen una compresión. A medida que la compresión es mayor a la fuerza de la red, el gel se va contrayendo conforme se evapora el líquido. El gel final seco se llama xerogel. Finalmente la densificación es un proceso para obtener un vidrio a partir del gel. Se lleva a cabo a una temperatura mayor que la temperatura ambiente para remover las partículas volátiles y para eliminar la porosidad del gel<sup>[21]</sup>.

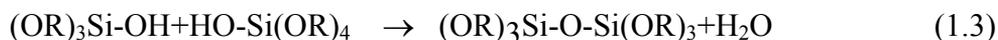
Los metales alcóxidos son los miembros de la familia de los compuestos metalorgánicos, que tiene un ligando orgánico unido a un átomo metálico ó metaloide. Los ejemplos más utilizados son el tetraetilortosilicato (TEOS) y el tetrametilortosilicato (TMOS). Los metales alcóxidos son precursores muy populares porque reaccionan fácilmente con el agua. Esta reacción es llamada hidrólisis, porque un ión hidróxilo se une al átomo metálico<sup>[9]</sup>, como se muestra a continuación:



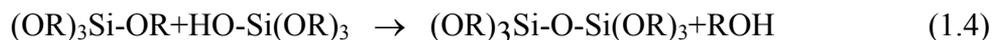
donde R representa el grupo metilo o etil. ROH es un alcohol. Las especies parcialmente hidrolizadas pueden ser representadas como  $\text{Si(OR)}_{4-n}(\text{OH})_n$ . La hidrólisis completa produce especies  $\text{Si(OH)}_4$ ,



Dos moléculas parcialmente hidrolizadas pueden unirse en una reacción de condensación, dada por las siguientes ecuaciones:



ó



La reacción de condensación continuará para producir moléculas más y más grandes mediante el proceso de polimerización, formándose muchos enlaces siloxanos del tipo Si-O-Si. Si una molécula alcanza dimensiones macroscópicas tales que se extienda a lo largo de la solución, la sustancia se llama gel<sup>[22]</sup>. Así un gel es una sustancia que contiene un esqueleto sólido continuo envolviendo una fase líquida continua.

Por otro lado, el segundo lote de muestras estudiado consistió en películas delgadas del polímero orgánico PoliMetilMetAcrilato, ó PMMA, dopadas también con el cromóforo Disperse Orange 3 (DO3). En general estas películas se preparan disolviendo PMMA en un disolvente adecuado, por ejemplo el tetrahidrofurano, conocido también como THF. En esta solución los monómeros de PMMA reaccionan entre sí, formando un polímero con la forma del recipiente que lo contiene, resultando así un material sólido tras la evaporación del disolvente.

Adicionalmente, en ambos tipos de matriz, es posible darle una estructura cristalina a la red polimérica que se forma durante las reacciones del proceso. Para ésto se agrega al material, durante su fase líquida, un tipo particular de moléculas llamadas surfactantes (por “agente activo de superficie”, SURFace ACTive AgeNT), ó tensoactivos, las cuales dirigen la formación de la estructura.

Un tensoactivo es una especie química que combina en una sola molécula un grupo hidrofóbico con uno hidrofílico. Gracias a la afinidad del grupo hidrofílico con la componente acuosa, un extremo de una molécula de surfactante se orienta hacia ésta, mientras el otro, el extremo hidrofóbico, lo hace alejándose de ella<sup>[9]</sup>.

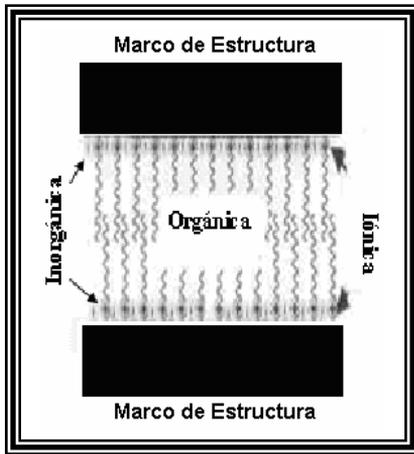


Figura 1.2 Diferentes regiones en la nanoestructura cuando el agente que la dirige es un surfactante iónico.

El concepto fundamental consiste en tener diferentes regiones separadas espacialmente y que son químicamente diferentes. La nanoestructura consiste de dos regiones: el “framework” o marco de estructura, que en esta caso fue SiO<sub>2</sub> ó PMMA; y la región “orgánica”, que está formada por el patrón de estructura. Cuando el patrón de estructura es un surfactante iónico, entonces la región “iónica” se formará en la interfase entre las regiones orgánica e inorgánica. Estas regiones son esquematizadas en la figura 1.2<sup>[9]</sup>. Algunas de las configuraciones geométricas posibles en estos materiales sol-gel son las conocidas como lamelar y hexagonal. Por otro lado, mediante la técnica de difracción de rayos X se puede determinar la fase estructural de estas películas nanoestructuradas.

Las muestras con estructura lamelar estudiadas en este trabajo, fueron elaboradas con el surfactante iónico Sulfato Dodecyl de Sodio, conocido como SDS. En la figura 1.3 se ilustra la fórmula molecular de este surfactante. La cadena de carbonos es la parte hidrofóbica de los surfactantes y el grupo iónico es la parte hidrofílica

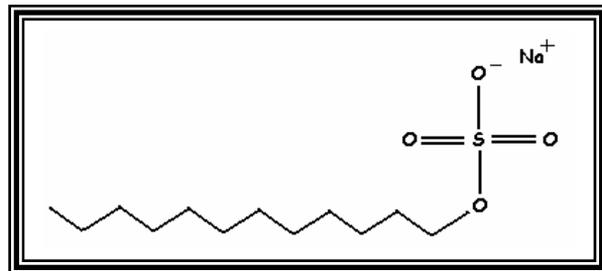


Figura 1.3 Fórmula estructural del surfactante SDS.

Ahora bien, todas las películas estudiadas fueron depositadas sobre un sustrato de vidrio mediante el método de recubrimiento por inmersión, o “dip-coating”. Este proceso consiste esencialmente en sumergir el sustrato de vidrio en una solución que tiene todos los componentes, posteriormente mediante un complejo sistema de autoensamblaje se extrae el sustrato a una velocidad constante. En la figura 1.4 se muestran las diferentes etapas de este proceso<sup>[11,21]</sup>.

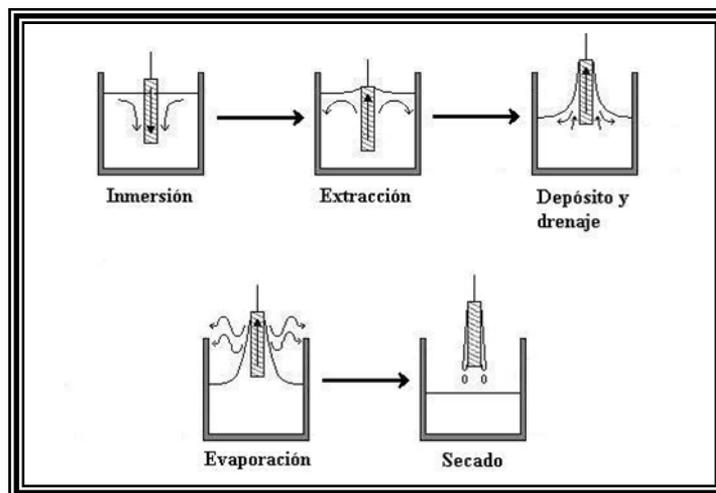


Figura 1.4 Preparación de las películas por inmersión o “dip-coating”.

Durante el proceso de extracción, la película se adelgaza por evaporación del solvente, el efecto gravitacional y un posible gradiente de tensión superficial dirigidos por el flujo al extraer el sustrato. La evolución estructural durante la deposición de la película es muy compleja y rápida; la transformación de sol a gel y luego a xerogel se completa en 30 segundos. El resultado final es el traslape de la etapa del secado con las reacciones de condensación e hidrólisis.

Tanto el grosor como la microestructura de una película delgada obtenida por el método “dip coating” dependen de factores como la viscosidad y la densidad del sol, el surfactante utilizado y la velocidad de extracción del sustrato.

## 1.2 Cromóforos “Push-Pull”

Los cromóforos son moléculas orgánicas que inmersas en un medio material, le proveen a éste de un color particular en la región visible del espectro. Luego, los cromóforos “push pull” son moléculas compuestas por un sistema de enlaces dobles conjugados, que en sus extremos presentan grupos químicos donadores de electrones (push) ó aceptores de electrones (pull).

Los electrones que intervienen en la formación de los enlaces dobles conjugados en estos compuestos se denominan electrones  $\sigma$ , y se caracterizan por la simetría rotacional de su función de onda con respecto a la dirección de enlace, es decir la línea que une a los núcleos que intervienen en el enlace. Gracias a los electrones  $\sigma$ , los átomos de los cromóforos “push-pull”, usualmente se ubican principalmente en el mismo plano geométrico. Los enlaces dobles (y triples) también tienen un enlace  $\sigma$ , pero además usan electrones  $\pi$ . para enlazarse. Estos últimos se caracterizan porque su función de onda tiene un nodo en el núcleo y simetría rotacional a lo largo de la línea que pasa a través del núcleo y la normal al plano subtendido por los orbitales de los tres electrones  $\sigma$  del carbón<sup>[23]</sup>, como se observa en la figura 1.5.

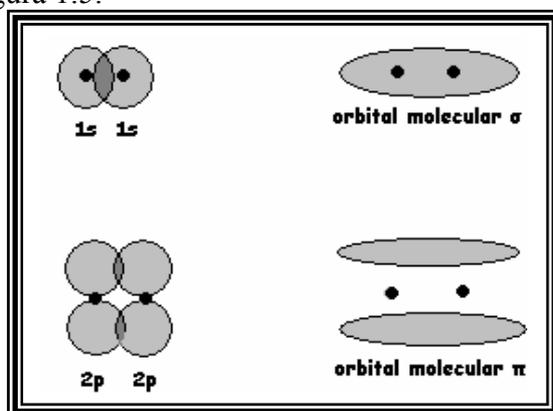


Figura 1.5 Forma de los orbitales  $\sigma$  y  $\pi$ .

Un enlace  $\pi$  se forma por el traslape lateral de los orbitales de los electrones  $\pi$ , y es máximo cuando los ejes de simetría de los orbitales son paralelos. En consecuencia, la energía de enlace es máxima y la energía de la molécula es mínima, dando como resultado un esqueleto molecular de alta rigidez. Por otro lado este enlace se caracteriza por ser muy débil y permitir el transporte de carga electrónica a lo largo de toda la molécula.

Gracias a que las nubes electrónicas de los electrones  $\pi$ , se traslapan entre sí a lo largo de todo el sistema de enlaces dobles conjugados, la rapidez de respuesta de los cromóforos push-pull ante un estímulo electromagnético externo es mucho mayor en comparación con otras moléculas.

Por otro lado, los cromóforos “push-pull” compuestos exclusivamente por un arreglo **“aceptor- sistema de enlaces dobles conjugado-donador”**<sup>[11]</sup>, ubicado a lo largo de un eje único, se conocen como cromóforos “push-pull” dipolares. Estos cromóforos se caracterizan geoméricamente por ser alargados, de este modo, el momento dipolar permanente de mayor magnitud en la molécula está prácticamente alineado con el momento de inercia principal de ésta. Adicionalmente, este tipo de moléculas presenta valores altos de hiperpolarizabilidad  $\beta$ , es decir, que el momento dipolar de la molécula cambia notablemente al pasar de su estado HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital, por sus siglas en inglés, y hace referencia al orbital molecular de mayor energía de la molécula cuando no está excitada, es decir, al estado básico) a su estado LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital, por sus siglas en inglés, y hace referencia al orbital molecular de menor energía de la molécula cuando está excitada, es decir, al primer estado excitado). La forma en que la hiperpolarizabilidad  $\beta$  se relaciona con el cambio de momento dipolar permanente al pasar del estado HOMO al estado LUMO  $\Delta\mu$ , está dada por la siguiente relación.

$$\beta \propto \frac{\Delta\mu(\mu_{HL})^2}{(\Delta E)^2} \quad (1.5)$$

donde  $\mu_{HL}$  es el momento dipolar de transición y  $\Delta E$  es la diferencia de energía existente entre los estados HOMO y LUMO<sup>[11]</sup>.

Todas las propiedades mencionadas anteriormente, convierten a los cromóforos push-pull dipolares en moléculas sumamente atractivas para emplearse en aplicaciones de óptica no lineal de segundo orden.

Se ha realizado una extensa investigación sobre el confinamiento o encapsulamiento de moléculas de cromóforos “push-pull” en matrices sólidas que poseen propiedades ópticas, térmicas, mecánicas y químicas apropiadas. La fotoestabilidad de los cromóforos mejora cuando las moléculas son atrapadas en matrices sólidas. Uno de los problemas clave de los cromóforos orgánicos es la matriz que los contendrá. La naturaleza de la matriz afecta las características del cromóforo provocando corrimientos espectrales tanto en su emisión como en la absorción, lo cual afecta su fotoestabilidad y altera la distribución de los procesos que se dan en el estado excitado, tales como la pérdida de energía por colisiones, cruzamiento de intersistemas, etc. Las matrices huésped para los cromóforos orgánicos deben reunir las siguientes características: 1) Deben ser transparentes a la región del visible del espectro, para poder observar las propiedades ópticas de las moléculas; 2) Deben sintetizarse a temperatura menor que la de fusión de las moléculas (para el DO3 es aproximadamente de 150°C); 3) Deben presentar una fase líquida a temperatura ambiente para poder formar distintos tipos de materiales como películas, cables, barras, pastillas, etc. De esta manera, los polímeros orgánicos y los óxidos vítreos elaborados por la técnica sol-gel son los mejores candidatos para ser utilizados como materiales matriz para estos colorantes orgánicos. Los reactivos pueden ser incorporados fácilmente en una matriz huésped estable añadiéndolos a la solución antes de que ocurra la gelación<sup>[21]</sup>.

La molécula azo dye 4-amino-4nitrozobenceno, conocida también como Disperse Orange 3 ó DO3, es un cromóforo “push- pull”, su estructura molecular se muestra en la figura 1.6, y en la tabla 1.1 se resumen las características principales del cromóforo DO3.

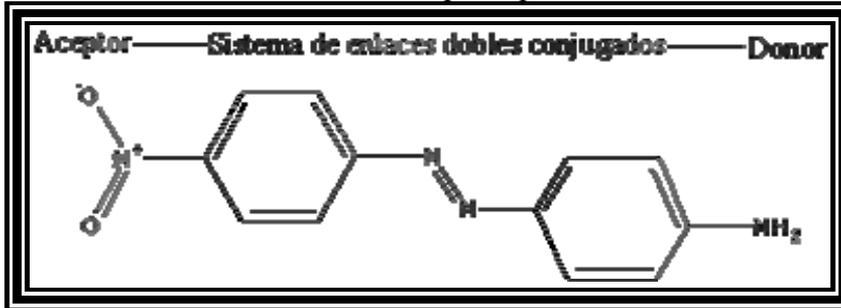


Figura 1.6 Estructura molecular DO3

Momento dipolar permanente principal $\mu_3$	$2.47 \times 10^{-29} \text{ Cm}^{[14]}$
Momento de inercia principal $I_{33}$	$7.1 \times 10^{-44} \text{ kg m}^2^{[14]}$
Longitud principal	$1.28 \text{ nm}^{[14]}$
Polarizabilidad principal $\alpha_{33}$	$4.3 \times 10^{-39} \text{ C m}^2 / \text{V}^{[16]}$
Hiperpolarizabilidad principal $\beta_{333}$	$103 \times 10^{-30} \text{ esu}^{[16]}$

Tabla 1.1. Parámetros característicos del cromóforo DO3.

### 1.3 Absorción Óptica

Una técnica utilizada para estudiar el comportamiento de las moléculas cuando se orientan, es la espectroscopía de absorción, con ello se determina la evolución de los espectros de absorción de las moléculas a medida que se orientan con el campo eléctrico<sup>[24,25]</sup>.

Un espectro de absorción se presenta usualmente como una gráfica de *densidad óptica* (*O.D.*, también llamada *absorbancia*) vs *longitud de onda de la iluminación* <sup>[21,24]</sup>. La densidad óptica es un parámetro cuyo significado puede aclararse al considerar el siguiente modelo para la absorción: Supóngase que una muestra de cierto material es iluminada con luz que, en su superficie, tiene una intensidad  $I_0$ . Parte de la luz es reflejada y parte transmitida a través de la muestra. La intensidad de cualquier onda electromagnética incidente en un medio sigue la ley de Bouguer-Lambert-Beer, de acuerdo a la cual la intensidad dentro del medio está dada por

$$I = I_1 e^{-\alpha(\lambda)d} \quad (1.6)$$

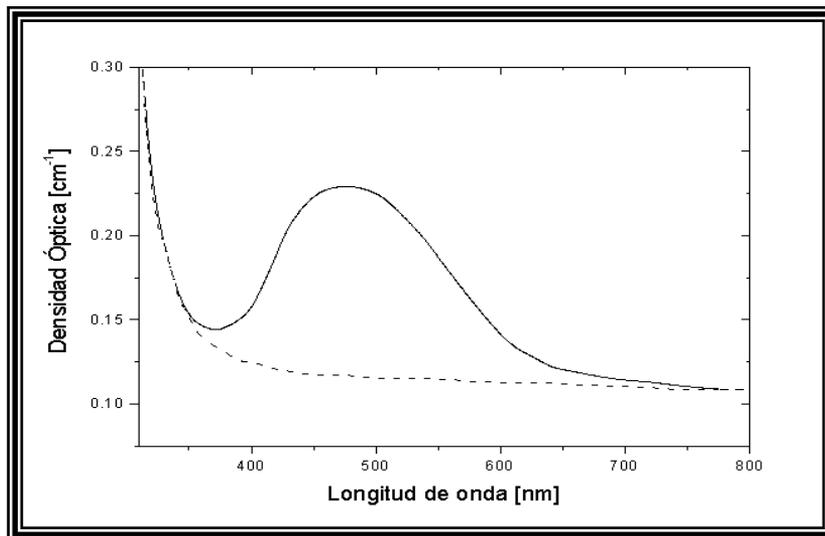
donde  $I_1 = I_0(1-R^2)$  (con  $R$  el coeficiente de reflexión del material) es la intensidad de la luz que logra penetrar en la muestra,  $d$  es la distancia recorrida por la onda electromagnética dentro de ella y  $\alpha(\lambda)$  es su *coeficiente de absorción óptica*. La razón entre la intensidad  $I_1$  que penetra en el material y la intensidad  $I$  que se observa después de recorrida una distancia  $d$  es un parámetro que revela la cantidad de luz absorbida por el objeto iluminado. La *densidad óptica* (*O.D.*) es el logaritmo de base 10 de este cociente, utilizado por razones de escala. Puede entonces verse fácilmente que la densidad óptica está dada por:

$$O.D. = \log_{10} \left( \frac{I_1}{I} \right) = \alpha d \log_{10}(e) \quad (1.7)$$

de manera que si se conoce el espesor  $d$  de la muestra estudiada, y se cuenta con un espectro en el cual determinar la densidad óptica absorbida por ella, el coeficiente de absorción  $\alpha$  se obtiene inmediatamente, despejando de la ecuación (1.7); y queda dado por

$$\alpha = \frac{O.D.}{d \log_{10}(e)} \quad (1.8)$$

En la figura 1.7 se aprecia un espectro característico de la absorción óptica para una muestra dopada con DO3.



**Figura 1.7. Espectro de absorción típico de película delgada con DO3, sobre un sustrato de vidrio. La línea sólida es el espectro del sistema película-sustrato. La línea punteada, el del sustrato sin película.**

Puesto que la película se halla sobre un sustrato de vidrio, el espectro muestra la absorbancia ( $O.D.$ ) del sistema película-sustrato, y no puede obtenerse directamente el coeficiente de absorción de la película a partir de él. Ahora bien, la línea sólida de la figura 1.7 representa el espectro de absorción óptica correspondiente al sistema película-sustrato, la línea punteada representa el espectro del sustrato de vidrio. De esta manera, si se resta el segundo del primero, se obtendrá la absorbancia de la película<sup>[9]</sup>. La línea punteada se define como la línea base con respecto a la cual se mide la densidad óptica. Una vez obtenido este valor se procede a calcular el coeficiente de absorción óptica.

#### 1.4 Tratamiento de Polarización: Efecto Corona

Los colorantes orgánicos, en esta caso las moléculas dopantes, proporcionan al material interesantes propiedades ópticas no-lineales, cuya optimización requiere que se les oriente en una dirección privilegiada dentro de la película. Esta orientación fue conseguida mediante efecto corona<sup>[21]</sup>.

El efecto corona es un mecanismo de descarga eléctrica que ocurre como resultado de la ionización continua de un gas. Este gas ionizado es el resultado de una fuente externa que proporciona energía suficiente para separar algunos electrones de los átomos ó moléculas del gas que usualmente es el aire. Esta fuente externa puede ser por ejemplo la aplicación de un voltaje.

Mientras el proceso de ionización se efectúa, los iones positivos y negativos forman nubes separadas. En algún instante crítico estas nubes se recombinan localmente, entregando su exceso de energía en forma de un pequeño arco de descarga. Cuando la formación y recombinación de las nubes se vuelve casi instantánea y continua, ocurre el fenómeno de la descarga corona. La energía desprendida durante la descarga corona se manifiesta en forma de calor, luz y otras ondas electromagnéticas<sup>[9, 12]</sup>.

Esta técnica requiere de una aguja sometida a un alto voltaje (aprox. 10 kV) creando una corona cerca del electrodo. Ver figura 1.8. Una corriente comienza a fluir hacia tierra logrando una deposición de carga en la superficie del polímero. La polarización por efecto corona puede lograr campos de polarización muy grandes (aprox.  $10^9$  V/m), volviéndola una técnica de polarización útil y sencilla.

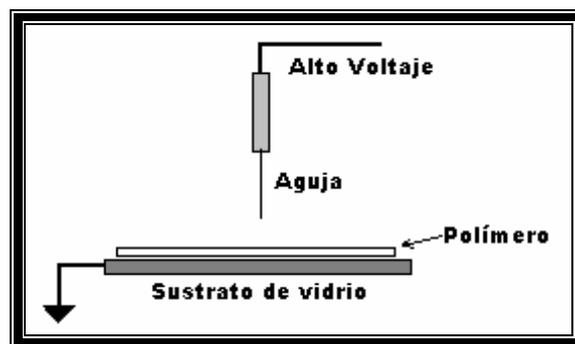


Figura 1.8. Esquema del dispositivo de polarización por efecto corona

Diversos estudios han comprobado que a temperatura ambiente el movimiento de orientación del medio es inhibido por interacciones con la matriz polimérica. Al aumentar la temperatura la movilidad aumenta hasta que el ente óptico no lineal está listo para orientarse. En este estado de alta movilidad, se aplica el campo eléctrico que orienta las moléculas mediante el acoplamiento al momento dipolar molecular. Luego el vidrio ó el polímero, se enfría manteniendo aplicado el campo para “congelar” la orientación. Tal proceso se muestra en la figura 1.9.

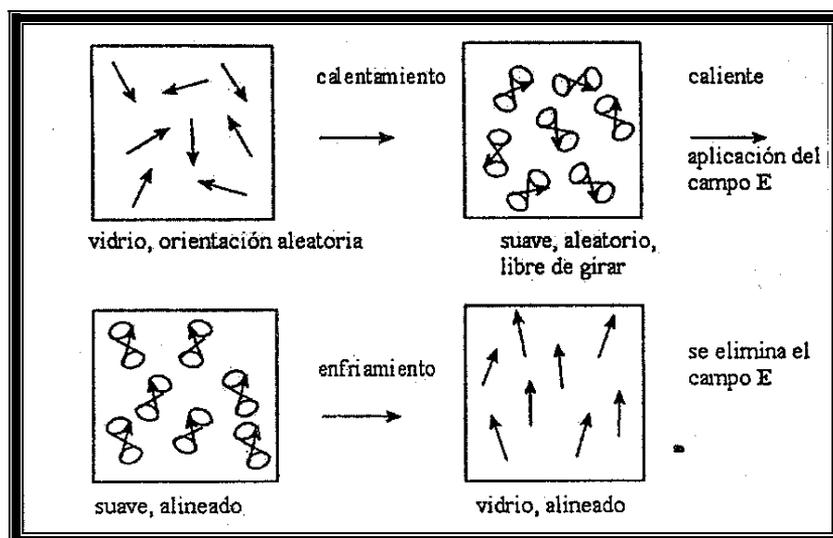


Figura 1.9 Proceso de orientación con campo eléctrico E.

Se supone que las moléculas están dotadas de un momento dipolar permanente  $\mu_0$  y libres de orientarse en cualquier dirección. En presencia de un campo eléctrico externo  $\mathbf{E}$ , un material dieléctrico tiende a reacomodar sus moléculas, o a inducir una distribución de carga en ellas, de manera que generen un campo que se oponga al primero. Así, la polarización se define como la densidad de momentos dipolares. Cuando estos se hallan orientados al azar, la polarización es nula; este no es el caso, cuando el campo eléctrico externo es distinto de cero, el campo ejerce una torca sobre los dipolos tratando de orientarlos en su dirección. Si el campo alcanza una magnitud suficiente, todos los dipolos presentes en el sistema se orientarán y la polarización llegará a un valor de saturación<sup>[21]</sup>.

## 1.5 Generación de segundo armónico

La generación de segundo armónico (por sus siglas en inglés, SHG) es un fenómeno óptico no lineal, en el que no existe una relación lineal entre la polarización de un medio material y el campo eléctrico que la provoca, es decir, el medio no responde linealmente ante un campo eléctrico que lo altere.

En general, la relación no lineal entre la polarización de un medio y el campo eléctrico que se le aplique puede escribirse como una serie de potencias del campo eléctrico, esto es

$$\mathbf{P}(t) = \bar{\mathbf{P}}^{(0)}(t) + \bar{\chi}^{(1)}(t)\bar{\mathbf{E}}(t) + \bar{\chi}^{(2)}(t)\bar{\mathbf{E}}(t)\bar{\mathbf{E}}(t) + \bar{\chi}^{(3)}(t)\bar{\mathbf{E}}(t)\bar{\mathbf{E}}(t)\bar{\mathbf{E}}(t) + \dots \quad (1.9)$$

donde  $\mathbf{P}(t)$  es el vector de polarización total del medio;  $\bar{\mathbf{P}}^{(0)}(t)$ ,  $\bar{\chi}^{(1)}(t)\bar{\mathbf{E}}(t)$ ,  $\bar{\chi}^{(2)}(t)\bar{\mathbf{E}}(t)\bar{\mathbf{E}}(t)$ ,  $\bar{\chi}^{(3)}(t)\bar{\mathbf{E}}(t)\bar{\mathbf{E}}(t)\bar{\mathbf{E}}(t)$ , son los vectores de polarización espontánea, lineal, de segundo orden y de tercer orden, respectivamente; y  $\bar{\chi}^{(1)}(t)$ ,  $\bar{\chi}^{(2)}(t)$ , y  $\bar{\chi}^{(3)}$  son los operadores tensoriales de susceptibilidad eléctrica de primer, segundo y tercer orden, respectivamente<sup>[25]</sup>. La serie de la ecuación 1.9 debe de ser convergente para que tenga sentido físico para campos eléctricos arbitrarios. De este modo, es necesario que los términos de las susceptibilidades tomen valores cada vez menores conforme el orden de la susceptibilidad aumenta. Por lo que las polarizaciones de orden mayor a uno solo se vuelven observables para campos eléctricos muy intensos. Aunque la magnitud de los términos de las susceptibilidades disminuye conforme aumenta el orden de éstas, existe un caso en el que todos los términos de las susceptibilidades de orden par son iguales a cero. Dicho caso ocurre cuando el medio presenta centrosimetría.

Se dice que un medio es centrosimétrico si la distribución de sus cargas eléctricas es invariante ante una inversión de coordenadas espaciales:  $\bar{\mathbf{r}} \rightarrow -\bar{\mathbf{r}}$ , donde  $\bar{\mathbf{r}}$  es el vector de posición. De igual modo, un medio es centrosimétrico si la polarización  $\bar{\mathbf{P}}$  que originalmente adquiere el medio ante la aplicación de un campo  $\bar{\mathbf{E}}$  se convierte en un polarización con igual magnitud, pero dirección opuesta ( $-\bar{\mathbf{P}}$ ), ante la aplicación del campo eléctrico original en dirección opuesta ( $-\bar{\mathbf{E}}$ ). La condición de centrosimetría se satisface en las polarizaciones de orden par única y exclusivamente cuando todos los términos de las susceptibilidades de orden par son iguales a cero. Entonces, para que un material exhiba polarizaciones de orden par distintas de cero, resulta indispensable que el material sea “no centrosimétrico”. Cuando los campos eléctricos de la ecuación 1.9 están asociados a una onda de luz, entonces se dice que la polarización lineal describe procesos ópticos lineales,

la polarización de segundo orden describe procesos ópticos no lineales de segundo orden, la polarización de tercer orden describe procesos ópticos no lineales de tercer orden, y así sucesivamente.

Un ejemplo de un medio material no centrosimétrico son las películas poliméricas o de sílice dopadas con cromóforos “push-pull”, como el DO3, con sus momentos dipolares orientados en una dirección preferencial. Si una onda electromagnética se propaga a través de este medio, el campo eléctrico de la onda ejerce una interacción sobre los electrones  $\pi$  principalmente, induciendo una polarización, si la interacción es de baja intensidad y armónica, la polarización sigue linealmente al campo de manera armónica y con la misma frecuencia, pero conforme la interacción aumenta de intensidad los electrones  $\pi$  dejan de responder linealmente al campo eléctrico y la polarización deja de responder armónicamente a la misma frecuencia del campo, de este modo el material responde con un superposición de ondas armónicas, de las cuales la de mayor intensidad es la que tiene la frecuencia fundamental, y le siguen en orden de intensidad las que tienen una frecuencia del doble (segundo armónico), del triple (tercer armónico), y así sucesivamente<sup>[11]</sup>.

Si se considera exclusivamente el término de segundo orden de la ecuación (1.9) para algún medio no centrosimétrico y dos ondas armónicas de distintas frecuencias le inciden, entonces la polarización del medio se puede escribir como:

$$P^{(2)}(t) = \bar{\chi}^{(2)}(t) E_1 \cos(\omega_1 t) E_2 \cos(\omega_2 t) = \chi^{(2)} \frac{E_1 E_2}{2} (\cos((\omega_1 + \omega_2)t) + \cos((\omega_1 - \omega_2)t)) \quad (1.10)$$

De este modo, la polarización del medio resulta de la superposición de dos términos armónicos con frecuencias distintas: la suma y la diferencia de las frecuencias incidentes.

En caso que las dos ondas incidentes tengan la misma frecuencia, entonces la polarización resulta en una superposición de un término armónico con el doble de la frecuencia incidente y un término de frecuencia cero (polarización estática). En caso de que una de las frecuencias incidentes fuera cero (campo d.c.) y la otra no, entonces se presenta efecto Pockels. En resumen, existen cinco posibles fenómenos ópticos no lineales de segundo orden, a saber: suma de frecuencias ( $P(\omega_1 + \omega_2)$ ), diferencia de frecuencias ( $P(\omega_1 - \omega_2)$ ), generación de segundo armónico ( $P(2\omega)$ ), rectificación ( $P(\omega = 0)$ ) y efecto Pockels ( $P(\omega_1)$ ). Entonces, la generación de segundo armónico es un fenómeno óptico no lineal de segundo orden que consiste en la conversión de un haz fundamental de frecuencia  $\omega$  en un haz armónico de frecuencia  $2\omega$ .

La polarización microscópica para una sola molécula puede ser escrita como:

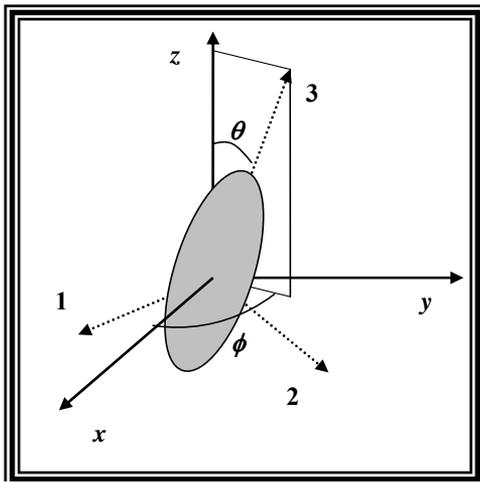
$$p_i(t) = \mu_i^0 + \alpha_{ij} E_j(t) + \beta_{ijk} E_j(t) E_k(t) + \gamma_{ijkl} E_j(t) E_k(t) E_l(t) + \dots, \quad (1.11)$$

con  $p_i$  la polarización microscópica a lo largo del eje  $i$  de la molécula,  $E_{j,k,l,\dots}$  los campos eléctricos que actúan sobre la molécula a lo largo de los ejes moleculares  $j, k, l, \dots$ , los campos, en general, presentan una dependencia temporal.  $\mu_i^0$  es el momento dipolar permanente a lo largo del eje molecular  $i$ ,  $\alpha_{ij}$  es la polarizabilidad lineal de la molécula,  $\beta_{ijk}$  es la hiperpolarizabilidad molecular de segundo orden,  $\gamma_{ijkl}$  es la hiperpolarizabilidad molecular de tercer orden, y  $t$  es la variable tiempo de polarización.

La polarización macroscópica para un sistema de moléculas puede escribirse como:

$$P_I(t) = P_I^{(0)}(t) + \chi_{IJ}^{(1)}(t)E_J(t) + \chi_{IJK}^{(2)}(t)E_J(t)E_K(t) + \chi_{IJKL}^{(3)}(t)E_J(t)E_K(t)E_L(t) + \dots \quad (1.12)$$

con  $P_I(t)$  la polarización macroscópica dependiente del tiempo del sistema de moléculas a lo largo del eje  $I$ ,  $P_I^{(0)}(t)$  la polarización espontánea del sistema,  $\chi_{IJ}^{(1)}(t)$  la función de susceptibilidad de primer orden del sistema,  $\chi_{IJK}^{(2)}(t)$  la función de susceptibilidad de segundo orden del sistema,  $\chi_{IJKL}^{(3)}(t)$  la función de susceptibilidad de tercer orden del sistema, y  $E_{J,K,L,\dots}(t)$  los campos eléctricos que actúan sobre el sistema de moléculas a lo largo de los ejes  $J, K, L, \dots$  del sistema de referencia macroscópico.



**Figura 1.10** Relación existente entre los sistemas de referencia macroscópico y microscópico. Las líneas continuas corresponden al sistema coordenado del laboratorio, y las líneas punteadas a los ejes principales del cromóforo.

En la figura 1.10 se describen ambos sistemas de referencia, los ejes microscópicos se identifican con números mientras que los ejes macroscópicos se identifican con letras, el ángulo polar  $\theta$  y el azimutal  $\phi$  proporcionan la relación entre los sistemas de referencia.

Ahora bien, dado que las moléculas con simetría cilíndrica normalmente tienen el término más importante de su constante de hiperpolarizabilidad de segundo orden a lo largo de su eje principal ( $\beta_{333}$ ), sus polarizabilidades de segundo orden pueden ser escritas como:

$$p_3^{(2)}(t) = \beta_{333}E_J(t)\cos(3,y)(t)E_K(t)\cos(3,z)(t). \quad (1.13)$$

Por otro lado, las polarizaciones macroscópicas de segundo orden para un sistema de moléculas cilíndricas están dadas por:

$$P_x^{(2)}(t) = N \int p_3^{(2)}(t)\cos(3,x)(t)f(\Omega)d\Omega, \quad (1.14)$$

$$P_y^{(2)}(t) = N \int p_3^{(2)}(t)\cos(3,y)(t)f(\Omega)d\Omega, \quad (1.15)$$

$$P_z^{(2)}(t) = N \int p_3^{(2)}(t)\cos(3,z)(t)f(\Omega)d\Omega, \quad (1.16)$$

donde  $N$  es el número de moléculas reorientables,  $f(\Omega)$  es la función de distribución angular de las moléculas y  $d\Omega$  es un elemento de ángulo sólido.

Se tiene que la intensidad de generación de segundo armónico de un material depende de su habilidad de generar un haz de luz con una frecuencia del doble de la del haz fundamental, es decir, depende de la magnitud de su susceptibilidad de segundo orden, y también de la intensidad del haz fundamental. La intensidad del haz fundamental ( $I^\omega$ ) puede expresarse en términos de sus vectores de campo eléctrico como:

$$I^\omega = \frac{c\epsilon_0\pi}{2} \left\langle |E_x^\omega(t)|^2 + |E_y^\omega(t)|^2 + |E_z^\omega(t)|^2 \right\rangle, \quad (1.17)$$

aquí los paréntesis “ $\langle \rangle$ ” se refieren al promedio temporal sobre un ciclo completo de la onda electromagnética,  $c$  es la velocidad de la luz en el vacío,  $\epsilon_0$  es la permitividad del vacío y  $\omega$  es la frecuencia temporal del haz fundamental. Si el haz fundamental no estuviera polarizado, entonces cada una de las magnitudes de sus campos eléctricos tomaría los siguientes valores

$$|E_x^\omega| = \sqrt{\frac{I^\omega}{c\epsilon_0\pi}} \cos \xi, \quad |E_y^\omega| = \sqrt{\frac{I^\omega}{c\epsilon_0\pi}}, \quad |E_z^\omega| = \sqrt{\frac{I^\omega}{c\epsilon_0\pi}} \sin \xi \quad (1.18)$$

con  $\xi$  el ángulo de incidencia del haz fundamental sobre la superficie de la película. La figura 1.11 muestra la relación geométrica existente entre un cromóforo y los vectores del campo eléctrico de la luz, y la relación geométrica existente entre un cromóforo y un campo electrostático intenso orientado a lo largo del eje  $z$ .

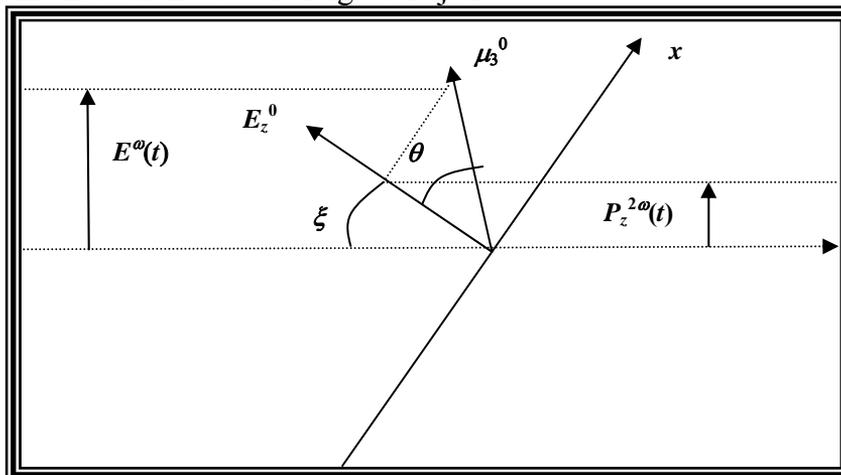


Figura 1.11. Se muestran los haces fundamental y armónico.  $\theta$  es el ángulo que forman el momento dipolar de un cromóforo ( $\mu_3^0$ , a lo largo del eje  $z$ ) y el campo corona ( $E_z^0$  a lo largo del eje  $z$ ),  $\xi$  es el ángulo formado por el eje  $z$  y la dirección de propagación del haz de luz. El eje  $x$  está sobre el plano de incidencia. El eje  $y$  es perpendicular al plano de incidencia,  $E^\omega$  representa a cualquier componente del campo eléctrico del haz fundamental,  $P_z^{2\omega}$  representa al vector de polarización relacionado con el campo eléctrico del haz armónico, es la polarización inducida en un cromóforo a lo largo del eje  $z$ .

Luego, la intensidad del haz armónico generado debe ser directamente proporcional al promedio temporal del cuadrado de la polarización macroscópica de segundo orden inducida ópticamente en el material

$$I^{2\omega}(t) \propto \frac{c\epsilon_0\pi}{2} \left\langle \left| P_x^{(2)}(t) \right|^2 + \left| P_y^{(2)}(t) \right|^2 + \left| P_z^{(2)}(t) \right|^2 \right\rangle. \quad (1.19)$$

Entonces, con esta ecuación, y sustituyendo las ecuaciones de las polarizaciones microscópicas, en las ecuaciones para las polarizaciones macroscópicas de segundo orden 1.14, 1.15 y 1.16, es posible obtener la siguiente expresión:

$$I^{2\omega}(t) = C \left[ \left( \left( \langle \cos \theta(t) \rangle - \langle \cos^3 \theta(t) \rangle \right)^2 (\cos \xi + 1)^2 (\cos^2 \xi + 1) + \left( \langle \cos^3 \theta(t) \rangle \sin^2 \xi + \left( \langle \cos \theta(t) \rangle - \langle \cos^3 \theta(t) \rangle \left( \frac{1}{2} + \cos \xi + \frac{\cos^2 \xi}{2} \right) \right)^2 \right) \right] \sin^2 \xi. \quad (1.20)$$

Donde los paréntesis “< >” se refieren a un promedio angular con su correspondiente función de distribución angular,  $\theta(t)$  es el ángulo que forman el momento dipolar del cromóforo y el campo corona, y  $\xi$ , el ángulo que forma la dirección de propagación del haz y el campo corona. Los detalles del desarrollo de esta ecuación se pueden consultar en la referencia 11.

Para el ajuste de los datos experimentales se utilizó un modelo teórico para la orientación de estos cromóforos, que básicamente considera que la dinámica de cada cromóforo en el sistema, bajo la influencia de un campo electrostático intenso ( $E_z^0$ ), sigue el mismo comportamiento de un oscilador armónico sobreamortiguado. La siguiente ecuación describe a tal oscilador:

$$\ddot{\theta} + 2\gamma \dot{\theta} + \omega^2 \theta = \frac{I_{33} E_d}{\mu_3^0}, \quad (1.21)$$

Donde  $E_d$  representa un campo efectivo para las interacciones electrostáticas de dipolo-dipolo entre los cromóforos,  $\gamma$  es la constante de amortiguamiento del material y  $\omega$  es la frecuencia natural de los cromóforos con momento dipolar permanente  $\mu_3^0$  y momento de inercia principal  $I_{33}$  (en moléculas cilíndricas su momento principal de inercia está prácticamente alineado con su momento dipolar permanente). Aquí, debido al campo externo aplicado,  $\omega$  se relaciona de la siguiente manera con un campo electrostático efectivo local  $E$  dentro del material:

$$\omega = \sqrt{\frac{\mu_3^0 E}{I_{33}}}. \quad (1.22)$$

La solución a la ecuación (1.21) es el ángulo polar de un cromóforo como función del tiempo de polarización, y dicha solución depende de las condiciones iniciales de velocidad y orientación angular de los cromóforos. El promedio angular de una función arbitraria que dependa del ángulo polar  $\langle g(\theta(t)) \rangle$  requiere del conocimiento de la dependencia en el tiempo de la función de distribución de los cromóforos. Al comienzo la función de distribución angular es uniforme, pero para tiempos de polarización distintos de cero se considera la siguiente función de distribución angular:

$$f(\Omega) = e^{\frac{\mu_3^0 E}{k_B T} \cos(\theta + \bar{\theta}(t))}, \quad (1.23)$$

con  $k_B T$  la energía térmica del sistema y  $\bar{\theta}(t)$  como un ángulo en el cual la función de distribución está centrada para cada tiempo de polarización. Así, los promedios requeridos en la ecuación 1.20 pueden ser calculados numéricamente para cada tiempo de polarización utilizando la función de distribución angular de la ecuación 1.23, donde  $\theta$  esta dado por la solución de la ecuación 1.21. Por último, de la ecuación 1.20 se observa claramente que la intensidad del haz generado depende fuertemente del arreglo geométrico de las moléculas cilíndricas en el material, y es claro que la intensidad del haz generado también depende del ángulo de incidencia del haz fundamental.

En este modelo se fijan dos parámetros: 1) la constante de amortiguamiento del material  $\gamma$ , el cual esta directamente relacionado con las interacciones entre la matriz y los cromóforos; y 2) la Intensidad de generación de segundo armónico, proporcional a  $(N\beta_{333}I^{\omega})^2$  donde  $N$  es el número de cromóforos ópticamente activos para la respuesta no lineal,  $\beta_{333}$  la hiperpolarizabilidad de segundo orden de los cromóforos, e  $I^{\omega}$  la intensidad del haz fundamental de luz. Por lo tanto, valores grandes de  $\gamma$  implican una baja movilidad de los cromóforos, y valores grandes de la constante de Intensidad de generación de segundo armónico implica un mayor número de moléculas contribuyendo a la no centrosimetría del material.

## 1.6 Parámetro de Orden<sup>[11]</sup>

El modelo teórico para la orientación de los cromóforos considera que la absorción óptica de una molécula orgánica con un momento dipolar grande, puede ser expresada en términos de la componente de campo eléctrico de la luz que se proyecta a lo largo de la molécula,  $E_0 \text{ sen } \theta$ , donde  $E_0$  es la magnitud del campo eléctrico de la luz y  $\theta$  es el ángulo que forman la dirección de propagación del haz de luz y el dipolo de la molécula. Si el campo corona y el haz incidente comparten la misma dirección, la intensidad de luz absorbida por el cromóforo es proporcional al cuadrado de la proyección del campo eléctrico de la luz sobre el momento dipolar de la molécula, es decir, es proporcional a  $E_0^2 \text{ sen}^2 \theta$ . Así, la absorción óptica de un único cromóforo puede ser escrita como:

$$\alpha(\theta) = \alpha_m \text{ sen}^2 \theta \quad (1.24)$$

Donde  $\alpha_m$  es su máxima absorción óptica. Por lo tanto la absorción óptica total  $\alpha_T$ , puede escribirse como la suma de las absorciones ópticas correspondientes a cada cromóforo:

$$\alpha_{\tau}(\theta) = \alpha_m \sum_{i=1}^N \sin^2 \theta_i \quad (1.25)$$

En donde  $N$  es el número total de cromóforos en la película. El promedio de todas las contribuciones de los cromóforos a la absorción óptica es.

$$\bar{\alpha} = \langle \alpha_{\tau}(\theta) \rangle = N\alpha_m \langle \sin^2 \theta \rangle, \quad (1.26)$$

En donde el promedio “ $\langle \rangle$ ” se realiza sobre todos los posibles ángulos  $\theta$  de los cromóforos.

Estudios recientes han mostrado que hay un decremento en el coeficiente de absorción óptica en las películas poliméricas ó de sílice dopadas con cromóforos push-pull, al ser sometidas a un tratamiento de polarización. La absorción disminuye debido a que inicialmente los dipolos de las moléculas tienen una orientación azarosa sobre el plano de la película. Al aplicar el campo eléctrico corona los dipolos tienden a orientarse en la dirección de este campo, el cual es normal a la superficie de la película. Al tomar el espectro de absorción óptica, el campo eléctrico de la luz incidente, encuentra menos dipolos transversales conforme éstos son orientados, es decir, encuentra una sección eficaz de absorción menor, cuando los dipolos se van orientando perpendiculares a la película, por esta razón, la absorción disminuye cuando se incrementa el tiempo de polarización..

Para verificar cuantitativamente cuánto se polarizan las moléculas del colorante, comúnmente se calcula el parámetro de orden  $\rho$ , que indica la eficiencia de polarización. El parámetro de orden está definido como<sup>[13]</sup>

$$\rho = 1 - \frac{\alpha}{\alpha_0} \quad (1.27)$$

Donde  $\alpha$  y  $\alpha_0$  son respectivamente los coeficientes de absorción inicial y a un tiempo de polarización posterior. La deducción teórica del parámetro de orden proviene de considerar la distribución estadística descrita por la ecuación 1.17, por lo tanto, esta expresión describe, para un determinado tiempo de polarización, la orientación de los cromóforos cuando la película se encuentra en equilibrio termodinámico.

Por su definición, el parámetro de orden es una medida de la eficiencia del proceso de polarización: valores cercanos a cero indican una eficiencia pobre, valores cercanos a uno son indicio de un proceso más eficiente<sup>[21]</sup>.

## **Capítulo 2**

### **Desarrollo Experimental**

El primer lote de muestras consistió en películas de PMMA:DO3 en las fases amorfa y lamelar. El segundo lote consistió en películas de SiO<sub>2</sub>:DO3 también en las fases amorfa y lamelar. Estas películas fueron caracterizadas por difracción de rayos X y absorción óptica. La motivación de esta selección fue, como se comentó en la introducción, caracterizar la respuesta de la orientación dipolar del DO3 como función de la matriz y los arreglos moleculares presentes en cada muestra.

Todas las muestras estudiadas fueron elaboradas por el Dr. Alfredo Franco Pérez y la Dra. Guadalupe Valverde, en el Laboratorio de Fotónica de Geles, en el Instituto de Física de la Universidad Nacional Autónoma de México.

A continuación se describe el equipo utilizado para la obtención de los espectros de absorción óptica y el dispositivo empleado para la medición in situ de la señal de generación de segundo armónico. Por último se detalla el método experimental empleado en cada muestra.

## 2.1 Equipo de absorción óptica.

Para monitorear el grado de orientación de las moléculas del D03 en las muestras, se hizo un análisis del espectro de absorción óptica. Empleando el espectrofotómetro Genesis 2, se obtuvieron los espectros de absorción óptica de las muestras, para los distintos tiempos de polarización para cada tratamiento térmico. El Genesis 2 cuenta con un carro con ocho espacios para igual número de portamuestras, dos lámparas para iluminación en un amplio intervalo de longitudes de onda, y un fotodetector para determinar las que logran pasar a través de una muestra del material de interés. (ver figura 2.1).

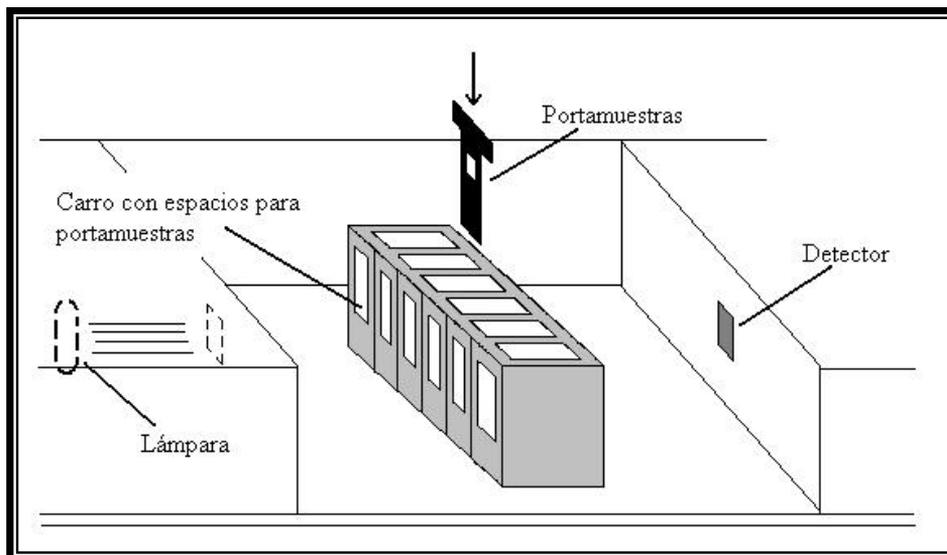


Figura 2.1. Esquema del espectrofotómetro Genesis 2. La muestra es colocada en el portamuestras y éste, en su lugar en el carro. Acto seguido, la lámpara emite radiación en las longitudes de onda deseadas y en el otro extremo el detector registra la radiación transmitida, es decir, la que no ha sido absorbida.

El portamuestras consiste en un cartoncillo negro el cual tiene un orificio en el centro, éste se coloca en uno de los ocho espacios disponibles y la muestra se fija entre el portamuestras y el detector. La función del portamuestras es delimitar el área bajo estudio en la película, aprox.  $0.25 \text{ cm}^2$ . Por lo tanto, se debe tener especial cuidado en polarizar exactamente la zona que posteriormente se va a estudiar. Para operar el equipo se utiliza una computadora la cual cuenta con el Software *Win Spec*, donde se indican los parámetros necesarios para la adquisición de datos, como son: el intervalo de longitudes de onda entre los cuales se quiere tomar el espectro, la velocidad de barrido, etc. Es necesario tomar una referencia de la cantidad de luz que incide en la muestra, para esto se utiliza un sustrato de vidrio limpio que es colocado en la primera posición del carro, con su respectivo portamuestras. Posteriormente se toma el espectro de absorción: la lámpara emite radiación en el intervalo de longitudes de onda especificado y el detector en el otro extremo registra la radiación transmitida, es decir, la que no ha sido absorbida por la muestra. Como se comentó anteriormente, el espectro de absorción óptica es la región del espectro electromagnético que resulta absorbido por la muestra, éste es graficado con el mismo programa.

## 2.2 Dispositivo de Generación de Segundo Armónico.

Como se comentó anteriormente, para la obtención de la señal de generación de segundo armónico, es necesario romper la centrosimetría del material por lo cual se le da a la muestra un tratamiento de polarización por efecto corona. El tratamiento de polarización como la adquisición de datos se obtuvo de manera simultánea. El dispositivo que se utilizó se muestra en la figura 2.2.

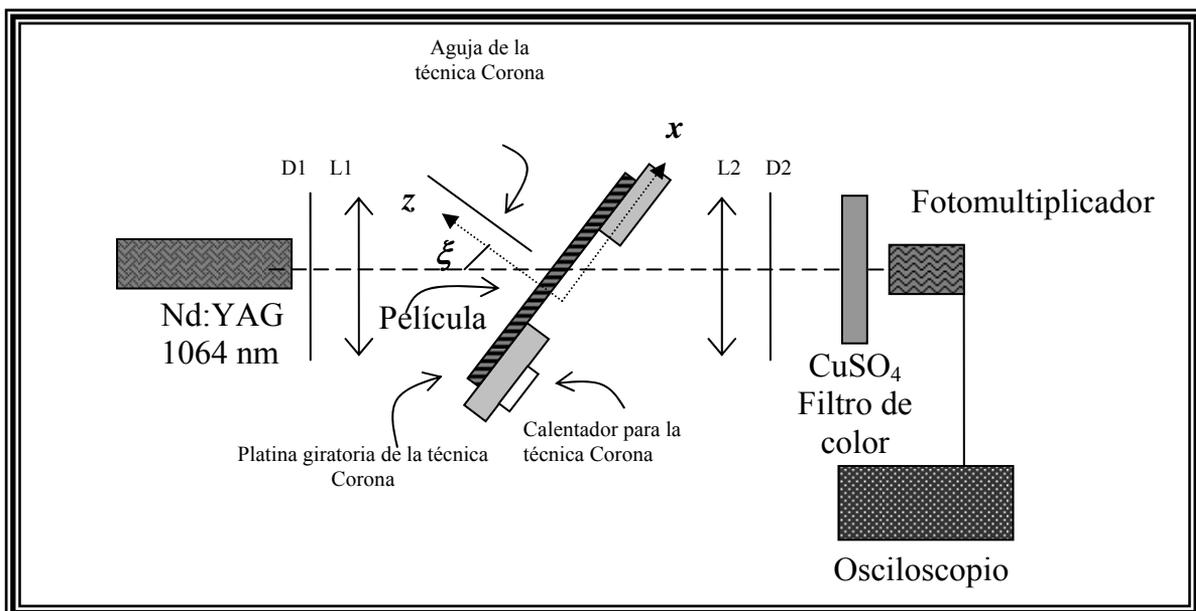


Figura 2.2. Dispositivo de Generación de Segundo Armónico.

Se coloca la muestra en la platina giratoria, la cual es previamente calentada mediante una resistencia, para suministrar el tratamiento térmico adecuado para la polarización. La temperatura es monitoreada mediante un termopar de cromel-alumel que es introducido en

un orificio de la platina, y que está conectado a un multímetro. La platina giratoria tiene sobre su superficie un poste de teflón con una aguja de acero inoxidable. Para aplicar el campo eléctrico se utilizó una fuente fabricada en el laboratorio que consistió de una balastra, un multiplicador de voltaje y un variac, con esta se suministró un campo aproximado de 5kV. La terminal positiva se conectó a la aguja y la terminal negativa a la platina. De este modo se aplicó el campo de polarización en todas las muestras.

Ahora bien, para la generación de segundo armónico, se utilizó como haz fundamental un láser pulsado de Nd:YAG marca Nanolase NP-1020-100 (frecuencia: 5 kHz, energía: 50  $\mu$ J por pulso, diámetro del haz de salida: 0.2mm), con una longitud de onda de 1064 nm. El haz fundamental se colima mediante un diafragma y se enfoca sobre la muestra por medio de un lente. La platina consta de un orificio por el cual pasa el haz generado, éste es enfocado y colimado mediante otro juego de lente-diafragma hacia un fotomultiplicador marca Hamamatsu H5784. Entre el fotomultiplicador y la segunda lente se coloca un filtro de color que absorbe fuertemente en la región de 1100 a 650 nm, dejando pasar prácticamente inalterable toda la luz que se encuentra en la región de 650 a 300 nm, de este modo, en el fotomultiplicador solo se registra luz de segundo armónico, es decir, de una longitud de onda de 532 nm. Finalmente, la señal del fotomultiplicador se dirige a un osciloscopio marca Tektronix TDS 3052B.G para la adquisición de datos.

Por último, el comportamiento de la señal de generación de segundo armónico se encuentra en función de diversos factores, los cuales se esquematizan en la figura 2.3.

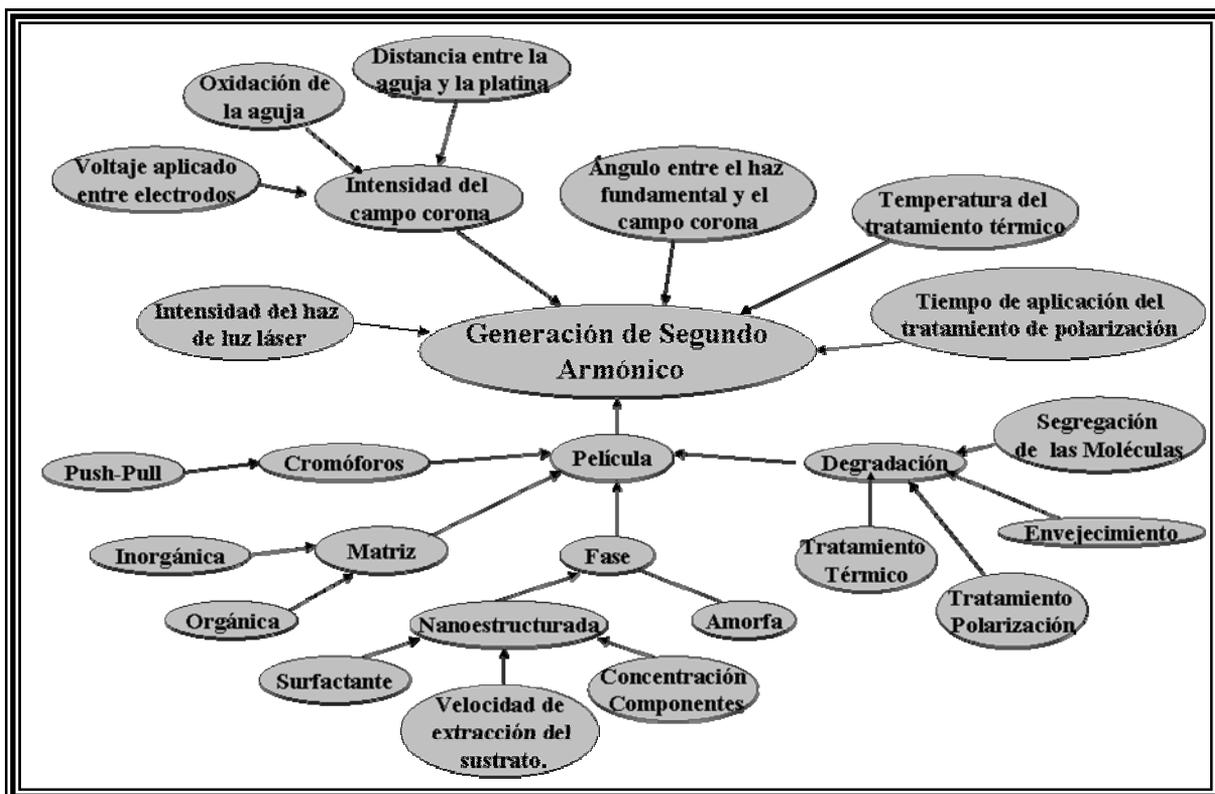


Figura 2.3. Esquema de los factores que influyen en la respuesta de la Generación de Segundo Armónico.

En el caso del estudio del parámetro de orden también fue necesario aplicar un tratamiento de polarización, para ésto se utilizó el dispositivo anteriormente descrito. En la figura 2.4 se tiene un breve esquema de los diversos factores que influyen en los valores obtenidos para el parámetro de orden.

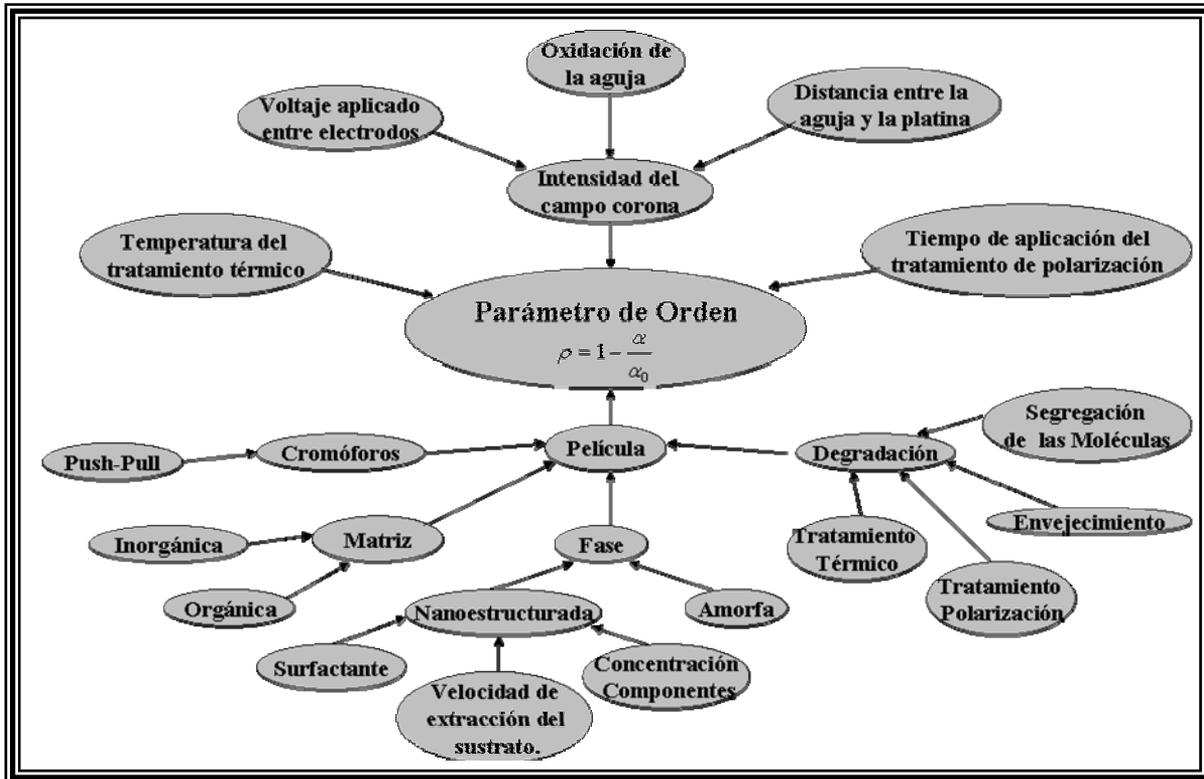


Figura 2.4. Esquema de los factores que influyen en el valor del parámetro de orden.

### 2.3 Método experimental

Este trabajo consistió en estudiar el comportamiento de la señal de generación de segundo armónico y del parámetro de orden en películas amorfas y nanoestructuradas de PMMA y SiO<sub>2</sub> dopadas con DO3. Con este objeto, se le aplicó a cada muestra un tratamiento de polarización por efecto corona a distintos tratamientos térmicos y se midió la señal de generación de segundo armónico utilizando un ángulo de incidencia de 45° con respecto a la normal a la película. Posteriormente, en las muestras nanoestructuradas se repitió el mismo experimento, aplicando un tratamiento térmico de 100°C y modificando en cada toma de datos, el ángulo entre el haz incidente y la dirección del campo corona. Por último, se tomaron en ambos lotes de muestras, los espectros de absorción óptica para cada temperatura a distintos tiempos de polarización, con el fin de monitorear la evolución del parámetro de orden como función del tiempo de polarización.

Finalmente, para tener una idea general de los experimentos que se realizaron, se tiene en la figura 2.5, un breve esquema de las variables que se utilizaron, en los distintos experimentos realizados en la obtención de generación de segundo armónico y parámetro de orden.

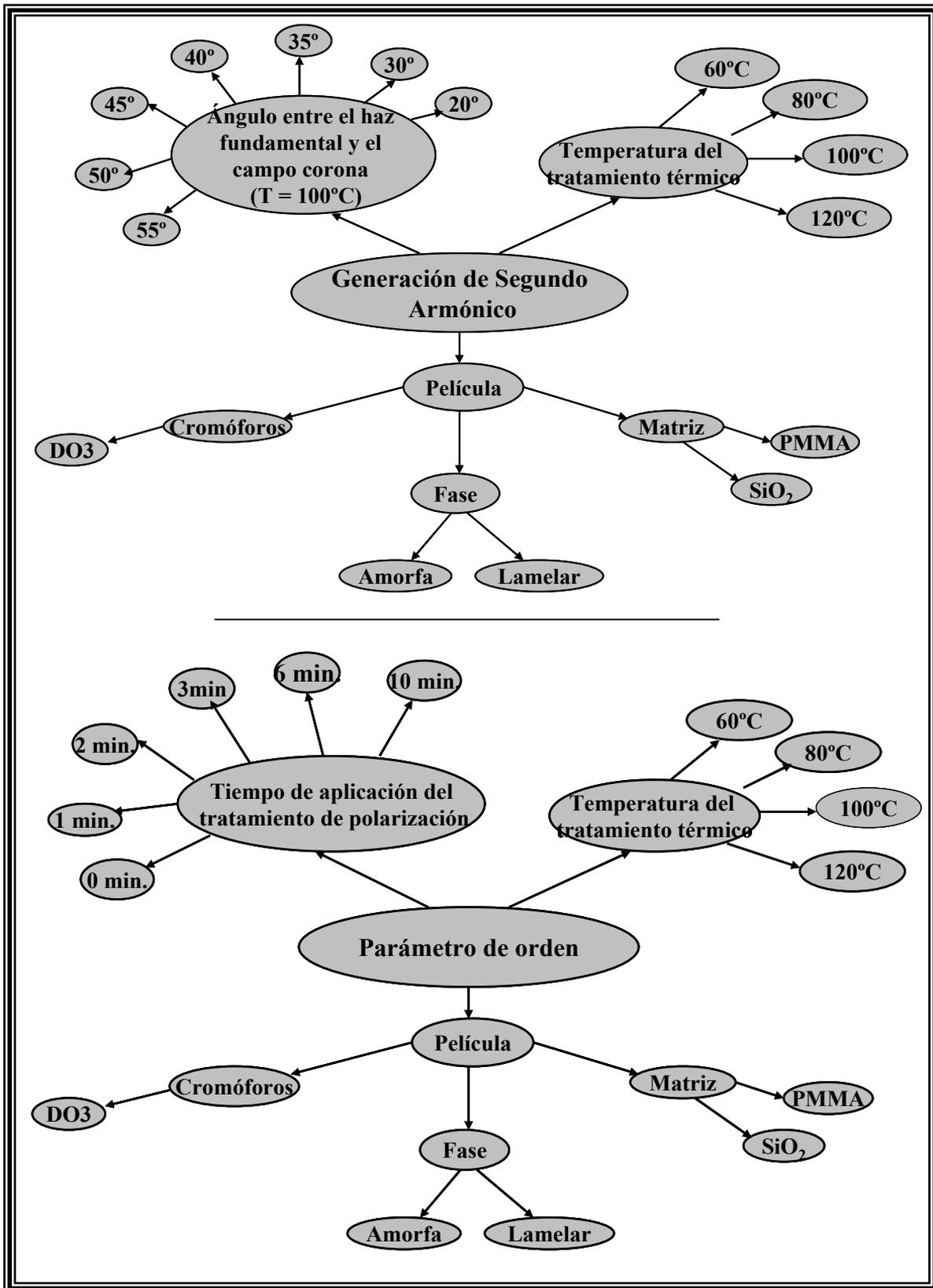


Figura 2.5. Variables utilizadas en los experimentos de Generación de Segundo Armónico y Parámetro de orden.

## **Capítulo 3**

### **Resultados y Análisis**

### 3.1 Caracterización de las muestras

#### 3.1.1 Películas PMMA:DO3

Las muestras amorfas de PMMA fueron elaboradas con un 80% en peso de THF (Tetrahydrofurano), y 20% en peso de PMMA y DO3, de esta proporción el 95% en peso es PMMA y el 5% es DO3. Las muestras nanoestructuradas de PMMA fueron preparadas con un procedimiento similar pero adicionalmente se le añadió un 5% en peso del surfactante aniónico SDS (Sulfato Dodecyl de Sodio). Ambos tipos de películas se depositaron sobre un sustrato de vidrio mediante la técnica de “dip-coating”.

La organización polimérica de la matriz se identificó mediante la técnica de difracción de Rayos X. En la figura 3.1 se muestran los patrones de rayos X a ángulo bajo, para la película con fase amorfa y la película con fase lamelar.

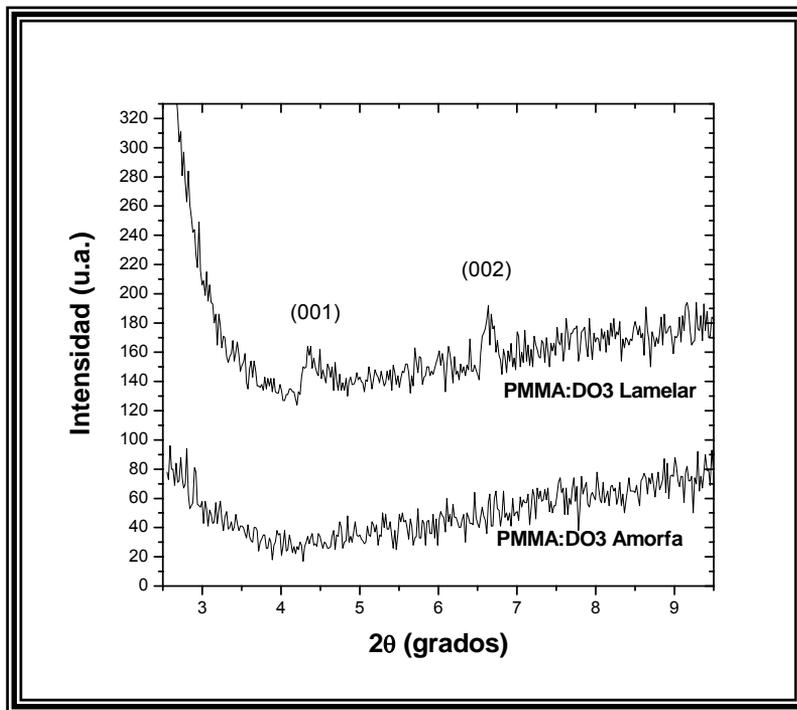


Figura 3.1 Patrones XRD en películas amorfa y nanoestructurada de PMMA:DO3

En el espectro de difracción de Rayos X que corresponde a la muestra con SDS, se identifican los dos picos que caracterizan una estructura lamelar. La distancia entre picos fué  $2\theta = 2.29^\circ$ , y de aquí, el espaciamiento entre planos fue calculado usando la Ley de Bragg dando como resultado 3.85 nm.

En la figura 3.2 se muestran los resultados del estudio de la Espectroscopia de Absorción Óptica. Ambos espectros tienen una banda de absorción centrada en  $\lambda = 440 \text{ nm}$ , aunque la intensidad de la absorción es mayor en la película sin estructura. Los coeficientes de absorción óptica fueron, para la película amorfa,  $\alpha (\lambda = 440 \text{ nm}) = 8.37 \times 10^8 \text{ cm}^{-1}$ , y para la película lamelar,  $\alpha (\lambda = 440 \text{ nm}) = 9.39 \times 10^8 \text{ cm}^{-1}$ .

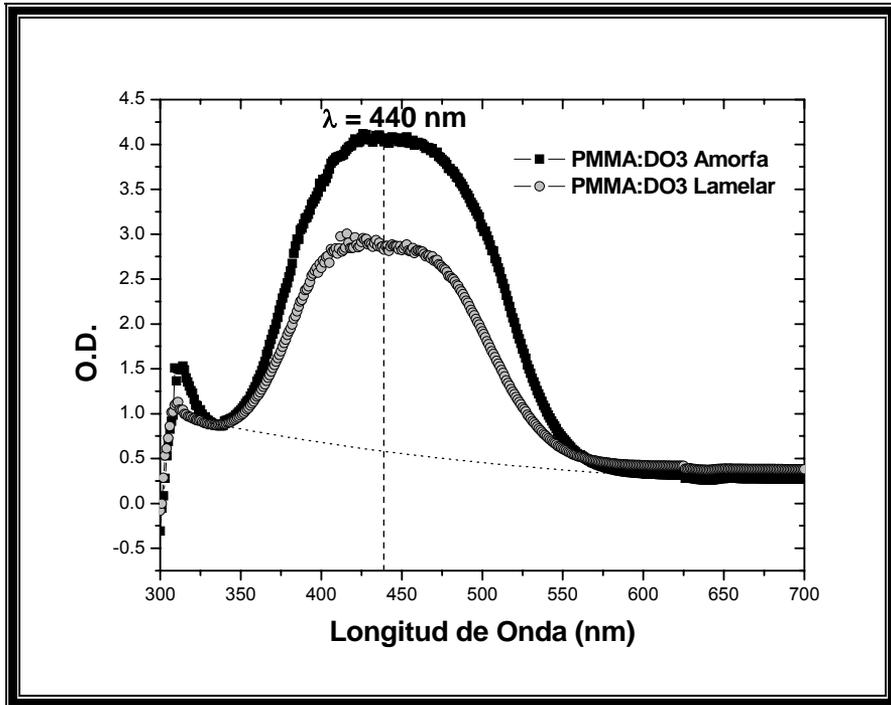


Figura 3.2. Espectros de absorción óptica en películas de PMMA:DO3, donde O.D se relaciona con el coeficiente de absorción como:  $\alpha = \frac{O.D.}{d \log_{10}(e)}$ , donde d es el espesor de las muestras.

En la figura 3.3 se tienen algunas de las fotografías del estudio de Microscopia Electrónica de Barrido, mediante las cuales se obtuvo el promedio del espesor de la muestras. En la película con fase amorfa se encontró que este espesor fue  $d = 9.63 \pm 0.67 \mu\text{m}$ , y en la película con fase lamelar, el espesor promedio calculado fue  $d = 5.64 \pm 0.63 \mu\text{m}$ .

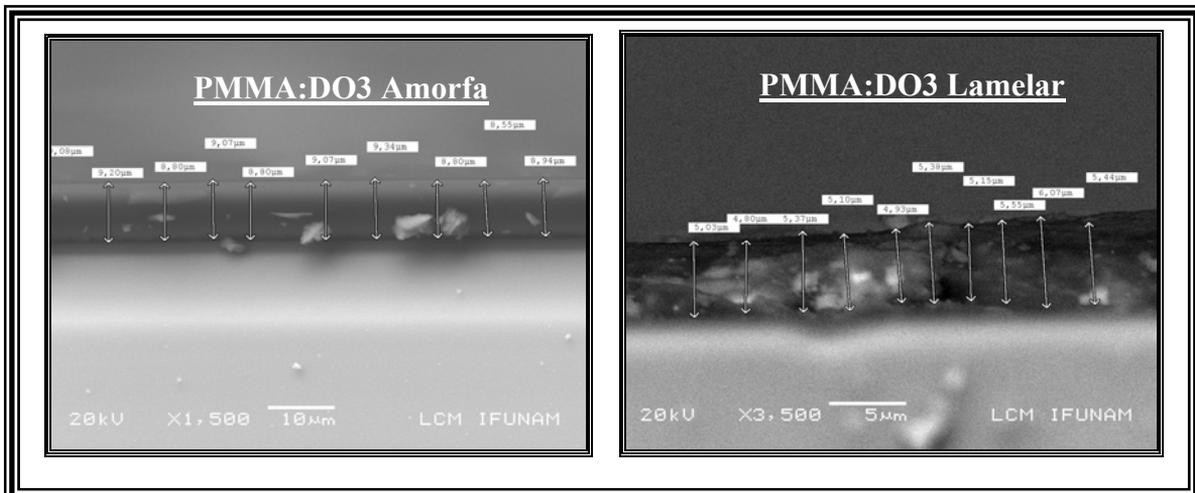


Figura 3.3. Fotografías de películas de PMMA:DO3 con fase amorfa y lamelar, en el Microscopio Electrónico de Barrido.

### 3.1.2 Películas SiO<sub>2</sub>:DO3

Estas películas fueron elaboradas mediante la técnica sol-gel, con la siguiente concentración molar relativa.



A la muestra nanoestructurada adicionalmente se le agregó un 5% en peso de SDS. De igual manera, estas películas fueron depositadas sobre un sustrato de vidrio por medio de la técnica “dip-coating”.

En la figura 3.4 se observan los patrones de difracción de rayos X para estas películas. En la muestra con SDS se identifican igualmente los dos picos que caracterizan la estructura lamelar. La distancia entre picos fue 2.33°, y esto dio como resultado, un espaciamiento entre planos de 3.8 nm. Cabe señalar aquí, que la intensidad o la altura de estos picos, es notablemente mayor en las películas de SiO<sub>2</sub>:DO3 que en las películas de PMMA:DO3, lo que se traduce como un mayor ordenamiento en las películas con matriz de SiO<sub>2</sub>

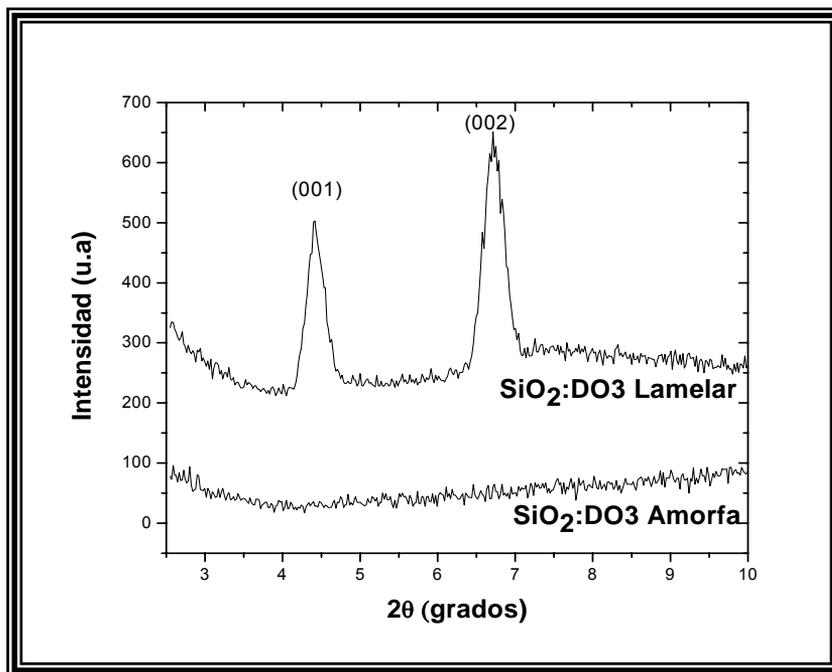


Figura 3.4 Patrones XRD en películas amorfa y nanoestructurada de SiO<sub>2</sub>:DO3

En la figura 3.5 se ilustran los espectros de absorción óptica para estas muestras. En ambos casos, la banda de absorción óptica se encontró centrada en una longitud de onda de  $\lambda = 440$  nm, no obstante, la altura de la banda de absorción fue ligeramente mayor en la película con estructura. Los coeficientes de absorción óptica fueron,  $\alpha (\lambda = 440 \text{ nm}) = 4.86 \times 10^8 \text{ cm}^{-1}$  para la muestra amorfa, y  $\alpha (\lambda = 440 \text{ nm}) = 4.5 \times 10^8 \text{ cm}^{-1}$  para la muestra lamelar. Se advierte que estos valores para  $\alpha$  corresponden, aproximadamente, a la mitad de los valores obtenidos en las películas con matriz de PMMA.

Este estudio también permitió monitorear el grado de degradación de las películas conforme se les expuso a los diferentes tratamientos. En el caso de la película con fase amorfa el grado de degradación fue considerablemente mayor en comparación con el que sufrió la película con fase lamelar, de modo que la adición de una estructura en estos sistemas, los protege de alguna manera contra la degradación.

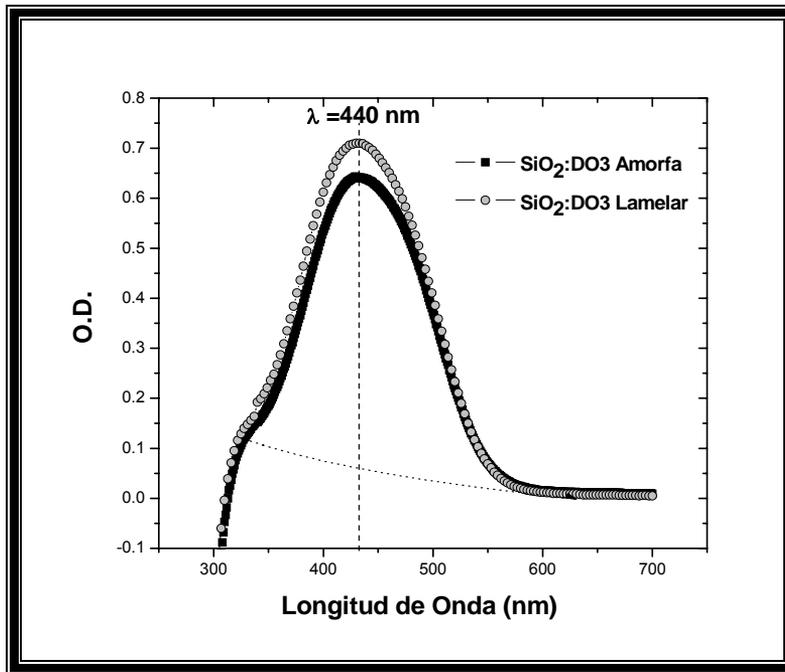


Figura 3.4. Espectros de absorción óptica en películas de SiO<sub>2</sub>:DO<sub>3</sub>, donde O.D se relaciona con el coeficiente de absorción como:  $\alpha = \frac{O.D.}{d \log_{10}(e)}$ , donde d es el espesor de las muestras.

Por último, en la figura 3.6 se tienen las fotografías del estudio de Microscopía Electrónica de Barrido. De aquí se obtuvo el promedio del espesor de la muestra con fase amorfa,  $d = 2.75 \pm 1.3 \mu\text{m}$ , y el espesor promedio de las muestra con fase lamelar,  $d = 3.38 \pm 0.69 \mu\text{m}$ .

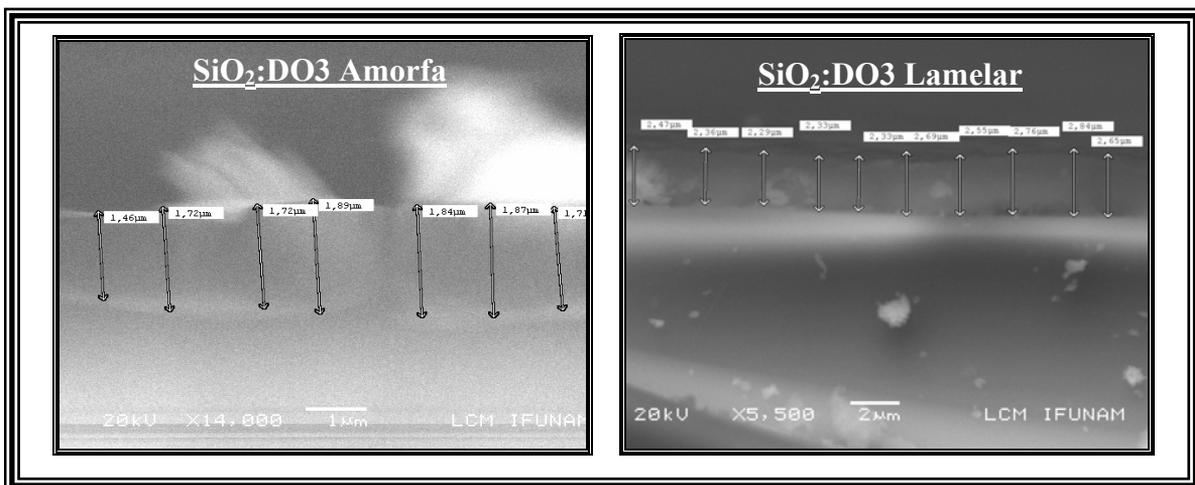


Figura 3.6. Fotografías de películas de SiO<sub>2</sub>:DO<sub>3</sub> con fase amorfa y lamelar, en el Microscopio Electrónico de Barrido.

## **3.2 Generación de Segundo Armónico**

### **3.2.1 Generación de Segundo Armónico a distintos tratamientos térmicos**

**3.2.1. a)** A continuación, se presentan los resultados para el primer lote de muestras, que consistió en las películas de PMMA:DO3 con fase amorfa y lamelar.

En la figura 3.7 se muestran las gráficas de Generación de Segundo Armónico para los tratamientos térmicos de 60, 80 y 100°C, durante 3 ciclos con aplicación y suspensión del campo corona.

De manera cualitativa se puede apreciar que, tanto en la muestra amorfa como en la muestra lamelar, mientras se aplicó el campo corona la señal aumentó conforme transcurrió el tiempo de polarización hasta que ésta alcanzó su valor máximo o de saturación, lo cual significa que para un tiempo determinado de polarización, se ha alcanzado la máxima no-centrosimetría del sistema, de modo que la señal de Generación de Segundo Armónico es máxima. En ambos casos, el máximo valor de saturación se obtuvo para el tratamiento térmico de 100°C, sin embargo, los valores de saturación fueron ligeramente mayores en la película con fase amorfa.

También se puede advertir que en general, en el lapso de tiempo en el que se suspendió la aplicación del campo corona, la intensidad de la señal de segundo armónico disminuyó hasta regresar prácticamente a su valor inicial, no obstante, este tiempo de relajación en los cromóforos fue disminuyendo conforme se incrementó la temperatura del tratamiento térmico.

Adicionalmente, este método cíclico permitió comprobar la reproducibilidad de los experimentos

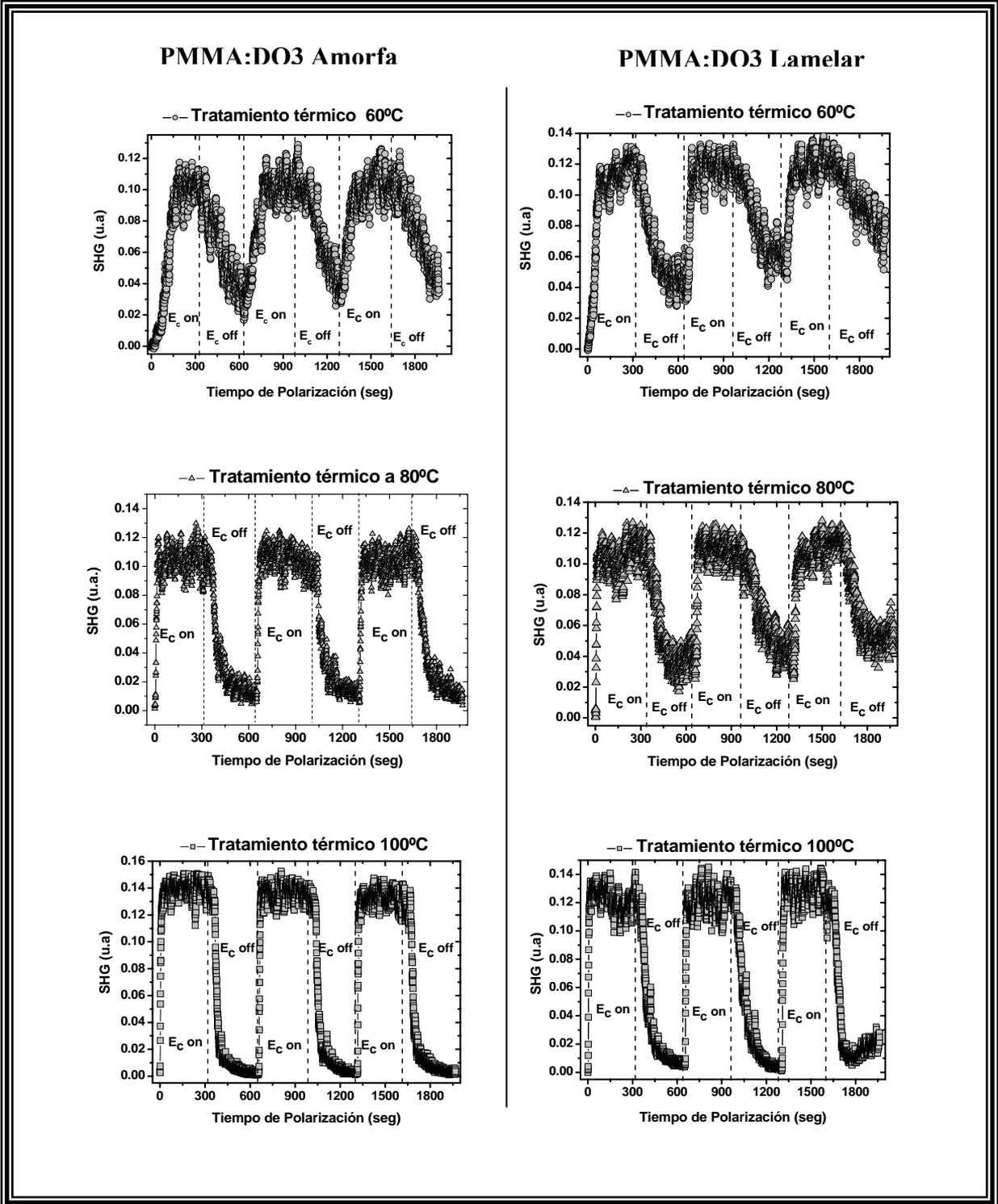


Figura 3.7 Generación de Segundo Armónico en películas de PMMA:DO3 cos fase amorfa y lamelar, a distintos tratamientos térmicos, durante 3 ciclos con aplicación y suspensión del campo corona.

Para realizar un estudio cuantitativo del comportamiento de los cromóforos en estos sistemas, se dividió el análisis en dos etapas.

Primeramente, para el lapso de tiempo en el cual se aplicó el campo corona, se ajustaron los parámetros del modelo teórico para la dinámica en la orientación de los cromóforos en estos sistemas, a los datos experimentales. Este modelo consiste en fijar dos parámetros:  $\gamma$ , ó la constante de amortiguamiento del material, la cual esta directamente relacionada con las interacciones de los cromóforos con la matriz; y **C**, ó **Intensidad de Generación de Segundo Armónico**, que es proporcional a  $(N\beta_{333}I^{\omega})^2$ , donde N es el número de cromóforos activos para la respuesta óptica no-lineal,  $\beta_{333}$  es la hiperpolarizabilidad de segundo orden de los cromóforos, y por último,  $I^{\omega}$  es la intensidad del haz fundamental. De este modo, valores grandes de  $\gamma$  implican una mayor interacción entre los cromóforos y la matriz, y por lo tanto, una mayor resistencia de éstos a orientarse en la dirección del campo corona, y viceversa. Por otro lado, valores grandes de C implican un mayor número de moléculas contribuyendo a la Generación de Segundo Armónico

Posteriormente, en la segunda etapa, se realizó un ajuste exponencial decreciente para ajustar el decaimiento de la señal de segundo armónico. Este último ajuste es una ecuación del tipo

$$Y = Y_0 + Y_1e^{-Dt} \quad (3.1)$$

Donde  $Y_0$  es el valor de la línea base, es decir, nos indica el valor de saturación que alcanza la señal,  $Y_0 + Y_1$ , es el valor inicial de la señal antes de la suspensión del campo, y D contiene información sobre la movilidad de los cromóforos en estas películas (así como en el caso inverso,  $\gamma$  nos da esta misma información para la etapa en la que crece la señal.). Al parámetro D se le designó el nombre de coeficiente de relajación.

A continuación, se presenta el análisis cuantitativo de los gráficos expuestos en la figura 3.7. Los datos experimentales corresponden al segundo ciclo con aplicación y suspensión del campo corona

Para la película con fase amorfa y la película con fase lamelar, se ilustran en las figuras 3.8 y 3.9 respectivamente, las gráficas superpuestas para la generación de segundo armónico a los tratamientos térmicos de 60, 80 y 100°C, con sus respectivos ajustes teóricos. En estos gráficos, en general se observa que los ajustes teóricos realizados se correspondieron bien con los resultados experimentales, al respecto, más adelante se comentan las incertidumbres porcentuales asociadas al ajuste de los datos experimentales. En particular, se advierte que en ambas fases, en el caso del tratamiento térmico de 60°C, los ajustes tuvieron que desplazarse un poco debido a que a esta temperatura aún existen otros fenómenos que impiden que inicialmente los cromóforos se alineen con el campo corona.

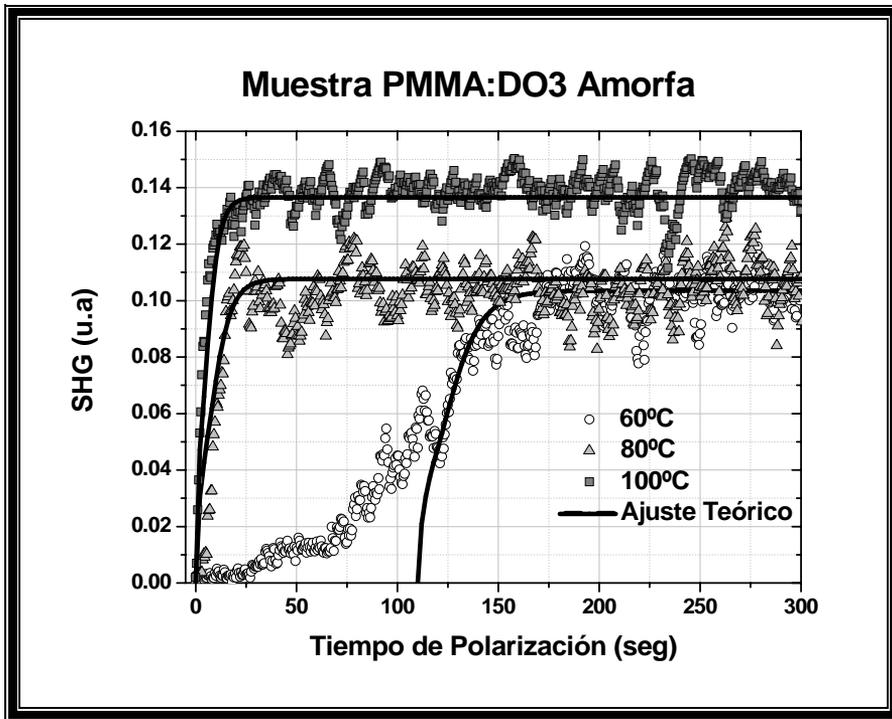


Figura 3.8. Generación de Segundo Armónico ( $E = cte$ ) en película de PMMA:DO3 amorfa, a distintos tratamientos térmicos.

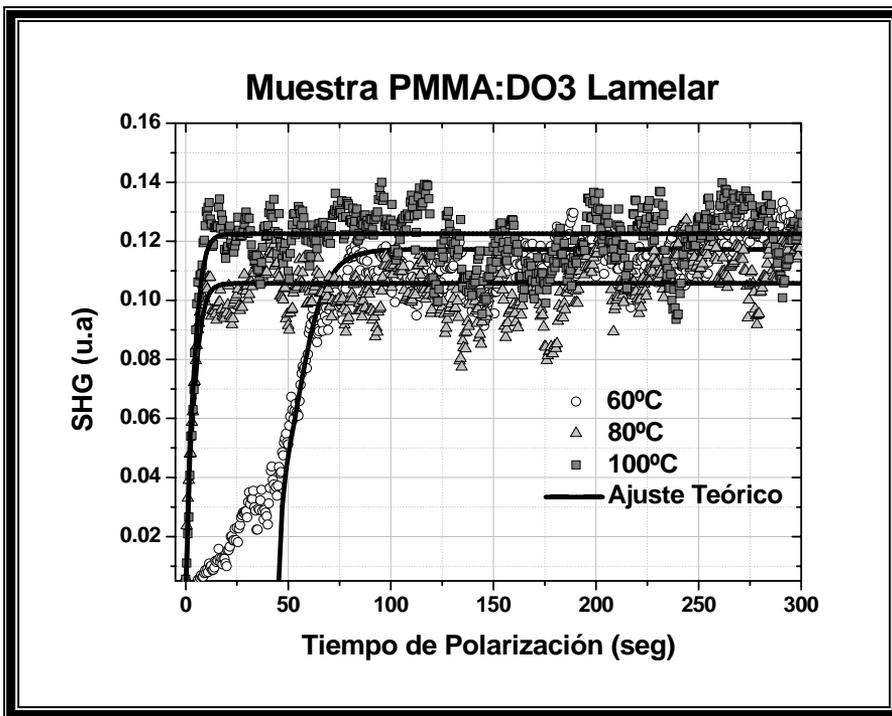


Figura 3.9. Generación de Segundo Armónico ( $E = cte$ ) en película de PMMA:DO3 con fase lamelar, a distintos tratamientos térmicos.

Luego, en las figuras 3.10 y 3.11, se ilustran los ajustes realizados a los datos correspondientes al decaimiento de la señal de segundo armónico en ambas muestras, para los distintos tratamientos térmicos. En la tabla 3.1 se enlistan todos los parámetros que se emplearon para realizar los ajustes teóricos.

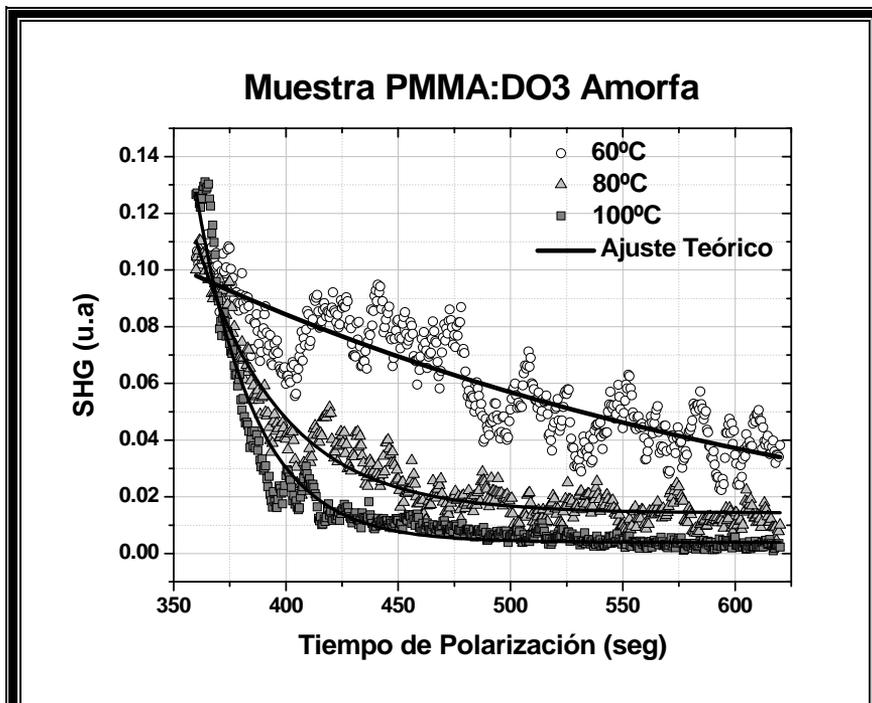


Figura 3.10. Decaimiento de la señal de Segundo Armónico en película de PMMA:DO3 con fase amorfa, a distintos tratamientos térmicos.

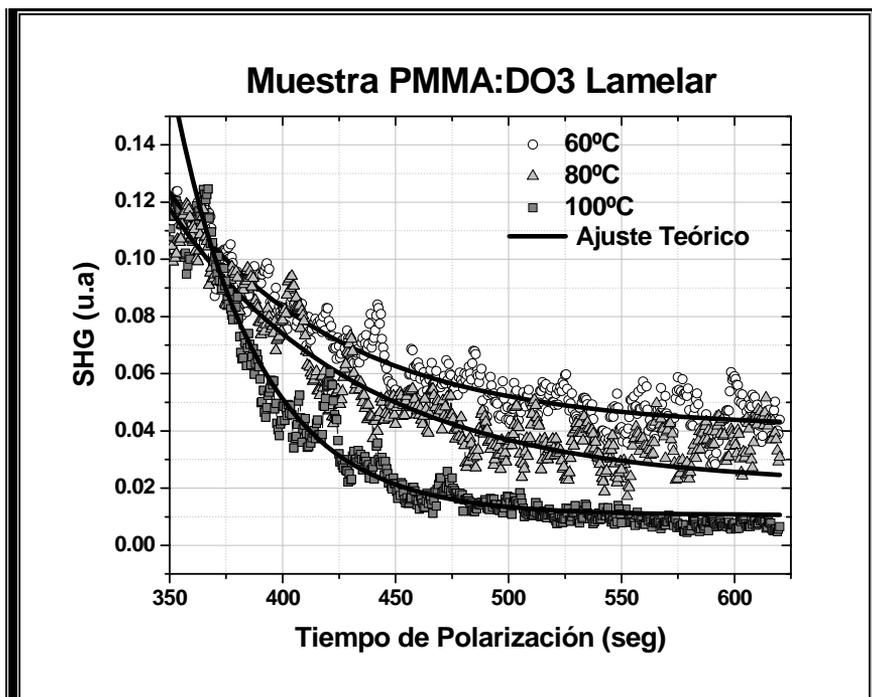


Figura 3.11. Decaimiento de la señal de Segundo Armónico en película de PMMA:DO3 con fase lamelar, a distintos tratamientos térmicos.

Muestra PMMA:DO3	$\gamma$ ( $\times 10^{25} \text{ s}^{-1}$ )	C (u.a)	D ( $\text{s}^{-1}$ )
Amorfa 60°C	0.075	1.158	0.00328
Amorfa 80°C	0.045	1.549	0.02637
Amorfa 100°C	0.032	1.571	0.06871
Lamelar 60°C	0.091	1.181	0.01329
Lamelar 80°C	0.042	0.889	0.01203
Lamelar 100°C	0.033	1.328	0.02664

**Tabla 3.1. Valores de los parámetros requeridos para el ajuste teórico de los datos experimentales en películas de PMMA:DO3 con fase amorfa y lamelar.**

En la tabla 3.1 se puede apreciar que para la película con fase amorfa, el valor del parámetro C, el cual se relaciona con la intensidad de generación de segundo armónico, fue mayor conforme se incrementó la temperatura; en el caso de la película con fase lamelar se observa un comportamiento ligeramente diferente, ya que la intensidad de la señal fue menor a 80° que a 60°C, no obstante, el máximo en la intensidad también se obtuvo a 100°C. Los valores obtenidos para el parámetro C señalan que hubo una mayor intensidad de la señal en la película amorfa, es decir, en esta muestra, hubo un mayor número de cromóforos ópticamente activos para la generación de segundo armónico, que en la película estructurada, lo cual coincide con las comparaciones cualitativas.

Ahora bien, en ambas muestras se observa claramente que el parámetro  $\gamma$  disminuyó conforme aumentó la temperatura del tratamiento térmico. Estos resultados indican que efectivamente, al ser  $\gamma$  un parámetro relacionado con las interacciones entre la matriz y los cromóforos, al aumentar la temperatura se incrementa también la energía térmica del sistema y por lo tanto la movilidad de los cromóforos, traduciéndose ésto, en valores más pequeños de  $\gamma$  y por lo tanto, en una mayor velocidad de respuesta al tratamiento de polarización. Por otra parte, al comparar los valores de  $\gamma$  en las fases amorfa y lamelar, no se advierte una diferencia apreciable (salvo en el caso de 60°C donde los cromóforos respondieron más rápidamente en la muestra sin estructura en un 20%).

En lo que respecta al coeficiente de relajación, de la tabla 3.1 se puede advertir que los valores de éste, aumentaron conforme se incrementó el tratamiento térmico, es decir, el decaimiento en la señal de segundo armónico disminuyó más rápido a temperaturas mayores. Lo anterior sugiere que si se aumenta la temperatura del sistema, y por ende, la movilidad de los cromóforos, entonces, al suspender la aplicación del campo corona, al sistema le lleva un menor tiempo recuperar su orientación azarosa ó de centrosimetría, lo que determina la pérdida de la señal de segundo armónico. En particular, la orientación se preservó un poco más en la película con estructura de planos, a modo de ejemplo se tiene el caso del experimento realizado a 100°C, donde la velocidad de decaimiento fue mayor en la película amorfa que en la película lamelar, en un porcentaje aproximado del 160%. A 80°C la diferencia porcentual de esta velocidad de decaimiento fue del 120%.

**3.2.1.b)** El segundo lote de muestras consistió de las películas de SiO<sub>2</sub>:DO3. De igual forma, en la figura 3.12 se ilustran las gráficas de generación de segundo armónico durante 3 ciclos con aplicación y suspensión del campo corona, para los tratamientos térmicos de: 80, 100 y 120°C, en el caso de la fase amorfa; y, 80 y 100°C, en el caso de la fase lamelar.

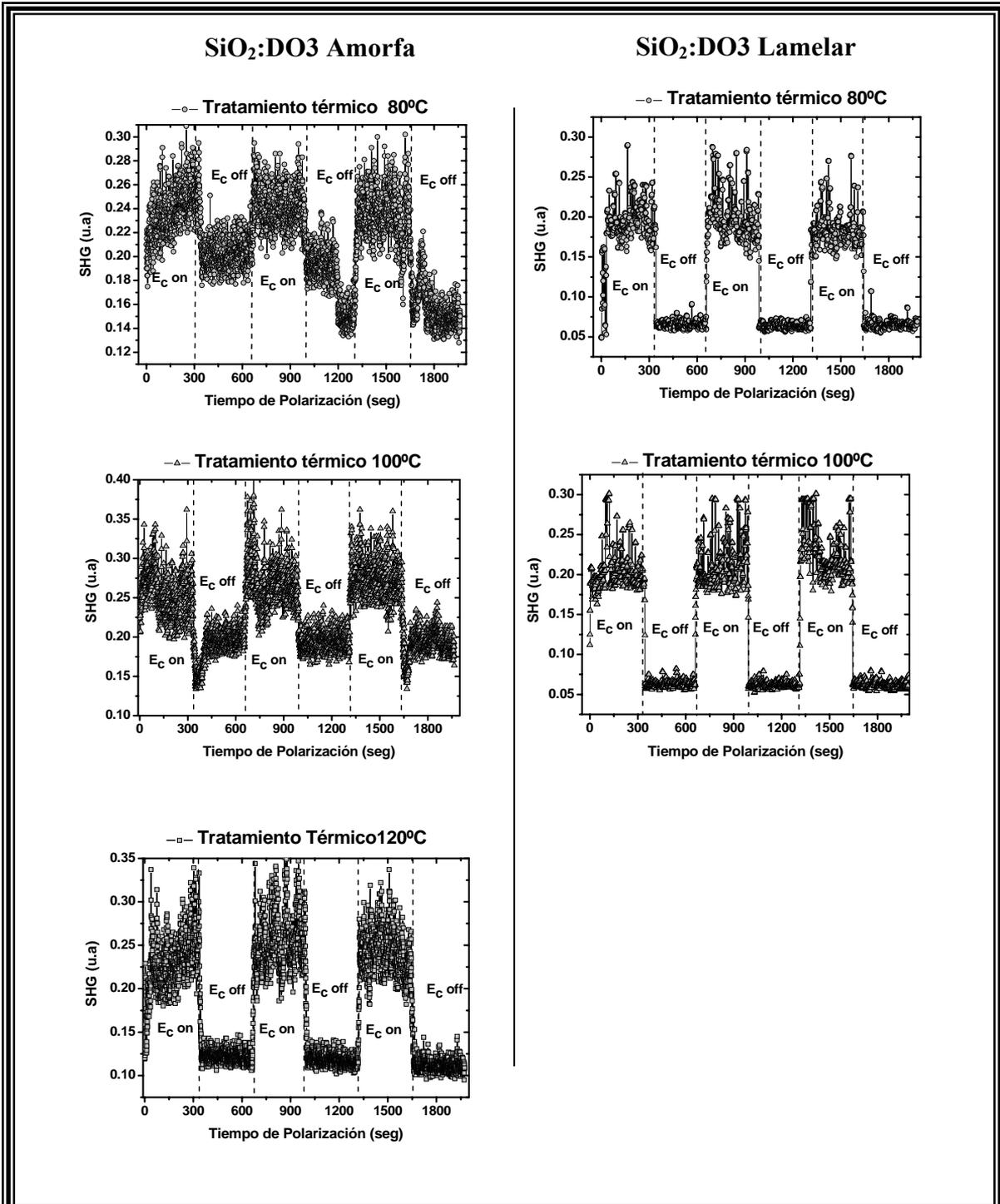


Figura 3.12 Generación de Segundo Armónico en películas de SiO<sub>2</sub>:DO3 con fase amorfa y lamelar, a distintos tratamientos térmicos, durante 3 ciclos con aplicación y suspensión del campo corona.

En la figura 3.12 cualitativamente se advierte que los valores de saturación para la señal de generación de segundo armónico en ambos casos aumentaron conforme se incrementó la temperatura del tratamiento térmico, sin embargo estos valores fueron en general mayores en la película con fase lamelar y, adicionalmente, el comportamiento de la señal fue más estable en esta fase estructurada. Cabe mencionar aquí, que en estas películas con matriz de  $\text{SiO}_2$  se observó una mayor dispersión en la señal con respecto a su valor promedio, que en las películas con matriz de PMMA. Este punto se discute más detalladamente en la sección relativa al análisis comparativo entre matrices.

Es importante señalar que a todas las temperaturas, en ambas muestras, se aprecia que tanto el tiempo de respuesta al tratamiento de polarización, como el tiempo de relajación, es muy corto, lo cual indica que las moléculas de DO3 en estos sistemas tienden a orientarse rápidamente con el campo corona, y posteriormente, al suspender la aplicación del campo recuperan con facilidad su orientación azarosa.

A continuación, en las figuras 3.13 y 3.14, se ilustran las gráficas superpuestas de la generación de segundo armónico a distintos tratamientos térmicos, para la muestra amorfa y la muestra lamelar, respectivamente. En seguida, en las figuras 3.15 y 3.16, se presentan las gráficas correspondientes al decaimiento de la señal en este lote de muestras. En todas las figuras se incluyeron los ajustes teóricos a los resultados experimentales, y en la tabla 3.2 se enlistan los valores de los parámetros requeridos para los ajustes:  $\gamma$  (constante de amortiguamiento del material),  $C$  (intensidad de generación de segundo armónico), y  $D$  (constante de relajación del material). Nota. Los datos experimentales corresponden al segundo ciclo con aplicación y suspensión del campo corona, de los gráficos expuestos en la figura 3.12

De igual manera que en las películas con matriz de PMMA, en estos gráficos se observa que los ajustes teóricos se correspondieron bien con los resultados experimentales. Posteriormente se comentan las incertidumbres porcentuales asociadas al experimento.

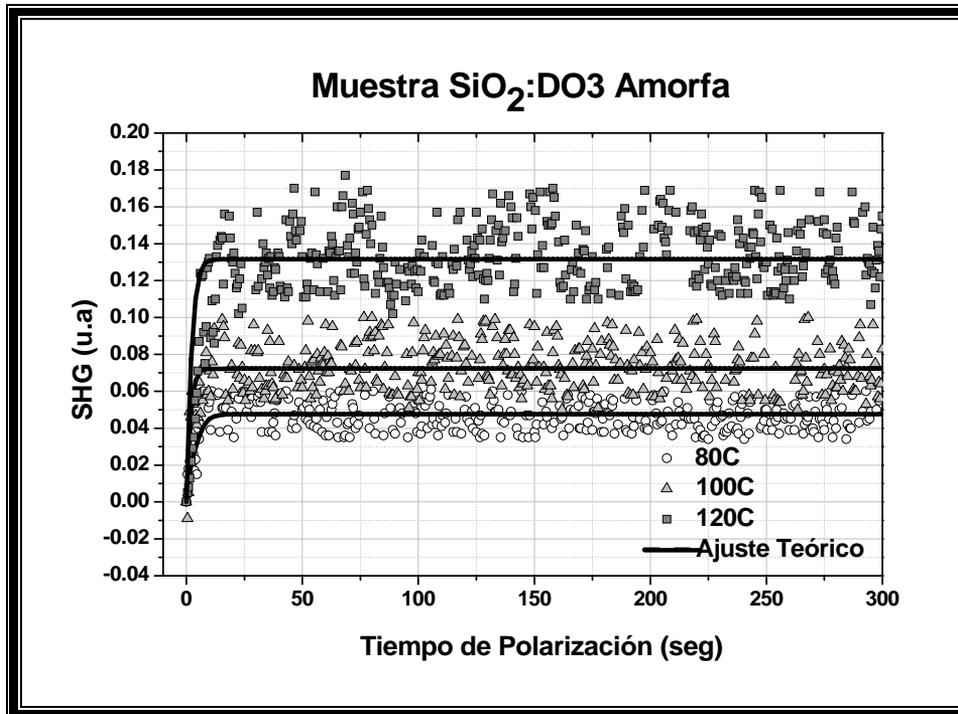


Figura 3.13. Generación de Segundo Armónico ( $E = cte$ ) en película de SiO<sub>2</sub>:DO3 amorfa, a distintos tratamientos térmicos.

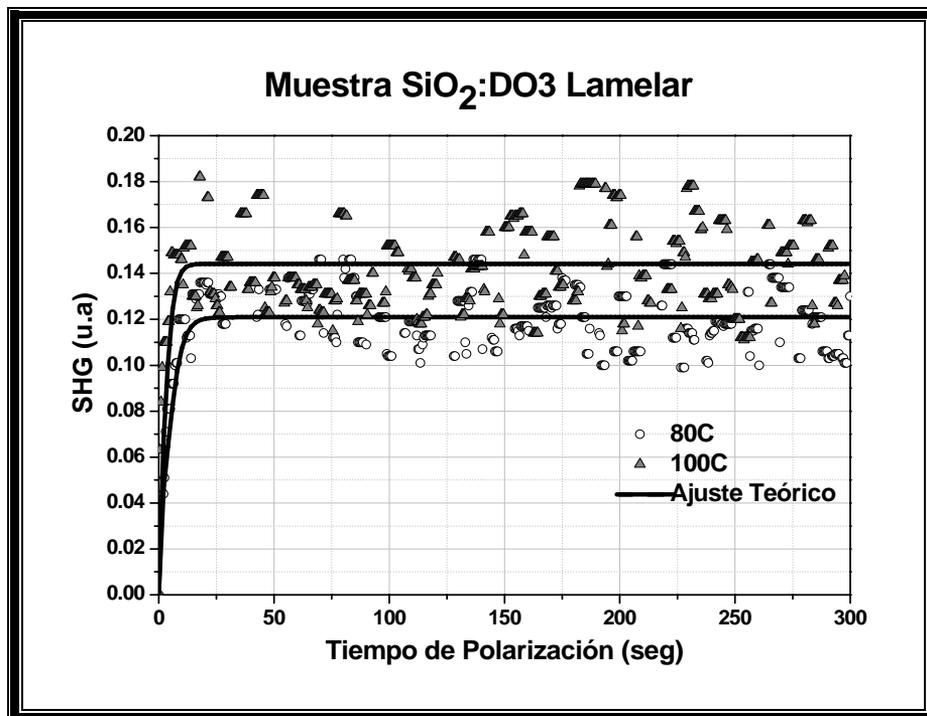


Figura 3.14. Generación de Segundo Armónico ( $E = cte$ ) en película de SiO<sub>2</sub>:DO3 con fase lamelar, a distintos tratamientos térmicos.

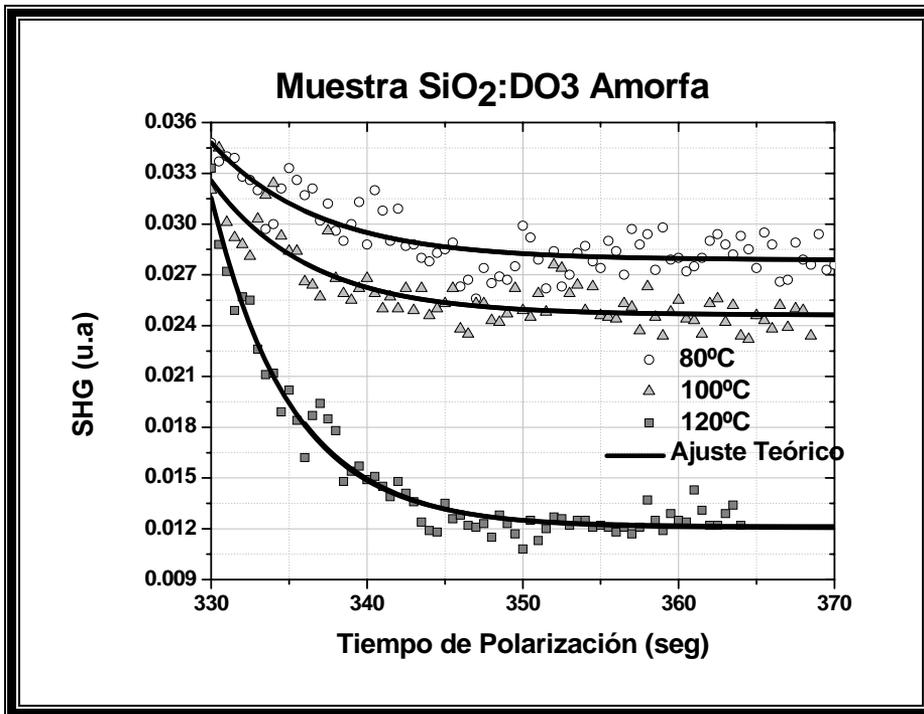


Figura 3.15. Decaimiento de la señal de Segundo Armónico en película de SiO<sub>2</sub>:DO<sub>3</sub> con fase amorfa, a distintos tratamientos térmicos

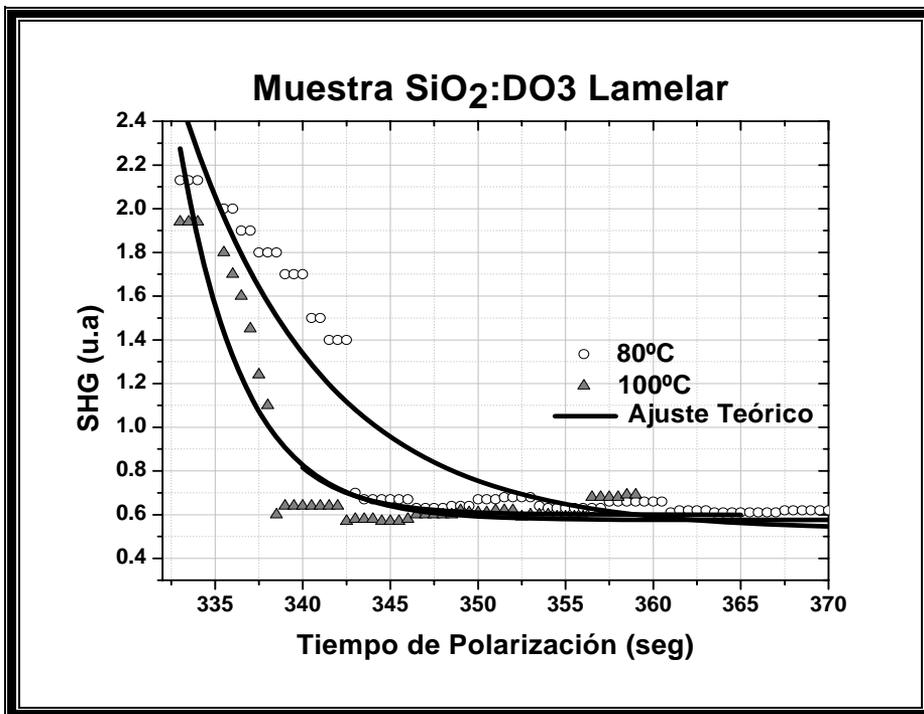


Figura 3.16. Decaimiento de la señal de Segundo Armónico en película de SiO<sub>2</sub>:DO<sub>3</sub> con fase lamelar, a distintos tratamientos térmicos

Muestra SiO <sub>2</sub> :DO3	$\gamma$ ( $\times 10^{25} \text{ s}^{-1}$ )	C (u.a)	D ( $\text{s}^{-1}$ )
Amorfa 80°C	0.033	1.008	0.14528
Amorfa 100°C	0.031	1.033	0.15856
Amorfa 120°C	0.032	2.073	0.19661
Lamelar 80°C	0.032	2.501	0.12731
Lamelar 100°C	0.022	2.826	0.27462

**Tabla 3.2. Valores de los parámetros requeridos para el ajuste teórico de los datos experimentales en películas de SiO<sub>2</sub>:DO3 con fase amorfa y lamelar.**

Lo valores de la tabla 3.2 corroboraron el análisis cualitativo, ya que en las dos fases, el parámetro de la intensidad C de generación de segundo armónico fue mayor conforme se incrementó la temperatura del tratamiento y, por otra parte, estos valores fueron claramente mayores en la muestra con estructura de planos en aproximadamente un 150%.

En lo que se refiere a los valores del parámetro  $\gamma$ , se observa que en la película con fase amorfa, estos valores fueron muy similares en todas las temperaturas; en el caso de la película con fase lamelar, el valor de  $\gamma$  disminuyó aproximadamente en un 30%, al incrementar la temperatura del tratamiento térmico a 100°C, de modo que en este lote de muestras, para esta fase, y esta temperatura, se obtuvo la mayor velocidad de respuesta al tratamiento de polarización.

Al igual que en las películas con matriz de PMMA, los valores del coeficiente de relajación del material aumentaron conforme se incrementó la temperatura del sistema, ésto se interpreta, como una disminución en el tiempo que le lleva al sistema recuperar su orientación de centrosimetría. En particular, en la película con fase lamelar, se apreciaron cambios significativos, ya que al aumentar la temperatura del tratamiento de 80° a 100°C, se observó un incremento del 115%, y comparando los resultados de ambas muestras a 100°C, en la película con fase lamelar se obtuvo un coeficiente de relajación mayor en un 40%, de este modo, en esta película, la desorientación de los cromóforos fue notoriamente más rápida.

Tanto el parámetro  $\gamma$ , como el parámetro D, nos dan información de la movilidad de los cromóforos en estas matrices, no obstante, la dependencia del parámetro D como función del tratamiento térmico aplicado, fué más notoria, en comparación con la que se observó en el parámetro  $\gamma$ .

**3.2.1. c) Comparación entre matrices.** Con el fin de comparar el comportamiento en la dinámica de la orientación de estos cromóforos en ambos lotes de muestras, en la figura 3.17, se presentan las gráficas del parámetro  $\gamma$  y la intensidad de generación de segundo armónico, como función de la temperatura. Los datos que se graficaron corresponden a los valores de las tablas 3.1 y 3.2

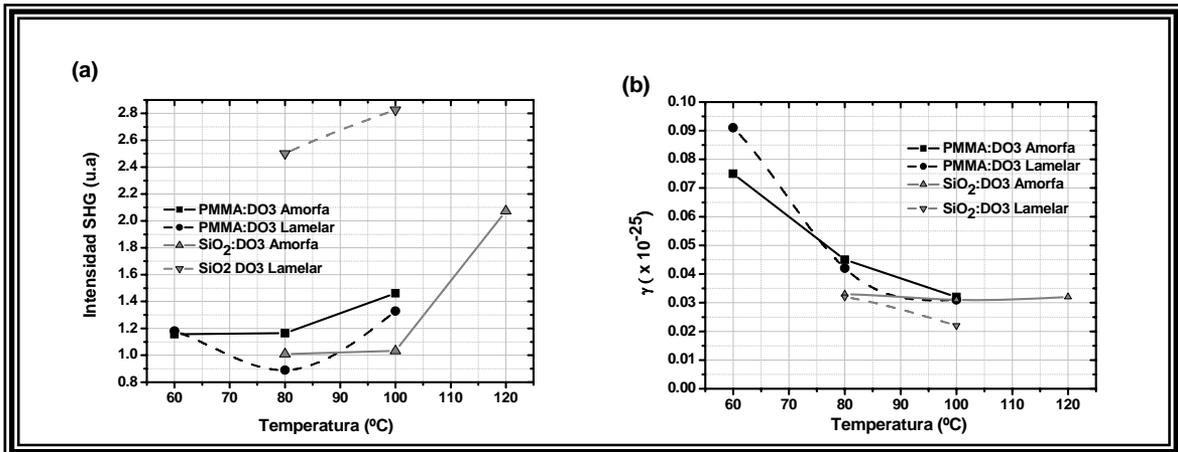


Figura 3.17 (a) Parámetro de Intensidad de Generación de Segundo Armónico como función de la temperatura del tratamiento térmico; (b) Parámetro  $\gamma$  como función de la temperatura, en películas amorfas y nanoestructuradas de PMMA:DO3 y SiO<sub>2</sub>:DO3.

En la figura 3.17 (a) se observa que si bien en el caso de la matriz de PMMA, hubo un mayor número de cromóforos disponibles para la generación de segundo armónico cuando el sistema se encontró en fase amorfa, en cambio, en la matriz de SiO<sub>2</sub>, la mayor intensidad se obtuvo en el sistema con arreglo lamelar, de hecho, entre ambos lotes de muestras, ésta última fué la que mostró una mayor intensidad en la señal. En lo que concierne a los valores del parámetro  $\gamma$ , en todos los casos fueron disminuyendo conforme se incrementó la temperatura, es decir, en ambas matrices los cromóforos disminuyeron su interacción con éstas adquiriendo una mayor movilidad para orientarse con el campo, no obstante, los valores del parámetro  $\gamma$  en la matriz de SiO<sub>2</sub> fueron aproximadamente un 30% más pequeños, que los obtenidos para la matriz de PMMA, lo que se interpreta como una mayor velocidad de respuesta al tratamiento de polarización, en la matriz inorgánica.

En lo que corresponde a la evolución del coeficiente de relajación como función de la temperatura, se tiene la figura 3.18. Los valores obtenidos para este parámetro, fueron notoriamente mayores en las películas con matriz de SiO<sub>2</sub>, en particular, en la película con fase lamelar

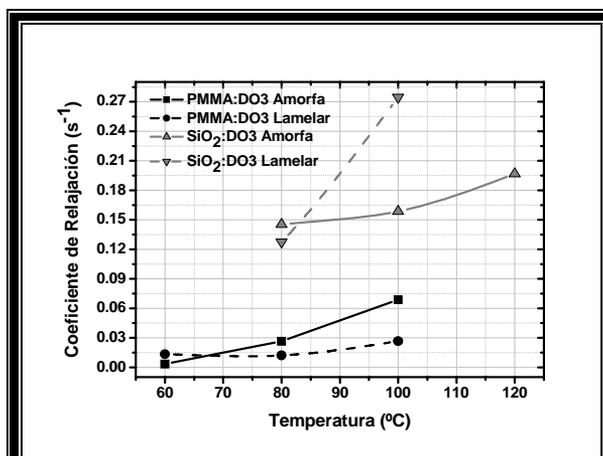
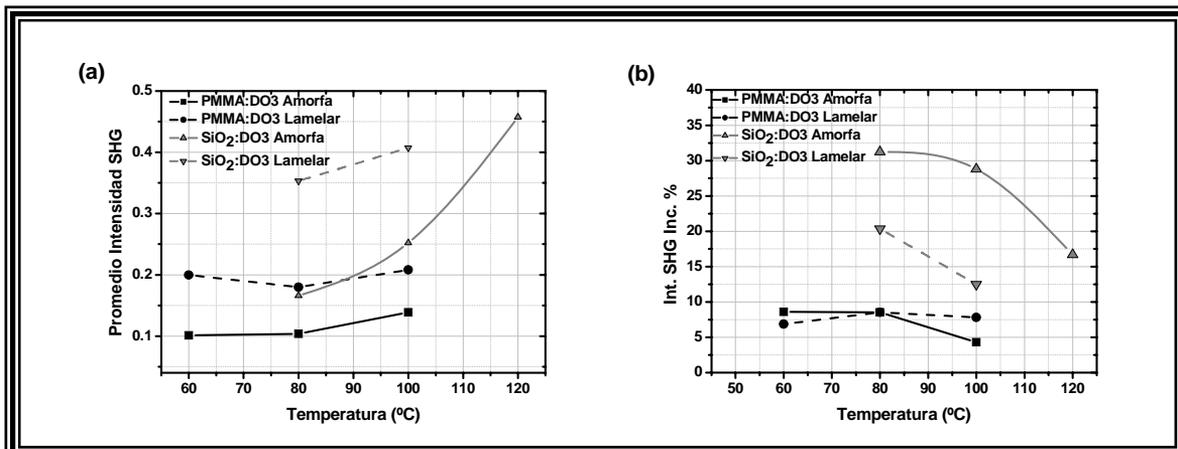


Figura 3.18. Parámetro del coeficiente de relajación como función de la temperatura del tratamiento térmico, en películas amorfas y nanoestructuradas de PMMA:DO3 y SiO<sub>2</sub>:DO3.

Si bien la velocidad con la que se orientan los cromóforos en las películas con matriz de SiO<sub>2</sub> es mayor, estas moléculas a su vez pierden rápidamente su orientación preferencial al suspender la aplicación del campo corona, mientras que en el caso de las películas con matriz de PMMA, el tiempo de relajación es significativamente mayor, lo cual implica que en estos sistemas con matriz de PMMA se preserva mejor la orientación preferencial de los cromóforos.

Por otro lado, los valores calculados para  $\gamma$  y para D, revelan que la orientación y desorientación de los cromóforos fue más rápida, particularmente, en la película con matriz de SiO<sub>2</sub> con fase lamelar, por lo tanto, la presencia de estructura en este tipo de matriz, optimizó la movilidad de los cromóforos. En el caso de las películas con matriz de PMMA, esta diferencia no fue significativa. Estos resultados, en adición con los obtenidos en los estudios XRD, sugieren que el pobre ordenamiento que presentaron las películas con matriz de PMMA, en comparación con el que presentaron las películas de SiO<sub>2</sub>, fue un factor determinante para que las diferencias entre ambas fases en la primera matriz fueran muy pequeñas.

Por último, en la figura 3.19 se muestran las gráficas que corresponden, al promedio y la incertidumbre porcentual de la intensidad de saturación en la generación de segundo armónico, como función de la temperatura. Nota. La incertidumbre porcentual se calculó dividiendo el promedio de la intensidad de saturación entre su desviación estándar, y posteriormente, multiplicando por 100.



**Figura 3.19. En películas amorfas y nanoestructuradas de PMMA:DO3 y SiO<sub>2</sub>:DO3: (a) Promedio de la Intensidad SHG como función de la temperatura; y (b) Incertidumbre Porcentual de la Intensidad SHG como función de la temperatura del tratamiento térmico**

Los resultados mostrados de la figura 3.19 (a) se correspondieron bien con los del análisis del parámetro C. En todos los casos, los resultados obtenidos para la incertidumbre porcentual revelan que la dispersión disminuyó conforme aumentó la temperatura, esto se interpreta como una mayor estabilidad en la señal como consecuencia de la máxima movilidad adquirida por los cromóforos al aumentar la temperatura del sistema. Ahora bien, la dispersión fue significativamente mayor en las películas con matriz de SiO<sub>2</sub>, sobre todo en la fase amorfa. Al respecto se comentó anteriormente, que esta película con fase amorfa sufrió una fuerte degradación como resultado de los tratamientos térmicos aplicados, de modo que esto, tuvo un efecto probable en la estabilidad de la señal.

### 3.2.2 Generación de Segundo Armónico con distintos ángulos de incidencia

3.2.2 a) En esta sección se presentan los resultados correspondientes a la generación de segundo armónico en las películas de SiO<sub>2</sub>:DO3 y PMMA:DO3 con fase lamelar, con un tratamiento térmico de 100°C, y a distintos ángulos entre el haz fundamental y el eje normal a la película. En la figura 3.20 (fig. 1.10) se muestra nuevamente la relación geométrica existente entre un cromóforo y los vectores del campo eléctrico de la luz; y la relación geométrica entre un cromóforo y un campo electrostático intenso orientado a lo largo del eje z.

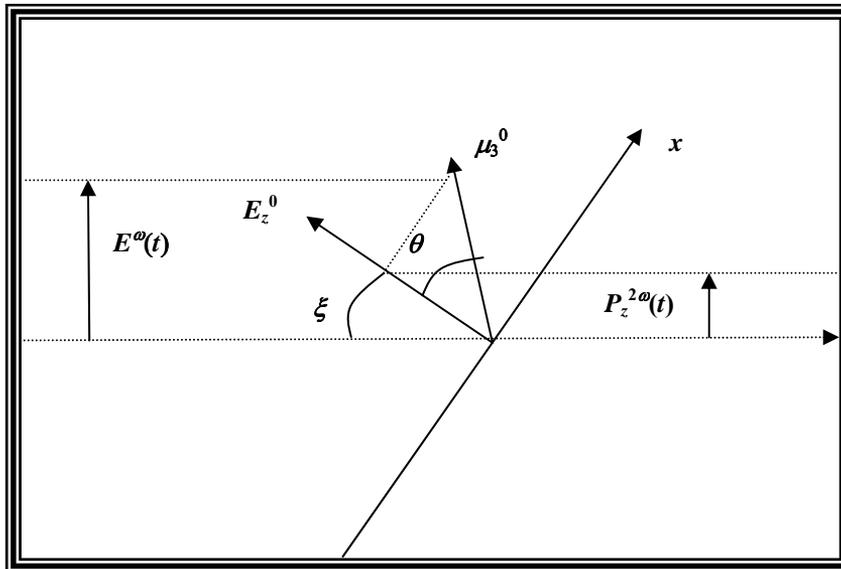


Figura 3.20. Se muestran los haces fundamental y armónico.  $\Theta$  es el ángulo (variable, función del tiempo de polarización) que forman el momento dipolar de un cromóforo ( $\mu_3^0$  a lo largo del eje 3) y el campo corona ( $E_z^0$  a lo largo del eje z),  $\xi$  es el ángulo formado por el eje z y la dirección de propagación del haz de luz. El eje x está sobre el plano de incidencia. El eje y es perpendicular al plano de incidencia,  $E^\omega$  representa a cualquier componente del campo eléctrico del haz fundamental,  $P_z^{2\omega}$  representa al vector de polarización relacionado con el campo eléctrico del haz armónico, es la polarización inducida en un cromóforo.

Para la película de PMMA:DO3 con fase lamelar, en la figura 3.21 se presentan las gráficas obtenidas de la generación de segundo armónico para los distintos ángulos de incidencia  $\xi$ , incluyendo su respectivo ajuste. Luego, en la tabla 3.3 se resumen los resultados obtenidos para el parámetro  $\gamma$  y la intensidad de generación de segundo armónico.

Muestra PMMA:DO3 Lamelar con tratamiento térmico de 100°C

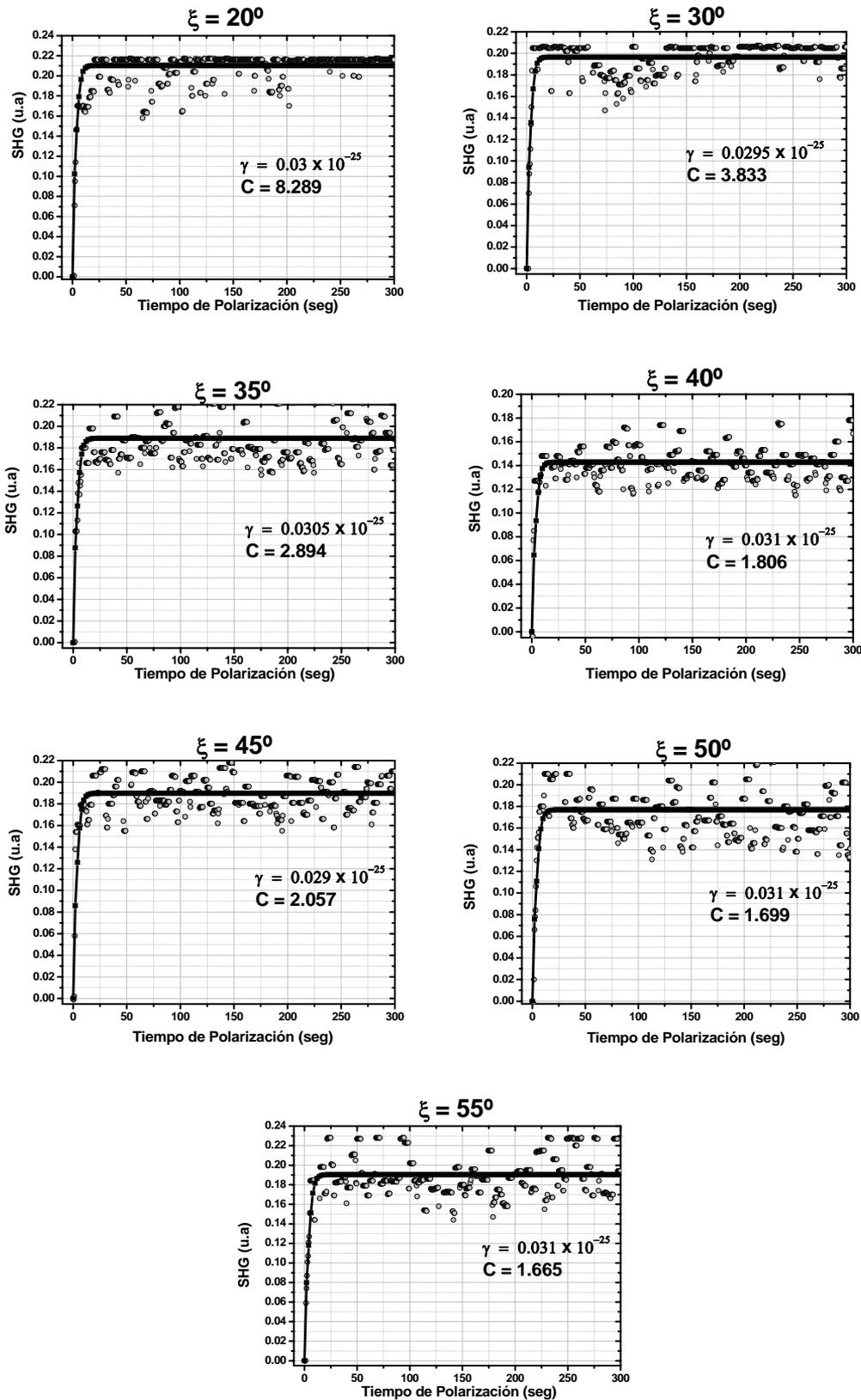


Figura 3.21 Generación de segundo armónico en película de PMMA:DO3 con fase lamelar, con un tratamiento térmico de 100°C, para distintos ángulos de incidencia

Muestra PMMA:DO3 Lamelar (T= 100°C)		
Ángulo $\xi$ (°)	$\gamma$ ( $\times 10^{25} \text{ s}^{-1}$ )	C = Intensidad SHG (u.a.)
20	0.03	8.289
30	0.029	3.833
35	0.03	2.894
40	0.03	1.806
45	0.029	2.057
50	0.031	1.699
55	0.031	1.665

**Tabla 3.3. Valores de los parámetros requeridos para el ajuste teórico de los datos experimentales en muestra de PMMA:DO3 Lamelar, a distintos ángulos de incidencia.**

De la figura 3.21 se puede advertir que también en todos los casos el comportamiento asintótico de las muestras quedó bien descrito por el ajuste teórico. Más adelante se hace un análisis de las incertidumbres porcentuales asociadas a cada experimento. En la tabla 3.3 se puede apreciar que en general para todos los ángulos de incidencia, no se observan cambios notables en los valores del parámetro  $\gamma$ , lo cual se puede explicar considerando que éste parámetro finalmente describe las interacciones entre los cromóforos y la matriz en que están contenidos, de esto modo, al mantener la temperatura del tratamiento térmico como una constante en el experimento, la velocidad de respuesta de estos cromóforos al tratamiento de polarización, debe ser la misma en todos los experimentos. No obstante, la intensidad de generación de segundo armónico aumentó significativamente conforme se disminuyó el ángulo de incidencia. Por consiguiente, en este análisis fué muy importante tomar en cuenta el fenómeno de dispersión en el material, ya que tanto el coeficiente de reflexión, como el coeficiente de transmisión para la amplitud de la señal, tienen una dependencia directa con respecto al ángulo de incidencia. En los experimentos para la obtención de la señal de segundo armónico se utilizó un colimador y una lente para recolectar y redirigir la trayectoria del haz resultante de modo que no es posible realizar un análisis cuantitativo de la reflexión del haz fundamental, sin embargo, es bien sabido que la transmisión de un haz de luz es máximo a incidencia normal<sup>[12]</sup>, por lo tanto, al alejar el ángulo de incidencia de la perpendicular, aumenta la dispersión ó reflexión del haz incidente y ésto, tiene una consecuencia directa en la intensidad de generación de segundo armónico obtenida. De esta manera, los resultados experimentales concuerdan con la teoría.

En la figura 3.22 se ilustran las gráficas de la generación de segundo armónico a distintos ángulos de incidencia  $\xi$ , para la película de SiO<sub>2</sub>:DO3 con fase lamelar. En seguida, en la tabla 3.4 se enlistan los parámetros empleados en el ajuste teórico de estas gráficas.

Muestra SiO<sub>2</sub>:DO3 Lamelar con tratamiento térmico de 100°C

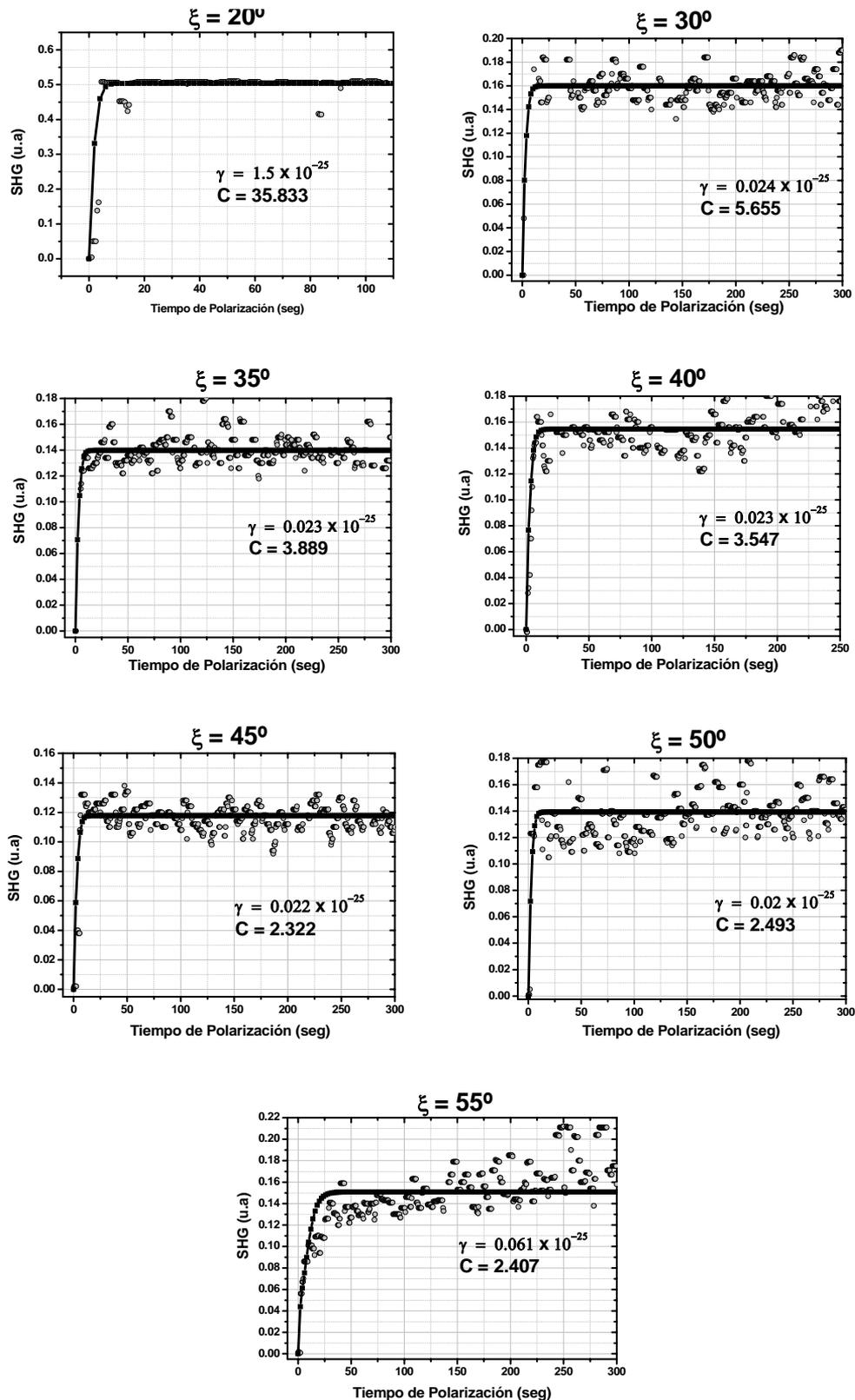


Figura 3.22 Generación de segundo armónico en película de SiO<sub>2</sub>:DO3 con fase lamelar, con un tratamiento térmico de 100°C, para distintos ángulos de incidencia

Muestra SiO <sub>2</sub> :DO3 Lamelar (T= 100°C)		
Ángulo $\xi$ (°)	$\gamma$ ( $\times 10^{25} \text{ s}^{-1}$ )	C = Intensidad SHG (u.a.)
20	0.015	35.883
30	0.024	5.655
35	0.023	3.889
40	0.022	3.547
45	0.022	2.322
50	0.020	2.493
55	0.061	2.407

Tabla 3.4. Valores de los parámetros requeridos para el ajuste teórico de los datos experimentales en muestra de SiO<sub>2</sub>:DO3 lamelar, a distintos ángulos de incidencia.

De la tabla 3.4 se puede observar que en esta matriz, cuando se hizo incidir el haz fundamental a un ángulo  $\xi$  entre 30 y 50°, los valores obtenidos para el parámetro  $\gamma$  indicaron un comportamiento muy similar. No obstante, en los extremos, se exhibió un dinámica ligeramente diferente, ya que en el experimento llevado a cabo a un ángulo  $\xi = 20^\circ$ , el valor del parámetro  $\gamma$  disminuyó con respecto del promedio, mientras en el caso en el que se empleó un ángulo  $\xi = 55^\circ$ , el valor de éste parámetro aumentó considerablemente.

En lo que concierne a la intensidad de generación de segundo armónico, ésta también disminuyó conforme se incrementó el ángulo entre el haz incidente y la normal a la película. Lo anterior tiene su origen en la existencia de una mayor reflexión del haz incidente conforme se aumenta el ángulo de incidencia, de este modo, conforme se tiene una menor cantidad de luz transmitida para interactuar con los cromóforos, se obtiene una disminución en la generación de luz de segundo armónico.

Para tener un panorama general de los resultados obtenidos en ambas muestras, en la figura 3.23 se presentan los gráficos de los parámetros del ajuste teórico como función del ángulo de incidencia

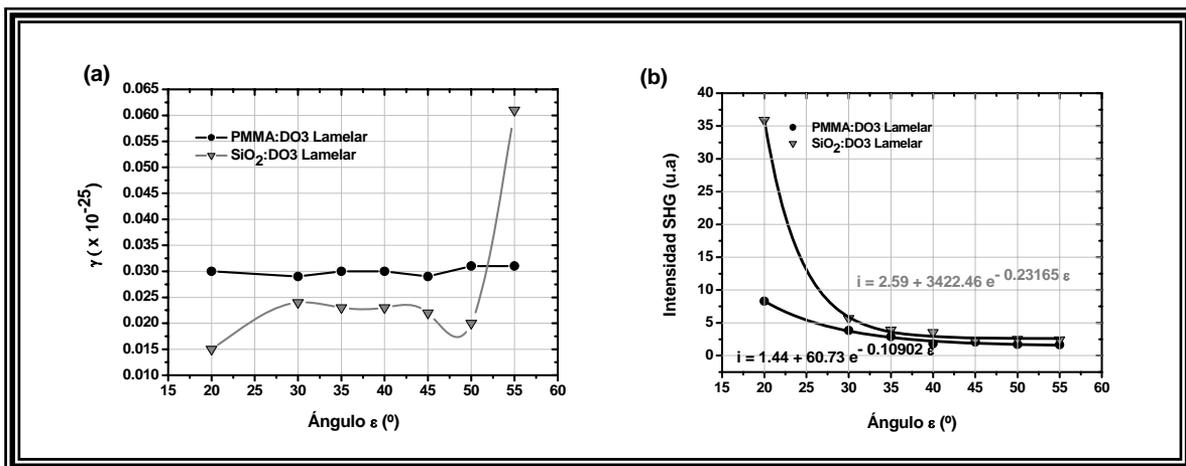
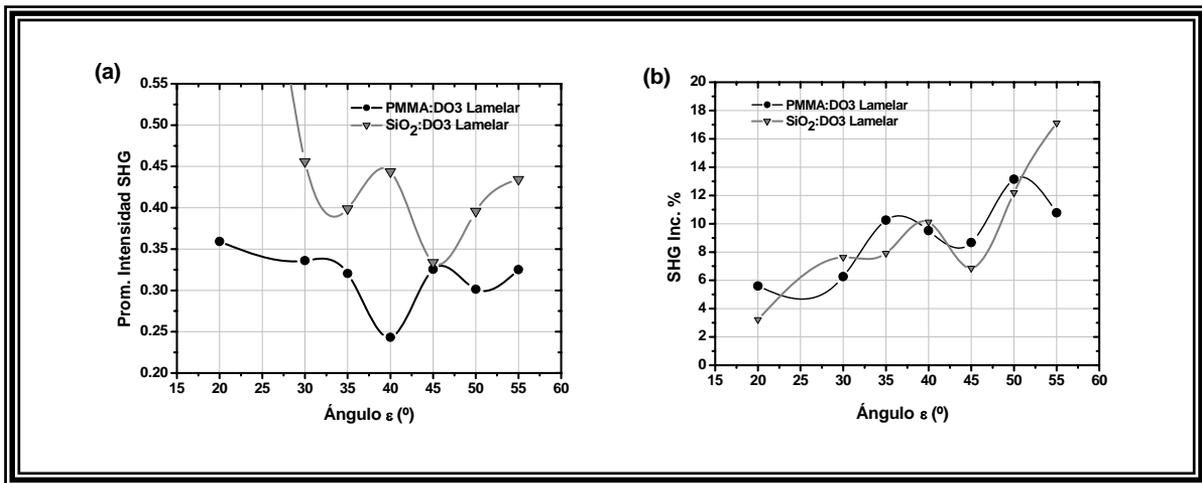


Figura 3.23. Películas con estructura lamelar de PMMA:DO3 y SiO<sub>2</sub>:DO3 con un tratamiento térmico de 100°C: (a) Parámetro  $\gamma$  como función del ángulo de incidencia; y (b) Parámetro de Intensidad de Generación de Segundo Armónico como función del ángulo de incidencia del haz fundamental,

De los gráficos de la figura 3.23, se advierte que los valores obtenidos del parámetro  $\gamma$ , en general fueron menores en la muestra con matriz de  $\text{SiO}_2$ , por otro lado, en esta matriz inorgánica se advirtió una mayor sensibilidad a la variación del ángulo de incidencia. Este comportamiento indica, que bajo las mismas circunstancias de temperatura y ángulo de incidencia, la velocidad de respuesta de las moléculas de DO3 a la aplicación ó suspensión campo, es mayor en las películas con matriz de  $\text{SiO}_2$ . Ahora bien, una diferencia fundamental entre estos dos tipos de matrices, lo constituye el largo de las cadenas que las conforman, siendo pequeñas y de corto alcance en la matriz inorgánica, y grandes y de largo alcance, en la matriz de PMMA. Por lo tanto, los resultados obtenidos para el parámetro  $\gamma$ , sugieren que en las matrices de  $\text{SiO}_2$ , las características de sus cadenas constituyentes, proveen al sistema de una mayor libertad en los cromóforos para alinearse con el campo corona

Por otro lado, la intensidad de generación de segundo armónico tiene una dependencia del ángulo de incidencia muy similar en ambas matrices, de hecho, a estos gráficos se les pudo ajustar una ecuación de tipo exponencial decreciente. Se advierte que el factor de decaimiento señaló una caída más pronunciada en el caso de la matriz de sílice.

Luego, en la figura 3.24 se ilustran las gráficas para el promedio y la incertidumbre porcentual de la intensidad de saturación de generación de segundo armónico, como función del ángulo de incidencia. La incertidumbre porcentual se calculó multiplicando la incertidumbre relativa por 100.



**Figura 3.24.** En películas con estructura lamelar de PMMA:DO3 y  $\text{SiO}_2$ :DO3 con un tratamiento térmico de  $100^\circ\text{C}$ : (a) Promedio de la Intensidad SHG como función del ángulo de incidencia; y (b) Incertidumbre Porcentual de la Intensidad SHG como función del ángulo de incidencia del haz fundamental.

De esta figura se aprecia que el promedio de la intensidad es menor en la película con matriz de PMMA, tal como se manifestó en los resultados del ajuste teórico. Por otra parte, en ambas matrices, la incertidumbre porcentual o dispersión de la señal, fue en aumento conforme se incrementó el ángulo de incidencia, ésto se puede entender también, como una consecuencia de la mayor reflexión del haz incidente.

### 3.3 Parámetro de orden

Como se comentó en la introducción, el estudio de absorción óptica es una técnica que permite tener una idea del grado de orientación de los cromóforos en estas matrices. Inicialmente se considera que todos los cromóforos presentes en la película tienen una orientación azarosa, en el momento que se aplica el campo corona perpendicularmente a la superficie, los cromóforos se empiezan alinear con el campo, de modo que al hacer incidir un haz de luz, éste en promedio “observa” una menor área ópticamente activa conforme los cromóforos se alinean con el campo.

El parámetro de orden  $\rho$ , por su definición, permite analizar el comportamiento de orientación de los cromóforos en términos de eficiencias, éste se define como:

$$\rho = 1 - \frac{\alpha_T}{\alpha_0} \quad (3.2)$$

donde  $\alpha_t$  es la absorbancia a un tiempo determinado  $\tau$  de polarización y  $\alpha_0$  es la absorbancia al tiempo 0.

**3.3.1** Para el primer lote de muestras, constituido por las películas de PMMA:DO3 con fase amorfa y fase lamelar, se tienen en las figuras 3.25 y 3.26, respectivamente, las gráficas correspondientes a la evolución del parámetro de orden como función del tiempo de polarización a distintos tratamientos térmicos. En todos las muestras, se midió la absorbancia para una longitud de onda  $\lambda = 440$  nm. En la tabla 3.5 listan los valores empleados para los ajustes teóricos.

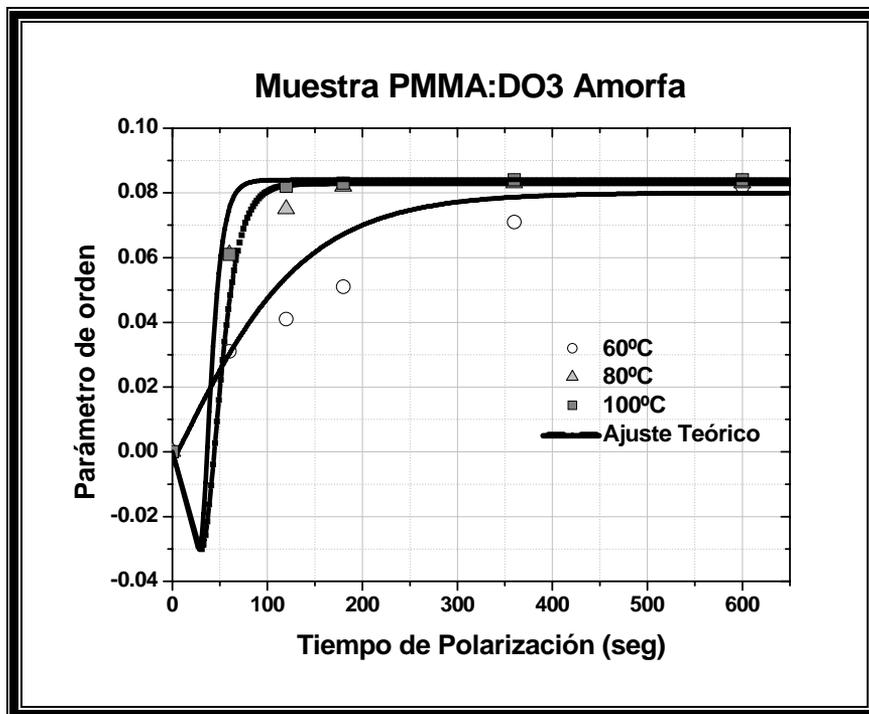


Figura 3.25. Evolución temporal del parámetro de orden ( $\lambda = 440$  nm), para distintos tratamientos térmicos, en muestra de PMMA:DO3 Amorfa.

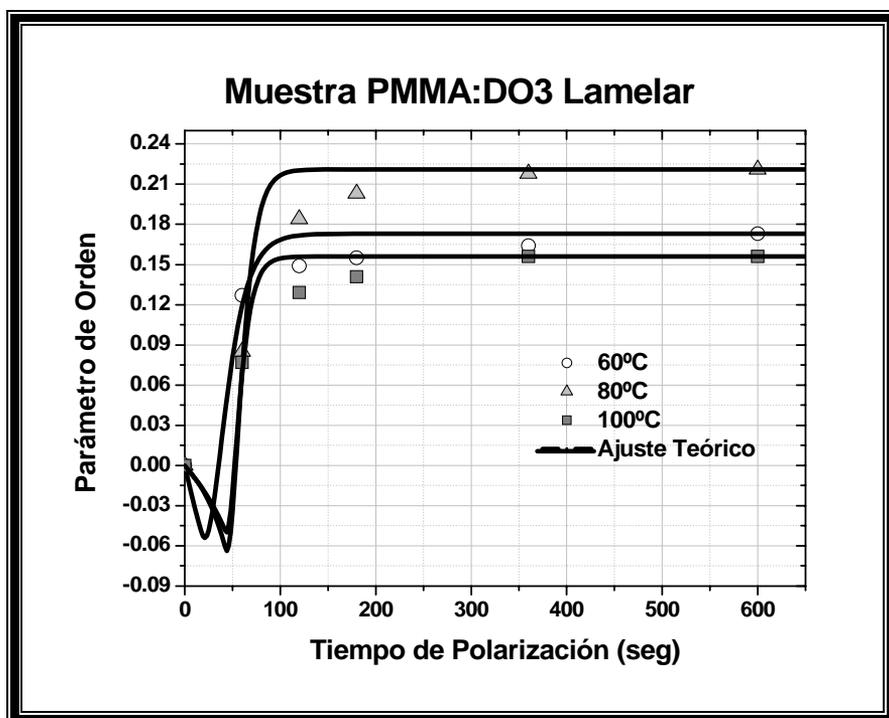


Figura 3.26. Evolución temporal del parámetro de orden ( $\lambda = 440 \text{ nm}$ ), para distintos tratamientos térmicos, en muestra de PMMA:DO3 Lamelar.

En ambas figuras se aprecia (de igual manera que se advirtió en el estudio de generación de segundo armónico), que las moléculas del colorante no se alinearon con el campo de manera simultánea, sino más bien de manera paulatina hasta que se alcanzó el estado de saturación. Estos comportamientos asintóticos se correspondieron bien con el modelo teórico.

Muestra PMMA:DO3	Parámetro de Orden $\rho$ máx.	$\gamma$ ( $\times 10^{25} \text{ s}^{-1}$ )	$E$ ( $\times 10^{-8} \text{ Vm}^{-1}$ )
Amorfa 60°C	0.08	0.585	2.16567
Amorfa 80°C	0.083	0.115	2.34392
Amorfa 100°C	0.084	0.075	2.49353
Lamelar 60°C	0.173	0.185	3.44721
Lamelar 80°C	0.221	0.155	4.3225
Lamelar 100°C	0.156	0.115	3.61076

Tabla 3.5. Valores de los parámetros requeridos para el ajuste teórico de los datos experimentales, en películas de PMMA:DO3 amorfa y lamelar, a distintos tratamiento térmicos.

En la tabla 3.5 se puede observar que para la película con fase amorfa, el valor máximo del parámetro de orden  $\rho$ , fué mayor conforme se aumentó la temperatura del tratamiento térmico, a diferencia de la película con fase lamelar, en la cual el máximo del parámetro de orden se obtuvo para 80°C. Por otro lado, en la película estructurada se consiguió una mayor eficiencia del tratamiento de polarización a todas las temperaturas con respecto a la amorfa.

Ahora bien, el cálculo del campo eléctrico dentro de la película en presencia de un campo eléctrico externo, sin considerar las interacciones cromóforo-cromóforo, está relacionado con el parámetro de orden  $\rho$ , y es proporcional a éste. Si se considera que la única variable es la temperatura del tratamiento térmico, y el parámetro de orden  $\rho$  se relaciona con el número de cromóforos disponibles para orientarse, pero éste número no cambia, entonces los cambios en el campo eléctrico interno están relacionados con cambios en las interacciones matriz-cromóforos, conforme se incrementa la temperatura. De este modo, los valores calculados para el campo eléctrico interno señalan, en la fase amorfa, una mayor intensidad al aumentar la temperatura, y en la fase lamelar, un máximo a 80°C.

En lo que respecta a los valores del parámetro  $\gamma$  se aprecia una dependencia evidente de éste con respecto a la temperatura, en comparación con los otros dos parámetros. Los resultados del parámetro  $\gamma$  permiten subrayar, reforzado de los estudios de generación de segundo armónico, que conforme se incrementa la temperatura, las moléculas del colorante ofrecen una menor resistencia a orientarse con el campo. Por otro lado, el ajuste del modelo teórico predice la existencia de valores negativos del parámetro de orden a tiempos muy cortos de polarización.

Adicionalmente, el estudio cuantitativo por medio del ajuste teórico, permite distinguir una marcada diferencia entre los valores obtenidos para el parámetro  $\gamma$ , mediante el estudio de la generación de segundo armónico, y por medio del parámetro de orden. El modelo teórico sugeriría que el valor del parámetro de amortiguamiento  $\gamma$ , fuera una constante para ambos procesos en un mismo sistema, sin embargo, en el caso del estudio de parámetro de orden, es necesario orientar los cromóforos a una determinada temperatura y posteriormente “congelar” ésta orientación para la medición de absorción óptica, de este modo, es posible que se pierda un poco de información en el proceso. En el caso de los experimentos de generación de segundo armónico no se presenta este inconveniente, ya que las mediciones se adquieren de manera simultánea con el tratamiento de polarización.

**3.3.2.** Para el segundo lote de muestras, constituido por películas de SiO<sub>2</sub>:DO3, se exponen en las figuras 3.27 y 3.28, las gráficas correspondientes a la evolución del parámetro de orden como función del tiempo de polarización a distintos tratamientos térmicos. Luego, en la tabla 3.6 se muestran los valores empleados para los ajustes teóricos.

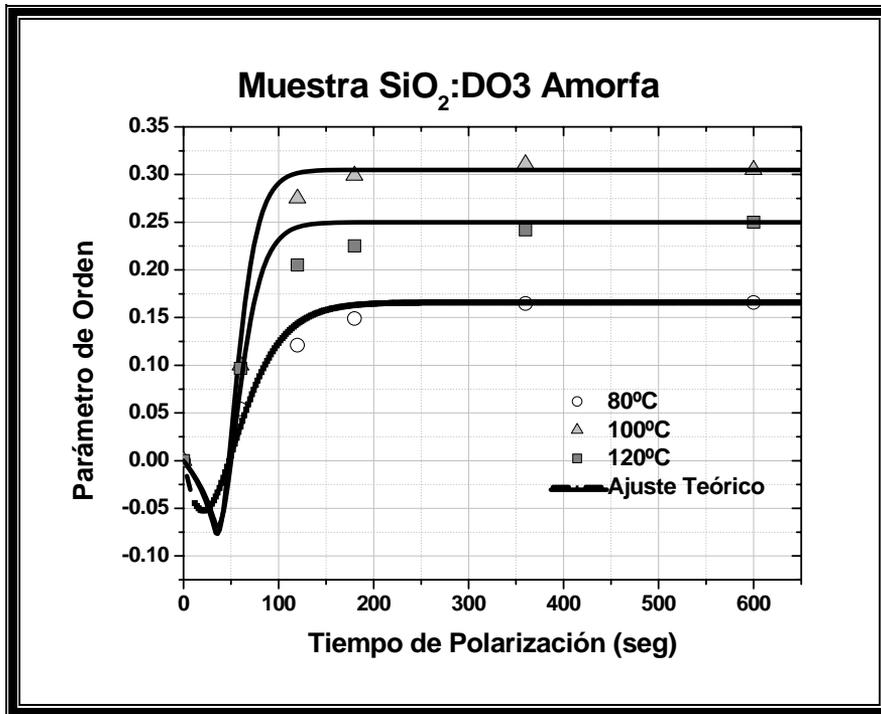


Figura 3.27. Evolución temporal del parámetro de orden ( $\lambda = 440$  nm), para distintos tratamientos térmicos, en muestra de SiO<sub>2</sub>:DO3 Amorfa.

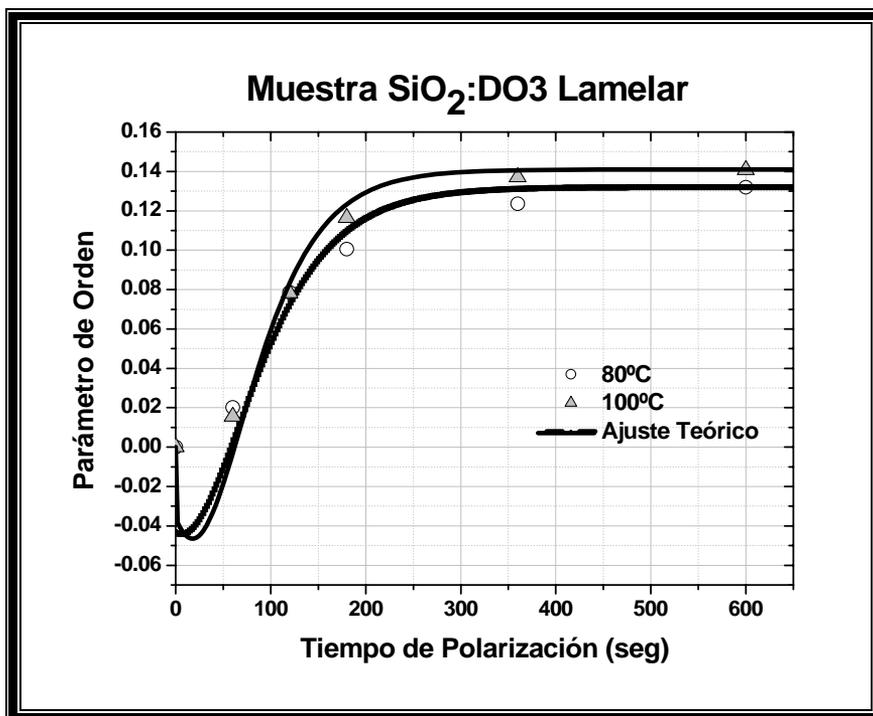


Figura 3.28. Evolución temporal del parámetro de orden ( $\lambda = 440$  nm), para distintos tratamientos térmicos, en muestra de SiO<sub>2</sub>:DO3 Lamelar.

Muestra SiO <sub>2</sub> :DO3	Parámetro de Orden $\rho$ máx.	$\gamma$ ( $\times 10^{25} \text{ s}^{-1}$ )	E ( $\times 10^{-8} \text{ Vm}^{-1}$ )
Amorfa 80°C	0.166	0.355	3.55679
Amorfa 100°C	0.305	0.285	5.86562
Amorfa 120°C	0.255	0.285	5.35049
Lamelar 80°C	0.132	0.585	3.07822
Lamelar 100°C	0.141	0.545	3.38782

Tabla 3.6. Valores de los parámetros requeridos para el ajuste teórico de los datos experimentales en películas de SiO<sub>2</sub>:DO3 amorfa y lamelar, a distintos tratamiento térmicos.

De las figuras 3.27 y 3.28 se observa que el modelo teórico ajusta adecuadamente la respuesta de los cromóforos a la aplicación del campo corona. A partir de los datos de la tabla 3.6, se aprecia que el parámetro de orden  $\rho$  en la muestra amorfa, alcanzó su máximo valor cuando se aplicó un tratamiento térmico de 100°C. En la película nanoestructurada el comportamiento fué muy similar para las dos temperaturas, no obstante, su valor de saturación fué ligeramente mayor para 100°C. Los valores calculados para el campo eléctrico interno, fueron proporcionales a los valores adquiridos del parámetro de orden  $\rho$ . El parámetro  $\gamma$  en esta matriz también manifestó una disminución en las interacciones de los cromóforos con la matriz, conforme el aumento de la temperatura. De igual forma, los valores calculados del parámetro  $\gamma$  en parámetro de orden, difieren notablemente de los obtenidos en el estudio de generación de segundo armónico.

Con el fin de analizar el proceso de orientación de los cromóforos en cada uno de estos sistemas, en la figura 3.29 se superponen los gráficos obtenidos para el parámetro de orden máximo y el parámetro de amortiguamiento  $\gamma$ , como función de la temperatura.

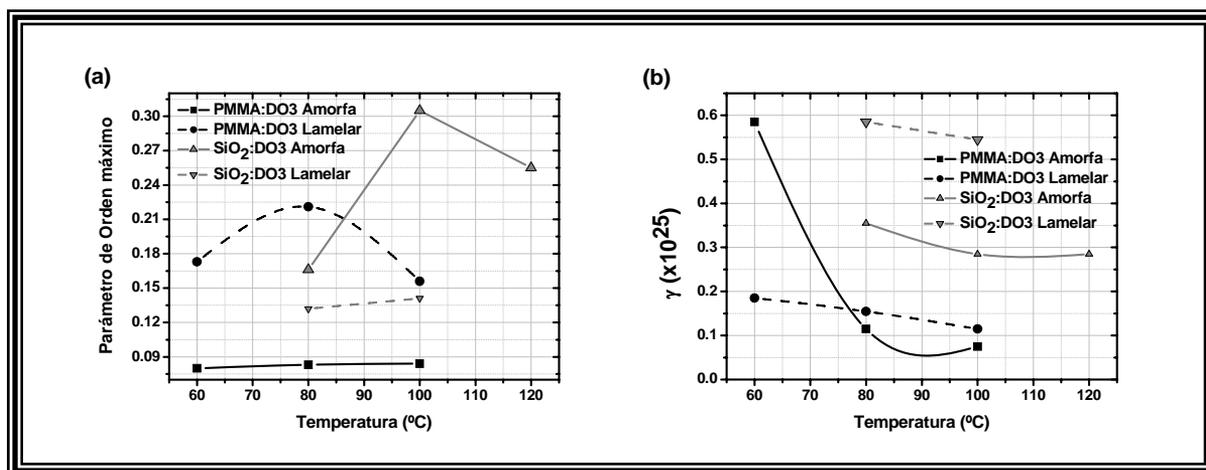


Figura 3.29. (a) Parámetro de Orden máximo como función de la temperatura del tratamiento térmico; (b) Parámetro  $\gamma$  como función de la temperatura, en películas amorfas y nanoestructuradas de PMMA:DO3 y SiO<sub>2</sub>:DO3.

Como se puede advertir de la figura 3.29 (a), al parámetro de orden máximo, no siempre fué en aumento conforme se incrementó la temperatura, pero tuvo esta tendencia, lo cual indica que la respuesta de los cromóforos al tratamiento térmico y de polarización, depende esencialmente del sistema estudiado.

Ahora bien, el parámetro de orden permite analizar el tratamiento de polarización en términos de eficiencias, por lo tanto, por su definición, es adimensional e independiente del grosor del material. Empero, es importante no perder de vista, que la intensidad del campo corona con la cual interactúa el sistema a nivel local, muy probablemente sí dependa en cierta medida del grosor de las muestras, ya que en la superficie de la película, los efectos del campo pueden ser más intensos que en el interior, y es posible que las variaciones en la intensidad del campo eléctrico dentro del material, sean más pronunciadas en películas más gruesas. De este modo, se encontraría una dependencia de manera indirecta, del grosor de las muestras en la eficiencia del tratamiento de polarización. En el caso de las películas con fase lamelar, se obtuvieron grosores y eficiencias del tratamiento de polarización comparables entre sí, por consiguiente, no es loable realizar una comparación representativa en estas muestras. En el caso de las películas con fase amorfa, se obtuvo un parámetro de orden máximo de 0.084 en la película con matriz de PMMA, y un parámetro de orden máximo de 0.305, en la película con matriz de SiO<sub>2</sub>, el análisis meramente cuantitativo, indicaría una mayor eficiencia del tratamiento de polarización en la película con matriz de SiO<sub>2</sub>, en un porcentaje del 360%. No obstante, la película de SiO<sub>2</sub> tuvo un grosor de 2.75  $\mu\text{m}$ , y la película de PMMA un grosor de 9.63  $\mu\text{m}$ , de modo que ésta última, fué más gruesa en un porcentaje del 350%, en comparación con la de SiO<sub>2</sub>. Por lo tanto, la aparente mayor eficiencia del tratamiento de polarización en la película con matriz de sílice, podría ser una consecuencia de poseer un menor grosor en comparación con las demás, de tal forma, que exista a nivel local una mayor uniformidad del campo eléctrico, y por consiguiente, una mejor respuesta de los cromóforos a alinearse con el campo.

Finalmente, de la figura 3.29 (b) se observa que en general, los valores de  $\gamma$  siempre disminuyeron al aumentar la temperatura, y por el contrario de los resultados de la generación de segundo armónico, los valores de  $\gamma$  fueron mayores en las películas con matriz de SiO<sub>2</sub>. Esta aparente contradicción, se podría explicar si se considera que en el estudio de generación de segundo armónico, se mostró que en las películas con matriz de SiO<sub>2</sub>, la orientación de los cromóforos se pierde más rápidamente que en las películas con matriz de PMMA, de modo que al congelar la orientación, es probable que se pierda más rápidamente la información en las películas de SiO<sub>2</sub> que en las películas de PMMA, cuando no se ha alcanzado el estado de saturación, y ésto, podría dar origen a la discrepancia advertida en los valores de  $\gamma$ , entre ambos procesos. Recuérdese que para medir el parámetro de orden a una polarización al tiempo  $t$ , se enfría la muestra hasta temperatura ambiente, se quita el campo y se lleva la muestra a medir la absorción óptica. Desde que se quita el campo hasta que se mide la absorción hay una mayor pérdida de orientación de los dipolos en la muestra de sílice que en la de PMMA.

## **Capítulo 4**

### **Conclusiones**

Finalmente, se presentan las conclusiones de este trabajo de tesis:

1. Se observó que en general las muestras respondieron al tratamiento de polarización, pudiéndose observar en éstas cambios en su absorción óptica y efectos ópticos no lineales de segundo orden, no obstante, la matriz y el arreglo molecular presente en cada muestra influyeron de manera significativa en la dinámica de orientación de los cromóforos con el campo corona.
2. Los estudios de Rayos X revelaron un mejor ordenamiento en las películas con matriz de  $\text{SiO}_2$ .
3. Por otro lado los estudios de absorción óptica mostraron, para una misma longitud de onda, una absorción casi el doble en las películas con matriz de PMMA en comparación con las películas de  $\text{SiO}_2$ .
4. Se estudió la generación de segundo armónico como función de dos variables: 1) la temperatura del tratamiento térmico aplicado; y 2), el ángulo entre el haz incidente y el campo corona. Ambos estudios mostraron que mientras se aplicó el campo corona se incrementó la señal de segundo armónico hasta alcanzarse un valor máximo o de saturación; en el momento en el que se suspendió el campo, la señal regresó de manera paulatina hasta su valor inicial.
5. El análisis cíclico del comportamiento de la señal, permitió comprobar la reproducibilidad de los experimentos.
6. En todos los casos se pudieron hacer ajustes teóricos satisfactorios a los resultados experimentales.
7. El análisis de generación de segundo armónico para distintos tratamientos térmicos reveló que en general en todos los sistemas, la intensidad de la señal aumentó conforme se incrementó la temperatura del tratamiento térmico, en particular, se mostró una señal más intensa en la película con matriz de  $\text{SiO}_2$  con fase lamelar.
8. En todas las muestras se observó que el parámetro  $\gamma$  disminuyó considerablemente conforme se incrementó la temperatura. Los valores del parámetro  $\gamma$  en la matriz de  $\text{SiO}_2$  fueron un 30% más pequeños en comparación con los obtenidos en la matriz de PMMA, lo cual se tradujo en una menor interacción de los cromóforos con la matriz de sílice y por lo tanto una mayor velocidad de respuesta al tratamiento de polarización.
9. Por otro lado, se ajustó el decremento de la señal con una ecuación exponencial decreciente. En las películas con matriz de sílice se obtuvieron mayores valores para el coeficiente de relajación. En la película con arreglo lamelar se obtuvo el mayor valor para esta constante, lo que implicó una más rápida pérdida de la orientación de los cromóforos en este sistema.

10. Es decir, los valores obtenidos para  $\gamma$  y el coeficiente de relajación, revelaron que la orientación y desorientación de los cromóforos fue notoriamente más rápida en la película con matriz de  $\text{SiO}_2$  lamelar, por lo tanto, la presencia de estructura en este tipo de matriz, optimizó la movilidad de los cromóforos.
11. El pobre ordenamiento que presentaron las películas con matriz de PMMA, en comparación con el que presentaron las películas de  $\text{SiO}_2$ , fue un factor determinante para que no se pudieran apreciar diferencias representativas entre ambas fases.
12. En todas las muestras se observó una mayor estabilidad de la señal conforme se aumentó la temperatura del tratamiento térmico, ya que a mayores temperaturas se obtuvieron respuestas más estables de los cromóforos al tratamiento de polarización.
13. En general, en los resultados obtenidos para la señal de segundo armónico a distintos ángulos de incidencia, no se observaron cambios notables en los valores del parámetro  $\gamma$ , es decir, al mantenerse la temperatura constante, no se observaron cambios en las interacciones entre los cromóforos y la matriz.
14. Sin embargo, la intensidad de la señal de segundo armónico aumentó significativamente al disminuir el ángulo de incidencia, por lo tanto, al aumentar el ángulo de incidencia disminuyó el haz transmitido y por lo tanto la señal obtenida. En ambas matrices se pudo ajustar a este decremento una ecuación exponencial decreciente, donde el factor de decaimiento reveló una caída más pronunciada de la señal en la película con matriz de sílice.
15. Los valores obtenidos para el parámetro  $\gamma$ , a una misma temperatura y a distintos ángulos de incidencia, fueron en general menores en las películas con matriz de  $\text{SiO}_2$ ; adicionalmente en esta última matriz, se advirtió una mayor sensibilidad en los valores de este parámetro.
16. En ambas matrices se encontró que la dispersión de la señal aumentó conforme se aproximó a la incidencia normal de la película, lo cual se tradujo como una consecuencia de la mayor reflexión del haz incidente.
17. En lo que respecta al estudio de parámetro de orden, se encontró que el valor de éste aumentó de manera paulatina conforme transcurrió el tiempo de polarización, hasta alcanzar el valor asintótico.
18. Ahora bien, el valor del parámetro de orden máximo no siempre fue en aumento conforme se incrementó la temperatura del tratamiento térmico, no obstante en general tuvo esta tendencia, lo cual indicó que la respuesta de los cromóforos al tratamiento térmico y de polarización, dependió esencialmente del sistema estudiado.

19. En todos los casos el modelo teórico para la dinámica de la orientación de los cromóforos, se ajustó de manera adecuada a los experimentos.
20. Al respecto, los valores de  $\gamma$  siempre disminuyeron al aumentar la temperatura del tratamiento térmico, y en particular, los valores de este parámetro fueron siempre mayores en las películas con matriz de  $\text{SiO}_2$ , es decir, este análisis indicó que en estas películas, la interacción entre los cromóforos y la matriz fue mayor, no obstante, el estudio de generación de segundo armónico mostró que en las películas con matriz de  $\text{SiO}_2$  la orientación de los cromóforos se pierde más rápidamente que en las películas con matriz de PMMA, de tal forma que al congelar la orientación se perdió más rápidamente la información en las películas con matriz de  $\text{SiO}_2$ .
21. El estudio de parámetro de orden y microscopía electrónica de barrido, indicó una probable dependencia del grosor de las muestras en los valores obtenidos del parámetro de orden, ya que a nivel local el grosor de las muestras puede influir en la uniformidad del campo eléctrico local, y por lo tanto, en la eficiencia del tratamiento de polarización.

Por último, para la realización de un trabajo posterior se propone:

1. Realizar un modelo teórico para analizar el comportamiento del proceso de desorientación de los cromóforos con el campo corona.
2. Realizar comparaciones cualitativas y cuantitativas con otros sistemas que ya han sido estudiados, como es el caso de películas de  $\text{SiO}_2$  y PMMA amorfas y nanoestructuradas, con el cromóforo DR1<sup>[5]</sup>.
3. Estudiar sistemas con otras matrices y/o colorantes.
4. Utilizar muestras con grosores comparables, para realizar una mejor comparación entre sistemas.
5. Acondicionar el dispositivo de polarización, de modo que se adquieran de forma simultánea los datos correspondientes a la absorción óptica, mientras las películas son sometidas a la aplicación del campo corona. De esta manera se esperaría poder disminuir la pérdida de información en el estudio de parámetro de orden (por el tiempo que transcurre desde que se polariza hasta que se mide la absorción), y por tanto, en la dinámica de orientación de estos cromóforos en estos sistemas matriz-huésped.

## Bibliografía

- [1] Chaput F., Riehl D., Boilot J.P., Cargnelli K., Canva M., Levy Y., Brun A. *Chem. Mater.* 8 (1996) 312.
- [2] Chaumel F., Jiang H., Kakkar A., *Chem Mater.* 13 (2001) 3389.
- [3] Zink J.I., Dunn B.S., “*Photonic Materials by the Sol-Gel Process*”, The Centennial Memorial Issue of the Ceramic Society Japan. (1991).
- [4] Chemla D.S, Zyss J., “*Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals*”, Academic Press, London, (1987).
- [5] Griffiths J., “*Colour and constitution f organic molecules*”, Academic Press (1976).
- [6] Prasad P.N., Williams D.J., “*Introduction to Non Linear Optical Effects in Molecules and Polymers*”, Wiley, New York, (1991).
- [7] Badan J., Hierle R., Perigaud A., Vidakovic P., “Non-Linear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals”, Academic Press (1987), 297.
- [8] Miyata S., Sasabe H., “Poled Polymers and Their Applications to SHG and EO Devices”, *Advances of Nonlinear Optics*, Gordon and Breach, Amsterdam (1997).
- [9] Valverde, M. G., “*Estudio espectroscópico de Ormosiles y películas nanoestructuradas*”, Tesis de Doctorado, Posgrado en Ciencias Físicas, UNAM (2003)
- [10] Eich M., Sen A., Looser H., Bjorklund G.C., Swalen J.D., Twieg R., Yoon D.Y., “*Corona poling and real time second harmonic generation study of a novel covalently functionalized amorphous nonlinear optical polymer*”, *J. Appl. Phys.* 66 (1989) 2559-2567.
- [11] Franco, A., “*Generación de Segundo Armónico en Películas sol-gel contaminadas con cromóforos push-pull*”, Tesis de Doctorado, Posgrado en Ciencias Físicas, UNAM (2007).
- [12] Franco A, Valverde M.G., García-Macedo J., Chaput F., Canva M., Yves L., “*Modeling of the second harmonic generation in SiO<sub>2</sub> sol-gel films doped with nanoscopic DRI molecules as function of the poling time*”, *Optical Materials* 29 (2006) 6-11.
- [13] García-Macedo, J.A., Franco, A., Valverde-Aguilar, G., Aguilar-Gutiérrez, C., “*Optical absorption and SHG in PMMA:DRI thin films as function of poling time*”, *Proceedings of SPIE* 6653 (2007), art. no. 66530U.
- [14] Rivera E., Carreón M. del P., Buendía I., Cedillo G., *Optical Properties and Aggregation of novel azo dyes bearing an end-capped oligo side chain in solution, solid state and Langmuir-Blodgett films*, *Dyes and Pigments* 68 (2006) 217-226.

- [15] Imaizumi D., Hayakawa T., Kasuga T., Nogami M., “*Optical Second Harmonic Generation and Relaxation Dynamics of Aligned Azo-Dyes in Sol-Gel derived Organic-Inorganic film.*”, Journal of Sol-Gel Science and Technology 19 (2000) 383.
- [16] Singer K.D., Sohn J.E., King L.A., Gordon H.M., “*Second-Order Nonlinear-Optical Properties of donor and acceptor substituted aromatic compounds*”, J. Opt. Soc. Am B 6 (1989) 1339.
- [17] Ging H., Rong L., Ru J., “*Organic Sol-Gel Materials for Second Order Nonlinear Optics Base on Melamines*”, J. Polymer Science A, Vol. 37 (1999) 2503-2510.
- [18] Hou Z., Liu L., Xu L., Xu Z., Wang W., Li F., “*Improved Second Harmonic Generation from Organic Dye Doped Polymer Silica Hybrid Materials*”, Chem.Mater. 11, (1999) 3177-3180.
- [19] Mortazavi M.A, Knoesen A., Kowel S.T., Higgings B.G., Dienes A., “*Second Harmonic Generation and absorption studies of polymer-dye films oriented by corona-onset poling at elevated temperatures*”, J. Opt. Soc Am B 6 (1989) 733-741.
- [20] Binks D.J., Khand K., West D.P., “*Poling and Relaxation of dipoles in Dispersive Media*”, J. Appl. Phys.89 (2001) 231-236.
- [21] Romero, L. A., “*Estudio de Luminiscencia en películas nanoestructuradas de SiO<sub>2</sub>:DRI y películas nanoestructuradas de PMMA:DRI, como función de la orientación dipolar por efecto corona*”, Tesis de Licenciatura, Facultad de Ciencias, UNAM (2007).
- [22] Brinker, C.J.; Scherer, G.W., “*Sol-gel Science. The Physics and Chemistry of Sol-Gel processing*”, Academic Press. E.U.A. 1<sup>a</sup> ed. (1990).
- [23] Torres U.R., “*Fotodestrucción de Coumarina 440 en geles de SiO<sub>2</sub> expuestos a un láser entonable de Nitrógeno*”, Tesis de Licenciatura, Facultad de Ciencias, UNAM (1998).
- [24] Bizarro, M., “*Estudio de la Fotoconductividad en películas de SiO<sub>2</sub>:DRI como función de la orientación dipolar por efecto corona*”, Tesis de Licenciatura, Facultad de Ciencias, UNAM (2002).
- [25] Kuzyk M.G., Moore R.C, King L.A., J. Opt. Soc. Am. B 7 (1990) 64.
- [26] Page R.H., Jurich M. C., Reck B., Sen A., Twieg R.J., Swalen J.D., Bjorklund G.C., Wilson C.G., J. Opt. Soc Am B7 (1990) 1239.