

PREPARACIÓN DE NANOTUBOS A BASE DE ALÚMINA  
Y SU IMPLEMENTACIÓN EN SISTEMAS HÍBRIDOS CON  
SISTEMAS ORGÁNICOS OCTOPOLARES PARA  
APLICACIONES ÓPTICAS

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

P R E S E N T A :

**FÍS. FERNANDO GUILLERMO ONTIVEROS BARRERA**

TUTOR:

DR. OMAR GUILLERMO MORALES SAAVEDRA



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 primeramente al Dr. Omar Morales Saavedra, asesor de este trabajo, por su apoyo y por todo el tiempo dedicado durante la realización de este proyecto de tesis. Agradezco también a la Dra. María Esther Mata Zamora por su ayuda en la elaboración de las muestras de alúmina anódica porosa necesarias para este trabajo.

Quiero también agradecer al Dr. Antonio Alfonso Rodríguez Rosales por su ayuda en el manejo del dispositivo experimental de barrido en Z, y a José Guadalupe Bañuelos Muñetón por su ayuda en la obtención de las imágenes por AFM.

Quiero agradecer a mi comité tutorial: Dra. Lioudmila Fomina y Dra. Elizabeth Chavira Martínez por el tiempo dedicado y todas las observaciones hechas durante mis estudios de maestría.

Quiero agradecer a mis sinodales: Dr. Doroteo Mendoza López, Dr. Ernesto Rivera García, Dra. Rosalba Castañeda Guzmán, Dr. Jorge Alejandro Reyes Esqueda, por todas las observaciones hechas para mejorar esta tesis.

Agradezco también al Fís. Roberto Carlos Fernández Hernández por sus comentarios y observaciones al respecto de los análisis de los resultados de barrido en Z.

Quiero agradecer además, a todos mis amigos y compañeros del Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales por su apoyo y por todos los momentos compartidos con ustedes.

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología **CONACyT** por el apoyo económico brindado durante mis estudios de maestría en este Posgrado.

Igualmente se agradece al proyecto **PAPIIT-UNAM IN115508**: “*Desarrollo de nanoestructuras híbridas 1D a base de cristales líquidos y materiales poliméricos implantados en membranas de alúmina anódica porosa y su caracterización para aplicaciones en procesos ópticos lineales y no lineales*”, por el soporte financiero brindado para el desarrollo de parte de la infraestructura experimental empleada y para la compra de diversos materiales implementados en el presente trabajo.

Finalmente agradezco al **CCADET-UNAM** y al **IIM-UNAM** por las facilidades otorgadas durante la realización de mis estudios y la elaboración de esta tesis.

<b>Resumen</b>	.III
<b>Introducción</b>	.V
<b>1 Teoría de Óptica no-lineal en medios orgánicos</b>	<b>1</b>
1.1 Introducción	1
1.2 Teoría general de Óptica no-lineal de tercer orden	2
1.2.1 Descripción de interacciones ópticas no-lineales de tercer orden	4
1.2.2 Relaciones de simetría de la susceptibilidad no-lineal	7
1.3 Refracción y absorción no-lineales	9
1.3.1 Dependencia de la variación de fase óptica con el espesor de la muestra	13
1.4 Origen de efectos ópticos no-lineales microscópicos en sistemas orgánicos	14
1.5 Medición de la susceptibilidad no-lineal de tercer orden	17
1.5.1 Empate de fases ópticas en el fenómeno de GTA	17
1.5.2 Método de franjas de Maker	18
1.6 Medición de la absorción e índice de refracción no-lineales por medio de la técnica de barrido en Z (Z-Scan)	23
1.6.1 Sensibilidad de la técnica de barrido en Z	24
1.6.2 El barrido en Z con haces láser Gaussianos	27
1.6.3 El barrido en Z fuera de eje	30
<b>2 Preparación de nanoestructuras híbridas a base de membranas de alúmina anódica porosa y moléculas orgánicas octopolares</b>	<b>33</b>
2.1 Introducción	33
2.2 Sistemas moleculares octopolares	34
2.2.1 Óptica no-lineal en moléculas orgánicas con simetría octopolar	34
2.2.2 Organización no-centrosimétrica de sistemas octopolares	35
2.2.3 Moléculas octopolares implementadas en la fabricación de estructuras híbridas	36

2.3	Proceso de formación y composición química de la alúmina anódica porosa (AAP).	.40
2.3.1	<i>Mecanismo propuesto para la formación de los poros en las membranas de AAP.</i>	.40
2.3.2	<i>Composición química de la alúmina anódica porosa . . . . .</i>	.45
2.4	Fabricación de las membranas de alúmina anódica porosa (AAP).	.46
2.4.1	<i>Metodología implementada para la fabricación de las membranas de AAP. . . . .</i>	.47
2.5	Morfología de las membranas de AAP obtenidas . . . . .	.52
2.6	Inclusión de las moléculas octopolares en las membranas de AAP . . . . .	.54
2.7	Caracterización estructural de los sistemas híbridos Oct(n)/AAP . . . . .	.56
<b>3</b>	<b>Caracterización espectroscópica de los sistemas Oct-(n)/AAP híbridos</b>	<b>59</b>
3.1	Introducción . . . . .	.59
3.2	Espectroscopia de Absorción y Transmitancia UV-Visible . . . . .	.60
3.3	Espectroscopia de Fluorescencia. . . . .	.65
3.4	Espectroscopia de emisión Raman. . . . .	.67
3.5	Medida del índice de refracción lineal en los sistemas híbridos Oct(n)/AAP. . . . .	.70
<b>4</b>	<b>Caracterización óptica no-lineal de tercer orden de los sistemas Oct-(n)/AAP híbridos</b>	<b>72</b>
4.1	Introducción . . . . .	.72
4.2	Medición de la GTA de los sistemas octopolares confinados en las membranas AAPs .	.73
4.3	Medición, calibración y resultados de las mediciones obtenidas por el barrido en Z. .	.80
	<b>Conclusiones . . . . .</b>	<b>.88</b>
	<b>Apéndice A . . . . .</b>	<b>.92</b>
	<b>Referencias . . . . .</b>	<b>.96</b>

En este trabajo se realizó la fabricación y caracterización óptica lineal y no-lineal de compuestos híbridos orgánico-inorgánico desarrollados con matrices amorfas de alúmina anódica porosa (AAP) de alta pureza desarrolladas de forma exitosa por el método de polarización anódica de dos pasos en electrolitos acuosos. Los compuestos híbridos se crearon al dopar la membrana de AAP (conteniendo arreglos de nanotubos altamente ordenados) con diversos sistemas orgánicos octopolares denominados en este trabajo como **Oct-1**, **Oct-2**, **Oct-3** y **Oct-4**, o serie de compuestos **Oct-(n)**, además del sistema *Cristal Violeta* (**Oct-CV**) disueltos todos en soluciones dopantes de THF. Estas moléculas fueron primeramente diseñadas para mostrar efectos de óptica no-lineal (ONL) de segundo orden (definidos por el tensor óptico  $\chi^{(2)}$ ) debido a sus altos valores en los coeficientes del tensor de la primera hiperpolarizabilidad,  $\beta$ , y a su estructura multipolar compuesta de grupos donadores y aceptores de electrones en los extremos de sistemas  $\pi$  conjugados. Para observar los fenómenos de óptica no-lineal a nivel macroscópico, se debe formar una estructura no-centrosimétrica en el medio en bulto. Sin embargo, estos compuestos, al no presentar un momento dipolar neto, no pueden orientarse por los métodos tradicionales en estado sólido. No obstante, en este trabajo se midieron las propiedades ópticas no-lineales de tercer orden, que no requieren de una estructura cristalina particular, pues se ha comprobado que la transferencia de carga multidireccional que ocurre en compuestos octopolares puede conducir a efectos ópticos no-lineales de tercer orden, definidos por el tensor  $\chi^{(3)}$ , tales como absorción de dos fotones e índice de refracción dependiente de la intensidad, con valores muy grandes.

A las muestras híbridas aquí fabricadas se les realizaron diversos estudios de caracterización espectroscópicos: Absorción y Transmitancia UV-visible, Fluorescencia y emisión Raman; además de estudios morfológicos por medio de difracción de rayos X y microscopia de fuerza atómica (AFM) que comprueban la estructura amorfa y homogénea de los materiales híbridos formados, así como la buena inclusión de los sistemas orgánicos dopantes dentro de la matriz de nanotubos ordenados de la AAP. Posibles interacciones entre la matriz amorfa y los compuestos orgánicos dopantes no se indican en los estudios Raman, sin embargo se muestra un corrimiento

en el difractograma que puede indicar la existencia de algún tipo de interacción entre la matriz AAP y las moléculas dopantes.

Además de las caracterizaciones espectroscópicas realizadas, se incluyen la evaluación de los índices de refracción lineal ( $n_0$ ) de estas muestras (por el método del ángulo de *Brewster*) y de los coeficientes de absorción lineal ( $\alpha_0$ ) a diferentes longitudes de onda de interés para este trabajo. También se realizaron caracterizaciones del valor del coeficiente  $\chi_{xxxx}^{(3)}(-3\omega; \omega, \omega, \omega)$  de susceptibilidad óptica no-lineal de tercer orden por medio de la técnica de generación del tercer armónico óptico (GTA, vía el método de franjas de *Maker*), así como del índice de refracción no-lineal ( $n_2$ ) y del coeficiente de absorción no-lineal ( $\beta$ ), vía el método de barrido en  $Z$  (*Z-Scan*), para las diferentes muestras híbridas aquí desarrolladas.

Los valores de  $\chi_{xxxx}^{(3)}(-3\omega; \omega, \omega, \omega)$  obtenidos para los sistemas híbridos octopolo/membrana de alúmina anódica porosa (**Oct-(n)/AAP**) fueron del orden de  $10^{-21} \text{ m}^2/\text{V}^2$  y para el índice de refracción no-lineal  $n_2$  del orden de  $10^{-10} \text{ m}^2/\text{W}$ . Los resultados obtenidos muestran que los sistemas octopolares confinados en las AAPs son viables para ser utilizados en la fabricación de dispositivos fotónicos y/u optoelectrónicos orgánico-inorgánico dado que estos valores son similares, e incluso mayores, a los de materiales inorgánicos convencionalmente empleados en este tipo de aplicaciones, además de presentar buenas propiedades mecánicas.

Finalmente, además de los resultados antes mencionados, se comprobó en forma exitosa la factible fabricación de materiales híbridos orgánico-inorgánicos aptos para diversas caracterizaciones ópticas, con las formas y dopajes deseados, implementando las matrices a base de AAP desarrollados por el método de polarización anódica de dos pasos en electrolitos acuosos como matriz anfitriona de los diferentes medios orgánicos, e incluso, materiales inorgánicos con distintas propiedades ópticas, electrónicas, eléctricas y magnéticas.

# Introducción

---

Los procesos ópticos no-lineales en sistemas orgánicos y poliméricos con sistemas de electrones  $\pi$  han atraído gran interés debido a que la comprensión de sus propiedades no sólo ha conducido a su uso tecnológico, sino también a la observación y entendimiento de nuevos fenómenos, nuevos avances teóricos, y nuevos materiales y dispositivos [1]. Las excitaciones de los electrones  $\pi$  que se llevan a cabo en las unidades moleculares, o cadenas poliméricas, individuales son el origen básico de los coeficientes ópticos no-lineales no-resonantes observados, que son, la mayoría de las veces, inusualmente grandes y, como ha sido mostrado teórica y experimentalmente, sus signos, magnitudes y dependencia de la frecuencia óptica de excitación están determinados por efectos electrónicos de correlación de muchos cuerpos. Este nivel de entendimiento hace viable el diseño molecular asistido por computadoras de nuevos cromóforos ópticos no-lineales [2].

En el desarrollo de compuestos orgánicos con propiedades ópticas no-lineales optimizadas, la mayoría de las investigaciones se habían concentrado tradicionalmente en sistemas dipolares fabricados con grupos aceptores y donadores de electrones enlazados a través de un sistema  $\pi$ -conjugado ( $D$ - $\pi$ - $A$ ). En este tipo de materiales la respuesta óptica no-lineal se debe a la excitación unidireccional de las cargas [3]. Sin embargo, a principios de los años noventa, la evidencia experimental de generación de segundo armónico en un cristal de 1,3,5-trinitro-2,4,6-triaminobenceno (TATB) [4] amplió el camino de la ingeniería molecular en el que la cancelación del momento dipolar por simetría es compatible con valores de la primera hiperpolarizabilidad  $\beta$  diferentes de cero y, en ocasiones, significativamente más grandes que los valores de los sistemas dipolares. En esta perspectiva, el concepto de multipolo ha sido introducido para el diseño de cromóforos más isotrópicos con propiedades ópticas no-lineales (ONL) donde la naturaleza tensorial de  $\beta$  puede ser más ampliamente explotada. De hecho, la investigación de las hiperpolarizabilidades en sistemas moleculares 2D y 3D no podría ser comprendida si se limita al tensor  $\beta$  sólo a su parte dipolar (unidimensional 1D).

Una primera confusión que puede ser motivo del tardío reconocimiento de los sistemas multipolares (más tarde sistemas no-dipolares), puede haber resultado de una extendida identificación de la no-centrosimetría con el orden dipolar. De hecho, mientras que todos los

sistemas dipolares son, por naturaleza, no-centrosimétricos, lo inverso no es necesariamente verdadero, ya que sistemas genéricos acéntricos como sistemas planos con simetría  $C_3$  o tetraedros cúbicos con simetría  $\bar{4}3m$  del grupo puntual tipo zinc-blenda no poseen dipolos, de hecho, muchos de estos sistemas octopolares presentan simetría  $C_3$  en las que un núcleo central es sustituido trigonalmente con cadenas conjugadas con grupos donador-aceptor [5].

Una confusión muy sutil, aunque no menos engañosa, tiene que ver con una identificación entre sistemas dipolares y sistemas con forma de rodillo (*rod-like*), este último definido por la existencia de un simple coeficiente no-lineal a lo largo del eje del rodillo para propiedades tensoriales [4].

Así, en este contexto, las moléculas bidimensionales (2D) octopolares han mostrado propiedades ONL de segundo orden similares a las moléculas homólogas dipolares unidimensionales (1D) de la forma  $D-\pi-A$  pero superando las limitaciones intrínsecas de éstas [6]. Ejemplo de esto es que las moléculas 1D presentan una pobre relación de transparencia-eficiencia y que su naturaleza dipolar puede inducir a un estado de agregación antiparalela [7], que es desfavorable pues forma cristales centrosimétricos sin respuesta de generación de segundo armónico (GSA), por lo que es necesario un alineamiento molecular inducido por otros métodos (por ejemplo por aplicación de campos eléctricos intensos DC o elaboración de películas del tipo *Langmuir-Blodgett*, etc.), que no siempre dan óptimos resultados y son extremadamente laboriosas en su preparación [5]. Por el contrario, como los sistemas octopolares no presentan momento dipolar se evita la agregación dipolar y por ende la estructura centrosimétrica en estado sólido [5, 6, 8, 9].

Este tipo de medios son ejemplos de moléculas con delocalización de electrones  $\pi$  extendida en dos dimensiones, los cuales recientemente han sido utilizados exitosamente como elementos semiconductores en transistores orgánicos de efecto de campo (*field-effect*) y como diodos orgánicos emisores de luz (O-LEDs) [7]. Recientes resultados exitosos en la preparación de dispositivos ONL de segundo orden de medios cristalinos y líquido cristalinos basados en moléculas octopolares, proponen a estos cromóforos como prometedoras unidades activas en materiales electroópticos de gran formato [7].

Así, el creciente interés por estudiar materiales con estructura octopolar surge desde una perspectiva de ciencia básica que busca entender la contribución multipolar a las no-linealidades ópticas, pero además ha sido motivado por cuestiones prácticas pues tales sistemas podrían

superar algunas desventajas presentes en ensambles macroscópicos basados en unidades dipolares como son la tendencia a agregación en estado sólido y la pobre relación eficiencia-transparencia óptica no-lineal siempre presente en medios orgánicos.

A pesar de que los medios materiales orgánicos presentan grandes ventajas sobre los medios inorgánicos, su estudio es complicado debido a que pueden presentar baja estabilidad mecánica o térmica y fácil fotodegradación. Para superar estas desventajas, las moléculas orgánicas pueden ser incrustadas en diferentes tipos de matrices inorgánicas para formar materiales híbridos, en particular se han usado con cierto éxito matrices vítreas a base de óxido de silicio [10-12] y de óxido de aluminio amorfo (o alúmina) por la vía anódica con ácidos sulfúrico u oxálico [13].

Así, en este trabajo, se propone el uso de una matriz altamente porosa de nanotubos de alúmina anódica oxálica (AAP) como material anfitrión de sistemas moleculares octopolares incrustados en estas matrices para formar materiales híbridos orgánico-inorgánicos en un formato de estado sólido conveniente para realizar diversos estudios ópticos. Los compuestos orgánicos que se utilizarán como dopantes, son cuatro compuestos orgánicos octopolares con la simetría típica  $C_3$  de estas moléculas (nombrados aquí sistemas **Oct-(n)**,  $n = 1, 2, 3, 4$ ), las cuales se describen más adelante en la **sección 2.2**, además del compuesto comercial conocido como *Crystal Violet* (*Crystal Violet*), que es una molécula octopolar ampliamente conocida y caracterizada. Estos compuestos fueron diseñados para presentar propiedades ópticas no-lineales de segundo orden a nivel molecular. Sin embargo, se espera que el material híbrido formado con la alúmina porosa y las moléculas octopolares aquí empleadas sea macroscópicamente amorfo, por lo que se les medirán sus propiedades ópticas no-lineales de tercer orden (descritas por  $\chi^{(3)}$ ), las cuales no requieren de especificaciones de simetría cristalina en los medios materiales para ser observadas.

Se llevarán a cabo varios estudios tanto espectroscópicos, de óptica lineal como de óptica no-lineal (ONL). Los estudios de caracterización óptica lineal se realizarán a través de diferentes técnicas de espectroscopia, y los de óptica no-lineal a través del método de franjas de *Maker* aplicado en la generación del tercer armónico óptico (GTA), y del método de barrido en *Z* para medir los valores del índice de refracción no-lineal  $n_2$  y del coeficiente de absorción no-lineal  $\beta$  de los diferentes materiales híbridos orgánico-inorgánicos desarrollados (**Oct-(n)/AAP**). Todos estos estudios comprobarán la viabilidad de la metodología aquí implementada, así como de los compuestos orgánicos a estudiar, para un futuro uso en el desarrollo de sistemas fotónicos y/u optoelectrónicos basados en los sistemas híbridos aquí desarrollados y para tener así una mejor

idea y comprensión de la potencialidad de las moléculas octopolares en aplicaciones de óptica no-lineal.

Debe hacerse notar que existen muy pocos reportes sobre las propiedades ópticas no-lineales de tercer orden de moléculas octopolares, debido a que este tipo de moléculas fueron originalmente concebidas para presentar efectos de óptica no-lineal de segundo orden (cuadráticos), usualmente observados en soluciones o en películas ultradelgadas que son medios poco factibles para aplicaciones reales. De hecho, no fue hasta hace poco que la transferencia de carga multidireccional que ocurre en compuestos octopolares fueron relacionadas con efectos ópticos no-lineales de tercer orden, tales como absorción de dos fotones e índice de refracción no-lineal dependiente de la intensidad luminosa de excitación [14-17].

Así, en resumen, para el presente trabajo se tienen los siguientes **Objetivos**:

- Obtener de forma exitosa y sistemática membranas de alúmina anódica porosa (AAP) vía el método de polarización anódica de dos pasos en electrolitos acuosos para la obtención de matrices de nanotubos altamente ordenados que sirvan de soporte para compuestos con propiedades ópticas.
- Desarrollar materiales híbridos orgánico-inorgánicos formando los sistemas Oct-(n)/AAP al dopar las membranas de AAP fabricadas con los sistemas orgánicos de simetría octopolar Oct-(n) y el sistema Oct-CV.
- Finalmente, realizar una caracterización completa por medio de diversas técnicas estructurales, espectroscópicas, de óptica lineal y no-lineal (de tercer orden) de los sistemas Oct-(n)/AAP, para vislumbrar si los materiales híbridos desarrollados son viables para su uso en dispositivos fotónicos u optoelectrónicos.

---

## Teoría de Óptica no-lineal en medios orgánicos

---

### 1.1 Introducción

La óptica no-lineal (ONL) ha llegado a ser un campo muy importante dentro de las diversas disciplinas de la óptica. Ésta, junto con la optoelectrónica y fotónica, han dado origen a diversas tecnologías de punta en diversas áreas con aplicaciones tanto en telecomunicaciones (con sistemas de fibras ópticas), ciencia de materiales, nanotecnología, medicina, etc. Poco después de la demostración del primer láser hecha por *Maiman* en 1960, *Franken* y colaboradores anunciaron la observación del primer efecto de ONL: la generación del segundo armónico óptico (GSA) producido en un cristal de cuarzo [18]. Desde entonces, la óptica no-lineal se ha convertido en un campo formal de la ciencia y la ingeniería. El alcance de esta disciplina incluye todos los fenómenos en que los parámetros ópticos de los materiales cambian con la intensidad de la luz con que son irradiados. Generalmente estos cambios requieren de campos ópticos intensos, que es la principal razón por la cual la óptica no-lineal se ha desarrollado en paralelo con la tecnología láser y con la fabricación de cada vez más sofisticados, potentes y versátiles sistemas de luz coherente (láseres pulsados, láseres sintonizables, etc.).

En medios materiales con propiedades ópticas lineales, la polarización inducida por un campo óptico (campo eléctrico de la radiación electromagnética) es proporcional a este campo aplicado, a la constante dieléctrica y a la susceptibilidad óptica, que son constantes para cada medio en particular e independientes del campo mencionado. Cuando se incrementa la intensidad de la luz propagada a través del material, las condiciones de proporcionalidad antes mencionadas dejan de ser válidas y ocurren efectos de óptica no-lineal.

Así, la óptica no-lineal estudia, en general, la interacción de la luz láser con la materia, donde se han observado y documentado una gran variedad de efectos que han sido usados en numerosas aplicaciones y dispositivos, los cuales forman actualmente parte de diversos instrumentos en ingeniería óptica [19, 20].

## 1.2 Teoría general de Óptica no-lineal de tercer orden

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

$$\boldsymbol{\mu}_{ind} = -e\mathbf{r}, \quad (1.1)$$

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

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

donde  $N$  es la densidad electrónica en el medio.

El campo eléctrico dentro del material es disminuido por la polarización que se opone al campo externo aplicado. Si la intensidad del campo es relativamente baja, la polarización del medio tiene una relación lineal con el campo aplicado. La polarización lineal se expresa en términos de la susceptibilidad  $\chi^{(1)}$  como:

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

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

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

En la óptica no-lineal, cuando un medio es sujeto a un campo eléctrico intenso, como el generado por un pulso láser, la polarización del material es una función compleja no-lineal del campo eléctrico aplicado y puede ser descrita generalizando la **Ecuación 1.3** al expresar la polarización total (a nivel macroscópico) como una serie de potencias del campo eléctrico:

$$P_i(E) = \varepsilon_0 \left( \sum_j \chi_{ij}^{(1)} E_j + \sum_{j,k} \chi_{ijk}^{(2)} E_j E_k + \sum_{j,k,l} \chi_{ijkl}^{(3)} E_j E_k E_l + \dots \right) = P_i^{(1)} + P_i^{(2)} + P_i^{(3)} + \dots \quad (1.4)$$

Las cantidades  $\chi^{(2)}$  y  $\chi^{(3)}$  son las susceptibilidades ópticas no-lineales de segundo y tercer orden respectivamente. La susceptibilidad  $\chi^{(1)}$  es un tensor de segundo orden, la susceptibilidad no-

lineal de segundo orden  $\chi^{(2)}$  es un tensor de tercer orden y, en general,  $\chi^{(n)}$  es un tensor de rango  $n + 1$ . Las diferentes susceptibilidades contienen toda la información del medio necesarias para relacionar la polarización en una dirección particular con las componentes cartesianas de un vector de campo eléctrico incidente en una dirección arbitraria.

La respuesta óptica no-lineal dependerá de la interacción del campo óptico y del tipo de material en estudio (simetría cristalina, medio amorfo, orden polar, etc.). Por ejemplo, para un medio isotrópico o en ciertos cristales con centros de simetría bien definidos (materiales centrosimétricos), la polarización debe cumplir, por razones de simetría, que  $\mathbf{P}(-\mathbf{E}) = -\mathbf{P}(\mathbf{E})$ , lo que significa que en la **Ecuación 1.4** los coeficientes de susceptibilidad asociados a las potencias pares de  $E$  deben ser idénticamente cero, lo que quiere decir que las interacciones de segundo orden no-lineal sólo pueden ocurrir en medios con simetría cristalina no-centrosimétrica, esto es, medios que no muestran simetría de inversión. Por otro lado, las interacciones no-lineales de tercer orden (es decir, descritas por el tensor  $\chi^{(3)}$ ) pueden ocurrir tanto en medios centrosimétricos como en medios no-centrosimétricos; lo que nos indica que las susceptibilidades pares (como  $\chi^{(2)}$ ) dependen del carácter electrónico, estructural y geométrico del medio en estudio, mientras que las susceptibilidades impares (como  $\chi^{(3)}$ ) sólo son de carácter electrónico, donde el carácter geométrico/estructural del medio no es de mayor relevancia. La razón de porqué la polarización juega un papel importante en la descripción de los fenómenos de óptica no-lineal, es que una polarización que varía en el tiempo puede actuar como la fuente de nuevas componentes del campo electromagnético.

La serie de potencias descrita en la **Ecuación 1.4** debe ser convergente para que tenga sentido físico ante campos eléctricos arbitrarios, es decir, es necesario que los términos de órdenes superiores de las susceptibilidades tomen valores cada vez menores conforme el orden tensorial aumenta; por lo que las polarizaciones de orden mayor a uno, en un medio material, son observables sólo cuando se aplican campos eléctricos suficientemente intensos y mayores a aquél con el que se observan únicamente efectos de la polarización lineal (absorción y refracción lineales). Por esta razón, el empleo de campos ópticos generados por radiación láser es fundamental para la observación de efectos de ONL.

### 1.2.1 Descripción de interacciones ópticas no-lineales de tercer orden

A continuación se describen algunas interacciones no-lineales de tercer orden con más detalle, dado que en este trabajo se investigaron la respuesta de generación de tercer armónico óptico (GTA) y el índice de refracción no-lineal  $n_2$  de los materiales híbridos desarrollados. Se indica, además, cómo se pueden describir estos procesos por medio de las contribuciones no-lineales de la polarización dada por la **Ecuación 1.4**. Para esta descripción introductoria y por facilidad en el entendimiento, se considera primeramente el caso ideal de medios materiales sin pérdidas ni dispersiones.

Como ejemplo de una interacción no-lineal óptica, consideremos el proceso de GTA: en este proceso un haz láser incide sobre un medio en que la susceptibilidad no-lineal de tercer orden  $\chi^{(3)}$  es diferente de cero. El campo electromagnético del haz láser, a una frecuencia  $\omega$  dada, está definido por:

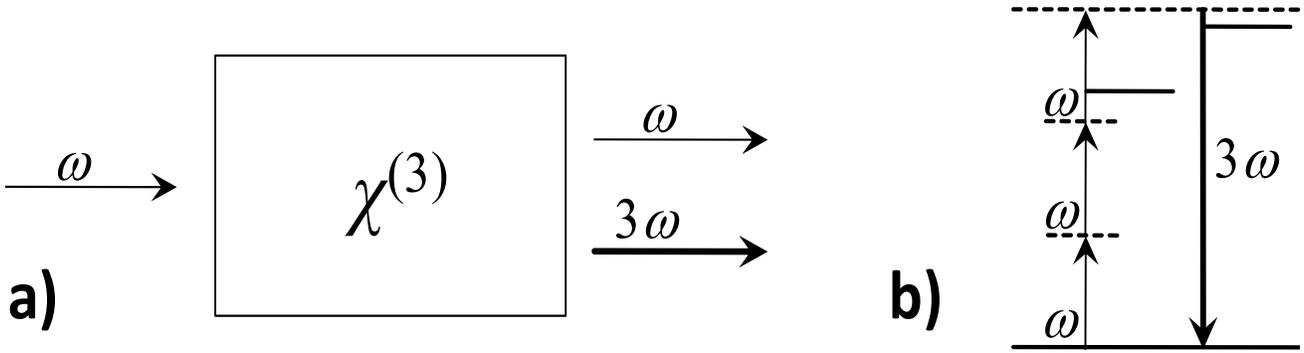
$$E(t) = Ee^{-i\omega t} + Ee^{i\omega t} = Ee^{-i\omega t} + c.c.^1. \quad (1.5)$$

Considerando sólo las contribuciones no-lineales descritas por  $\chi^{(3)}$ , la componente  $P^{(3)}$  de la polarización no-lineal es de la forma  $P^{(3)}(t) = \varepsilon_0 \chi^{(3)} (Ee^{-i\omega t} + c.c.)^3$ . Al desarrollar esta última expresión se tiene finalmente que la contribución de  $P^{(3)}$  a la polarización no-lineal creada en este medio está dada por:

$$P^{(3)}(t) = \varepsilon_0 \chi^{(3)} E^3 (e^{-i3\omega t} + 3e^{-i\omega t} + c.c.). \quad (1.6)$$

De esta ecuación se observa que la polarización no-lineal de tercer orden generada consiste en una contribución con frecuencia  $3\omega$ ; esta contribución puede llevar a la generación de radiación óptica del triple de frecuencia de la radiación incidente, es decir, generación de tercer armónico. El proceso de GTA está representado en la **Figura 1.1**, este proceso se puede visualizar considerando la interacción óptica en términos de intercambio de fotones entre las varias componentes del campo de entrada (fundamental) y de salida (GTA). De acuerdo con esto, tres fotones de frecuencia  $\omega$  absorbidos por el medio al excitar niveles virtuales electrónicos adecuados, crean en el proceso de relajación un fotón de frecuencia  $3\omega$  de manera cuasi-instantánea en un proceso mecánico cuántico [19, 20]. Es importante mencionar que en estos procesos estadísticos, no toda la radiación incidente es transformada al armónico respectivo, teniendo entonces como salida radiación tanto a frecuencia  $\omega$  como  $3\omega$ .

<sup>1</sup> El término *c.c.* se refiere al complejo conjugado.

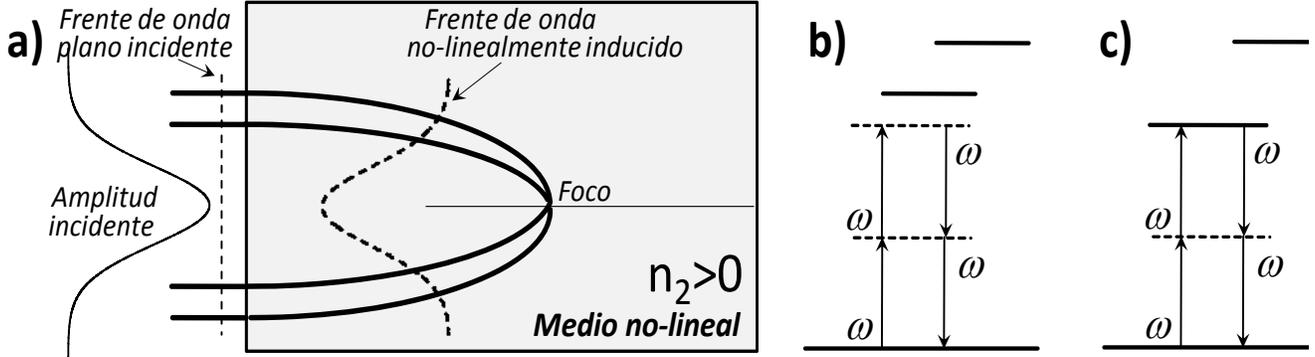


**Figura 1.1.** a) Geometría de la generación de tercer armónico y b) diagrama de niveles de energía que lo describe: las líneas sólidas representan estados energéticos reales del medio, mientras que las líneas punteadas indican los niveles virtuales que representan la energía combinada de uno de los eigen-estados de energía y de uno o más fotones del campo de radiación. Nótese que la suma de las energías de las frecuencias no necesariamente es igual a la energía de un nivel del medio.

El segundo término de la **Ecuación 1.6** describe una contribución no-lineal a la polarización con la frecuencia del campo incidente; este término conduce a una contribución no-lineal al índice de refracción que puede experimentar una onda con frecuencia  $\omega$ . Más adelante se verá que el índice de refracción en presencia de este tipo de no-linealidad puede ser representado como

$$n = n_0 + n_2 I \tag{1.7}$$

donde  $n_0$  es el índice de refracción lineal (*i. e.* observable a baja intensidad de irradiación óptica),  $n_2$  es una constante óptica que caracteriza “la fuerza” de la no-linealidad óptica y es conocido como el índice de refracción no-lineal dependiente de la intensidad del campo óptico incidente  $I$ . Uno de los procesos que pueden ocurrir como resultado de poseer un índice de refracción dependiente de la intensidad es el auto-enfoque de la onda incidente, el cual se ilustra en la **Figura 1.2**. Este proceso ocurre cuando un haz de luz, que tiene una distribución transversal de la intensidad no-uniforme, se propaga a través de un material con  $n_2$  positivo. Como el índice de refracción no-lineal sigue la forma del haz (para efectos locales sin saturación), se induce un gradiente de índice de refracción en el medio; esto significa que se induce un mayor índice, y por lo tanto un mayor retraso en la fase, sobre el eje que en las alas del haz. Bajo estas condiciones, el material, efectivamente, actúa como una lente positiva que causa que los rayos se curven unos hacia otros. Este proceso es de gran importancia práctica ya que la intensidad en el punto focal del haz auto-enfocado es suficientemente grande como para producir daño óptico en el material. Si el medio presenta un índice  $n_2$  negativo, se puede presentar el fenómeno llamado auto-desenfoco (opuesto al auto-enfoque).



**Figura 1.2.** a) Proceso de auto-enfoque de un haz no-uniforme dentro de un medio que presenta índice de refracción no-lineal positivo. b) Diagrama de niveles de la refracción no-lineal. c) Diagrama de niveles de energía del proceso no-lineal de absorción de dos fotones (ver más adelante).

Es importante notar que el campo en la **Ecuación 1.4** es el campo total incidente, que puede ser una superposición de varios campos de diferentes frecuencias. Cuando el campo total se expande en términos de sus componentes de frecuencias láser, la polarización no-lineal consistirá de varios términos oscilando en varias combinaciones de frecuencias [19]. Es común escribir las componentes de frecuencias de la polarización no-lineal de la siguiente manera: consideremos la polarización de tercer orden oscilando con frecuencia  $\omega_4$  debido a la presencia de campos oscilando a frecuencias  $\omega_1$ ,  $\omega_2$  y  $\omega_3$ , con  $\omega_4 = \omega_1 + \omega_2 + \omega_3$ . Entonces, la  $i$ -ésima componente cartesiana de la amplitud compleja de la polarización se expresa como:

$$P_i^{(3)}(\omega_4) = \varepsilon_0 \sum_{jkl} \chi_{ijkl}^{(3)}(-\omega_4; \omega_1, \omega_2, \omega_3) E_j(\omega_1) E_k(\omega_2) E_l(\omega_3), \quad (1.8)$$

donde  $\chi_{ijkl}^{(3)}(-\omega_4; \omega_1, \omega_2, \omega_3)$  es la susceptibilidad no-lineal de tercer orden. El signo negativo y el punto y coma son una convención de notación para indicar que  $\omega_4$  es la frecuencia de salida del sistema. Las frecuencias  $\omega_1$ ,  $\omega_2$  y  $\omega_3$  también pueden ser iguales, o iguales en magnitud pero de sentido opuesto. Para frecuencias negativas (en sentido opuesto) es importante notar que el campo eléctrico es igual a su conjugado,  $E(-\omega) = E^*(\omega)$ , ya que la variación rápida del campo es una cantidad real. Con esta notación se pueden escribir fácilmente algunos de los procesos de tercer orden no-lineal tales como la generación de tercer armónico,  $\chi_{ijkl}^{(3)}(-3\omega, \omega, \omega, \omega)$ , y el índice de refracción dependiente de la intensidad,  $\chi_{ijkl}^{(3)}(-\omega, \omega, -\omega, \omega)$ . Esta notación se extiende fácilmente a órdenes superiores de la susceptibilidad no-lineal.

### 1.2.2 Relaciones de simetría de la susceptibilidad no-lineal

Las susceptibilidades no-lineales reflejan la simetría estructural del material. Es importante considerar las simetrías ya que, en muchos casos, esto reduce el número de componentes independientes y diferentes de cero del tensor de susceptibilidad necesarias para describir el medio y su interacción óptica. En su forma general, el tensor  $\chi_{ijkl}^{(3)}$  cuenta con 81 componentes, sin embargo, este tensor puede sujetarse a simetrías particulares, lo que puede reducir drásticamente el número de elementos independientes y así hacerlo útil en la práctica.

**Permutación intrínseca.** Esta simetría se debe a la falta de diferencia física en el orden en que están dadas las amplitudes del campo en el producto. De esta forma, un intercambio en el orden del producto, por ejemplo  $E_j(\omega_m)E_k(\omega_n)E_l(\omega_o)$  por  $E_k(\omega_n)E_j(\omega_m)E_l(\omega_o)$ , no afectará el valor ni el signo de la  $i$ -ésima componente de la polarización no-lineal. La susceptibilidad no lineal puede reflejar esta simetría, pero hay que notar que en este intercambio las frecuencias y los subíndices de las coordenadas cartesianas de las amplitudes se intercambian simultáneamente. Esto es importante ya que, por ejemplo, cambiando el producto  $E_x(\omega_1)E_y(\omega_2)E_z(\omega_3)$  por  $E_x(\omega_2)E_y(\omega_1)E_z(\omega_3)$  podría cambiar la polarización no-lineal, especialmente si los campos están polarizados de forma ortogonal uno respecto al otro. Esta simetría es válida incluso si las frecuencias son negativas.

**Permutación completa.** Esta forma de simetría de permutación consta en notar que el complejo conjugado de la susceptibilidad,  $\chi_{ijkl}^{(3)*}$ , sólo cambia el signo de todas las frecuencias. Esto es una consecuencia del hecho de que la variación rápida de la polarización no-lineal es una cantidad real. Entonces, para cualquier permutación de los subíndices cartesianos, la nueva susceptibilidad así obtenida es igual a la original si los subíndices correspondientes de la frecuencia son también permutados, si todas las frecuencias se cambian multiplicándolas por  $-1$ , y si se toma el complejo conjugado de la susceptibilidad. Este importante resultado indica que las susceptibilidades de diferentes procesos físicos están relacionadas:

$$\chi_{ijkl}^{(3)}(-\omega_4; \omega_1, \omega_2, \omega_3) = \chi_{jikl}^{(3)*}(-\omega_1; \omega_4, -\omega_2, -\omega_3) = \chi_{kijl}^{(3)*}(-\omega_2; -\omega_1, \omega_4, -\omega_3) = \text{etc.} \quad (1.9)$$

De nueva cuenta se debe notar que la primera frecuencia del argumento, que es la frecuencia del campo generado, lleva signo negativo; los signos de las otras frecuencias deben ser tales que la suma algebraica de todas las frecuencias sea cero.

**Simetría de Kleinman.** Esta simetría ocurre cuando las susceptibilidades exhiben una dispersión insignificante sobre el intervalo de frecuencias de interés. Esta simetría requiere que no exista resonancia entre ninguna de las frecuencias y que el medio no disipe energía. En este caso las frecuencias pueden ser permutadas libremente sin permutar los subíndices cartesianos correspondientes, y viceversa, es decir la susceptibilidad es independiente de las frecuencias. Esto conduce a la simplificación de que para una combinación particular de frecuencias interactuando,  $\chi_{ijkl}^{(3)}(-3\omega; \omega, \omega, \omega)$ , por ejemplo, el valor del coeficiente es independiente del intercambio de los subíndices cartesianos:

$$\chi_{ijkl}^{(3)} = \chi_{ijlk}^{(3)} = \chi_{jilk}^{(3)} = \chi_{iklj}^{(3)} = \chi_{kijl}^{(3)} = \chi_{klji}^{(3)} = \text{etc.} \quad (1.10)$$

Esto reduce el número de elementos independientes de  $\chi_{ijkl}^{(3)}$  de 81 a 15 [19, 20].

Todas estas simetrías pueden generalizarse para  $\chi^{(2)}$  y susceptibilidades de órdenes mayores.

Se pueden derivar otras simplificaciones a los tensores de susceptibilidad basadas en propiedades de simetría específicas de los materiales, tales como simetrías en ejes de rotación o en planos de reflexión; la forma específica del tensor  $\chi^{(3)}$  (o de cualquier otro orden) puede ser dada para cada clase de simetría. Para materiales centrosimétricos (isotrópicos), el tensor de la susceptibilidad de tercer orden tiene 21 elementos diferentes de cero de los cuales sólo 3 son independientes. En la **Tabla 1.1** se muestran estos elementos.

**Tabla 1.1** Forma del tensor de susceptibilidad de tercer orden  $\chi^{(3)}$  para medios centrosimétricos. Cada elemento está denotado por sus índices cartesianos.

$$yyzz = zzyy = zzxx = xxzz = xxyy = yyxx,$$

$$yzyz = zyzy = zxzx = xzxx = xyxy = yxyx,$$

$$yzyz = zyzy = zxxz = xzzx = xyyx = yxxy,$$

$$xxxx = yyyy = zzzz.$$

Todas las otras componentes son cero. Sólo hay tres componentes independientes diferentes de cero, y

$$xxxx = xxyy + xyxy + xyyx$$

### 1.3 Refracción y absorción no-lineales

Todos los fenómenos en electromagnetismo, incluyendo la propagación de ondas electromagnéticas en cualquier medio, son descritos por las ecuaciones de *Maxwell* [21]:

$$\begin{aligned}\nabla \times \mathbf{E} + \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} &= 0, & \nabla \times \mathbf{H} - \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} &= \mathbf{J}, \\ \nabla \cdot \mathbf{D} &= \rho, & \nabla \cdot \mathbf{B} &= 0,\end{aligned}\tag{1.11}$$

donde  $\mathbf{E}$  es el campo eléctrico,  $\mathbf{H}$  el campo magnético,  $\mathbf{B}$  la inducción magnética,  $\mathbf{D}$  el desplazamiento eléctrico,  $\mathbf{J}$  la densidad de corriente y  $\rho$  la densidad de carga eléctrica existente en el medio. Estos vectores se relacionan entre sí por las siguientes ecuaciones constitutivas de un medio material:

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} = \varepsilon \mathbf{E},\tag{1.12}$$

$$\mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{H} + \mathbf{M},\tag{1.13}$$

Donde  $\varepsilon_0$  y  $\mu_0$  son la permitividad eléctrica y la permeabilidad magnética en el vacío, respectivamente;  $\mathbf{P}$  es la polarización eléctrica y  $\mathbf{M}$  es la polarización magnética. El vector  $\mathbf{P}$  representa la respuesta del material bajo la influencia de un campo eléctrico. En el régimen de la óptica lineal,  $\mathbf{P}$  es directamente proporcional a  $\mathbf{E}$  y se escribe como  $\mathbf{P}_L = \varepsilon_0 \chi^{(1)} \mathbf{E}$ . Sin embargo, en general se puede escribir la polarización como

$$\mathbf{P} = \mathbf{P}_L + \mathbf{P}_{NL}.\tag{1.14}$$

donde, de acuerdo con la **Ecuación 1.4** se tiene para el término no-lineal:

$$\mathbf{P}_{NL} = \varepsilon_0 \chi^{(2)} \mathbf{E} \mathbf{E} + \varepsilon_0 \chi^{(3)} \mathbf{E} \mathbf{E} \mathbf{E} + \dots.\tag{1.15}$$

Con esta última relación se puede reescribir la **Ecuación 1.12** como

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} + \mathbf{P}_{NL} = \varepsilon \mathbf{E} + \mathbf{P}_{NL},\tag{1.16}$$

Teniendo en cuenta que se estudiarán medios no magnéticos, usando las **Ecuaciones 1.12** y **1.13** con  $\mathbf{M} = 0$  y considerando un medio donde  $\rho = 0$  y  $\mathbf{J} = 0$ , entonces se puede eliminar  $\mathbf{H}$  de las ecuaciones de *Maxwell* y obtener, luego de usar identidades vectoriales, la siguiente ecuación de onda:

$$\nabla^2 \mathbf{E} = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{D}}{\partial t^2}.\tag{1.17}$$

De la **Ecuación 1.16** se tiene:

$$\nabla^2 \mathbf{E} = \mu_0 \varepsilon_0 \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} + \mu_0 \frac{\partial^2 (\mathbf{P}_L + \mathbf{P}_{NL})}{\partial t^2}, \quad (1.18)$$

o bien

$$\nabla^2 \mathbf{E} - \frac{n_0^2}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} = \mu_0 \frac{\partial^2 (\mathbf{P}_L + \mathbf{P}_{NL})}{\partial t^2}. \quad (1.19)$$

Esta es la ecuación de onda más general que describe la propagación de un campo óptico en cualquier medio que presente o no fenómenos no-lineales de cualquier orden.

Tomando la  $\mathbf{P}_{NL}$  sólo hasta el tercer orden ( $\mathbf{P}_{NL} \approx \varepsilon_0 \chi^{(2)} \mathbf{E} \mathbf{E} + \varepsilon_0 \chi^{(3)} \mathbf{E} \mathbf{E} \mathbf{E}$ ) y en el caso de un medio isotrópico, lo que tiene como consecuencia que  $\chi^{(2n)} = 0$  (con  $n = 1, 2, 3, \dots$ ), se tiene finalmente que  $\mathbf{P}_{NL} \approx \varepsilon_0 \chi^{(3)} \mathbf{E} \mathbf{E} \mathbf{E}$ . Resolviendo la ecuación de onda con esta forma de la polarización no-lineal (para medios isotrópicos), se tiene

$$\nabla^2 \mathbf{E}(z, t) - \frac{n_0^2}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}(z, t)}{\partial t^2} = \mu_0 \varepsilon_0 \chi^{(3)} \frac{\partial^2 \langle \mathbf{E} \mathbf{E} \rangle \mathbf{E}(z, t)}{\partial t^2}, \quad (1.20)$$

de donde se obtienen soluciones de la forma [20]

$$\mathbf{E}(z, t) = \text{Re} \left\{ \mathbf{E}(z) e^{-i(\omega t - kz)} \right\}, \quad (1.21)$$

donde  $\mathbf{E}(z, t)$  contiene información de fase, y el promedio temporal de la amplitud es  $\langle \mathbf{E}^2 \rangle = \frac{1}{2} |\mathbf{E}|^2$  [22]. Al introducir la **Ecuación 1.21** dentro de la **Ecuación 1.20** y luego de realizar las operaciones correspondientes se obtiene (bajo la aproximación de variaciones lentas) [20, 23]:

$$\nabla_T^2 \mathbf{E}(z, t) + i 2 n_0 k_0 \frac{\partial \mathbf{E}(z, t)}{\partial z} = - \frac{\omega^2}{2 c^2} \chi^{(3)} |\mathbf{E}|^2 \mathbf{E}(z, t), \quad (1.22)$$

donde  $\nabla_T^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2}$  representa las variaciones transversales; así, para una onda plana las

variaciones radiales son nulas o bien  $\nabla_T^2 = 0$ , por lo que la **Ecuación 1.22** queda

$$\frac{\partial \mathbf{E}}{\partial z} = \frac{i \omega}{4 n_0 c} \chi^{(3)} |\mathbf{E}|^2 \mathbf{E}. \quad (1.23)$$

Tomando ahora  $\mathbf{E}(z) = \mathbf{A}(z) \exp[i \phi(z)]$ , y considerando la parte Real e Imaginaria de  $\chi^{(3)}$  en la **Ecuación 1.23** se tiene respectivamente:

$$\frac{\partial \phi}{\partial z} = \frac{\omega}{4 n_0 c} A^2 \text{Re} \left\{ \chi^{(3)} \right\} \quad (1.24)$$

$$\frac{\partial A}{\partial z} = -\frac{\omega}{4n_0c} A^3 \operatorname{Im}\{\chi^{(3)}\}. \quad (1.25)$$

En la **Ecuación 1.24** se observa que  $\operatorname{Re}\{\chi^{(3)}\}$  se relaciona con las variaciones de fase y por lo tanto con el índice de refracción no-lineal. De la **Ecuación 1.25** se observa que  $\operatorname{Im}\{\chi^{(3)}\}$  corresponde a las variaciones de amplitud y por lo tanto se relaciona con la absorción no-lineal. No olvidemos que la coordenada  $z$  es la distancia de propagación dentro del medio.

Ahora, al resolver la **Ecuación 1.24**, nos da una solución dada por la siguiente expresión:

$$\phi(z) = \phi(0) + \frac{\omega}{4n_0c} \operatorname{Re}\{\chi^{(3)}\} A^2 z. \quad (1.26)$$

Ya que el campo también puede expresarse como  $\mathbf{E}(z,t) = \mathbf{A}(z)\cos[\omega t - kz - \phi(z)]$  y considerando que  $k = k_0 n_0 = n_0 \omega / c$  se tiene que

$$\mathbf{E}(z,t) = \mathbf{A}(z) \cos\left[\omega t - k_0 z \left(n_0 + \frac{\operatorname{Re}\{\chi^{(3)}\} A^2}{4n_0}\right) - \phi(0)\right], \quad (1.27)$$

donde se puede hacer  $n = n_0 + \frac{\operatorname{Re}\{\chi^{(3)}\} A^2}{4n_0} = n_0 + n_2 I$ , con

$$n_2 = \frac{c\mu_0 \operatorname{Re}\{\chi^{(3)}\}}{2n_0^2}. \quad (1.28)$$

De aquí, es claro que  $n_2$  juega un papel fundamental en las variaciones de fase y que existe una dependencia intrínseca con la intensidad del campo óptico como se mencionó en la **Ecuación 1.7**.

Podemos ahora reescribir la **Ecuación 1.22** en términos de  $n_2$ , definiendo  $\bar{n}_2 = \frac{n_0}{2\mu_0c} n_2$  y a su vez  $\Delta n = \frac{1}{2} \bar{n}_2 |\mathbf{E}|^2$ , de la siguiente manera:

$$\nabla_T^2 \mathbf{E}(z,t) + i2k \frac{\partial \mathbf{E}(z,t)}{\partial z} = -2k^2 \frac{\Delta n}{n_0} \mathbf{E}(z,t). \quad (1.29)$$

También es posible reescribir la ecuación de fase (1.26) en términos de  $\bar{n}_2$  y  $n_2$ :

$$\phi(r,L) = \phi(0) + \frac{k_0 \bar{n}_2}{2} A^2(r)L. \quad (1.30)$$

Si  $\phi(0) = 0$  y  $\Delta n = \frac{1}{2} \bar{n}_2 A^2(r) = n_2 I$ , se tiene que

$$\phi(r, L) = k_0 n_2 I(r) L. \quad (1.31)$$

Esta última ecuación nos proporciona la forma en que cambia la fase al cruzar un medio no-lineal de longitud  $L$  que presenta una  $\chi^{(3)} \neq 0$ ; por ejemplo, si el haz incidente es Gaussiano se tendrá una intensidad que obedece en coordenadas polares la relación  $I(r) = I_0 \exp[-2r^2/w_0^2]$ ; la fase a la salida de un medio de longitud  $L$  será

$$\phi(r, L) = k_0 n_2 I_0 L e^{-2r^2/w_0^2}, \quad (1.32)$$

y el campo a la salida seguirá la siguiente relación:

$$\mathbf{E}_e(r, L) = \mathbf{A}(r, 0) e^{i(k_0 n_2 I_0 L) \exp[-2r^2/w_0^2]}. \quad (1.33)$$

Así, a la salida de la muestra, este haz no se propagará más como un haz Gaussiano debido a que el frente de onda se ha deformado. Para calcular la forma que el haz tiene después de que se propaga cierta distancia al salir del medio, se debe hacer uso de la teoría lineal de difracción. Sin embargo, en general las integrales involucradas se vuelven demasiado complicadas y en muchos casos, para dar soluciones prácticas se tiene que recurrir al cálculo numérico en computadoras con el fin de resolver el problema rápidamente.

Por otra parte el coeficiente  $\text{Im}\{\chi^{(3)}\}$ , responsable de la absorción no-lineal, se manifiesta en la mayoría de los casos como el fenómeno de absorción de dos fotones [24], o de absorción saturable.

Considerando ahora la solución de la **Ecuación 1.25**, si se multiplican ambos lados por la amplitud  $A$  y dado que  $A^2 = |\mathbf{E}|^2$  y que  $I = (n_0 \epsilon_0 c / 2) |\mathbf{E}|^2$  se tiene que:

$$\frac{\partial I}{\partial z} = - \frac{\omega \text{Im}\{\chi^{(3)}\}}{n_0 \epsilon_0 c^2} I^2 = -\beta I^2, \quad (1.34)$$

donde se define el coeficiente de absorción no-lineal como:

$$\beta = \frac{\omega}{n_0 \epsilon_0 c^2} \text{Im}\{\chi^{(3)}\} \quad [\text{m/W}]. \quad (1.35)$$

Esto implica que la solución de la **Ecuación 1.34**, al integrar cada término, es

$$I(L) = \frac{I(0)}{1 + \beta L I(0)}. \quad (1.36)$$

De esta última ecuación se puede notar que en el límite  $I(0) \rightarrow \infty$ , se obtendrá  $I(L) = 1/\beta L$ . Es decir, la máxima transmitancia a través de la muestra está limitada por  $1/\beta L$ .

La absorción de dos fotones ( $\beta > 0$ ) permite la absorción de luz incluso si la energía del fotón es menor a la energía de la banda prohibida del material. Por otro lado, la absorción saturable ( $\beta < 0$ ) ocurre cuando la absorción de luz decrece conforme aumenta la intensidad de luz incidente, esto debido a una inversión de población provocando el agotamiento de electrones en el estado base y una sobrepoblación de éstos en un nivel de mayor energía del medio. La absorción saturable también puede denotarse como  $\beta = -\alpha_0 / I_S$ , donde  $\alpha_0$  es el coeficiente de absorción en el régimen lineal, e  $I_S$  es la intensidad en que ocurre la saturación del material.

Si consideramos ahora la absorción en el régimen lineal (coeficiente  $\alpha_0$ ) la ecuación diferencial que se tiene que resolver y su solución serán:

$$\frac{\partial I}{\partial z} = -\alpha_0 I - \beta I^2 \quad \Rightarrow$$

$$I(L) = \frac{I(0)}{e^{\alpha_0 L} + \beta I(0) \frac{e^{\alpha_0 L} - 1}{\alpha_0}}. \quad (1.37)$$

De aquí podemos apreciar que  $\lim_{\alpha_0 \rightarrow 0} [(1 - \exp[-\alpha_0 L]) / \alpha_0] = L$ , por lo que se define

$$L_{eff} = \left[ \frac{1 - e^{-\alpha_0 L}}{\alpha_0} \right]. \quad (1.38)$$

Ésta es la longitud de interacción efectiva en un medio que presenta tanto absorción lineal como absorción no-lineal. De esta manera la **Ecuación 1.36** se expresa en forma más general como:

$$I(L) = \frac{I(0)e^{-\alpha_0 L}}{1 + \beta I(0)L_{eff}}. \quad (1.39)$$

De esta última ecuación, se puede calcular el coeficiente  $\beta$  midiendo la transmitancia en función de la intensidad. Finalmente, podemos notar que  $L_{eff}(\alpha \neq 0) < L$  y que  $I_{m\acute{a}x}(\alpha \neq 0) < I_{m\acute{a}x}(\alpha = 0)$ , como era de esperarse.

### 1.3.1 Dependencia de la variación de fase óptica con el espesor de la muestra

Como se ha deducido, las variaciones de fase están directamente relacionadas con las variaciones del índice de refracción no-lineal  $n_2$  y con la longitud  $L$  del medio en que se propaga (ver **Ecuaciones 1.27** y **1.31**). Bajo la situación en que el espesor de la muestra es delgado, *i.e.*  $L \ll z_0$ , donde  $z_0$  es la longitud de *Rayleigh* de un haz Gaussiano enfocado (definida más adelante, ver **sección 1.6.1**), se considera que el perfil del haz (su diámetro) no varía al

propagarse dentro del medio y al proceso de auto-refracción se le llama también *auto-acción externa*. Debido a que el medio es delgado, las distorsiones en la fase son pequeñas, por lo que se puede tratar al cambio de fase como una modificación al radio de curvatura del frente de onda y aproximar de esta manera al medio no-lineal (MNL) por una lente delgada libre de aberraciones [20]: la función de transmitancia de una lente delgada, en coordenadas polares, está dada por:

$$t_l(r) = e^{-i\frac{k}{2f}r^2}. \quad (1.40)$$

De esta forma un campo óptico  $U(x,y)$  o  $U(r)$  incidente en una lente, saldrá de ella como  $U_l(r) = U(r)t_l(r)$ .

Ahora, retomando el haz Gaussiano que fue considerado en el cambio de fase dado por la **Ecuación 1.32**, se puede hacer una aproximación expandiendo el factor exponencial hasta el segundo término:

$$\phi(r, L) = k_0 n_2 I_0 L \left( 1 - \frac{2r^2}{aw_0^2} \right), \quad (1.41)$$

con  $a \approx 3.77$ , siendo éste un factor de corrección tomado por haber omitido los órdenes superiores de la expansión. Considerando sólo las variaciones radiales se tiene:

$$\phi(r, L) = -2k_0 n_2 I_0 L \left( \frac{r^2}{aw_0^2} \right). \quad (1.42)$$

Esta fase puede ser comparada con los efectos que produce una lente delgada (**Ecuación 1.40**), por lo que podemos investigar cual es la “distancia focal” del MNL igualando ambas fases:  $(k_0/2f)r^2 = (2k_0 n_2 I_0 L / aw_0^2)r^2$ . Despejando  $f$  se obtiene la distancia focal equivalente:

$$f_m = \frac{aw_0^2}{4n_2 I_0 L}. \quad (1.43)$$

Es decir, el MNL actúa como una lente delgada de distancia focal  $f_m$  que modifica la fase del campo atrasándola o adelantándola (dependiendo del signo del índice de refracción no-lineal  $n_2$ ), convirtiendo el frente de onda en un haz convergente o divergente según el signo de  $n_2$  (ver **Figura 1.2**).

#### 1.4 Origen de efectos ópticos no-lineales microscópicos en sistemas orgánicos

Similarmente a las propiedades de ONL descritas macroscópicamente (en masa o en bulto) vistas anteriormente, es posible describir las interacciones dipolares con el campo de radiación

incidente a nivel molecular (teoría microscópica). En este caso análogo a la polarización macroscópica (**Ecuación 1.4**), el momento dipolar microscópico y la polarización microscópica de cada molécula pueden expresarse como una serie de potencias del campo local activo  $E$ :

$$p_i = \mu_i + \alpha_{ij}E_j + \beta_{ijk}E_jE_k + \gamma_{ijkl}E_jE_kE_l + \dots, \quad (1.44)$$

donde los subíndices  $i, j, k$  y  $l$  se refieren al sistema coordenado de la molécula y  $E_j, E_k$  y  $E_l$  denotan las componentes del campo local activo, que representa las contribuciones del campo externo  $\mathbf{E}(\omega)$  y la contribución proveniente de la suma de los campos generados por las moléculas vecinas. El coeficiente  $\alpha$  es la polarizabilidad de la molécula mientras que los términos de orden mayor  $\beta$  y  $\gamma$ , que son tensores de tercer y cuarto orden respectivamente, son llamados la primera y segunda hiperpolarizabilidades, respectivamente, y constituyen el origen molecular de las interacciones ópticas no-lineales de segundo y tercer orden, respectivamente. Similarmente a las propiedades en bulto, los términos  $\mu_i$  y  $\beta_{ijk}$  son diferentes de cero sólo para moléculas no-centrosimétricas. Los términos impares  $\alpha_{ij}$  y  $\gamma_{ijkl}$  son distintos de cero para todas las moléculas y cualquier medio, incluso aire.

Debe tenerse especial cuidado en no confundir el coeficiente de la polarizabilidad ( $\alpha$ ) con el coeficiente de absorción lineal ( $\alpha_0$ ) ni el coeficiente de la primera hiperpolarizabilidad ( $\beta$  o bien  $\beta_{ijk}$ ) con el coeficiente de la absorción no-lineal ( $\beta$ ) antes descritos.

La relación entre la teoría macroscópica y microscópica se describe a continuación. Como se mencionó, la polarización no-lineal inducida en un medio en bulto se puede expresar por la serie:

$$P_I = \varepsilon_0 \left( \chi_{IJ}^{(1)} E_J + \chi_{IJK}^{(2)} E_J E_K + \chi_{IJKL}^{(3)} E_J E_K E_L + \dots \right), \quad (1.45)$$

donde los subíndices  $I, J, K$  y  $L$  se refieren al sistema coordenado de la red cristalográfica.

La validez de la aproximación dipolar requiere que, además de que la polarización inducida sea pequeña, el tamaño de la unidad polarizable deba ser pequeña comparada con la longitud de onda de la luz empleada y que el medio sea no-magnético.

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

Usualmente, los materiales orgánicos están compuestos de moléculas que interactúan entre ellas para formar cristales moleculares. La energía de interacción intramolecular generalmente es mayor que la interacción intermolecular, ya que las interacciones intermoleculares son debidas a interacciones de *van der Waals* y a puentes de hidrógeno mientras que las intramoleculares se deben a enlaces covalentes. Por esta razón, los materiales orgánicos pueden ser vistos como colecciones de unidades moleculares interactuando débilmente, cada una interactuando independientemente con el campo electromagnético externo. Las interacciones intermoleculares pueden ser tomadas en cuenta adecuadamente considerando correcciones al campo local. Así, para materiales orgánicos la susceptibilidad macroscópica  $\chi^{(3)}$  puede relacionarse con la susceptibilidad microscópica  $\gamma$  a través de la relación siguiente [2, 25]:

$$\chi_{IJKL}^{(3)} = N f_I(\omega_4) f_J(\omega_1) f_K(\omega_2) f_L(\omega_3) g_{IJKL}, \quad (1.46)$$

donde

$$g_{IJKL} = \frac{1}{N_g} \sum_{ijkl} \left( \sum_{s=1}^{N_g} \cos \theta_{Ii}^{(s)} \cos \theta_{Jj}^{(s)} \cos \theta_{Kk}^{(s)} \cos \theta_{Ll}^{(s)} \right) \gamma_{ijkl}. \quad (1.47)$$

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

El tensor  $g_{IJKL}$  tiene las características del tensor  $\gamma_{ijkl}$  pero está expresado en el sistema de referencia del cristal e indica la contribución de una sola molécula a los coeficientes no-lineales macroscópicos. El ángulo  $\theta_{Ii}^{(s)}$  expresa la relación entre el eje cristalográfico  $I$  y el eje molecular  $i_s$  para un constituyente particular de la celda unitaria. Los términos de la forma  $\cos \theta_{Ii}^{(s)}$  son los productos escalares entre los vectores unitarios  $I$  e  $i$ , y dan la proyección de los coeficientes moleculares en el sistema de referencia cristalino. Los términos  $f_I(\omega) = e(\omega)/E(\omega)$  son llamados factores de campo local y están asociados con el eje cristalino y la frecuencia apropiados; estos factores relacionan el campo externo aplicado  $E(\omega)$  con el campo efectivo  $e(\omega)$  que realmente afecta a una sola molécula en la fase condensada, como resultado de las cargas y de cualquier

polarización de las moléculas vecinas que interaccionan con la distribución de carga de la molécula de interés [25]. El campo efectivo  $e(\omega)$  puede escribirse como:

$$\varepsilon_0 e(\omega) = \varepsilon_0 E(\omega) + LP(\omega), \quad (1.48)$$

donde  $L$  es un tensor cuyo valor se relaciona con la geometría del ambiente local que rodea a la molécula de interés. Las orientaciones moleculares pueden fijarse en el espacio, como en el caso de cristales o distribuciones continuas como en el caso de líquidos, cristales líquidos, películas *Langmuir-Blodgett* o en sistemas poliméricos del tipo anfitrión-huésped. De esta forma, el entendimiento de las susceptibilidades macroscópicas se reduce a entender las susceptibilidades microscópicas moleculares y las distribuciones de orientación de las moléculas en la fase macroscópica.

## 1.5 Medición de la susceptibilidad no-lineal de tercer orden

Existen métodos absolutos y relativos para medir el valor de  $\chi^{(3)}$ . Los métodos más comunes son los relativos, en los cuales dos materiales son medidos bajo condiciones experimentales similares, uno es la muestra que será estudiada y caracterizada, y el otro es una muestra de referencia previamente bien caracterizada en sus parámetros ópticos ya tabulados en la literatura (por ejemplo, el cristal  $\alpha$ -cuarzo y la sílice fundida, entre otros). Los valores de los coeficientes  $\chi^{(n)}$  se determinan entonces en términos de los valores conocidos del material estándar de manera relativa. Dos métodos de medición absoluta son el método de empate de fases ópticas y el método de fluorescencia paramétrica. Dos métodos relativos para caracterizar materiales respecto a uno estándar o de referencia, son el método de las franjas de *Maker* y el método de polvos (*Kurtz-Powder technique* [19, 20]). El método de las franjas de *Maker* es útil cuando el material a estudiar se encuentra en forma de cristal, película delgada o bulto [11, 25-28]. En este método las franjas de la señal del armónico generado al variar el espesor de la muestra son producidas por el empate de fases del haz fundamental y del armónico generado, por lo que es importante entender este concepto. A continuación se describe brevemente el fenómeno de empate de fases ópticas.

### 1.5.1 Empate de fases ópticas en el fenómeno de GTA

Existen dos tipos de empate de fases ópticas; el escalar y el vectorial. El de tipo escalar se refiere a la situación donde todas las ondas que interactúan se propagan colinealmente. Ésta es

una situación muy común en arreglos de medición comunes en el laboratorio. El de tipo vectorial implica que las ondas no se propagan de manera colineal, por lo que se aplican condiciones teóricas y experimentales diferentes para cada uno de estos casos. El empate de fases en el fenómeno de GTA significa igualar (empatar) las velocidades de fase de las ondas que interactúan (el haz fundamental de entrada y el haz que se convierte a la GTA, a la salida de la muestra), esto por medio de la polarización no-lineal inducida. Para la generación de tercer armónico, esta condición está dada por:

$$\mathbf{k}_\omega + \mathbf{k}'_\omega + \mathbf{k}''_\omega = \mathbf{k}_{3\omega} \quad (1.49)$$

y para propagación colineal se reduce a

$$n_{3\omega} - n_\omega = 0. \quad (1.50)$$

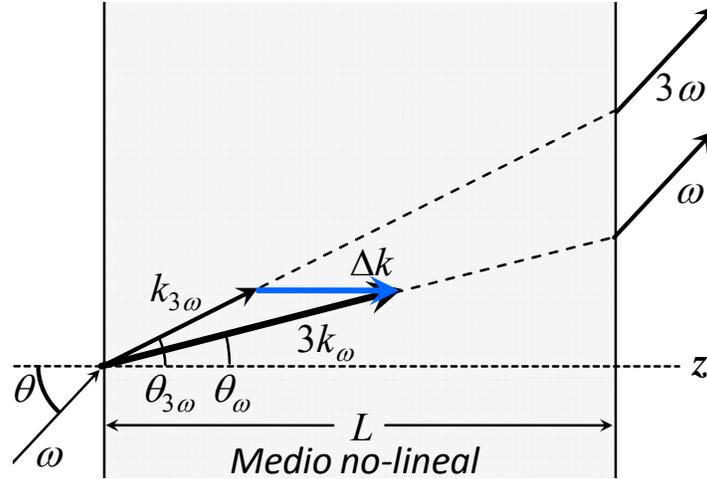
Para materiales normalmente dispersivos, es decir, donde el índice de refracción incrementa con la frecuencia, esta condición generalmente no se satisface ya que  $3\omega > \omega$ . Sin embargo, pueden existir condiciones especiales en medios birrefringentes donde puede satisfacerse esta ecuación [19, 20].

### 1.5.2 Método de franjas de Maker

Esta técnica de medición relativa se basa en la generación experimental de franjas brillantes y oscuras de los armónicos ópticos que resultan de rotar un medio no-lineal sobre un eje perpendicular al eje del haz láser de bombeo, con lo cual se varía la longitud de interacción óptica (espesor de la muestra). El objetivo de este método es medir la intensidad del armónico generado por un trozo de material (con caras paralelas) en función del ángulo de rotación, es decir como una función del ángulo de incidencia  $\theta$  del haz fundamental, y comparar esta medida con la de un material estándar bien caracterizado para obtener el valor del coeficiente  $\chi_{xxxx}^{(3)}(-3\omega, \omega, \omega, \omega)$  de la muestra (en este caso el material estándar es una placa de cuarzo fundido o sílice). Las franjas se generan debido a la dependencia angular del desempate de fases  $\Delta k$ , entre la onda fundamental y la onda del armónico [11, 19, 27]:

$$\Delta k = 3k_\omega - k_{3\omega} = \frac{2\pi}{\lambda} (3n_\omega \cos\theta_\omega - n_{3\omega} \cos\theta_{3\omega}), \quad (1.51)$$

donde  $\theta_\omega$  y  $\theta_{3\omega}$  son los ángulos de refracción a las dos frecuencias respectivas. La relación entre estas cantidades se representa en la **Figura 1.3**.



**Figura 1.3.** Esquema de los vectores de onda para generación de tercer armónico en la frontera entre un medio lineal y otro no-lineal, ilustrando que el vector de onda  $\Delta k$  es normal a la frontera de incidencia del haz fundamental. Esta figura ilustra el caso más general en el que los vectores de onda del haz fundamental y del armónico son no colineales.

Hay que tener en cuenta que, aunque el patrón de franjas se debe principalmente a la dependencia angular de  $\Delta k$ , la longitud de coherencia  $\ell_c$  del medio también tiene dependencia angular, la cual está dada por:

$$\ell_c = \frac{\pi}{|\Delta k|} = \frac{\lambda}{2(3n_\omega \cos\theta_\omega - n_{3\omega} \cos\theta_{3\omega})}. \quad (1.52)$$

La longitud de coherencia es la distancia sobre la cual la función va a cero (distancia entre un máximo y un mínimo consecutivos) y, en el caso de la GTA, es la distancia sobre la cual se genera la radiación de frecuencia deseada.

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

La teoría de franjas de *Maker* fue dada por *Jerphagnon* y *Kurtz* [29]. Su desarrollo es estrictamente válido sólo para materiales isotrópicos o para cristales uniaxiales para los que las

ondas fundamental y del armónico son paralelas, u ortogonales, al eje óptico. Sin embargo, si se asume simetría de *Kleinman*, es posible, para cualquier cristal uniaxial, elegir la orientación del cristal y el haz de polarización relativo al eje óptico de manera que una componente del tensor  $\chi^{(3)}$  pueda ser aislada y medida.

La geometría de la interacción entre ondas de tercer orden está dada en la **Figura 1.3**. Asumiendo que un haz láser de bombeo con perfil Gaussiano, y débilmente enfocado, incide en una película del material bajo estudio, la eficiencia  $\eta$  de la GTA, que indica cuánta de la irradiación de frecuencia  $\omega$  que incide en el medio es convertida en radiación de frecuencia  $3\omega$  a la salida del medio, puede estimarse con la siguiente relación [19, 25]:

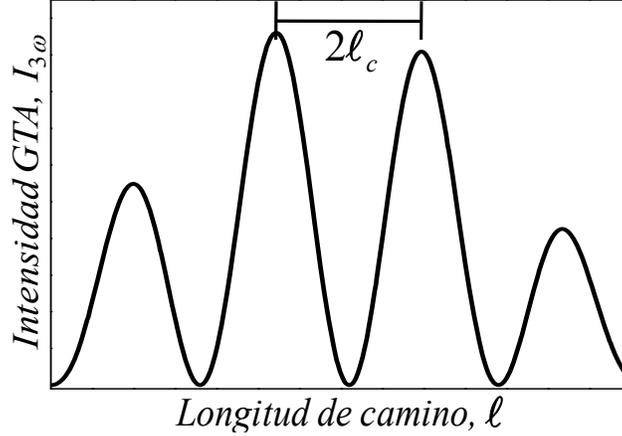
$$\eta = \frac{I_{3\omega}}{I_{\omega}} = \frac{576\pi^6}{n_0(3\omega)n_0^3(\omega)\lambda^2 c^2} |\chi^{(3)}|^2 I_{\omega}^2 \ell^2 \frac{\sin^2(\Delta k \ell / 2)}{(\Delta k \ell / 2)^2}, \quad (1.53)$$

donde  $\ell$  es la longitud de interacción del medio.

De esta última ecuación se puede obtener el valor de la intensidad de la GTA despejando el valor de  $I_{3\omega}$ ; así, para una muestra estándar de sílice fundida de referencia se tiene que:

$$I_{3\omega-\text{Ref}} = \frac{576\pi^6}{n_{0-\text{Ref}}(3\omega)n_{0-\text{Ref}}^3(\omega)\lambda^2 c^2} |\chi^{(3)}|^2 I_{\omega}^3 \ell_{\text{Ref}}^2 \frac{\sin^2(\Delta k \ell_{\text{Ref}} / 2)}{(\Delta k \ell_{\text{Ref}} / 2)^2}. \quad (1.54)$$

De esta ecuación es claro que la intensidad del tercer armónico depende también de la longitud de interacción  $\ell$  del material, lo que genera las franjas de *Maker* al variar este espesor. Cuando se cumple que  $\Delta k \ell = 0$  la función sinc<sup>2</sup> tiende a 1 y se tiene el máximo valor para la intensidad del tercer armónico. Esta condición ocurre cuando las velocidades de fase de las ondas fundamental y de tercer armónico son iguales. Sin embargo, como se mencionó anteriormente, la dispersión en los índices de refracción (*i.e.*  $n_{\omega}$  y  $n_{3\omega}$  son, en general, diferentes) conduce a velocidades de fase diferentes de los haces fundamental y de tercer armónico. En ausencia de empate de fases, se puede optimizar la GTA ajustando la longitud de interacción a la longitud de coherencia definida en la **Ecuación 1.52**. Para un valor dado de  $\Delta k$  la intensidad del armónico oscila conforme la longitud de interacción cambia (como por rotación del material en el método de franjas de *Maker*, ver **Figura 1.4**), y es posible ver de la **Ecuación 1.54** que la longitud de material entre dos valores máximos de  $I_{3\omega}$  es  $2\ell_c$ .



**Figura 1.4.** Esquema representativo de la intensidad de la GTA en un experimento de franjas de Maker,  $I_{3\omega}$  en función de la longitud de interacción óptica,  $\ell$ , donde se observa que la distancia entre máximos (o mínimos) consecutivos es dos veces la longitud de coherencia,  $\ell_c$ .

A partir de esto, se puede construir un esquema físico de la  $\ell_c$  en términos del flujo de potencia de las ondas fundamental y armónica: conforme la longitud de interacción del medio NL incrementa de 0 a  $\ell_c$ , la potencia óptica se transfiere continuamente de la onda fundamental a la de GTA. Para longitudes mayores a  $\ell_c$  y menores a  $2\ell_c$ , la dirección del flujo de potencia se invierte, llevando esto a una reducción de la potencia óptica de la onda armónica. A la longitud  $\ell = 2\ell_c$ , la dirección del flujo de potencia se invierte nuevamente, dando origen al comportamiento oscilatorio de las franjas de Maker. Así, haciendo  $\ell = \ell_c$  en la **Ecuación 1.54** se tiene que  $\sin^2(\Delta k \ell_c / 2) = 1$ , por lo que la **Ecuación 1.54** se reduce a la siguiente expresión para el material de referencia:

$$I_{3\omega\text{-Ref}}^{\text{MÁX}} = \frac{576\pi^6}{n_{0\text{-Ref}}(3\omega)n_{0\text{-Ref}}^3(\omega)\lambda^2c^2} \left| \chi_{\text{Ref}}^{(3)} \right|^2 I_{\omega}^3 (2/\pi) \ell_{c\text{-Ref}}^2. \quad (1.55)$$

De la misma manera, para la muestra en estudio (en nuestro caso, materiales híbridos a base de nanotubos de alúmina dopados con moléculas orgánicas octopolares) se tiene que:

$$I_{3\omega\text{-Hib}} = \frac{576\pi^6}{n_{0\text{-Hib}}(3\omega)n_{0\text{-Hib}}^3(\omega)\lambda^2c^2} \left| \chi_{\text{Hib}}^{(3)} \right|^2 I_{\omega}^3 (2/\pi) \ell_{c\text{-Hib}}^2. \quad (1.56)$$

Al dividir la **Ecuación 1.55** entre la **1.56** se tiene que la relación entre las señales generadas de GTA para el material de referencia y la muestra bajo estudio es:

$$\frac{I_{3\omega\text{-Ref}}^{\text{MÁX}}}{I_{3\omega\text{-Hib}}^{\text{MÁX}}} = \left( \frac{n_{0\text{-Hib}}(3\omega)n_{0\text{-Hib}}^3(\omega)}{n_{0\text{-Ref}}(3\omega)n_{0\text{-Ref}}^3(\omega)} \right) \frac{\left| \chi_{\text{Ref}}^{(3)} \right| (2/\pi) \ell_{c\text{-Ref}}^2}{\left| \chi_{\text{Hib}}^{(3)} \right| (2/\pi) \ell_{c\text{-Hib}}^2} \approx \frac{\left| \chi_{\text{Ref}}^{(3)} \right| \ell_{c\text{-Ref}}^2}{\left| \chi_{\text{Hib}}^{(3)} \right| \ell_{c\text{-Hib}}^2}, \quad (1.57)$$

donde la última aproximación se obtiene al considerar que los índices de refracción del medio de referencia y del híbrido en estudio son similares tanto en la frecuencia del haz fundamental  $\omega$  como en la de tercer armónico  $3\omega$ . Finalmente, despejando el valor de  $|\chi_{\text{Hib}}^{(3)}|$ , se tiene que:

$$|\chi_{\text{Hib}}^{(3)}| \approx |\chi_{\text{Ref}}^{(3)}| \frac{\ell_{c\text{-Ref}}}{\ell_{c\text{-Hib}}} \left[ \frac{I_{3\omega\text{-Hib}}}{I_{3\omega\text{-Ref}}^{\text{MÁX}}} \right]^{1/2}. \quad (1.58)$$

De esta manera, con la ayuda de un medio material previamente caracterizado (la sílice fundida) se puede medir el valor del coeficiente del nuevo material con sólo conocer la longitud de coherencia  $\ell_c$  y midiendo la relación de intensidades máximas obtenidas para  $I_{3\omega\text{-Ref}}$  e  $I_{3\omega\text{-Hib}}$  mediante el método de franjas de *Maker*. La placa de sílice fundida es comúnmente usada como medio de referencia para el experimento de franjas de *Maker* en caso de la GTA.

En el caso particular en que se realice un experimento de franjas de *Maker* para medir la GTA, bajo condiciones en que el medio a estudiar presenta alta absorción a la longitud de onda del armónico óptico generado (en este caso a  $\lambda_{3\omega} = 355$  nm), y si los espesores de las muestras bajo estudio y del material de referencia son considerablemente mayores que las longitudes de coherencia respectivas, el valor de  $\chi^{(3)}$  puede entonces ser aproximado por la siguiente expresión [30]:

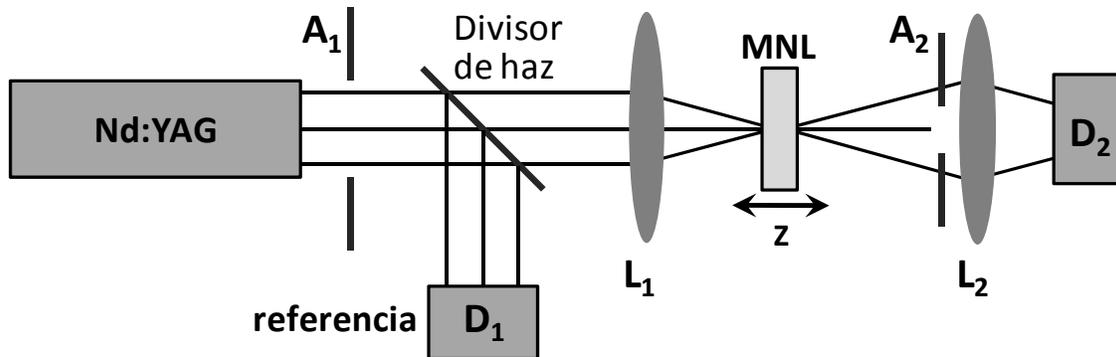
$$|\chi_{\text{Hib}}^{(3)}| \approx |\chi_{\text{Ref}}^{(3)}| \left( \frac{2\ell_{c\text{-Ref}}}{\pi} \right) \frac{\left[ (\alpha_0/2)^2 + (\pi/\ell_{c\text{-Hib}})^2 \right]^{1/2}}{1 + \exp[-\alpha_0 L/2]} \left[ \frac{I_{3\omega\text{-Hib}}}{I_{3\omega\text{-Ref}}^{\text{MÁX}}} \right]^{1/2}. \quad (1.59)$$

En esta última ecuación,  $\alpha_0$  representa el coeficiente de absorción a  $\lambda_{3\omega} \approx 355$  nm de la muestra bajo estudio;  $\ell_{c\text{-Ref}} \approx 12\mu\text{m}$  es la longitud de coherencia del material de referencia [31];  $\chi_{\text{Hib}}^{(3)}$  y  $\chi_{\text{Ref}}^{(3)} = 4.342 \times 10^{-22} \text{ m}^2/\text{V}^2$  ( $= 3.11 \times 10^{-14}$  esu) son los valores de los coeficientes no-lineales de tercer orden para la muestra híbrida y la de referencia a  $\lambda_{\omega} = 1064$  nm, respectivamente.  $I_{3\omega\text{-Hib}}$  e  $I_{3\omega\text{-Ref}}^{\text{MÁX}}$  son las intensidades máximas en los picos del patrón de franjas de *Maker* de la muestra híbrida y la referencia respectivamente (generalmente medidos cuando el haz fundamental incide a cero grados, es decir, incide normal a la superficie). Hay que tener en cuenta que con el método de franjas de *Maker* se está midiendo la componente  $\chi^{(3)} = \chi_{\text{xxxx}}^{(3)}(-3\omega, \omega, \omega, \omega)$ , puesto que los haces incidentes y de salida son colineales. Finalmente, se observa claramente que, en el límite cuando  $\alpha_0 \rightarrow 0$ , la **Ecuación 1.59** tiende a la **Ecuación 1.58**.

### 1.6 Medición de la absorción e índice de refracción no-lineales por medio de la técnica de barrido en Z (Z-Scan)

Dado que la propiedad óptica más importante de todo material es su índice de refracción, uno de los primeros objetivos al comenzar a estudiar un nuevo material en el régimen de la ONL, es el determinar cómo varía el índice de refracción en función de la intensidad de un haz incidente  $n(I)$ . Para su estudio se han desarrollado diferentes técnicas [32-35]. La técnica de barrido en Z (o *Z-Scan*) fue desarrollada en 1989 [35] y es la técnica más ampliamente usada para medir los cambios en el índice de refracción o la parte real de la susceptibilidad no-lineal de tercer orden. A diferencia de otras técnicas [32-34], en ésta se utiliza solo un haz de prueba, por lo que el arreglo experimental es mucho más sencillo que en otras técnicas de medición, siendo el desarrollo del modelo teórico-numérico de propagación óptica la parte más compleja a realizar para el análisis de estas mediciones.

En la **Figura 1.5** se muestra el arreglo original del barrido en Z desarrollado por *Sheik-bahae et al.* [35]. Además de ofrecer simplicidad, se ha mostrado que ésta es una de las técnicas más sensibles para medir tanto la magnitud y signo del índice de refracción no-lineal  $n_2$ , como el coeficiente de absorción no-lineal  $\beta$  (nuevamente, no se debe confundir con los coeficientes  $\beta_{ijk}$  de la hiperpolarizabilidad). La técnica se basa en el principio de distorsión espacial que un haz y su fase sufren al propagarse dentro de un medio no-lineal (MNL) debido al cambio del índice de refracción provocado en la muestra por la gran intensidad del haz de excitación láser.



**Figura 1.5.** Dispositivo experimental original para realizar medidas de barrido en Z, donde la MNL se desplaza en la región focal, a lo largo del eje Z, detectándose variaciones de la transmitancia debidas a variaciones en la fase del haz, en el detector  $D_2$  respecto al detector  $D_1$ .

Al mover la muestra en la región focal de  $L_1$  las distorsiones en el frente de onda detectadas en el plano del diafragma  $A_2$  variarán, esto debido a los cambios de irradiancia sobre la muestra y, principalmente, a los cambios inducidos en el frente de onda por acción del efecto no-lineal. De

esta forma, la transmitancia a través de la abertura  $A_2$  será alterada, dando lugar a una curva de transmitancia  $T$  vs posición  $Z$  de la muestra (de aquí el nombre de barrido en  $Z$ ). De esta curva y de la comparación con el haz de referencia se pueden extraer las magnitudes y signos de  $n_2$  y  $\beta$ .

### 1.6.1 Sensibilidad de la técnica de barrido en $Z$

Haciendo un análisis más detallado de lo que ocurre con la propagación de los campos ópticos en el sistema de barrido en  $Z$ , podremos darnos cuenta de que la sensibilidad de este método se debe principalmente a la presencia de la abertura  $A_2$  inmediatamente antes del detector de prueba (ver **Figura 1.5**). Las dimensiones de esta abertura limitan la cantidad de luz que puede ser detectada por el detector  $D_2$  y son determinantes para la sensibilidad del dispositivo. Como un ejemplo, consideremos un medio no-lineal con  $n_2$  o  $\text{Re}\{\chi^{(3)}\} < 0$  (efecto auto-divergente): el haz emergente del medio experimentará divergencia en mayor o menor grado dependiendo de la posición del medio respecto a la región focal (posición  $Z$ ). Se pueden analizar detalladamente las siguientes situaciones donde la muestra se encuentra en distintas posiciones  $z$  (ver **Figura 1.6**):

1)  $z \rightarrow -\infty$ . Cuando el medio está situado a distancias anteriores muy alejadas del foco de la lente se tiene una irradiancia pequeña sobre éste y la refracción no-lineal es despreciable, por lo que la razón de intensidades medidas en los detectores  $D_2/D_1$  se mantiene constante (se puede normalizar a uno).

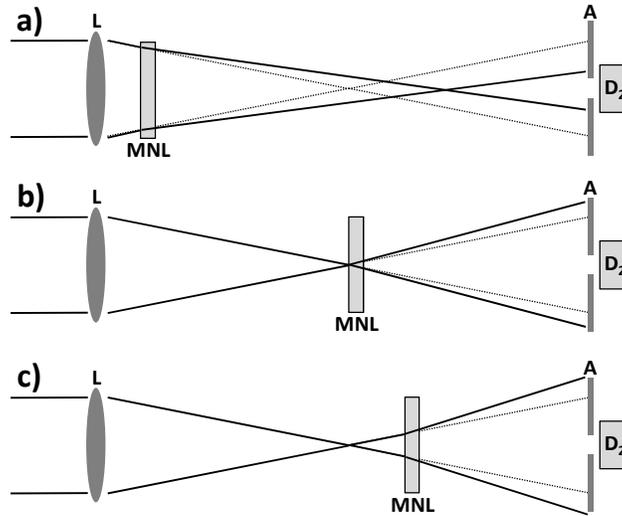
2)  $z < 0$ . Conforme el medio se acerca a la región focal, la irradiancia en él aumenta, por lo que la refracción no-lineal se hace presente haciendo que el haz convergente proveniente de la lente diverja un poco por la acción del efecto no-lineal. Esto produce un aumento en la transmitancia a través de la abertura  $A_2$  debido a que el punto focal es desplazado a una posición más cercana a la abertura del diafragma, (ver **Figura 1.6a**). De esta forma la razón  $D_2/D_1$  aumenta dando forma a la curva de  $T$  vs.  $Z$  generada (ver **Figura 1.7**).

3)  $z = 0$ . Al continuar el barrido, se alcanza un máximo en la transmitancia y enseguida comienza a decrecer hasta alcanzar el valor constante inicial (situación 1) en  $z = 0$ . Al cruzar el punto focal la divergencia se incrementa aun más, ocasionando que la transmitancia siga decreciendo (ver **Figura 1.6b**).

4)  $z > 0$ . El barrido en  $Z$  es completado al mover la muestra en las regiones positivas ( $z > 0$ ). La transmitancia continúa decreciendo debido a la divergencia natural y al efecto de auto-desenfoco (ver **Figura 1.6c**). Luego de alcanzar un mínimo, el efecto auto-divergente

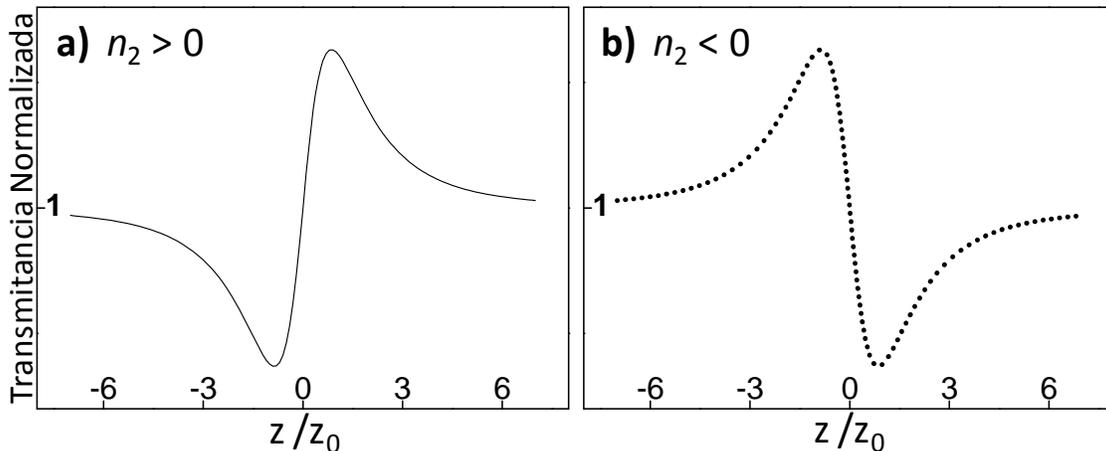
desaparece conforme la muestra se aleja más de la región focal, pues nuevamente la irradiancia decrece. Esto origina entonces un aumento en la transmitancia a través de la abertura ya que el haz diverge menos.

5)  $z \rightarrow +\infty$ . Finalmente, cuando el medio está situado a distancias posteriores muy alejadas del foco de la lente, se tiene nuevamente una irradiancia pequeña sobre el medio y la refracción no-lineal es nuevamente despreciable. En este caso la razón de intensidades medidas en los dos detectores vuelve a ser constante aproximándose a la unidad ( $D_2/D_1 = cte$ ).



**Figura 1.6.** Esquema representativo de un barrido en  $Z$  para una MNL con índice  $n_2 < 0$ . Las líneas punteadas indican el camino normal que el haz seguiría de no existir el MNL y el efecto de auto-desenfocado inducido.

La **Figura 1.7** muestra dos curvas típicas de un barrido en  $Z$  completo, obtenidas tanto para un medio con  $\text{Re}\{\chi^{(3)}\} > 0$  ( $n_2 > 0$ ) como para uno con  $\text{Re}\{\chi^{(3)}\} < 0$  ( $n_2 < 0$ ). Las gráficas muestran la razón de transmitancia  $T_A = D_2/D_1$  vs la posición  $Z$  del medio en estudio.

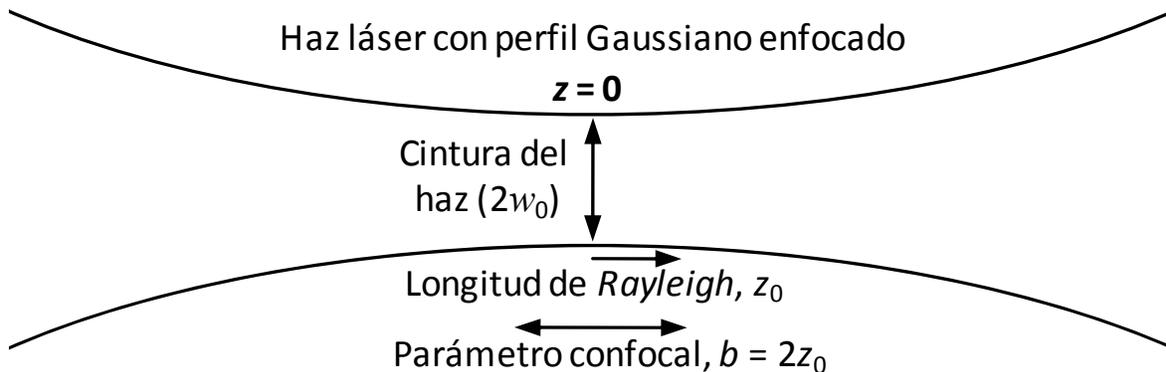


**Figura 1.7.** Curvas típicas de transmitancia obtenibles en experimentos de barrido en  $Z$  para medios **a)** con  $n_2$  positivo (curva continua) y **b)** con  $n_2$  negativo (curva punteada).

Como se ha mencionado, el tamaño de la abertura del diafragma juega un papel determinante en la sensibilidad del dispositivo y es una variable que debe ser ajustada con gran precisión para obtener óptimos resultados. Otras variables sobre las que se debe tener control al emplear esta técnica son: la intensidad del haz de prueba, que debe ser lo suficientemente alta para poder observar el fenómeno en cada material; la longitud de onda del haz, la cual dará los valores buscados para una determinada  $\chi^{(3)}$  correspondiente a esa longitud de onda; la longitud focal de la lente, que dependerá básicamente del grosor del medio en estudio. Lo que se desea es que el grosor del medio sea menor a la longitud de *Rayleigh* de la lente empleada, por lo que esta longitud debe ser suficientemente amplia para poder realizar el barrido con la muestra debidamente enfocada. La longitud de *Rayleigh* establece la región en la cual se considera que el haz aun está enfocado y está dada por la siguiente expresión:

$$z_0 = \frac{\pi w_0^2}{\lambda}, \quad (1.60)$$

donde  $w_0$  es el tamaño del radio de la mancha del haz enfocado (*spot* del haz). Si se trata de haces Gaussianos, entonces  $w_0$  es el radio de la cintura del haz y depende de la distancia focal de la lente. La longitud de *Rayleigh* corresponde a la distancia desde la cintura del haz en que el ancho del haz incrementa por un factor de  $\sqrt{2}$ . La distancia entre los puntos  $\pm z_0$  a través de la cintura del haz es llamada el parámetro confocal  $b$  del haz ( $b = 2z_0$ ) (ver **Figura 1.8**).



**Figura 1.8.** Ilustración esquemática de la propagación de un haz Gaussiano enfocado en el que se ilustran la cintura del haz ( $2w_0$ ), la longitud de Rayleigh ( $z_0$ ) y el parámetro confocal ( $b$ ).

Además de la gran simplicidad del arreglo experimental, el barrido en  $Z$  tiene como ventajas el hecho de que emplea pocas componentes ópticas y es una técnica sencilla; pero como desventajas se tiene que es una técnica lenta, es muy sensible a defectos puntuales, se requiere de un alineamiento fino y el barrido requiere movimientos de la muestra bajo estudio.

### 1.6.2 El barrido en Z con haces láser Gaussianos

Las **Ecuaciones 1.24** y **1.25**, que representan la esencia misma del barrido en Z, pueden ser reescritas como (ver también **Ecuación 1.37**)

$$\frac{d\Delta\phi}{dz'} = \Delta n(I)k \quad (1.61)$$

$$\frac{dI}{dz'} = -\alpha_0 I - \beta I^2, \quad (1.62)$$

recordando que  $\Delta n = n_2 I$ . En este caso usaremos a  $z'$  como la coordenada de propagación dentro del MNL y a  $\Delta\phi(r)$  como el cambio infinitesimal de fase en la coordenada radial. La variable  $z$  se usará para medir la posición de la muestra respecto al plano focal durante el barrido.

Ahora, considerando que la absorción no-lineal es despreciable ( $\beta \approx 0$ ), las soluciones a las **Ecuaciones 1.61** y **1.62** nos dan el cambio de fase total a la salida de la muestra (ver **Ecuaciones 1.32** y **1.33**):

$$\Delta\phi(r, z, t) = \Delta\phi_0(z, t)e^{-2r^2/w^2(z)}, \quad (1.63)$$

con

$$\Delta\phi_0 = k\Delta n_0 L_{eff}, \quad (1.64)$$

y  $\Delta n_0 = n_2 I_0$ , donde  $I_0$  es la irradiancia en el eje óptico ( $r = 0$ ) en el plano focal ( $z = 0$ ). El campo óptico a la salida,  $E_e$ , es entonces:

$$E_e(r, z, t) = E_0(r, z, t)e^{-\alpha_0 L/2} e^{i\Delta\phi}. \quad (1.65)$$

Este haz se debe propagar hasta la abertura  $A_2$ . Por medio del principio de *Huygens* se puede obtener el patrón de campo lejano del haz en el plano de la abertura,  $E_a$ , por medio de métodos numéricos. Una vez evaluado el campo  $E_a$  en el plano de  $A_2$  será necesario calcular la energía que logra atravesar la abertura (ver **Figura 1.5**). La energía del haz transmitido a través de la abertura se obtiene integrando espacialmente  $E_a(r, t)$  en el radio de la abertura  $r_a$ , dando

$$P_a(\Delta\phi(t)) = c\epsilon_0 n_0 \pi \int_0^{r_a} |E_a(r, t)|^2 r dr, \quad (1.66)$$

mientras que en  $D_1$  se tendrá la lectura de la energía total:  $T_{A1} = P_T$ , y  $P_T = \int_{-\infty}^{\infty} P_i(t) dt$  con  $P_i = \frac{1}{2}\pi w_0^2 I_0(t)$ . De esta forma la transmitancia del barrido en Z normalizada  $T(z)$  se puede calcular como:

$$T(z) = \frac{T_{A_2}}{ST_{A_1}} = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} P_a(\Delta\phi(t))dt}{S \int_{-\infty}^{\infty} P_i(t)dt}. \quad (1.67)$$

El factor  $S$  es el término de transmitancia lineal y puede expresarse como  $S = 1 - \exp[-2r_a^2/w_a^2]$ ; donde  $r_a$  es el radio de la abertura  $A_2$  y  $w_a$  es el radio del haz en el plano de la abertura en el régimen lineal. Este parámetro  $S$  es la fracción ( $0 \leq S \leq 1$ ) de la energía total incidente  $P_T$ , por lo que se puede ajustar al cambiar el tamaño de la abertura enfrente de  $A_2$ . De acuerdo con [23] los valores óptimos de  $S$  para aplicaciones del barrido en  $Z$  están comprendidos entre  $0.1 < S < 0.5$ .

Como se advirtió anteriormente, el tamaño de  $A_2$  es determinante en la sensibilidad del dispositivo. Esta abertura está directamente representada por el valor  $S$ . Por ejemplo, si la abertura es muy grande o no hay abertura, es decir  $S \cong 1$ , prácticamente toda la energía será detectada en  $D_2$  al igual que en  $D_1$ , reduciendo así las variaciones en  $T(z)$  (ya que  $T_{A_2} \approx T_{A_1}$  y por tanto  $T(z) \approx 1$ ). De este modo desaparecerá cualquier registro en  $D_2$  de los efectos refractivos, no importando la posición  $z$  de la muestra.

Por otra parte, para valores de  $S$  menores a uno, los efectos se hacen visibles en  $D_2$ , generándose las curvas típicas de transmitancia pico-valle o valle-pico (ver **Figura 1.7**). Es tarea entonces tanto del experimentador como del teórico encontrar el tamaño óptimo para  $S$  ( $A_2$ ) en donde se registren los mayores cambios en la razón de transmitancias  $T(z)$  para una muestra dada.

Una vez obtenido el tamaño óptimo de  $S$  será posible medir, luego de un barrido completo, la diferencia de pico a valle o valle a pico,  $\Delta T_{p-v} = T_p - T_v$ , según sea el caso. Al hacer varios barridos con diferentes valores de  $S$ , se encontró experimentalmente en los trabajos sobre esta técnica [23] que las variaciones de  $\Delta T_{p-v}$  como función de  $|\Delta\phi_0|$  responden a una ecuación lineal, que bajo ajuste numérico se expresa como

$$\Delta T_{p-v} = 0.406(1 - S)^{0.25} |\Delta\phi_0|. \quad (1.68)$$

Esta ecuación funciona para cualquier valor de  $S$  y para cambios de fase que satisfacen  $|\Delta\phi_0| < \pi$ .

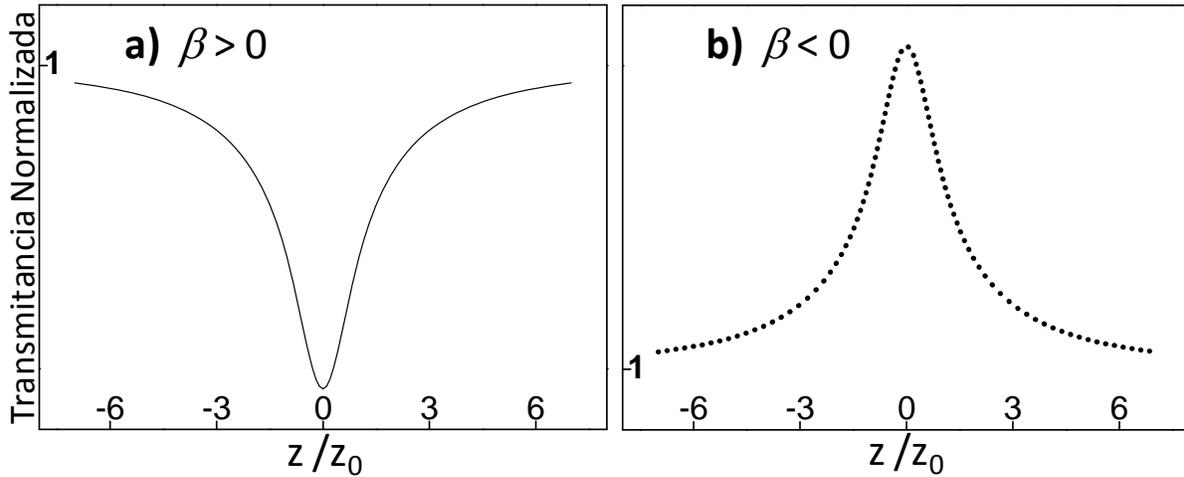
A partir de la **Ecuación 1.68** se puede obtener la magnitud de  $n_2$  inmediatamente después de realizar el barrido (el signo de  $n_2$  se deduce de la forma de la curva): primero midiendo  $\Delta T_{p-v}$  directamente de la curva experimental y luego, a partir de los valores conocidos de  $S$ ,  $I_0$ ,  $L_{\text{eff}}$  y  $\lambda$  se obtiene, de las **Ecuaciones 1.68** y **1.64**, el valor buscado para  $n_2$ .

Puede demostrarse [23] que la forma de la curva de transmitancia normalizada en el dispositivo de barrido en  $Z$  sigue la siguiente relación:

$$T(z) = 1 + \frac{4x}{(x^2 + 9)(x^2 + 1)} \Delta\phi_0, \quad (1.69)$$

donde  $x = z/z_0$ .

Refracciones no-lineales grandes en materiales son comúnmente asociadas con una transición resonante que puede ser de naturaleza multifotónica o de un simple fotón. La absorción no-lineal en tales materiales proviene de absorción multifotónica directa, de saturación en la absorción de un fotón, o absorción dinámica de portadores libres [23]. Claramente, incluso con absorción NL, un barrido en  $Z$  con abertura completamente abierta ( $S \approx 1$ ) es insensible a refracción NL (aproximación de muestra delgada). Se espera que tales curvas de transmitancia sin abertura sean simétricas respecto al foco ( $z = 0$ , ver **Figura 1.9**), donde estos trazos tienen un mínimo (*e.g.* absorción multifotónica) o máximo en transmitancia (*e.g.* saturación de la absorción).

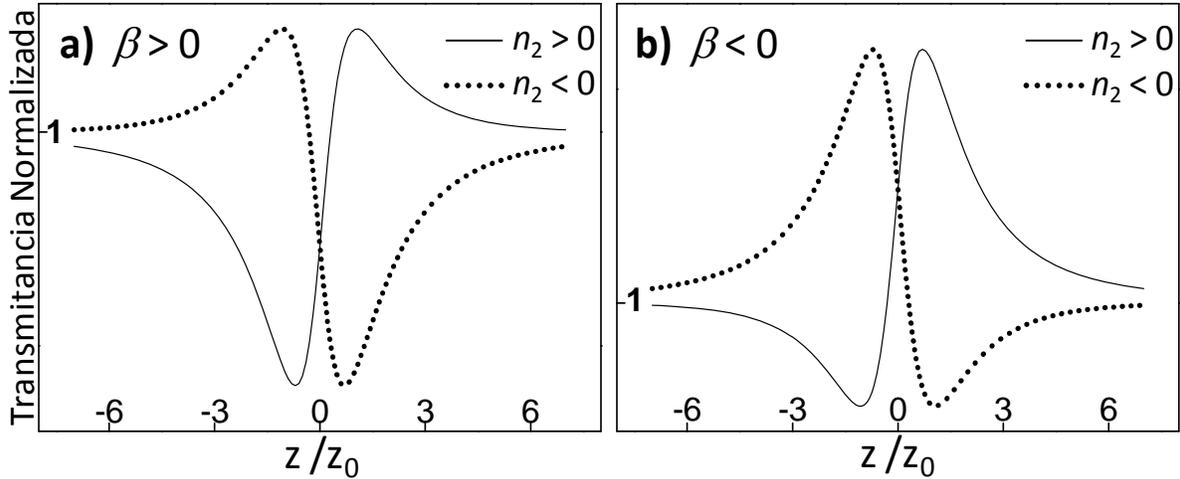


**Figura 1.9.** Curvas típicas de transmitancia en el barrido en  $Z$  sin abertura ( $S=1$ ) para medios con absorción no-lineal a)  $\beta > 0$  (absorción de dos fotones) y b)  $\beta < 0$  (saturación de absorción).

Así, en un experimento de barrido en  $Z$  con la abertura  $S < 1$ , cuando la absorción no-lineal deja de ser despreciable, ésta contribuye a los cambios de fase de las ondas incidentes. De la misma forma que la refracción no-lineal (medida por  $n_2$ ) cambia la fase de las ondas en una cantidad  $\Delta\phi_0$  (ver **Ecuación 1.64**), la absorción no-lineal (medida por  $\beta$ ) también altera la fase de las ondas una cantidad  $\Delta\psi$ . Este cambio de fase está dado por la siguiente relación [36, 37]:

$$\Delta\psi = \beta I(0) L_{\text{eff}} / 2. \quad (1.70)$$

Con contribuciones de absorción no-lineal, una curva típica de barrido en  $Z$  con abertura cerrada ( $S < 1$ ) se ve alterada, de forma que se alarga el pico o el valle, dependiendo si la refracción no-lineal es positiva o negativa, dando lugar a curvas de transmitancia asimétricas (ver **Figura 1.10**).



**Figura 1.10.** Curvas típicas de transmitancia en el barrido en  $Z$  para medios con  $n_2 > 0$  (curva continua) y  $n_2 < 0$  (curva punteada) cuando la absorción no-lineal  $\beta$  es: **a)** positiva (absorción de dos fotones) y **b)** negativa (saturación de absorción).

Con la contribución al cambio de fase de las ondas debido a la absorción no-lineal, las curvas de transmitancia del barrido en  $Z$  pueden expresarse por la siguiente relación [36-38]:

$$T(z) = 1 + \frac{4x}{(x^2 + 9)(x^2 + 1)} \Delta\phi_0 - \frac{2(x^2 + 3)}{(x^2 + 9)(x^2 + 1)} \Delta\psi, \quad (1.71)$$

donde, al igual que en la **Ecuación 1.69**, se tiene que  $x = z/z_0$ .

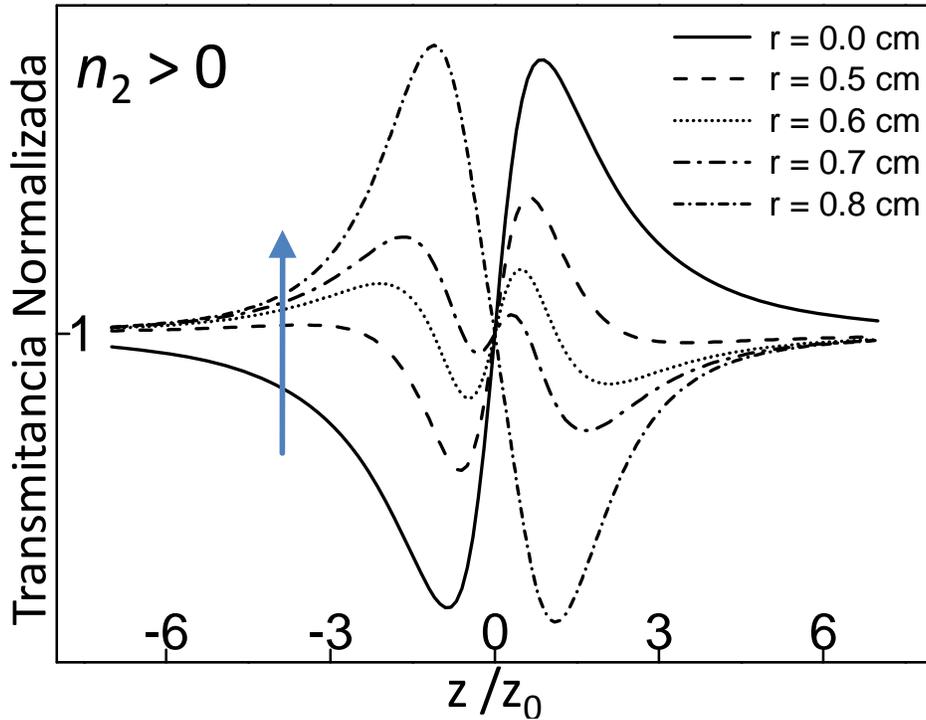
### 1.6.3 El barrido en $Z$ fuera de eje

Una situación que puede presentarse en laboratorio, es la del barrido en  $Z$  fuera de eje. Esta situación se da cuando el detector  $D_2$  (con el factor  $S$ ) en la abertura  $A_2$  se encuentra desplazado una distancia perpendicular  $r$  del eje óptico del sistema experimental sobre el plano de esta abertura (ver **Figuras 1.5** y **1.6** como referencias). El barrido en  $Z$  fuera de eje se emplea sobre todo cuando se quiere medir el índice  $n_2$  cuando el valor de  $\text{Re}\{\chi^{(3)}\} \ll \text{Im}\{\chi^{(3)}\}$  [39], es decir, el material en estudio presenta una absorción no-lineal mucho mayor a los efectos de refracción no-lineal. El uso de esta técnica para estos casos se debe a que ésta aumenta la sensibilidad del sistema tradicional de barrido en  $Z$  y por tanto se observa la diferencia  $\Delta T_{P-V}$  mejorada y por tanto es posible obtener el valor de  $n_2$ .

Muchas veces, puede darse en laboratorio las condiciones del sistema fuera de eje debido a una mala alineación en el experimento, más que al hecho de querer aumentar su sensibilidad (para lo cual existen también otras variantes como son el barrido en  $Z$  de dos colores, y el barrido en  $Z$  eclipsado [40, 41]), sobre todo cuando se emplean sistemas láser con longitud de onda fuera del

intervalo del espectro visible, o cuando se emplea el mismo sistema experimental con diferentes longitudes de onda del láser empleado, ya que la respuesta de los sistemas ópticos pueden verse fuertemente modificados a distintas longitudes de onda.

Las consecuencias del sistema del barrido en  $Z$  fuera de eje se observan en cambios de forma en la curva de transmitancia (ver **Figura 1.11**) llegando, incluso, a cambiar completamente la simetría de la curva original, cambiando la secuencia pico-valle (o valle-pico) por una secuencia valle-pico (o pico-valle, según el signo de  $n_2$ ).



**Figura 1.11.** Curvas de barrido en  $Z$  fuera de eje para un medio con  $n_2 > 0$  a distintos valores del desplazamiento  $r$  con aproximación de *pinhole*. La flecha indica la dirección en que aumenta el parámetro  $r$ .

De la misma forma que para el sistema tradicional, la técnica del barrido en  $Z$  fuera de eje es muy sensible al tamaño de la abertura  $A_2$  (y por tanto de  $S$ ). De acuerdo con *Ryasnyansky* y *Palpant* [39], cuando el tamaño de la abertura es muy pequeño comparado con el tamaño del haz en el plano de la abertura (llamada aproximación de *pinhole* [38]), la contribución debida únicamente a la refracción no-lineal en las curvas de transmitancia queda expresada por [38, 39]:

$$T(z, \rho) = \exp(-2\rho^2) + 2 \exp\left[-4\rho^2 \left(\frac{x^2 + 3}{x^2 + 9}\right)\right] \frac{(x^2 + 3) \sin\left(-\frac{8\rho^2 x}{x^2 + 9}\right) + 2x \cos\left(-\frac{8\rho^2 x}{x^2 + 9}\right)}{(x^2 + 9)(x^2 + 1)} \Delta\phi_0. \quad (1.72)$$

En esta última expresión,  $\rho = r/w_a$ , donde  $r$  es el desplazamiento radial y  $w_a$  es el radio del haz en el plano de la abertura. Nótese que, cuando  $\rho \rightarrow 0$ , la **Ecuación 1.72** tiende a la **Ecuación 1.69**. También es importante notar que en el sistema de barrido en  $Z$  fuera de eje, la parte correspondiente a los cambios de fase por absorción no-lineal (término con  $\Delta\psi$  del lado derecho de la **Ecuación 1.71**), se ve modificada de la siguiente manera [38]:

$$T(z, \rho) = -2 \exp \left[ -4\rho^2 \left( \frac{x^2 + 3}{x^2 + 9} \right) \right] \frac{(x^2 + 3) \cos \left( -\frac{8\rho^2 x}{9 + x^2} \right) + 2x \sin \left( -\frac{8\rho^2 x}{9 + x^2} \right)}{(x^2 + 9)(x^2 + 1)} \Delta\psi. \quad (1.73)$$

por lo que, finalmente, podemos escribir la transmitancia en el sistema fuera de eje como la contribución de estos dos efectos:

$$T = \exp(-2\rho^2) + 2 \exp \left[ -4\rho^2 \left( \frac{x^2 + 3}{x^2 + 9} \right) \right] \left\{ \frac{(x^2 + 3) \sin(-\Theta) + 2x \cos(-\Theta)}{(x^2 + 9)(x^2 + 1)} \Delta\phi_0 - \frac{(3 + x^2) \cos(-\Theta) + 2x \sin(-\Theta)}{(x^2 + 9)(1 + x^2)} \Delta\psi \right\}, \quad (1.74)$$

con  $\Theta = 8\rho^2 x / (x^2 + 9)$ . Nótese que, cuando  $\rho \rightarrow 0$ , la **Ecuación 1.74** tiende a la **Ecuación 1.71**.

De acuerdo con [39], la aproximación de *pinhole* es válida cuando se tiene que  $r_a/w_a < 0.1$  (parámetro  $S < 0.02$ ), donde  $r_a$  es el radio de la abertura  $A_2$ , o bien, de acuerdo con [38], cuando la abertura da una transmitancia lineal del 1 % (parámetro  $S = 0.01$ ). Cuando esta aproximación no se cumple, las curvas de transmitancia se ven alteradas y hay que realizar correcciones a la **Ecuación 1.74**. Aun así, nuevamente de acuerdo con [38], para aberturas pequeñas ( $S < 0.2$ ,  $r_a/w_a \approx 0.33$ ), aunque no se cumpla la aproximación de *pinhole*, la **Ecuación 1.72** sigue siendo una buena aproximación.

Así en los casos en que la absorción no-lineal debe ser tomada en cuenta en los experimentos de barrido en  $Z$ , es necesario emplear las **Ecuaciones 1.71** ó **1.74** (esta última si se tiene el caso de barrido en  $Z$  fuera de eje) para obtener los valores, primeramente, de los cambios de fase  $\Delta\phi_0$  y  $\Delta\psi$  y, finalmente, los valores de  $n_2$  y  $\beta$  (por medio de las **Ecuaciones 1.64** y **1.70**, respectivamente) de los medios que se quieren caracterizar.

---

# Preparación de nanoestructuras híbridas a base de membranas de alúmina anódica porosa y moléculas orgánicas octopolares

---

### 2.1 Introducción

Los arreglos geométricos altamente ordenados (sistemas de baja dimensionalidad 1D) obtenidos a partir de alúmina nanoporosa ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  amorfo) y los sistemas híbridos nanoestructurados derivados de ellas, son de gran interés y actualidad dentro de la comunidad científica internacional involucrada en ciencias de materiales y aplicaciones ópticas, ya que prometen una gran variedad de funciones dentro del mundo de la nanotecnología, nanociencias y fotónica. Estas potenciales aplicaciones vislumbran el desarrollo de dispositivos que van desde sensores y memorias magnéticas y ferroeléctricas, dispositivos electroópticos y optoelectrónicos, sistemas de guiado óptico de ondas, sistemas ópticos no-lineales de alta eficiencia, pantallas planas, filtros, válvulas y membranas nanométricas, sistemas de crecimiento de estructuras cristalinas altamente ordenadas y de cristales fotónicos; hasta dispositivos de control y separación de diversos agentes biológicos y bioquímicos en ciencias biomédicas, bioquímicas e ingeniería genética [42-68].

En la actualidad las plantillas de alúmina porosa más utilizadas son las que se forman por el anodizado de aluminio en electrolitos ácidos como el oxálico, sulfúrico y fosfórico. Para cada uno de estos electrolitos se han definido voltajes de operación en la celda electrolítica para conseguir arreglos ordenados de los poros generados, que a su vez determinan la distribución ordenada de las estructuras 1D logradas como arreglos de nanotubos ordenados [69]. La elección adecuada del voltaje de operación, temperatura, densidad de corriente y tipo de electrolito ayudan a modular las características estructurales y morfológicas del óxido de aluminio poroso. Debido al arreglo de poros rectos y normales a la superficie del aluminio, las películas de alúmina anódica porosa (AAP) se consideran una muy buena opción para el crecimiento de arreglos ordenados de una amplia variedad de estructuras 1D y 0D (como nanotubos, nanoalambres y puntos cuánticos). Entre las técnicas más frecuentemente usadas para el crecimiento de estructuras 1D (metálicas, cerámicas o poliméricas) están el depósito electroquímico [70, 71], la

pirolisis gaseosa [72-74], la infiltración de precursores sol-gel [75] y el método de inserción mecánicamente inducida [13] dentro de los poros o nanotubos formados en la membrana de alúmina. En particular, en este trabajo se utilizaron membranas de AAP con arreglos de nanotubos altamente ordenados como material anfitrión de diversos sistemas moleculares orgánicos con simetría octopolar, formando así un sistema anfitrión-huésped de gran estabilidad para el estudio de las propiedades ópticas lineales y no-lineales de las moléculas orgánicas dopantes bajo estas condiciones de confinamiento e investigar así la posible aplicación en sistemas fotónicos y/u optoelectrónicos de estos sistemas híbridos orgánico-inorgánicos.

## 2.2 Sistemas moleculares octopolares

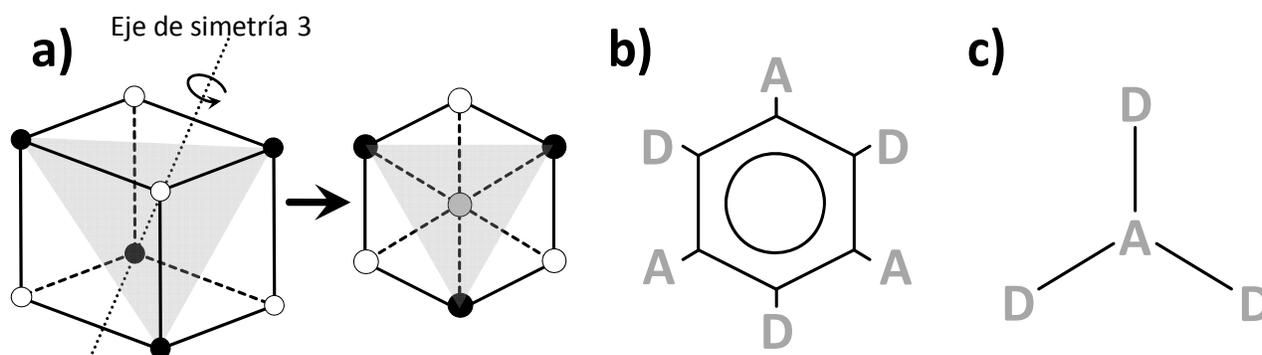
### 2.2.1 Óptica no-lineal en moléculas orgánicas con simetría octopolar

Tradicionalmente, los compuestos orgánicos implementados para aplicaciones de ONL han sido sistemas dipolares (con geometría de rodillo o “rod-like”) fabricados con grupos aceptores y donadores de electrones enlazados a través de un sistema  $\pi$ -conjugado (sistemas  $D-\pi-A$  también conocidos como moléculas “push-pull”), explotando solamente la parte dipolar del tensor de la primera hiperpolarizabilidad,  $\beta$ . Al diseñarse cromóforos más isotrópicos sin momento dipolar neto y aumentar el número de grupos aceptores y donadores de electrones concibiendo una estructura multipolar (ya sea cuadrupolar, octopolar o de órdenes mayores) se puede aprovechar completamente la naturaleza tensorial de  $\beta$  creando ya no estructuras alargadas dipolares (1D), sino estructuras planas o semiplanas (2D) y/o estructuras moleculares tridimensionales (3D). De hecho, la investigación de las hiperpolarizabilidades en 2D y 3D no podría ser comprendida en su totalidad si se limita al tensor  $\beta$  sólo a su parte dipolar.

A nivel estructural se puede mostrar que el patrón más general para moléculas octopolares en 3D se obtiene considerando un cubo con cargas alternadas en las aristas (un octopolo) [4], las cuales pueden ser los grupos sustituyentes aceptores y donadores. La distribución octopolar en 2D se puede inferir de este esquema general colocando a la molécula en un plano perpendicular al eje de simetría 3 del cubo (ver **Figura 2.1a**). La aplicación de este esquema en estructuras reales 2D sigue dos caminos principales:

a) Un sistema central rico en electrones  $\pi$  mediando interacciones de transferencia de carga intermolecular (TCI) entre grupos en la periferia electrónicamente activos (ver **Figura 2.1b**) [4].

**b)** Un grupo donador (o aceptor) ocupando una posición central como piedra angular de la estructura molecular mediante una interacción de TCI multipolar con tres grupos aceptores (o donadores) a través de un sistema conjugado (ver **Figura 2.1c**) [4].

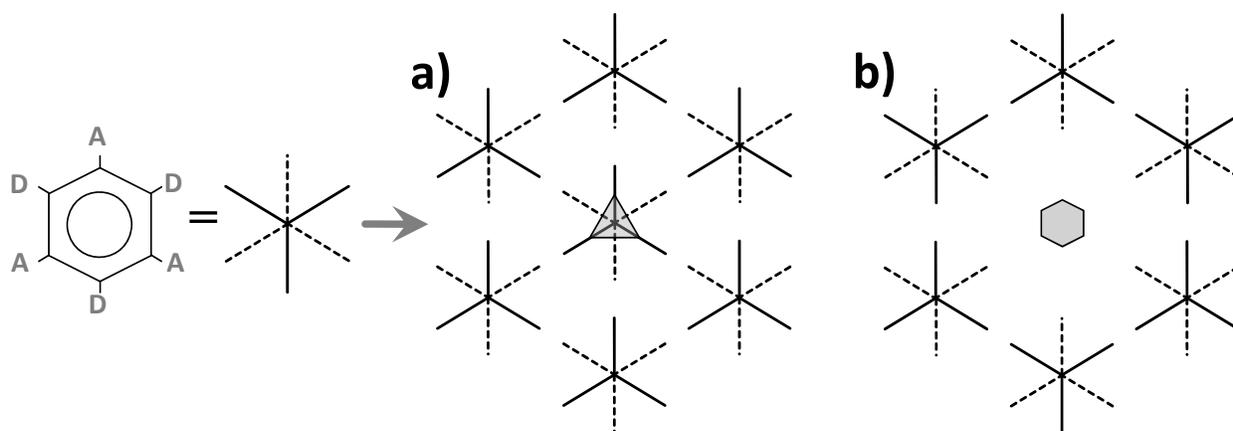


**Figura 2.1.** *a) Representación de una molécula 2D perpendicular al eje de simetría 3 de un cubo con cargas alternadas en las aristas; b) esquema de un sistema central con electrones  $\pi$  con grupos donadores y aceptores en la periferia; c) esquema de un grupo aceptor (o donador) central con tres grupos donadores (o aceptores) en la periferia.*

### 2.2.2 Organización no-centrosimétrica de sistemas octopolares

En lo concerniente a moléculas 2D, el reto ingenieril a nivel supramolecular es controlar la estructura de una molécula trigonal sustituida apropiadamente alternando grupos donadores y aceptores para formar una red trigonal no-centrosimétrica. Esta organización resulta de la direccionalidad de interacciones intermoleculares dominantes específicas tomando lugar entre grupos diferentes (interacciones donador-aceptor) o entre grupos similares (interacciones donador-donador o aceptor-aceptor). Las interacciones entre grupos similares conducen a una estructura centrosimétrica perjudicial para los fenómenos descritos por  $\chi^{(2)}$ , mientras que las interacciones entre grupos diferentes conducen a un diseño 2D de planos de octopolos deseado (ver **Figura 2.2**). La estructura final (a veces llamada cristales octopolares [4]) resulta del balance de estas dos interacciones que pueden ser sintonizadas ajustando parámetros estructurales que se relacionan con la construcción de una red formada por puentes de hidrógeno. Así, el autoensamblaje octopolar resultante en el plano de la molécula se basa en un reconocimiento de forma, mientras que para las interacciones intermoleculares en la dirección perpendicular a los planos moleculares principales se tienen interacciones específicas entre los anillos fenil. Los ensambles macroscópicos octopolares no-lineales pueden poseer propiedades de ONL

importantes, especialmente las concernientes a fenómenos de polarización óptica, por lo que esta estrategia ha sido ampliamente desarrollada [4].



**Figura 2.2.** Autoensamblaje de moléculas octopolares. **a)** Interacciones entre grupos diferentes formando una red trigonal no-centrosimétrica; **b)** interacciones entre grupos similares formando una red hexagonal centrosimétrica no deseada en ONL de segundo orden.

A pesar de que se ha afirmado frecuentemente que la simetría octopolar de una simple molécula facilita el crecimiento de cristales no-centrosimétricos, en la actualidad no ha podido ser establecida una relación sistemática entre estructura y actividad de ONL [76], teniendo además en cuenta que no todas las moléculas octopolares son capaces de formar este tipo de estructuras, sino que generan un medio amorfo. Los sistemas octopolares más comunes que logran formar las estructuras cristalinas deseadas son sistemas octopolares líquido-cristalinos que presentan caminos de conjugación alargados.

### 2.2.3 Moléculas octopolares implementadas en la fabricación de estructuras híbridas

En este trabajo, se medirán las propiedades ópticas no-lineales de tercer orden (dadas por el tensor  $\chi^{(3)}$ ) de sistemas híbridos formados por nanotubos de alúmina (óxido de aluminio amorfo,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) dopados con diversos sistemas moleculares octopolares. A continuación se da una descripción general de las moléculas octopolares empleadas.

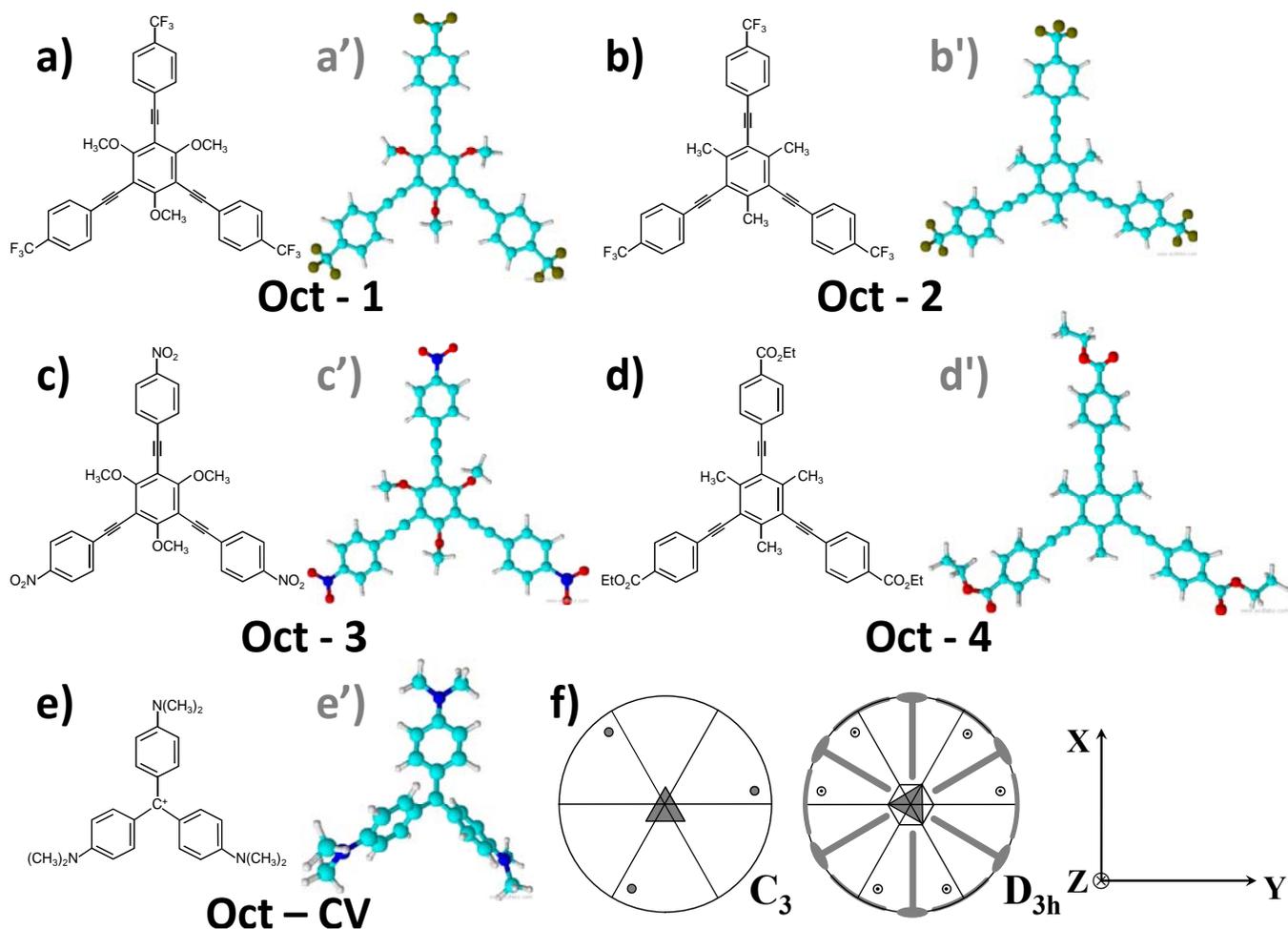
Las moléculas orgánicas que se utilizaron en este trabajo para dopar a las membranas de alúmina porosa fabricadas, son sistemas moleculares octopolares diseñados para presentar una gran respuesta óptica no-lineal (ONL) a nivel molecular, debido a su alta eficiencia de transferencia de carga intermolecular. Ésta es la razón por la que en este trabajo se medirán sus propiedades ONL de tercer orden dadas por  $\chi^{(3)}$ . En la **Figura 2.3** se muestran los esquemas de

los cuatro sistemas octopolares que se utilizaron para este fin (moléculas sintetizadas y donadas por el Dr. Gunther Henrich, [6, 77, 78]). Además de estas moléculas, se midieron también las propiedades ópticas del sistema molecular conocido como *Cristal Violeta* (*Crystal Violet*, **Oct-CV**) confinada en las membranas de AAP, esta molécula octopolar ha sido utilizada como material de referencia para otros medios octopolares [3, 4, 9, 79]. La nomenclatura química y los nombres abreviados de las moléculas octopolares empleadas en este trabajo son los siguientes:

- a) 1,3,5-tris[(4-trifluorometilfenil)etnil]-2,4,6-trimetoxibenceno      (**Oct-1**)
- b) 1,3,5-tris[(4-trifluorometilfenil)etnil]-2,4,6-trimetilbenceno      (**Oct-2**)
- c) 1,3,5-tris[(4-nitrofenil)etnil]-2,4,6-trimetoxibenceno      (**Oct-3**)
- d) 1,3,5-[(4-etoxicarbonilfenil)etnil]-2,4,6-trimetilbenceno      (**Oct-4**)
- e) 4-[(4-dimetilaminofenil)fenilmetil]-N,N-dimetilanilina      (**Oct-CV**)

A excepción del catión **Oct-CV**, todas las moléculas bajo estudio presentan una parte central rica en electrones, formada por el anillo de benceno central y los grupos donadores, y una periferia de grupos aceptores (como el tipo de moléculas esquematizado en la **Figura 2.1b**). El **Oct-CV** presenta un catión en el centro rodeado de grupos donadores de electrones (ver **Figura 2.1c**). Debido a esto, las moléculas **Oct-1**, **2**, **3** y **4** presentan simetría  $C_3$  (**3**) [6, 77, 78]; mientras que el catión **Oct-CV** presenta una simetría  $D_{3h}$  ( $\bar{6}m2$ ) [80]. La simetría  $C_3$  es muy conocida por inducir una cristalización de redes no-centrosimétrica [81, 82]. De acuerdo con *Zyss* y *Ledoux* [80], la ausencia de momentos dipolares netos en este tipo de moléculas debería mejorar la estadística para formar estructuras no-centrosimétricas favorables a nivel macroscópico (en bulto).

De acuerdo con [3, 4, 6, 9, 77, 78], algunas características ópticas de los sistemas octopolares bajo estudio están descritas en la **Tabla 2.1**. Aquí, además del peso molecular, se muestran la longitud de onda de absorción máxima, la longitud de onda de emisión máxima, y los valores de la primera hiperpolarizabilidad medida a 800 nm ( $\beta_{xxx,800}$ ) y la primera hiperpolarizabilidad estática ( $\beta_{xxx,0}$ ). Los valores de  $\beta_{xxx,800}$  y  $\beta_{xxx,0}$  se obtienen considerando que el plano molecular es el **XY**, por lo que el eje **Z** es el único perpendicular a ésta (ver el sistema de referencia en la **Figura 2.3**).



**Figura 2.3.** Esquematación estructural de los sistemas octopolares empleados: **a)** Oct-1, **b)** Oct-2, **c)** Oct-3, **d)** Oct-4 y **e)** Oct-CV usado como referencia. **a'-d')** Modelos en 3D de las moléculas a las que se les puede asignar una simetría  $C_3$ . **e')** Se observa que el Oct-CV no tiene simetría trigonal  $C_3$  sino una simetría  $D_{3h}$ . **f)** Representación estereográfica de las simetrías  $C_3$  y  $D_{3h}$ . El sistema de referencia se coloca de forma que el eje X esté a lo largo de un brazo de las moléculas.

**Tabla 2.1** Peso molecular y datos de algunas propiedades ópticas de las moléculas octopolares empleadas.

Molécula	Peso molecular (g/mol)	Absorción $\lambda_{\text{máx}}^{\text{Abs}}$ (nm)	Emisión $\lambda_{\text{máx}}^{\text{Em}}$ (nm)	$\beta_{\text{xxx}, 800}$ ( $\times 10^{-30}$ esu)	$\beta_{\text{xxx}, 0}$ ( $\times 10^{-30}$ esu)
Oct-1 <sup>a</sup>	672.54	317	380	$39 \pm 5$	$13 \pm 2$
Oct-2 <sup>a</sup>	624.54	317	365	$45 \pm 3$	$14 \pm 1$
Oct-3	603.53	$347^b$	$422^b$	$145 \pm 2^c$	$30 \pm 1^c$
Oct-4	636.73	$309, 326^c$	$375^c$	--	--
Oct-CV	407.98	$583^d$	--	$338 \pm 60^e$	$178 \pm 32^e$

**NOTA:** Medidas realizadas en disoluciones de: <sup>a</sup> cloroformo. <sup>b</sup> acetonitrilo. <sup>c</sup> diclorometano. <sup>d</sup> acetona. <sup>e</sup> THF.

Es importante mencionar que la hiperpolarizabilidad  $\beta_{xxx,800}$  fue medida [3, 4, 6, 9, 77, 78] por medio de la técnica de *esparcimiento de luz armónica*, más comúnmente llamada *hiper-esparcimiento de Rayleigh (HRS)*, por sus siglas en inglés), que es una técnica ampliamente utilizada para medir valores de hiperpolarizabilidad de moléculas octopolares en diversas disoluciones [3, 4, 6, 9, 77, 78, 80].

Teóricamente, y bajo un modelo mecánico cuántico,  $\beta$  es función, entre otros factores, de la diferencia de energía entre los estados excitados y el estado base de la molécula, y de la frecuencia de excitación fundamental [80];  $\beta_{xxx,0}$  (a veces denotado como  $\beta(0)$ ) es un valor extrapolado a frecuencia cero (o bien haciendo tender el valor de la longitud de onda a infinito) a partir de los valores obtenidos experimentalmente [80, 81, 83-88]. El valor y signo de  $\beta_{xxx,0}$  no pueden ser determinados experimentalmente con la técnica *HRS* [80].

El hecho de que se mida el valor de  $\beta_{xxx}$  y no otros coeficientes del tensor, se debe principalmente a que la simetría molecular de los octopolos hace que este valor sea el más grande debido a una transferencia de carga mayor en la dirección *para* de la molécula [89] (esta dirección es paralela al eje *X*, según el sistema de referencia de la **Figura 2.3**). Esto último se muestra con la teoría y se ha confirmado experimentalmente [80].

El incremento en la fuerza de los grupos aceptores y/o donadores de los sustituyentes, es decir, sobre el núcleo aromático central y la periferia, así como la elongación del camino de conjugación, incrementa la eficiencia de la transferencia de carga en estos sistemas moleculares [76]. Así, haciendo una comparación entre los grupos aceptores y donadores de las moléculas octopolares se puede hacer una estimación de cuál de ellas presentará un mejor desempeño en fenómenos de ONL. Así, por ejemplo, tenemos que la relación de fuerza de los aceptores para las moléculas empleadas es:  $CF_3 < CO_2Et < NO_2 < C^+$ ; mientras que las relaciones entre los grupos donadores es:  $CH_3 < OCH_3 < N(CH_3)_2$ . En la **Tabla 2.2** se muestran los grupos donadores y aceptores de los sistemas moleculares bajo estudio.

**Tabla 2.2** Grupos aceptores y donadores de los medios octopolares. La relación de fuerza de los aceptores es  $CF_3 < CO_2Et < NO_2 < C^+$ ; y las relaciones entre los grupos donadores es  $CH_3 < OCH_3 < N(CH_3)_2$ .

Tipo de Grupo	Oct-1	Oct-2	Oct-3	Oct-4	Oct-CV
<b>Aceptor</b>	CF <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>	COOEt	C <sup>+</sup>
<b>Donador</b>	OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>

Al comparar estos grupos, se puede esperar que el sistema **Oct-CV** presente la mayor eficiencia en el transporte de carga entre los grupos aceptores y donadores. Comparando los otros sistemas se puede esperar que el **Oct-3** presente la mayor eficiencia en el transporte de carga y por tanto mayores valores en la actividad ONL, mientras que se espera que el **Oct-2** presente los valores más bajos de actividad ONL de los sistemas estudiados debido a que posee los grupos donador y aceptor más débiles; los sistemas **Oct-1** y **Oct-4** siguiendo esta misma línea de razonamiento, se espera presenten valores similares de actividad ONL.

Comparando nuevamente este breve análisis con los valores de  $\beta_{xxx,800}$  y  $\beta_{xxx,0}$  de la **Tabla 2.1** se ve que se tiene una tendencia similar, salvo que el sistema **Oct-2** presenta valores mayores al **Oct-1**, mientras que con la comparación de los grupos aceptores/donadores se esperaría lo contrario; debe notarse que no existen valores reportados para el sistema **Oct-4**.

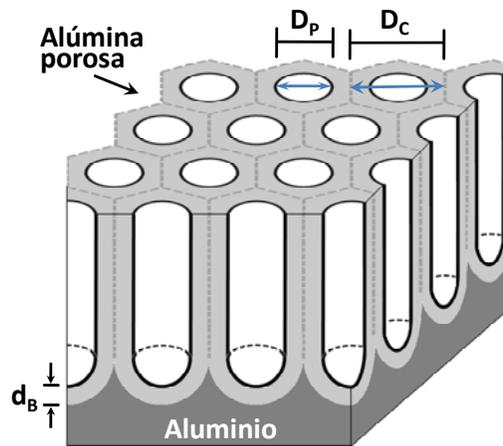
## **2.3 Proceso de formación y composición química de la alúmina anódica porosa (AAP)**

### **2.3.1 Mecanismo propuesto para la formación de los poros en las membranas de AAP**

En general, después de un tratamiento previo a la anodización de láminas de aluminio, como pueden ser un proceso de electropulido o de nano-indentación con un patrón determinado en una superficie de SiC [62], se pueden generar poros muy pequeños sobre el óxido nativo formado por el aire sobre las placas de aluminio. Estos sitios sirven como puntos de nucleación para el crecimiento (tanto en diámetro como en profundidad) de los poros durante un proceso de anodizado en presencia de una solución ácida conveniente, que es inducido al aplicar un campo eléctrico externo. El crecimiento de poro puede entonces comenzar cuando el campo eléctrico aumenta en el fondo de los poros en presencia del ácido que disuelve el óxido nativo localmente.

Existen dos tipos de óxido de aluminio anódico: una barrera de óxido nanoporoso y el óxido poroso. Cuando el aluminio se anodiza en una solución neutral o básica ( $\text{pH} > 5$ ), se forma una “barrera” de óxido plana, nanoporosa y poco aislante llamada película tipo barrera (PTB). En cambio, cuando el aluminio se anodiza en una solución ácida (como el método empleado en este trabajo, con ácido oxálico,  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ) se pueden formar poros profundos con diámetros entre 5-100 nm y longitudes (profundidades) de varias decenas de micras [47]. El fondo de cada poro también consiste de una “capa barrera” delgada (de ~10-100 nm de espesor) sobre la superficie del aluminio metálico; el diámetro de poro depende del pH, voltaje de anodización y tipo de ácido utilizado en el electrolito. A esta estructura de poro se le llama película tipo poro (PTP) o

“alumita” [47, 90-92], que es el tipo de película que se utilizará en este trabajo para formar las membranas de AAP (ver **Figura 2.4**). Esta película de alúmina puede crecer anodizando el aluminio a corriente constante o a voltaje constante; para crecer la película con un diámetro de poro deseado se utiliza más comúnmente el modo de voltaje constante. Para este proceso, se ha sugerido que, en el fondo de los poros, el pH decae precipitadamente incrementando la solubilidad del óxido; éste es llamado un “mecanismo de propagación de hoyos auto-catalítico” [47, 90, 93] y puede haber diferencias de temperatura y concentración entre la base del poro y el bulto del electrolito [90, 94]. Las fracturas sobre la superficie de la capa de óxido nativo pueden también ser centros de nucleación de poros, pero estas fracturas no parecen ser un factor muy importante debido a su baja densidad.



**Figura 2.4.** “Alumita” hexagonal ideal, o PTP. El aluminio metálico es cubierto por una pequeña barrera de óxido de espesor  $d_B$  seguida por un arreglo hexagonal de poros de diámetro  $D_P$  y una distancia de celdas  $D_C$  que se repite periódica y ordenadamente a manera de un “panal de abejas”.

Una secuencia de los mecanismos de formación de los poros en las AAPs fue propuesta por *Thompson y Wood* [90]; y tiempo más tarde por *Li, Zhang y Metzger* [47], quienes aportaron importantes ideas y contribuciones teóricas a los procesos y mecanismos de crecimiento de estas estructuras nanométricas al considerar que, durante la formación de la PTP, los iones de hidrógeno y el campo eléctrico en la interface óxido/electrolito deben jugar un papel importante. Tomando estas contribuciones se presenta la siguiente secuencia para el mecanismo de formación de los poros:

(1) El electropulido aplanar algunas irregularidades grandes sobre la superficie, pero también crea un gran número de poros pequeños. Se forman hoyos de unas decenas de nanómetros y con una densidad de  $10^{10} - 10^{12}$  hoyos/cm<sup>2</sup>. Algunos de estos hoyos pueden volverse núcleos de poro

y su densidad disminuye conforme crecen los poros, pues los poros emergen conforme incrementa el tiempo de anodizado.

La anchura de la capa de óxido nativo puede ser pequeña, mas no uniforme, soportando un enorme gradiente de campo eléctrico (varios MV/cm) a través de ella. En la PTP el campo eléctrico y la densidad de corriente iónica deberían ser más grandes en el fondo de los poros que entre ellos [47, 90].

(2) En la PTP y la PTB, se forman iones  $Al^{3+}$  en la interface metal/óxido:



y migran dentro de la capa de óxido.

(3) En la interface óxido/electrolito de ambas películas, PTP y PTB, ocurre la reacción de descomposición del agua:

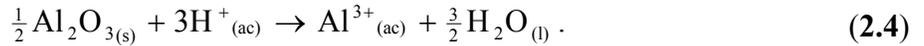


Los iones  $O^{2-}_{(óxido)}$  migran, gracias al campo eléctrico, dentro del óxido desde la interface óxido/solución hacia la interface metal/óxido para formar  $Al_2O_3$  amorfo.

(4) En la PTB, y particularmente en solución básica, los protones (o iones hidronio) generados por la reacción de descomposición del agua son neutralizados localmente por la reacción



(5) En contraste, en la PTP los protones pueden disolver más óxido localmente:



En el trabajo de *Li et al.* [47] se midió que cerca del 30% de la corriente producía especies disueltas, mientras que el otro 70% de la corriente producía óxido sólido.

(6) Los iones hidronio también pueden migrar hacia el cátodo, donde abandonan la celda electrolítica como gas  $H_2$ , completando el circuito:



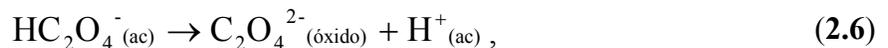
(7) Por balance de cargas, tanto en la PTP como en la PTB, las velocidades de las **Reacciones 2.1 y 2.5** deben ser iguales.

(8) Mucho del óxido producido por la **Reacción 2.2** constituye las paredes laterales de la PTP. En una PTP la **Reacción 2.3** será más lenta que la **Reacción 2.1**. La reacción de descomposición del agua (**Reacción 2.2**) engrosará las capas barrera de la PTB y la PTP.

La principal diferencia entre la PTB y la PTP radica en la **Reacción 2.4**, que debe ocurrir preferencialmente en el fondo del poro de la PTP. Por otro lado, la ausencia de la **Reacción 2.4** mantiene las PTB uniformes [95]. Para la PTP la **Reacción 2.4** debe ocurrir preferencialmente donde el campo eléctrico es más grande, *i. e.* en el centro o cerca del centro del fondo del poro.

(9) Como las paredes del poro son uniformes en toda su longitud, el paso clave para el crecimiento debe estar cerca del fondo del poro, probablemente muy cercano al círculo de intersección entre el cilindro de la pared del poro y el segmento esférico del fondo del poro. En este círculo de intersección la **Reacción 2.2** también debe ocurrir, pero no debería ocurrir la **Reacción 2.3**. Así el óxido poroso puede crecer, alimentado por iones  $Al^{3+}$  provenientes desde “abajo”, y por iones  $O^{2-}$  (óxido) desde “los lados”. En el caso de realizar un segundo anodizado (como se hizo en este trabajo), la disolución de los poros por una mezcla de ácidos fosfórico y crómico expone la barrera de óxido, la cual tiene “grumos” porque su crecimiento es más grande en la región más alejada de los poros, esto es, la región media entre tres poros adyacentes (ver **Figura 2.1**).

(10) En estos lados del fondo de los poros es probable alguna competencia entre la reacción de descomposición del agua (**Reacción 2.2**) y la disociación de ácidos para formar aniones de base conjugada:



por lo que estos aniones de base conjugada pueden reemplazar  $O^{2-}$  en el óxido como sustitución o impurezas [47, 96]. El ácido crómico no tiene una base conjugada protonada, por lo que no se incorpora dentro de las paredes del poro [47].

**(11)** Ambas películas, PTP y PTB, usualmente comienzan en alguna superficie de aluminio muy lisa (con colinas de al menos 3 nm de altura), pero con hoyos formados en imperfecciones de la superficie o por el electropulido. Estos hoyos de aluminio serán cubiertos por óxido nativo, así que ambas interfaces (metal/óxido y óxido/electrolito) estarán localmente curvadas. El grosor del óxido puede o no ser uniforme, por lo que el cubrimiento de la superficie del aluminio metálico no es perfecto ni completo. Ésta es una conclusión evidente derivada de la observación de que el aluminio es macroscópicamente conductor a pesar de la cubierta de óxido.

**(12)** Conforme comienza la anodización pueden suceder dos cosas, o el campo eléctrico en la interface óxido/electrolito debería ser más grande en sitios donde la cubierta de óxido nativo es más delgada; o la interface metal/óxido se adelgaza inicialmente, por lo que la capa de óxido es más gruesa en algunas partes de la superficie, permitiendo al campo eléctrico concentrarse donde el óxido es delgado. En la PTB ningún campo eléctrico local encuentra disolución de óxido catalizado por ácido, y los poros no crecen.

**(13)** En la PTP, conforme continúa el crecimiento del poro, en el fondo de éste se mantiene o restablece una interface metal/óxido curvada para empatar la interface curva óxido/electrolito, manteniendo un grosor constante.

**(14)** Una vez que se han formado poros pequeños, el ácido y el potencial eléctrico penetran en el poro, y el crecimiento se vuelve auto-catalizado [97].

**(15)** Si los poros no están ordenados, entonces una movilidad horizontal de los iones en la capa barrera [98] permite un reordenamiento de poros hasta que se alcanza un equilibrio óptimo de ordenamiento hexagonal.

Con este mecanismo de formación, aun no se explica el arreglo ordenado hexagonal de los poros. Pero la movilidad de los iones dentro de las capas de óxido y de los átomos de Al dentro del metal puede explicar porqué los poros pueden reacomodarse dinámicamente y porqué es posible el crecimiento de estos dominios.

### 2.3.2 Composición química de la alúmina anódica porosa

Un aspecto importante es la composición de las AAPs. Como se mencionó en la **sección 2.3.1** (ver **Reacción 2.6**), cuando el aluminio se oxida por anodización, los aniones del electrolito se incorporan a la capa barrera que, a través del mecanismo de crecimiento de la PTP, pasan a formar parte de la pared de la celda [99, 100]. Los aniones incorporados determinan la naturaleza y composición del óxido de las paredes de poro.

La concentración de los aniones del electrolito incorporados en el volumen de la PTP varía con el tipo de electrolito; el nivel típico de incorporación para el ácido oxálico es de  $\sim 2.4\%$  de oxalatos. También se ha establecido una distribución en forma de capas a través de la capa barrera y de las paredes de las celdas, donde el contenido de aniones es relativamente pequeño cerca de la interface óxido/solución y la frontera de la celda, y disminuye gradualmente hasta ser casi nula cerca de la interface óxido/metal [99].

Otros factores que afectan la concentración de aniones dentro de la capa barrera son la densidad de corriente y la temperatura en bulto del electrolito, ya que, conforme éstos se incrementan, también lo hace de forma considerable la concentración en la vecindad de la superficie de la base del poro. La forma en la que se incorporan los aniones dentro de la capa barrera se da desde el crecimiento inicial de la película de óxido anódico: durante la transformación y renovación de la capa barrera, ésta se mantiene con espesor constante y se mueve hacia el metal. El óxido nuevo se forma en la interface metal/óxido por la migración de los iones oxigenados ( $O^{2-}$  del agua y  $C_2O_4^{2-}$  del ácido oxálico), mientras que en la interface óxido/solución en la base del poro sólo se da la disolución de la película. Los aniones  $OH^-$  provenientes de la descomposición del  $H_2O$  y los aniones  $C_2O_4^{2-}$  suministrados por la disociación del ácido oxálico al liberar  $H^+$  (**Reacciones 2.2** y **2.6** respectivamente) migran dentro de la capa barrera, sin embargo, como estos aniones son más grandes que los aniones  $O^{2-}$ , llegan a inmovilizarse gradualmente debido a que el campo eléctrico decrece con la distancia desde la superficie. En la capa barrera, el campo eléctrico probablemente es tan pequeño que los aniones, al irse retrasando se acumulan en esta zona. Por el contrario, los aniones  $O^{2-}$  migran a mayor profundidad de tal modo que se forma una película con muy poco contenido de aniones cerca de la interface metal/óxido.

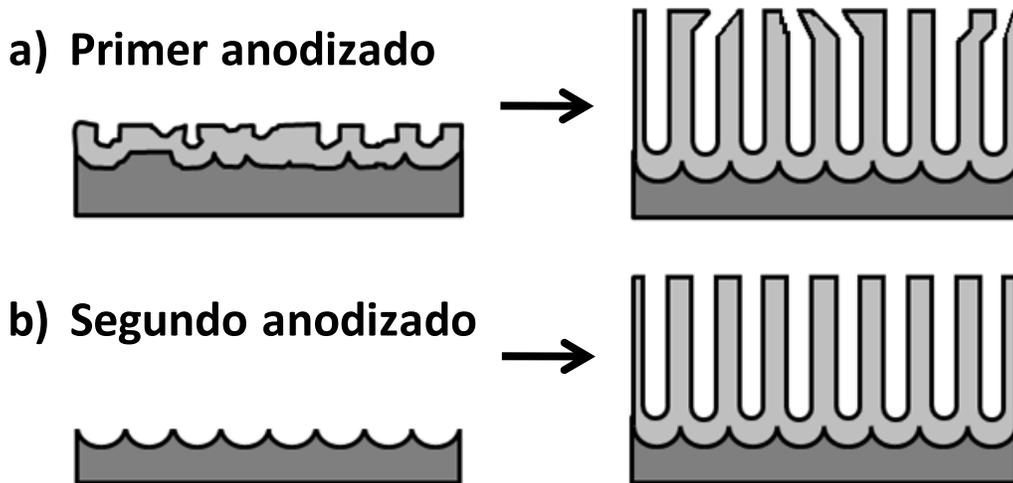
Al continuar con el proceso de electrólisis, las interfaces óxido/solución y metal/óxido se mueven gradualmente de forma que la distancia entre ellas (el espesor de la capa barrera) se

mantiene constante; los aniones permanecen en la PTP al ser liberados del campo eléctrico, y la composición de la superficie de la pared es la misma que la superficie de la capa barrera.

## 2.4 Fabricación de las membranas de alúmina anódica porosa (AAP)

El método utilizado en este trabajo para la fabricación de superficies de óxido de aluminio poroso sobre aluminio metálico fue la polarización anódica de dos pasos del metal en electrolitos acuosos. Esta técnica se utiliza para mejorar el ordenamiento de los poros desde las primeras etapas de crecimiento de la película. En este método, la celda electroquímica se forma con una placa de aluminio conectada como electrodo positivo (ánodo) a una fuente de poder y una placa de grafito como electrodo negativo (cátodo). Ambos electrodos se sumergen en un baño electrolítico a temperatura controlada. El tipo y concentración del electrolito, así como la temperatura, definen intervalos de trabajo para el voltaje DC aplicado a la celda. Para este proyecto se utilizó ácido oxálico ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ) como electrolito; las condiciones utilizadas para la formación de los poros se describen más adelante.

En el método de polarización anódica de dos pasos, primero se anodiza la muestra para crecer los poros de alúmina. En esta etapa los poros crecen de forma aleatoria sobre la superficie de aluminio (ver **Figura 2.5a**). Para obtener una mejor calidad de poro, después del primer anodizado se elimina la película porosa formada, por lo que la superficie del aluminio queda marcada con las concavidades de la base de las celdas del óxido de aluminio formado en el primer anodizado. La placa de aluminio se vuelve a anodizar (segundo anodizado) bajo las mismas condiciones, pero en este caso las marcas dejadas en el proceso anterior sirven como zonas de nucleación para el crecimiento geoméricamente organizado de los poros en esta nueva película de óxido de aluminio (ver **Figura 2.5b**). Lo anterior da origen a las películas de AAP con arreglos de poros hexagonales altamente ordenados que servirán como sistemas anfitriones para moléculas octopolares orgánicas huésped y a la subsecuente formación de los sistemas híbridos propuestos para estudios ópticos.



**Figura 2.5.** *Proceso de anodizado de dos pasos: a) En el proceso del primer anodizado la generación de poros es aleatoria, pero se obtiene un ordenamiento en el crecimiento de los poros (en profundidad). b) Al disolver la película porosa de alúmina (del primer anodizado), la base de las celdas (que crecieron ordenadamente) dejan marcada la superficie del aluminio metálico. Entonces, en el segundo anodizado, las concavidades anteriores son puntos de nucleación de los poros de la nueva película de alúmina, que ahora crecerán en forma geoméricamente organizada desde su superficie.*

#### 2.4.1 Metodología implementada para la fabricación de las membranas de AAP

Para la óptima obtención de los soportes de AAP para los materiales híbridos fabricados se requieren de procedimientos mecánicos, químicos y electroquímicos. A continuación se hace una descripción de los pasos a seguir para la obtención de dichos soportes de AAP:

**i) Corte de la placa de aluminio:** En un principio la placa de aluminio implementada (99.999 % de pureza, Aldrich) con dimensiones de  $100 \times 100 \times 0.25$  mm se corta en secciones de  $25 \times 30$  mm (de las cuales se obtendrán al final tres muestras de cada una de estas secciones).

Una vez cortadas las muestras en estas dimensiones, se pegan con cinta doble cara en dados cilíndricos de aluminio (ver **Figura 2.6**).



**Figura 2.6.** *Placas de aluminio pegadas a los dados de aluminio para el proceso de pulido.*

**ii) Pulido mecánico:** Para obtener muestras con superficies planas y uniformes, las mismas se someten a un proceso inicial de pulido. Este proceso consta de varios pasos; primero, a las placas colocadas en los dados, se les lija manualmente, primeramente con una lija de agua No.1000 y después con una del No.1500 (más fina); cada una por espacio de 20 minutos. Las muestras se enjuagan bien con agua. Después, las muestras se pulen con polvos de alúmina de  $\sim 15 \mu\text{m}$  con un paño de aglomerado de tela en una máquina pulidora (con base giratoria); al terminar este proceso, se somete a un nuevo pulido, ahora con polvos de alúmina de  $\sim 1 \mu\text{m}$  de la misma manera hasta obtener un acabado tipo espejo como el mostrado en la **Figura 2.7a**.

Terminado este proceso, las muestras se colocan en un horno a  $\sim 130^\circ\text{C}$  por un periodo de  $\sim 24$  horas con el fin de disolver el pegamento y poder separar las placas de los dados fácilmente y sin dañar las muestras. Una vez despegadas de los dados, las placas se sumergen en acetona por espacio de  $\sim 24$  horas para retirar los restos de pegamento que quedan adheridos. Finalmente, las placas de  $25 \times 30 \text{ mm}$  se cortan en secciones de  $25 \times 10 \text{ mm}$ , quedando así tres muestras por cada placa original de  $25 \times 30 \text{ mm}$  (ver **Figura 2.7b**).

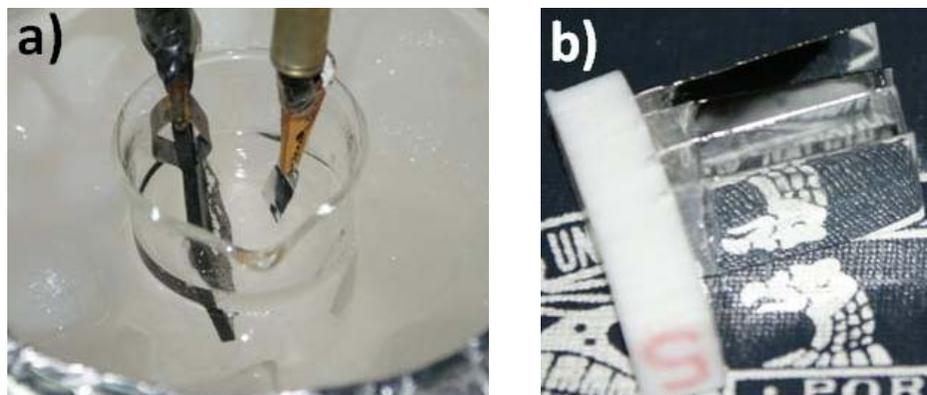


**Figura 2.7.** a) Láminas de aluminio pulidas hasta lograr un acabado tipo espejo. b) Tamaño final de las muestras colocadas en un soporte de teflón.

**iii) Proceso de limpieza:** Para retirar el óxido formado en las muestras soportadas en la base de teflón, éstas se sumergen en carbonato de sodio (0.24 M) a  $80^\circ\text{C}$  por  $\sim 2$  minutos. Después de enjuagar y secar, para pasivar las superficies de las muestras, éstas se sumergen en ácido nítrico (concentración 36 % en peso) por un espacio de  $\sim 20$  segundos.

**iv) Proceso de electropulido:** Las placas obtenidas se utilizan como electrodo positivo y se sumergen en una solución de etanol y ácido perclórico en relación 5:1 en volumen a  $0^\circ\text{C}$ ; como electrodo negativo se utiliza una placa de grafito. Se somete a una diferencia de potencial de

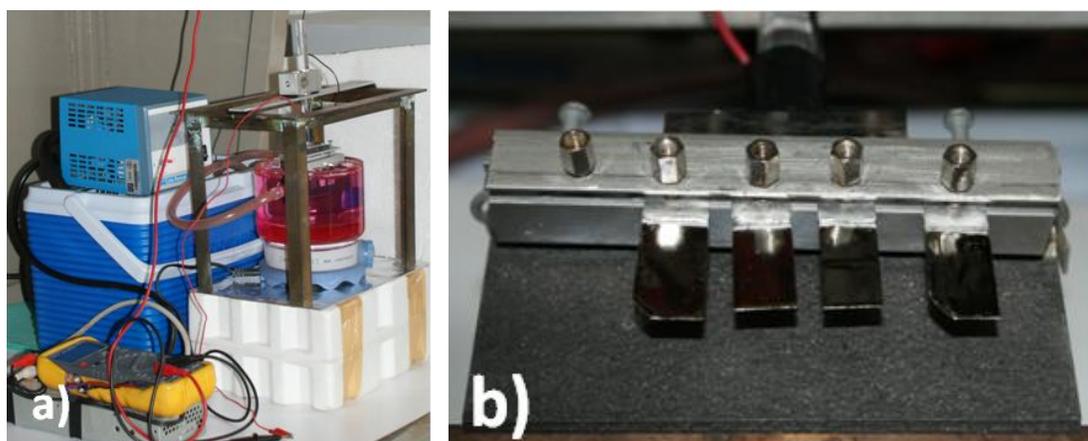
~ 18 V por espacio de ~ 90 s (ver **Figura 2.8a**). Con este último paso se garantiza la uniformidad de las muestras, las cuales pueden ahora ser sometidas al primer anodizado para la formación de los poros primarios (ver **Figura 2.8b**).



**Figura 2.8.** a) Placas de aluminio y grafito utilizadas como electrodos en una solución de etanol y ácido perclórico. b) Muestras después del Electropulido.

v) **Primer proceso de anodizado:** El electrolito utilizado para realizar el anodizado fue ácido oxálico a 0.3 M a una temperatura de 0°C. Las placas de aluminio se conectaron como electrodo positivo y una placa de grafito como electrodo negativo (ver **Figura 2.9**) con una diferencia de potencial de 40 V. Bajo estas condiciones, el anodizado se realizó durante un espacio de 7 horas.

Con este primer anodizado se da forma a los nanoporos en la superficie del aluminio. Para obtener nanoporos con una distribución más uniforme, primero se retirará el óxido de aluminio formado por este primer anodizado (siguiente paso, paso **vi**), quedando así el aluminio con la marca de estos nanoporos “iniciales”. Después se realizará un segundo anodizado, el cual dará origen a los nanoporos de alumina (paso **vii**).

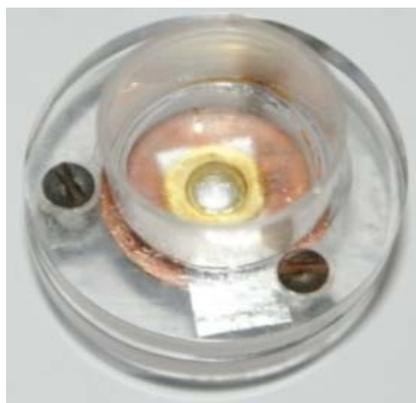


**Figura 2.9.** a) Dispositivo experimental para procesos de anodizado (celda electroquímica). b) Detalle de los electrodos: placas de aluminio y de grafito.

**vi) Eliminación de óxido:** Para retirar la alúmina porosa de las placas, producto del primer anodizado, éstas se sumergen en una mezcla de 6 % en peso de ácido fosfórico y 1.8 % de ácido crómico (mezcla de ácido fosfocrómico) a 60°C por 24 horas. Una vez retirada la alúmina, las placas de aluminio están listas para el segundo proceso de anodizado.

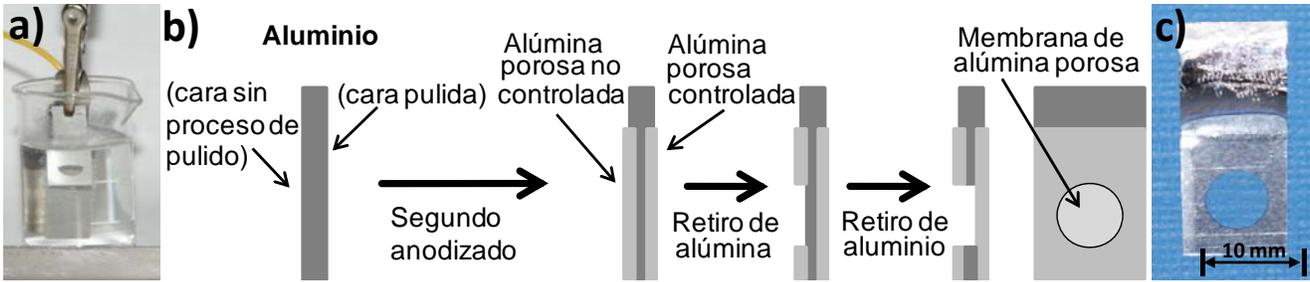
**vii) Segundo proceso de anodizado:** Para este último anodizado, se utiliza la misma concentración de ácido oxálico (0.3 M) a 0°C y la misma configuración en la celda electroquímica (**Figura 2.9**). La diferencia de potencial entre las placas es igualmente 40 V, pero aplicado ahora por un espacio de 24 horas. Al final de este segundo anodizado se obtienen los poros de alúmina con alto ordenamiento en las placas de aluminio.

**viii) Retiro de la alúmina formada en la cara no pulida de la placa de Al:** Una vez obtenidos los poros, y teniendo en cuenta que los procesos de anodizado se llevan a cabo sobre ambas superficies de las placas de aluminio, se debe retirar la alúmina que creció sin estar bajo control, esto es, la alúmina que está del lado de la placa de aluminio que no se trató con el proceso de pulido. Para esto se coloca la placa en un soporte con un orificio circular de 6 mm de diámetro, dejando expuesta la parte de la placa a eliminar (ver **Figura 2.10**). En el orificio se coloca hidróxido de sodio (NaOH) a 2 M por espacio de 40 minutos. Al retirar la alúmina queda expuesto el aluminio, el cual se retira también como se explica en el paso **ix**.



**Figura 2.10.** Soporte para retirar el óxido de aluminio no tratado con NaOH dejando una ventana circular.

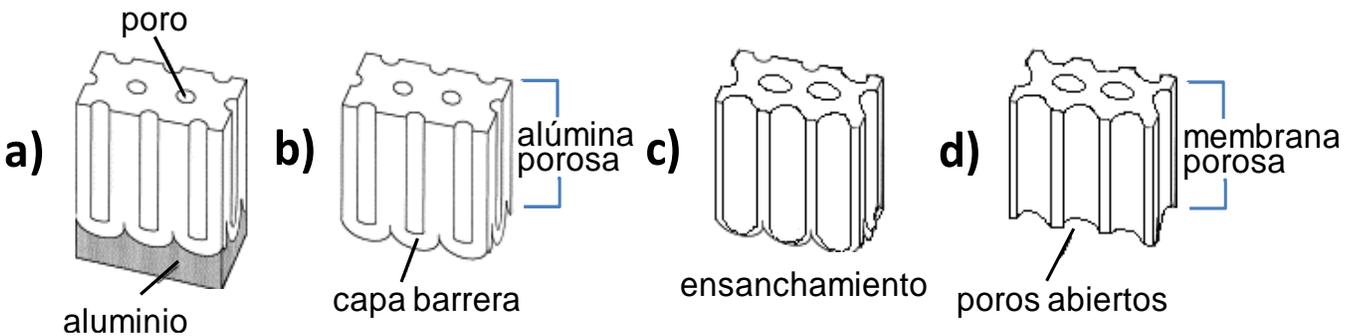
**ix) Eliminación del aluminio:** Utilizando nuevamente la placa de aluminio como electrodo positivo y al grafito como electrodo negativo, ambos se sumergen en ácido clorhídrico a temperatura ambiente con una diferencia de potencial de 3 V por espacio de 90 s (ver **Figura 2.11**). Con esto se obtienen las muestras con ventanas circulares de AAP pura y sin soporte alguno (solamente sujeta en sus bordes por el aluminio no eliminado en este paso), esta membrana de AAP puede contener aun algunos residuos de aluminio que deben eliminarse.



**Figura 2.11.** a) Formación de la ventana de AAP (membrana AAP libre de sustrato: “Free Standing Film”) rodeada por el soporte de aluminio, esto se logra en un baño de HCl con voltaje aplicado. b) Esquema detallado del proceso de formación de la ventana de AAP. c) Fotografía de una membrana circular de AAP pura soportada por el aluminio que no se eliminó (nótese su alta transparencia).

x) **Limpieza de las ventanas de AAP:** Para retirar los residuos de aluminio en las ventanas de AAP, éstas se sumergen en una mezcla de ácido clorhídrico y cloruro de cobre hasta eliminar los residuos. Al sumergir las placas en esta mezcla, se pueden formar pequeños grumos de cobre en la ventana, por lo que al finalizar este proceso hay que enjuagar perfectamente las muestras con agua tridestilada.

xi) **Ensanchamiento de poro:** Ya que se tienen las ventanas de AAP en las placas, el diámetro de los poros queda definido por las condiciones del anodizado (voltaje de trabajo, temperatura y concentración del electrolito). Sin embargo es posible modificar el diámetro de los poros haciendo un ataque químico con ácido fosfórico, en este caso al 0.5 M a una temperatura de 35°C por 40 minutos. Este proceso disuelve material de la pared del poro de forma preferencial disolviendo esta pared de forma radial. Puesto que esta eliminación de material se lleva también a cabo en el fondo de los poros, se consigue asimismo disolver la capa barrera. Esto último forma las membranas de alúmina porosa, que no es otra cosa que la misma película de alúmina pero con los poros abiertos por ambos lados, es decir, la creación de nanotubos ordenados abiertos dentro de las membranas de AAP (ver **Figura 2.12**).



**Figura 2.12.** Formación de membranas de alúmina anódica porosa. Se elimina el aluminio metálico y, mediante un ataque químico, se ensancha el poro y disuelve la capa barrera quedando los poros abiertos (nanotubos).

Siguiendo la metodología arriba descrita se obtienen las membranas de nanotubos de AAP. Estos materiales se utilizarán como soportes para las moléculas octopolares, y así fabricar los sistemas híbridos orgánico-inorgánicos propuestos.

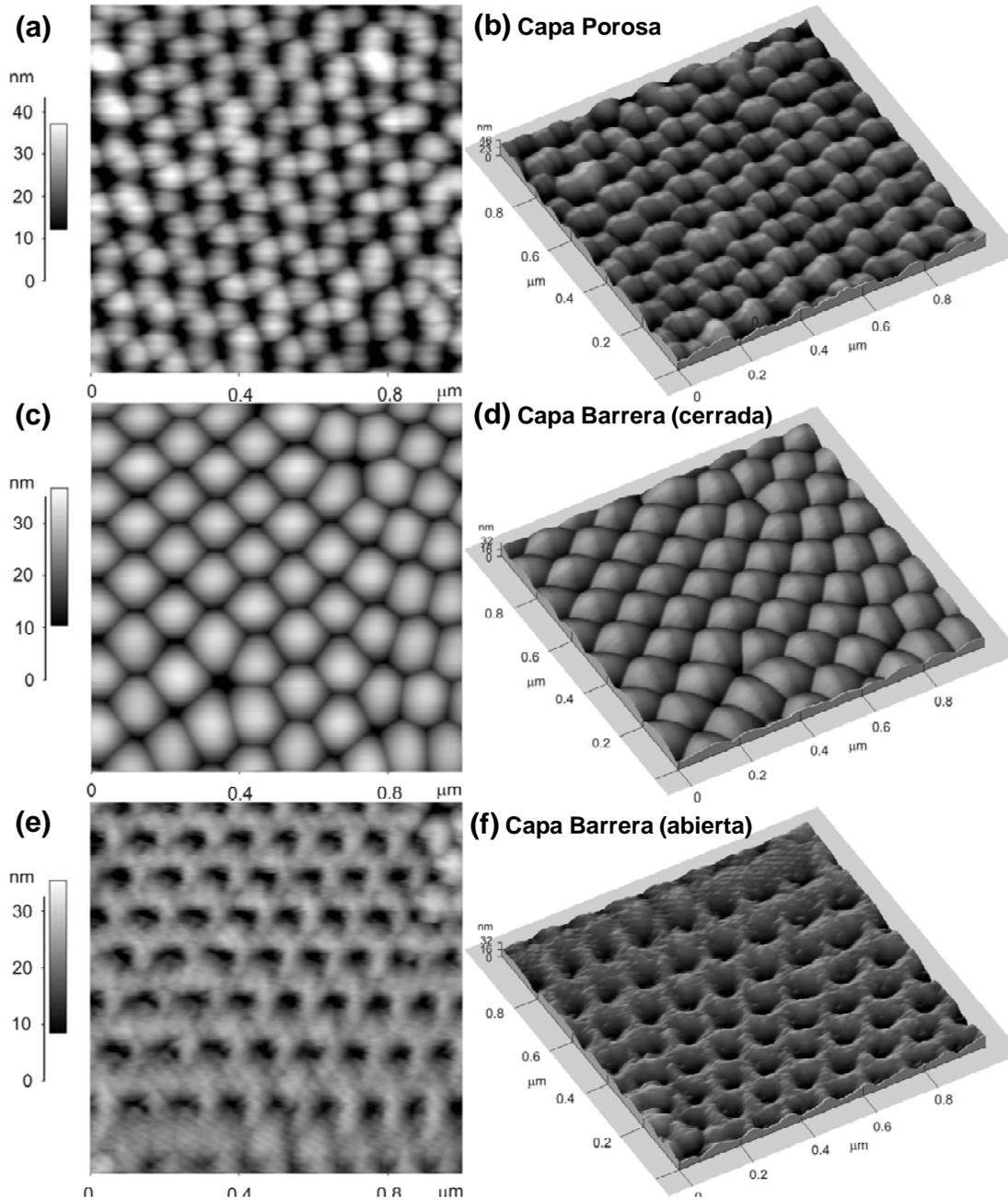
## 2.5 Morfología de las membranas de AAP obtenidas

Una vez obtenidas las membranas de AAP con los poros completamente abiertos, se realizó su caracterización morfológica. En la **Figura 2.13** se muestran algunas imágenes tomadas por microscopía óptica de un corte transversal de las membranas para conocer el largo del poro antes y después de ensanchar el poro (y eliminar la capa barrera). Se tomaron varias medidas del espesor de la membrana (o bien el largo de los poros) en el microscopio con un objetivo de 40X y con otro de 100X. Según la escala que se observa en la imagen (obtenida en el mismo microscopio), se tiene que el largo de los poros/nanotubos es en promedio de 53  $\mu\text{m}$  y de 45  $\mu\text{m}$ , para las membranas sin ensanchar y para las membranas ensanchadas, respectivamente.



**Figura 2.13.** *Imágenes de microscopio óptico del largo del poro en la membrana de AAP (corte transversal). a) Objetivo 40X de muestra sin ensanchar. b) Objetivo 100X de muestra ensanchada. c) Objetivo 40X de muestra ensanchada.*

En la **Figura 2.14** se muestran imágenes obtenidas por microscopía de fuerza atómica (AFM) de la capa porosa ensanchada de las membranas de AAP, de la capa barrera sin ensanchar, y de la capa barrera de una muestra con proceso exitoso del ensanchamiento de poro. Particularmente, en las **Figuras 2.14a-b** se observan los poros bien definidos y ordenados de la superficie de la membrana en la **capa porosa** (después del proceso de ensanchamiento) con un ancho (diámetro) de poro promedio de  $D_P \approx 0.0760 \mu\text{m}$  (76.0 nm). Las **Figuras 2.14c-d** muestra la distribución ordenada de la base de los poros, aun sin ensanchar, que exhiben la capa barrera completamente cerrada. Por otro lado, en las **Figuras 2.14e-f** se observa a los poros abiertos/ensanchados del lado de la **capa barrera**; lo que se logra después de un tratamiento de ácido fosfórico a 35°C por 40 minutos. Se obtienen, así, poros abiertos con un ancho (diámetro) de poro promedio de  $D_B \approx 0.0655 \mu\text{m}$  (65.5 nm) en la capa barrera (ligeramente menor a  $D_P$  en la capa porosa).



**Figura 2.14.** *Imágenes de AFM de: a-b) Capa porosa, c-d) Capa barrera cerrada (sin ensanchamiento de poro), e-f) Capa barrera abierta exitosamente mediante la metodología seguida (con tratamiento de ensanchamiento de poro).*

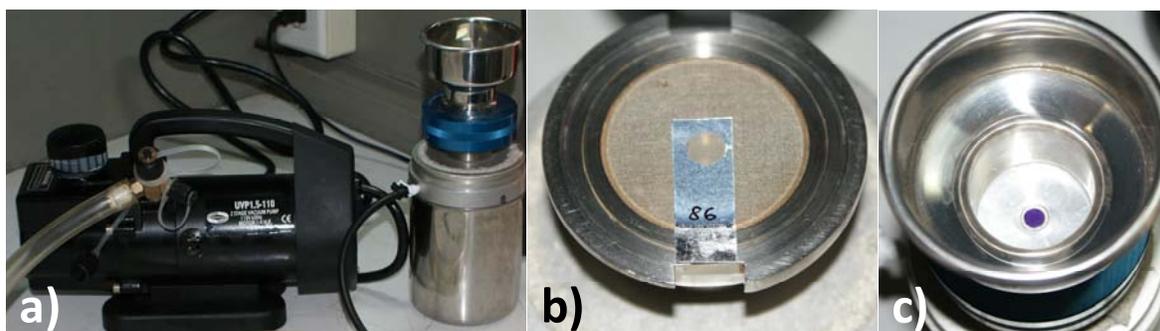
Con los valores de los diámetros de los poros ensanchados en las capas porosa ( $D_p$ ) y barrera ( $D_B$ ), y con el largo del poro, se puede estimar un volumen del nanotubo de geometría semi-cónica formado por cada poro (nanotubo) de  $V_{poro} \approx 0.178 \mu\text{m}^3 = 1.78 \times 10^{-13} \text{cm}^3$ . La densidad promedio de poros por micra cuadrada es de  $\sim 76 \text{poros}/\mu\text{m}^2$ , con lo que se obtiene una densidad de poros por centímetro cuadrado de  $\sim 76 \times 10^8 \text{poros}/\text{cm}^2$ .

## 2.6 Inclusión de las moléculas octopolares en las membranas de AAP

Una vez obtenidas y seleccionadas las membranas de AAP de mejor calidad, las moléculas octopolares fueron disueltas en 1.5 mL del solvente orgánico tetrahidrofurano (THF), en las siguientes proporciones Oct-(n)/THF:

- 1) **Oct-1:** 0.71 mg/1.5 mL (0.47 mg/mL).
- 2) **Oct-2:** 0.60 mg/1.5 mL (0.40 mg/mL).
- 3) **Oct-3:** 0.84 mg/1.5 mL (0.56 mg/mL).
- 4) **Oct-4:** 0.96 mg/1.5 mL (0.64 mg/mL).
- 5) **Oct-CV:** 0.58 mg/1.5 mL (0.39 mg/mL).

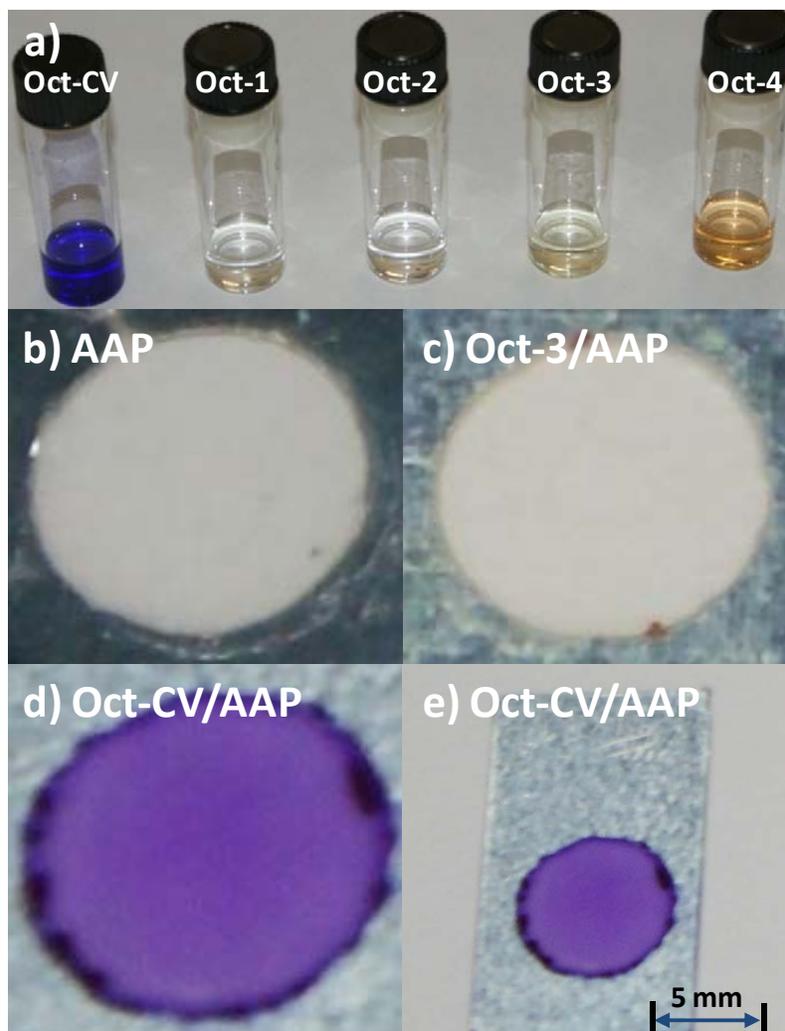
Inmediatamente después se procedió a la inclusión de las moléculas octopolares en las membranas. Para este fin, se utilizó el método de inclusión mecánicamente asistida con ayuda de una bomba de vacío de baja potencia (UVP1.5-110 Uniweld,  $\frac{1}{4}$ hp) la cual cuenta en su entrada con una fina rejilla metálica capaz de soportar las membranas de AAP y evitar que éstas se dañen debido a la fuerza inducida por la baja presión establecida. Las membranas de AAP fueron colocadas sobre esta rejilla de forma que la capa barrera (ya con los poros abiertos) estuviera colocada hacia arriba. De esta forma, con la membrana ya colocada, se enciende el sistema de vacío y, con ayuda de una micropipeta se vierten unas cuantas gotas de la disolución dopante Oct-(n)/THF de forma que éstas sean absorbidas dentro de los nanotubos de las membranas AAPs con ayuda del sistema de vacío. Después se apaga el sistema y se agregan unas cuantas gotas más de la disolución sobre la membrana, tomando ventaja de que las membranas de AAP se encuentran ya humedecidas, lo que favorece la continuidad en el proceso de impregnación así como la inserción molecular (ver **Figura 2.15**). Este proceso se repite para cada muestra hasta obtener al menos dos sistemas híbridos Oct-(n)/AAP para efectos de caracterización.



**Figura 2.15.** a) Fotografía de la bomba de vacío utilizada para dopar las membranas de AAP. b) Membrana de AAP colocada sobre la rejilla metálica. c) Muestra dopada (en este caso con Oct-CV) aún colocada en la bomba.

Una vez obtenidas las muestras híbridas Oct-(n)/AAP, éstas se aíslan mientras secan con una cubierta plástica para evitar contaminación y variaciones bruscas de atmósfera y temperatura.

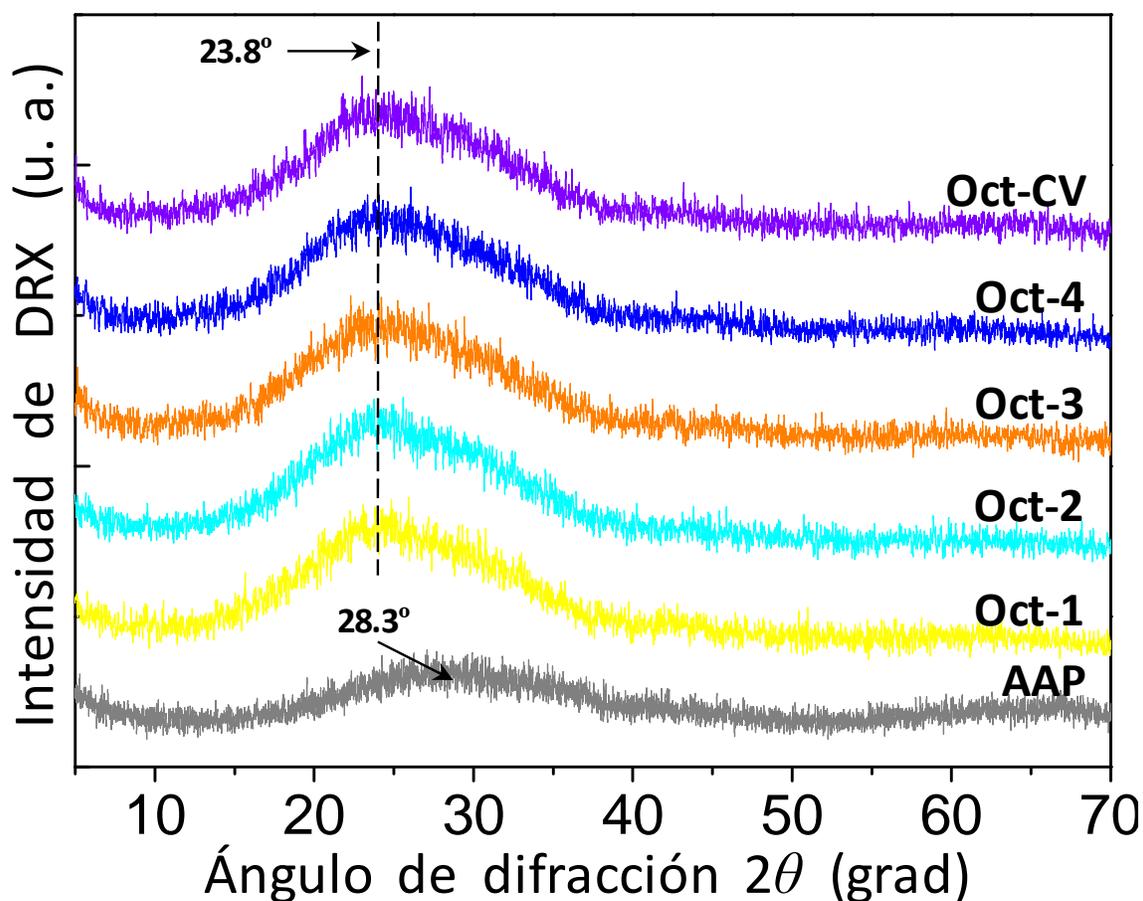
Membranas de AAP sin dopar (muestras puras) fueron también reservadas para mediciones espectroscópicas comparativas (muestras de referencia). La **Figura 2.16** muestra algunas fotografías de las soluciones dopantes Oct-(n)/THF implementadas, así como de algunos sistemas híbridos Oct-(n)/AAP desarrollados.



**Figura 2.16.** *a) Soluciones dopantes Oct-(n)/THF, nótese la alta transparencia de los Oct-(n) a diferencia del Oct-CV; b) Detalle de una Muestra AAP pura de referencia; c) Detalle de la Muestra dopada con Oct-3 (Oct-3/AAP); d) Detalle de la Muestra dopada con Oct-CV (Oct-CV/AAP); e) Muestra Oct-CV/AAP donde se muestra el tamaño final de los sistemas híbridos fabricados.*

## 2.7 Caracterización estructural de los sistemas híbridos Oct-(n)/AAP

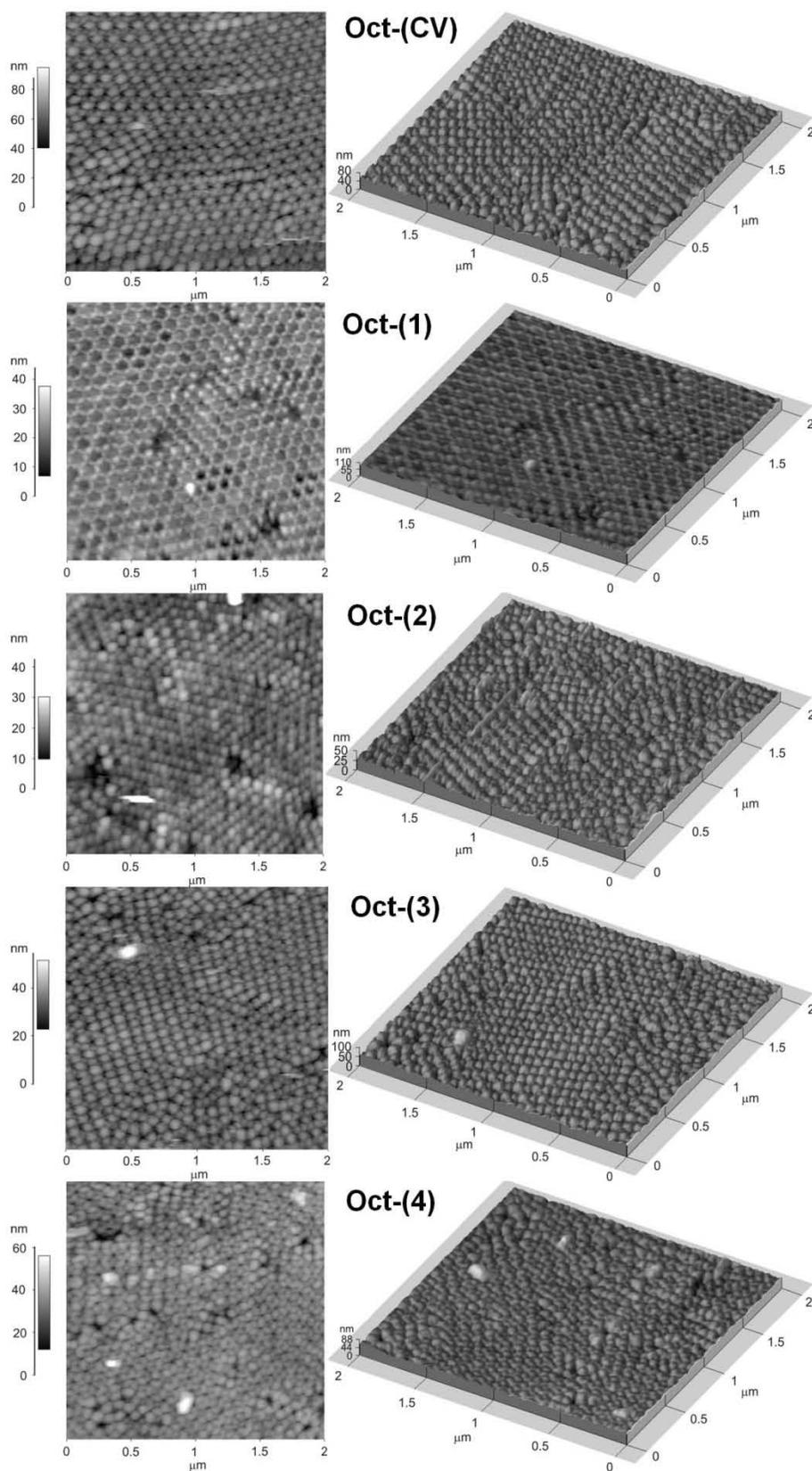
Como una primera caracterización estructural de las muestras híbridas Oct-(n)/AAP obtenidas, se realizó un estudio de difracción de rayos X (DRX) de éstas para analizar las posibles fases (policristalinas o amorfas) que pudiesen presentar. Estos estudios fueron realizados con un equipo Siemens D5000-diffractometer (IIM-UNAM), usando la línea de radiación  $K\alpha_1$  del Cu ( $\lambda = 0.15405$  nm). La **Figura 2.17** muestra el espectro comparativo de DRX de una muestra de AAP pura de referencia contra el espectro de las muestras híbridas Oct-(n)/AAP fabricadas. Estas fases amorfas se distinguen, en general, por la estructura del espectro de DRX, mostrando un espectro sin bandas estrechas de difracción a ángulos específicos que indiquen la formación de dominios cristalinos o poli-cristalinos. Por el contrario, sólo se puede distinguir una banda extremadamente ancha en todos los casos: para la muestra de AAP pura de referencia, esta banda se encuentra centrada alrededor de  $28.3^\circ$ , mientras que para las muestras Oct-(n)/AAP dopadas las bandas correspondientes se centran alrededor de  $23.8^\circ$ . En general, estas bandas corresponden al rango de difracción típica para la alúmina anódica porosa fabricada con ácido oxálico [101], sin embargo es importante notar el hecho de que, para todas las muestras híbridas, esta banda se encuentra desplazada  $\sim 4.5^\circ$  a un ángulo menor, indicando efectiva y consistentemente cambios estructurales de las muestras dopadas respecto a la muestra pura. Estos cambios pueden ser causados por posibles interacciones moleculares entre los materiales huésped y la matriz amorfa anfitriona. Por otro lado, los espectros de DRX y el corrimiento descrito indican la exitosa inclusión de los materiales dopantes dentro del volumen (los poros) de la matriz de AAP, debido a que la difracción de los rayos X sucede en todo el espesor del material bajo estudio. Estos estudios indican también un confinamiento totalmente amorfo de estas moléculas diseñadas para aplicaciones de ONL de segundo orden, por lo cual se requeriría un proceso de alineamiento molecular en estos sistemas híbridos para la observación de este tipo de efectos (como el de GSA). Este posible alineamiento no es requerido para observar fenómenos de ONL de tercer orden como lo es la GTA, ya que este fenómeno se puede observar sin restricción de simetría cristalina, *i.e.* en muestras amorfas.



**Figura 2.17.** Estudio comparativo de DRX entre las muestras híbridas Oct-(n)/AAP y la muestra AAP pura usada como referencia.

Cabe mencionar que la matriz de alúmina cambia de estructura amorfa a la estructura cristalina  $\delta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  a  $1100^\circ\text{C}$  y a una estructura  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  a  $1400^\circ\text{C}$  [101], por lo que las membranas AAPs desarrolladas a bajas temperaturas no presentan estas estructuras cristalinas.

Para continuar con la caracterización estructural, nuevamente se realizaron estudios de AFM de los sistemas híbridos Oct-(n)/AAP. En la **Figura 2.18** se muestran las micrografías de los sistemas híbridos en los que se puede observar que los poros están llenos. Esto se puede apreciar al comparar la escala de grises (que indica profundidad) obtenida en esta última figura y compararla con la escala de la **Figura 2.14a**. Esto demuestra claramente la inserción de las moléculas en las membranas de AAP. A pesar de que se observan imperfecciones en las estructuras y algunos poros aun huecos, se puede afirmar que las membranas de alúmina están cumpliendo con su objetivo de soportar a las moléculas octopolares dentro de los nanotubos formados. Así pues, se puede concluir que se obtuvieron depósitos de buena calidad en todas las moléculas para poder manipularlas y realizar su caracterización óptica.



**Figura 2.18.** Micrografías de AFM para los diferentes sistemas híbridos Oct-(n)/AAP desarrollados.

---

# Caracterización espectroscópica de los sistemas Oct-(n)/AAP híbridos

---

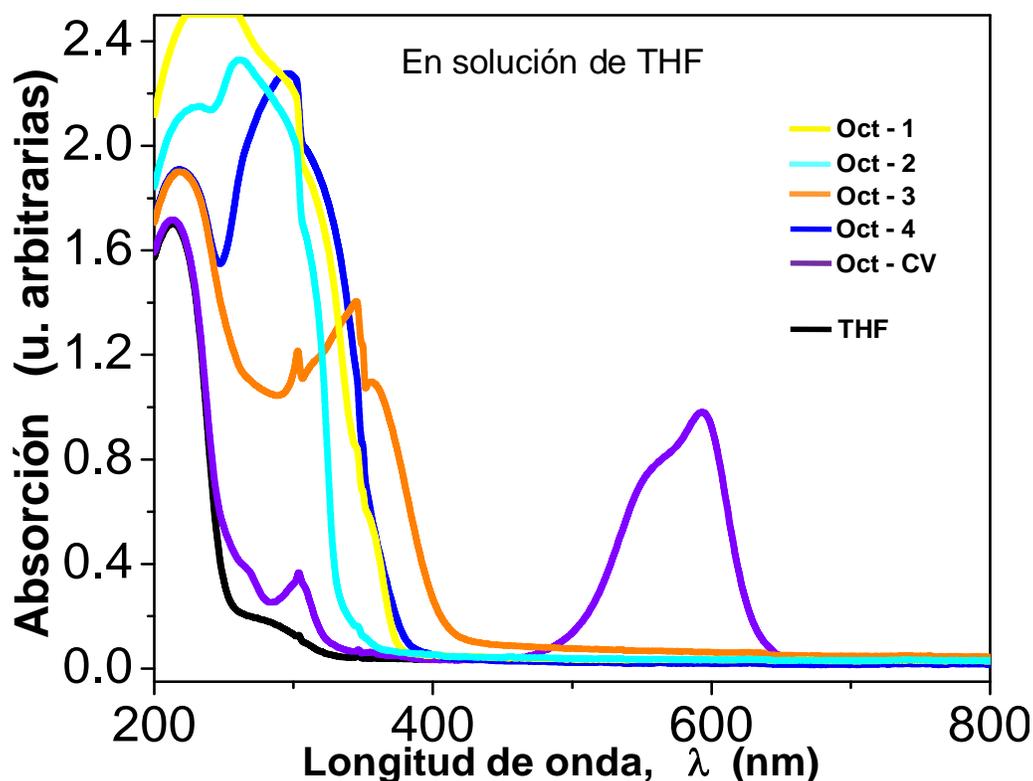
### 3.1 Introducción

Cuando se excita la materia, la energía incidente de un pulso láser se transforma, por un lado, en emisión no-radiativa, que puede ser detectada por técnicas fotoacústicas, espectroscópicas (como la absorción óptica) y de ONL (como la técnica de barrido en  $Z$ ); o bien, en emisión radiativa (detectada por técnicas espectroscópicas como las de fotoluminiscencia, así como de ONL, por medio de la generación de armónicos ópticos). Tomando este conjunto de medidas de la interacción luz-materia, se puede tener un panorama más completo de los mecanismos de excitación-desexcitación y, en general, de los procesos fotofísicos involucrados. En esta tesis, los estudios de óptica lineal (principalmente espectroscópicos) se realizaron tanto en los materiales orgánicos en soluciones de THF, como en los sistemas híbridos fabricados con las membranas de alúmina anódica porosa. Estas investigaciones servirán principalmente para reconocer en forma inicial y tener una idea general de la respuesta óptica de cada uno de estos sistemas. Los estudios espectroscópicos de Absorción y Transmitancia UV-visible, así como la Fotoluminiscencia y emisión Raman, permitirán un reconocimiento integral de las bandas típicas de absorción y de emisión, de la configuración de estados de excitación, del nivel de conjugación electrónica, de los enlaces moleculares y bandas excitónicas, así como de la estructura microcristalina. Estos estudios podrían también brindar alguna información de posibles interacciones químicas ocurridas dentro del sistema híbrido anfitrión-huésped. Con todo lo anterior, se podrán identificar, en general, las regiones ópticas más interesantes (de adecuada transparencia y/o emisión, conjugación, etc.) para determinar, por ejemplo, la longitud de onda más adecuada para excitar a estos materiales, con la finalidad de producir los efectos ópticos no-lineales más óptimos (sean estos radiativos o no-radiativos). Estos efectos de ONL son de gran relevancia en la interacción láser-materiales nanoestructurados, tanto a nivel fundamental como tecnológico. Por lo tanto, es de suma importancia el llevar a cabo primeramente una caracterización espectroscópica integral de las muestras bajo estudio con el propósito de proveer una descripción completa de las propiedades ópticas fundamentales de estos materiales.

A continuación se describen en forma sistemática los resultados de las diversas caracterizaciones espectroscópicas efectuadas en los materiales bajo estudio, las cuales fueron realizadas por distintas técnicas tanto en solución (sistemas octopolares) como en estado sólido (híbridos Oct-(n)/AAP).

### 3.2 Espectroscopia de Absorción y Transmitancia UV-Visible

Para realizar el reconocimiento de las bandas de absorción óptica de los sistemas octopolares, se midieron los espectros de UV-Visible (UV-Vis) de éstos en solución; para esto se disolvieron 2 mg de cada molécula en 6 mL de tetrahidrofurano (THF) cada uno, medio en el cual, todas las moléculas mostraron tener una óptima solubilidad. Los espectros comparativos de UV-Vis se realizaron con un espectrofotómetro Shimadzu UV-Vis (CCADET-UNAM), en el intervalo de 200 - 1100 nm. En la **Figura 3.1** se muestran los espectros de absorción UV-Vis de los sistemas octopolares, así como de la molécula de referencia **Oct-CV**. Los máximos de absorción de cada sistema se encuentran en: **Oct-1** en ~ 240 nm; **Oct-2** en ~ 262 nm; **Oct-3** en ~ 345 nm; **Oct-4** en ~ 296 nm; y para **Oct-CV** en ~ 594 nm, que son similares a los datos mostrados en la **Tabla 2.1** de la **sección 2.2.3**, sólo recordando que aquellas medidas se realizaron en solventes diferentes.



**Figura 3.1.** Espectros UV-Vis de los sistemas octopolares disueltos en THF: Oct-(n)/THF.

Se puede apreciar en primera instancia, que las moléculas octopolares presentan espectros con bandas de absorción importantes a longitudes de onda menores a 400 nm, lo que es indicativo de una eficiente transferencia de carga intramolecular entre los núcleos aromáticos ricos en electrones y la periferia de las moléculas, estas bandas están traslapadas con transiciones  $\pi - \pi^*$  de alta energía propias de las unidades fenilacetileno. Además, el **Oct-CV** muestra una banda en el espectro visible entre 460 y 650 nm con un máximo de absorción en  $\sim 595$  nm. Se cree que esta banda puede deberse a dos diferentes causas: puede ser la superposición de dos bandas (una representada por el hombro desplazado hacia el azul, desplazamiento hipsocrómico) que resultan de una ruptura de simetría de un estado excitado degenerado, inducida por el solvente empleado [80], o se debe a que el **Oct-CV** tiene grupos donadores capaces de estabilizar el carbocatión y anclar la planaridad de este sistema, lo que genera la banda de absorción de menor energía. Este tipo de bandas son típicas del **CV** en diferentes solventes y son muy comunes en otros cationes tipo trifenilmetil sustituidos o sin sustituir [79].

Al comparar los espectros de absorción de los octopolos **1** y **2**, que poseen mismo grupo aceptor ( $\text{CF}_3$ ) pero diferente grupo donador ( $\text{OCH}_3$  para **Oct-1** y  $\text{CH}_3$  para **Oct-2**, ver **Tabla 2.1**, **sección 2.2.3**), se observa en la banda centrada en 264 nm, correspondiente a la unidad fenilacetileno, un desplazamiento batocrómico (hacia el rojo) al aumentar la densidad electrónica en el núcleo bencénico central ( $\text{CH}_3 < \text{OCH}_3$ ). Este efecto se puede relacionar directamente a un incremento en la transferencia de carga (TC) como resultado de la sustitución del grupo donador [77].

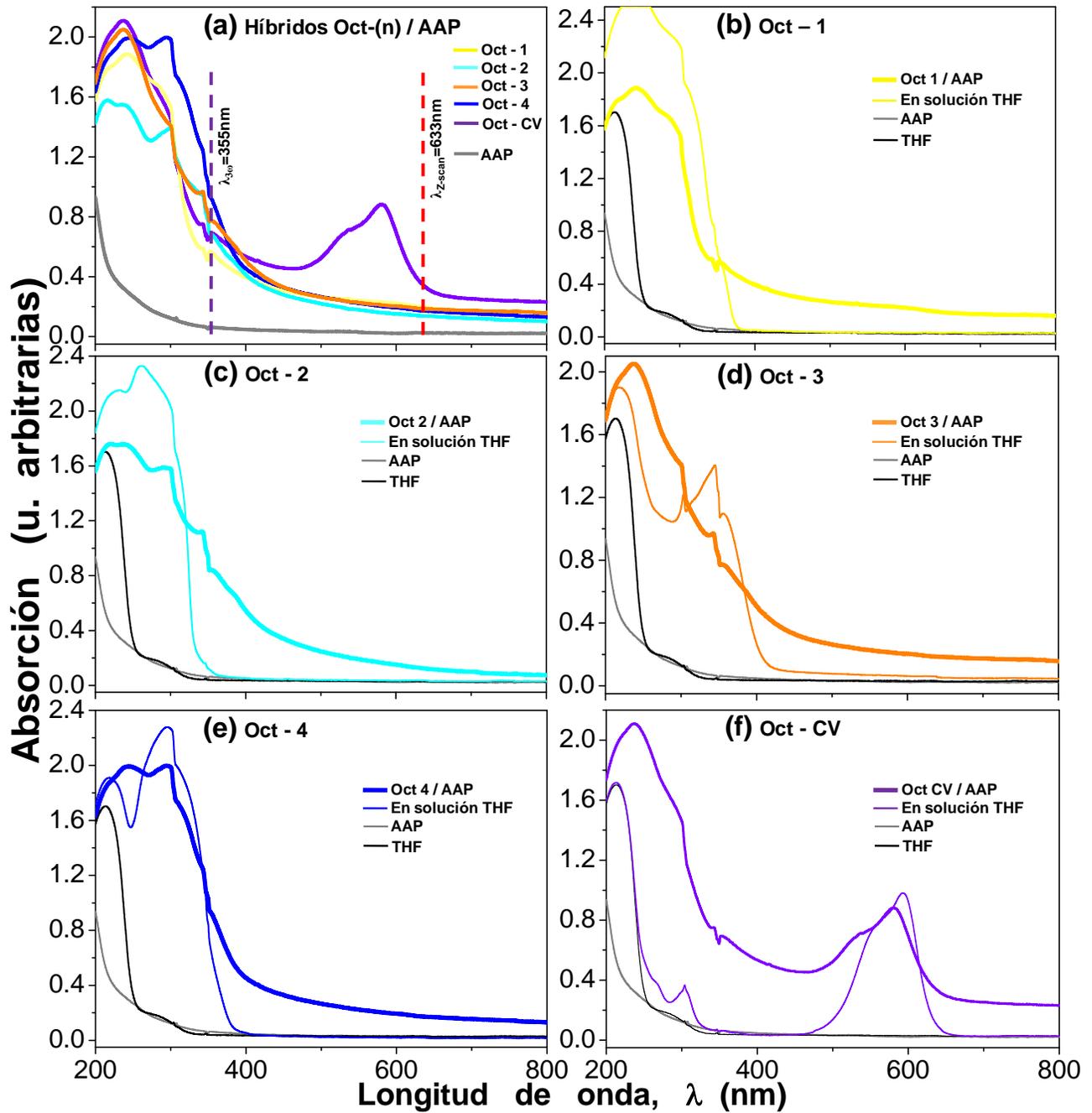
Similarmente, al comparar los octopolos **1** y **3**, que poseen diferente grupo aceptor ( $\text{CF}_3$  para **Oct-1** y  $\text{NO}_2$  para **Oct-3**) y mismo grupo donador ( $\text{OCH}_3$ ), se observa que al aumentar la fuerza del aceptor en la periferia acetilénica ( $\text{CO}_2\text{Et} < \text{NO}_2$ ), la banda de la transferencia de carga (TC) sufre un desplazamiento batocrómico.

Luego, comparando los octopolos **2** y **4** que poseen mismo grupo donador ( $\text{CH}_3$ ) pero distinto grupo aceptor ( $\text{CF}_3$  para **Oct-2** y  $\text{CO}_2\text{Et}$  para **Oct-4**) se observa, similar al caso anterior (**Oct-1** y **Oct-3**), que al aumentar la fuerza del aceptor en la periferia acetilénica ( $\text{CF}_3 < \text{CO}_2\text{Et}$ ), la banda de la transferencia de carga sufre también un desplazamiento batocrómico debido a la sustitución del grupo aceptor. Esto muestra que se pueden afectar considerablemente las propiedades ópticas de este tipo de compuestos al ajustar diferentes sustituyentes tanto en el núcleo como en la periferia de éstos, lo que da gran versatilidad a este tipo de moléculas orgánicas.

Una vez obtenidas las muestras híbridas Oct-(n)/AAP, se les realizó también el estudio espectroscópico UV-Vis correspondiente. En la **Figura 3.2a** se observan los espectros de las muestras Oct-(n)/AAP así como de una muestra de AAP sin dopar usada como muestra de referencia, mientras que en las **Figuras 3.2b-f** se comparan los espectros de las moléculas en solución de THF y en formato de estado sólido híbrido. De estas últimas gráficas se observa primeramente que la membrana de óxido de aluminio que funciona como soporte para las moléculas octopolares presenta únicamente absorción considerable hacia la región del ultravioleta. Así, la amplia ventana de transmisión óptica de la matriz amorfa de AAP demuestra su calidad óptica y gran pureza química, lo que hace de este tipo de soportes óptimos candidatos para aplicaciones ópticas.

Los espectros de las muestras híbridas **Oct-(n)/AAP** ( $n = 1, 2, 3, \text{ y } 4$ ) muestran bandas anchas y estructuradas en el intervalo de 200 - 400 nm, similares a los espectros de estas mismas moléculas en THF. El espectro de la muestra híbrida a base de **Oct-CV** presenta una banda de absorción más en 500 - 650 nm (máximo en  $\sim 580$  nm) correspondiente a la observada en el espectro de esta misma molécula en solución de THF. Todo lo anterior demuestra una buena inserción de las moléculas orgánicas en las membranas AAPs, dada la similitud en los espectros obtenidos a partir de las moléculas puras en THF y en los sistemas híbridos respectivos.

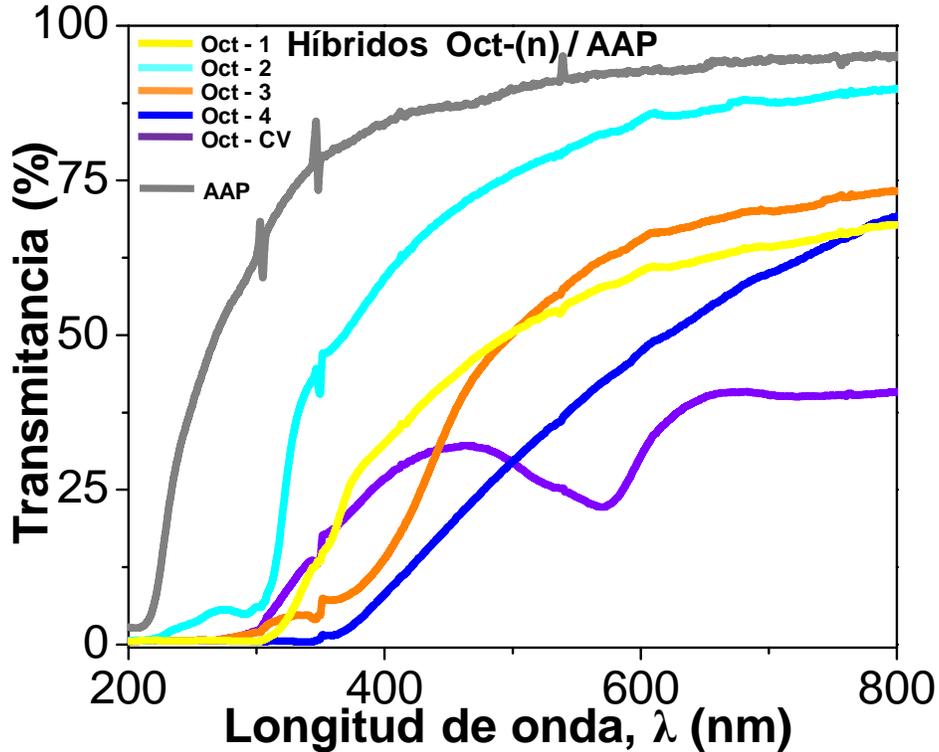
De los espectros de absorción de las moléculas, tanto en THF como en las membranas AAPs, se observa claramente que los sistemas **Oct-(n)/AAP** ( $n = 1, 2, 3, \text{ y } 4$ ) no presentan gran absorción entre 400 y 800 nm; sin embargo, presentan absorción a partir de los 400 nm hacia el violeta. Lo anterior es importante para nuestros fines, ya que para los experimentos de ONL que se realizan en este trabajo con las muestras desarrolladas (ver **capítulo 4**), se utiliza el láser de Nd:YAG disponible en nuestro laboratorio, que emite en el infrarrojo cercano (1064 nm). Este sistema láser generará a través de las muestras híbridas su tercer armónico óptico, a una longitud de onda que cae dentro de la región de absorción de los mismos sistemas híbridos (355 nm), por lo que, con este equipo, la señal de la GTA será parcialmente absorbida por los materiales híbridos, lo que provocará una disminución en la eficiencia de conversión del GTA por efectos de auto-absorción propios de nuestros materiales. Todo esto es naturalmente perjudicial para la observación eficaz y estudio de este efecto de ONL en nuestros materiales, sin embargo nos da la pauta para la realización de una caracterización óptica completa de los materiales híbridos desarrollados mediante el sistema laser disponible para este fin.



**Figura 3.2.** Estudios comparativos de espectroscopia UV-Vis de: **a)** Sistemas híbridos Oct-(n)/AAP; en donde se muestran las longitudes de onda de interés correspondientes a los estudios de ONL: GTA @ 355nm y barrido en Z @ 633nm. **b-f)** Moléculas octopolares insertadas en las membranas AAPs y disueltas en THF.

Además de los estudios de absorción, se midieron los espectros de transmitancia de las muestras híbridas Oct-(n)/AAP. Estos espectros, además de complementar los estudios de absorción, serán útiles para determinar el coeficiente de absorción  $\alpha_0$  de los materiales híbridos en estudio. Como se vio en el **capítulo 1** (ver **secciones 1.5.2** y **1.6.2**), el coeficiente de absorción es un parámetro

importante para realizar los cálculos de  $\chi^{(3)}$  por las técnicas de franjas de *Maker* (en el caso de presentarse absorción de la frecuencia de GTA, como sucede en el presente trabajo) y de barrido en *Z*. En la **Figura 3.3** se muestran los espectros de transmitancia de los sistemas Oct-(n)/AAP. Como era de esperarse, se observa claramente la misma tendencia (relativa y complementaria) que en los espectros de absorción (**Figura 3.2**).



**Figura 3.3.** Estudios comparativos de espectroscopia UV-Vis (modo: Transmitancia) de las muestras híbridas Oct-(n)/AAP.

A partir de estos espectros de transmitancia es posible medir, por medio de la ley de *Beer-Lambert*, el coeficiente de absorción lineal:

$$I_t = I_0 e^{-\alpha_0 x}, \quad (3.1)$$

donde  $I_t$  es la intensidad transmitida a través de la muestra,  $I_0$  es la intensidad incidente en el medio,  $x$  es el espesor de la muestra (en este caso  $x = 45 \mu\text{m}$ , el espesor de la membrana de AAP) y  $\alpha_0$  es el coeficiente de absorción lineal. Así, conociendo el valor de la transmitancia  $T = (I_t/I_0)$ , se puede obtener el valor de  $\alpha_0 = \alpha_0(\lambda)$  a la longitud de onda deseada. Para este trabajo en particular, se calcularon los valores de  $\alpha_0$  para las longitudes de onda de 633 nm, correspondiente a la longitud de onda de emisión de un láser de He-Ne empleado para las medidas de barrido en *Z* (ver **sección 4.3**), y para 1064 y 355 nm, correspondientes al haz fundamental y de tercer

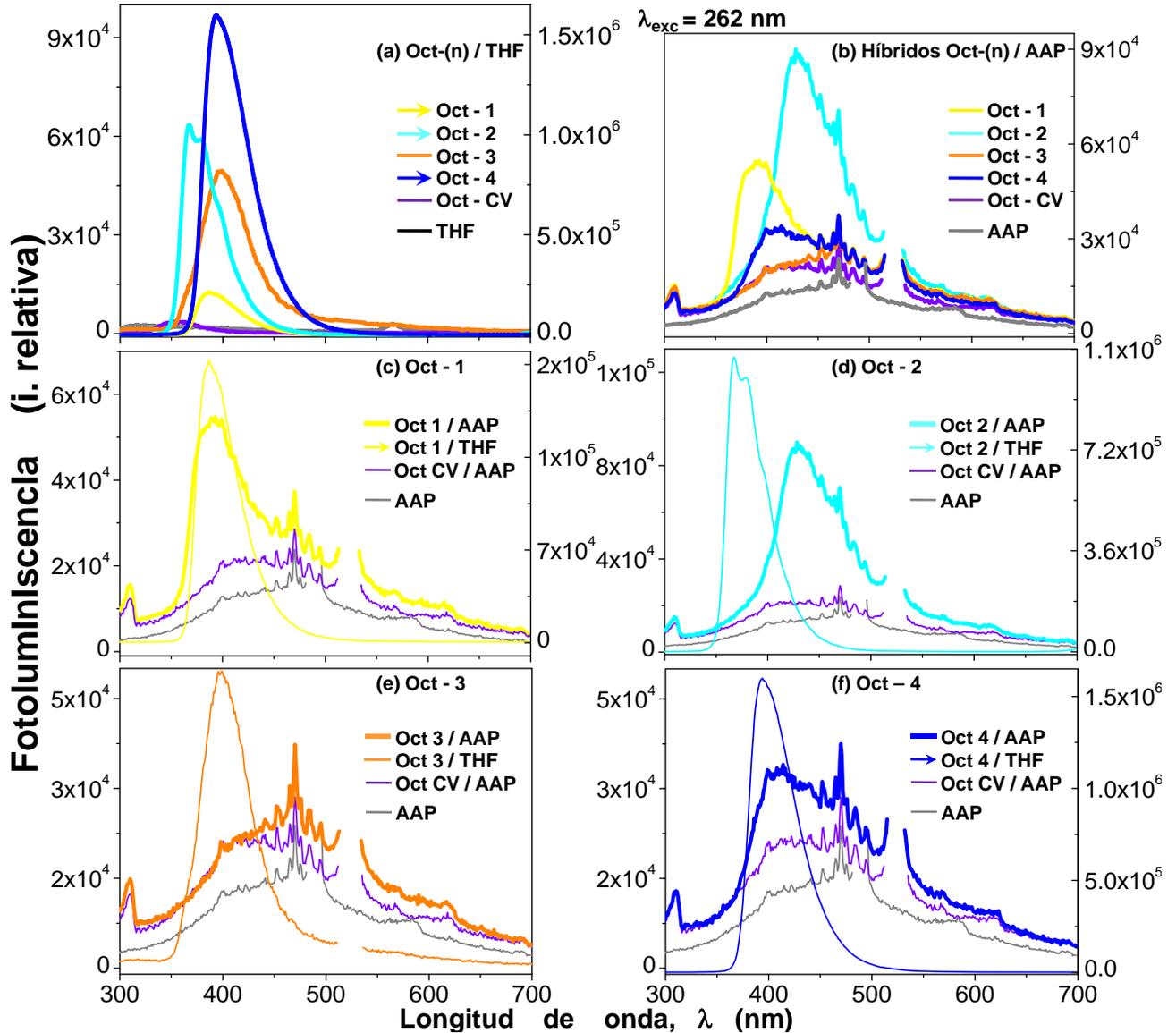
armónico del láser Nd:YAG empleado para los estudios de GTA por medio de las franjas de *Maker* (ver **sección 4.2**), respectivamente. Los valores de los coeficientes  $\alpha_0$  calculados se muestran en la **Tabla 3.1 (sección 3.5)** junto con los valores calculados del índice de refracción lineal  $n_0 = n_0(\lambda)$  a 633 nm.

### 3.3 Espectroscopia de Fluorescencia

Una vez obtenidos los valores de longitudes de onda donde ocurre la absorción máxima para los medios octopolares, se procedió a medir sus espectros de fluorescencia excitando a una longitud de onda de alta energía, que corresponde a la zona de absorción de las muestras híbridas. Para esto, se hizo incidir el haz de excitación (lámpara) a un ángulo de  $60^\circ$  con respecto a la normal de la muestra, esto es para evitar que el haz reflejado de la fuente de excitación incidiera directamente en el detector del fluorímetro (colocado perpendicularmente al haz de excitación), dado que este haz reflejado (en una configuración de incidencia a  $45^\circ$ ) puede alterar considerablemente el espectro medido o, bien, saturarlo con la longitud de onda del haz de excitación. Los espectros de fotoluminiscencia fueron medidos con un fluorímetro FluoroMax-3, Jobin-Yvon-Horiba (CCADET-UNAM) en el máximo intervalo de operación del instrumento (200 - 900 nm), a temperatura de laboratorio ( $20^\circ\text{C}$ ) En la **Figura 3.4** se muestran los espectros de fluorescencia para los sistemas Oct-(n)/THF y Oct-(n)/AAP (en el intervalo 300 - 700 nm). La longitud de onda de excitación ( $\lambda_{\text{exc}}$ ) utilizada fue de 262 nm, longitud de máxima absorción del **Oct-2**, que es, como se mencionó, una longitud de onda en la que todas las muestras presentan absorción. En el caso del **Oct-CV** que muestra también una banda intensa de absorción centrada en  $\sim 594$  nm, se realizó la medida de fluorescencia igualmente a  $\lambda_{\text{exc}} = 262$  nm, ya que, a pesar de tener una mayor absorción en 594 nm, no se observó ninguna emisión con esta longitud de onda de excitación.

En la **Figura 3.4a** se observa de igual manera que todas las emisiones ajustan adecuadamente con los valores presentados en la **Tabla 2.1** de la **sección 2.2.3**, teniendo nuevamente en consideración que las medidas presentadas fueron hechas en otros disolventes. Todos los sistemas moleculares disueltos en THF presentan una máxima emisión en el intervalo de 350 - 500 nm con centros en 387 nm, 367 nm, 399 nm y 394 nm para los sistemas **Oct-1**, **2**, **3** y **4** respectivamente; el sistema **Oct-CV** no muestra una emisión considerable con esta  $\lambda_{\text{exc}}$  (ni a  $\lambda_{\text{exc}} = 594$  nm). Al comparar los sistemas **Oct-1** con **Oct-2**, **Oct-1** con **Oct-3**, y **Oct-2** con **Oct-4**

de la misma forma que en el caso de absorción, se observa las mismas tendencias de desplazamientos batocrómicos de los máximos de emisión, lo cual nuevamente se debe al cambio de los grupos aceptores y donadores, y a la eficiente transferencia de carga entre el núcleo de las diferentes moléculas hacia los grupos fenilacetilénicos de la periferia [77, 102, 103]. Debe también notarse la relativamente baja emisión para el **Oct-3/THF**, la cual se debe a la presencia de los grupos nitro de esta molécula, por lo que presenta una pobre fluorescencia dado que este grupo funcional es conocido como un emisor pobre [102].



**Figura 3.4.** Estudios comparativos de espectroscopia de Fluorescencia de las muestras Oct-(n)/THF y de los sistemas híbridos Oct-(n)/AAP. **a)** Espectros de las moléculas octopolares disueltas en THF; Oct-(n)/THF; **b)** Espectros de los sistemas Oct-(n)/AAP; **c-f)** comparación particular de cada espectro obtenido para los sistemas Oct-(n)/AAP y Oct-(n)/THF y el sistema Oct-CV/AAP.

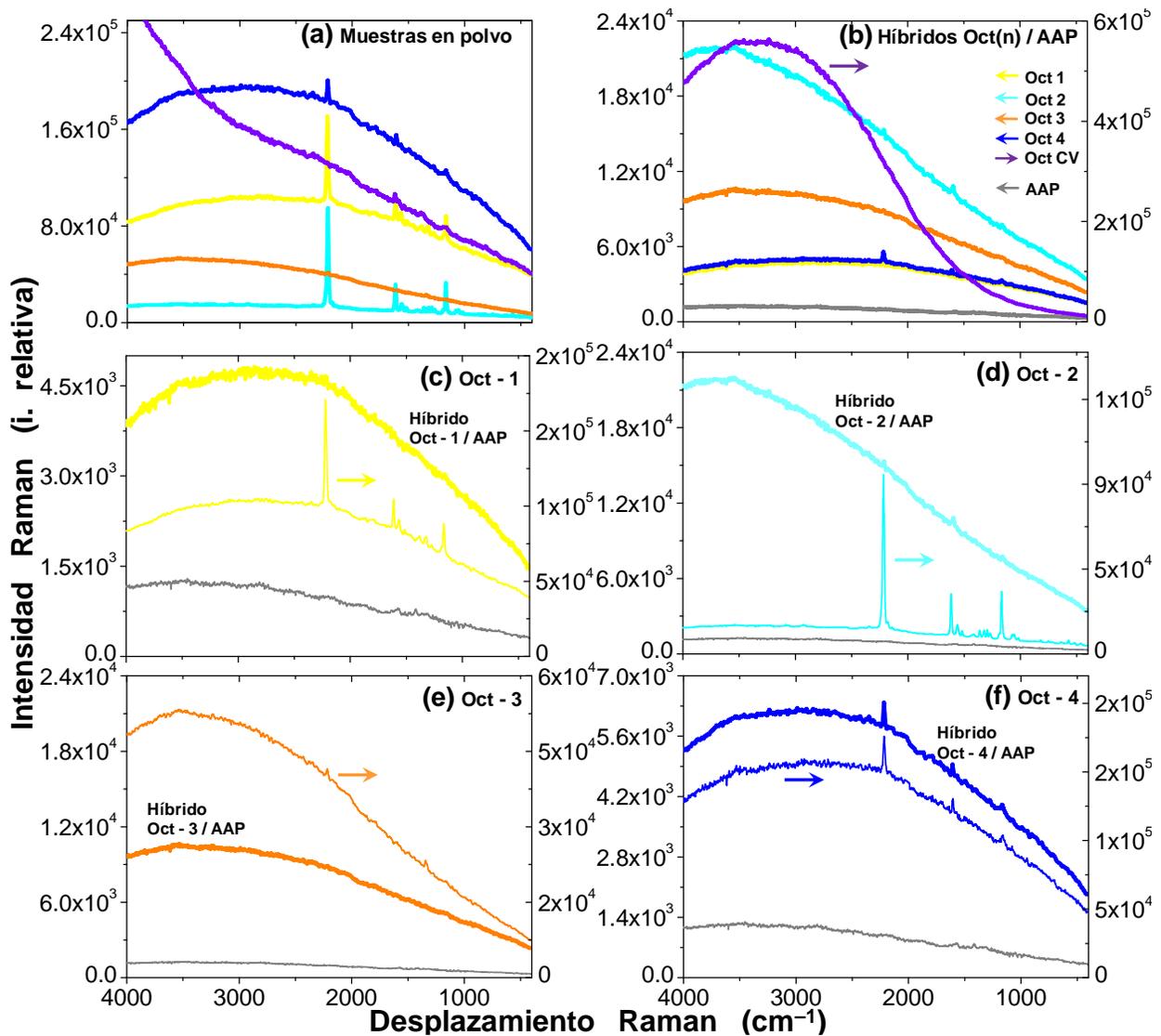
En la **Figura 3.4b** se comparan los espectros de las muestras híbridas Oct-(n)/AAP. Se observa que la muestra de alúmina sin dopar presenta una banda de emisión entre 400 y 600 nm, que es típica de la alúmina [13, 104]. Las muestras híbridas con **Oct-1, 2 y 4** exhiben la misma banda de emisión de las moléculas en solución de THF pero ligeramente estructuradas por la banda de emisión del soporte de AAP; la muestra híbrida con **Oct-3** no presenta una banda de emisión considerable debido a la presencia de los grupos sustituyentes nitro. Todo esto demuestra, una vez más, la buena inserción de los compuestos en las membranas de AAP al reconocer sus bandas típicas de emisión.

En las **Figuras 3.4c-f** se comparan los espectros de las moléculas en solución de THF y en los sistemas híbridos Oct-(n)/AAP con los espectros de la alúmina pura y la muestra Oct-CV/AAP. De estas figuras se observa que la emisión de las muestras híbridas Oct-(n)/AAP (líneas gruesas) presenta un desplazamiento batocrómico en comparación con los espectros respectivos de las moléculas en solución de THF (Oct-(n)/THF: líneas delgadas), que se debe a la mayor densidad molecular en el medio híbrido (estado sólido) que en la solución de THF. Como se mencionó anteriormente las muestras Oct-(n)/AAP presentan una emisión bien definida donde se puede observar la estructura presentada por el medio anfitrión de AAP que soporta las moléculas.

### 3.4 Espectroscopia de emisión Raman

Para saber si la matriz de alúmina (que se supone químicamente inerte) tiene alguna interacción con los medios dopantes, se realizaron estudios de emisión Raman de las moléculas antes y después de ser inmersas en la matriz. Un indicio de alguna interacción química (enlaces químicos) entre los medios huésped (octopolos) y anfitrión (matriz de alúmina) podría, en principio, observarse en este tipo de estudios si se encuentra una banda que no pertenezca a ninguno de estos materiales por separado. Los espectros Raman de las muestras se midieron con un espectrómetro Raman dispersivo Almega-XR (CCADET-UNAM) equipado con un microscopio Olympus (BX51) y un objetivo Olympus de 50X, el tamaño del haz enfocado en la muestra fue de alrededor de  $1.5 \mu\text{m}^2$ . El tamaño del *pinhole* usado fue de  $25 \mu\text{m}$  y el espectro Raman fue colectado y promediado en un intervalo de 20 segundos con una resolución de  $4 \text{ cm}^{-1}$  (resolución de la rejilla de difracción). La fuente de excitación fue un láser Nd:YVO<sub>4</sub> (con frecuencia doblada, a longitud de onda a 532 nm) con potencia de 8 mW. En la **Figura 3.5** se observan los espectros Raman de las moléculas octopulares en polvo y en los sistemas Oct-

(n)/AAP. Primeramente, en la **Figura 3.5a** se observa que todos los sistemas octopolares en polvo presentan prácticamente los mismos picos de emisión Raman dada su semejanza estructural (los sistemas **Oct-3** y **CV**, curvas naranja y violeta respectivamente, no muestran con claridad emisiones Raman, esto debido a la escala de la gráfica): las bandas de emisión a  $1167\text{ cm}^{-1}$  se deben a la vibración de deformación de los enlaces CCC del núcleo (no presente en el **CV**), las bandas de emisión a  $1614\text{ cm}^{-1}$  se deben a la vibración de estiramiento simétrico de los enlaces CC en los bencenos externos; finalmente, las bandas de emisión a  $2215\text{ cm}^{-1}$  son debidas al estiramiento del acetileno espaciador,  $\text{C}\equiv\text{C}$ . Estas tres bandas principales son las características de los arreglos moleculares octopolares estudiados en su forma prístina [5-8].



**Figura 3.5.** Estudios comparativos de espectroscopia Raman de las muestras Oct-(n)/Polvos y de los sistemas híbridos Oct-(n)/AAP. **a)** Espectros Raman de los sistemas octopolares en polvo; **b)** Espectros de los sistemas Oct-(n)/AAP; **c-f)** Espectros comparativos de los sistemas Oct-(n)/AAP y de las muestras en polvo. Nótese que los espectros de los sistemas en polvo son más intensos que los de los sistemas híbridos.

En las **Figuras 3.5c-f** se comparan los espectros Raman de las muestras en polvo y en las muestras híbridas Oct-(n)/AAP; la comparación con el sistema **Oct-CV/AAP** se omite debido a que no se observan claramente bandas o picos en los formatos de polvo o híbrido (ver **Figuras 3.5a-b**), de hecho, la potencia del láser del sistema Raman tuvo que utilizarse a un valor menor al 5 % de su potencia nominal debido a que el **Oct-CV** en polvo se quemaba con facilidad con el haz láser intenso (este fenómeno no se observó en la muestra híbrida respectiva). En general, se observan las mismas bandas Raman para los materiales híbridos que en las muestras en polvo aunque con menor intensidad, notándose principalmente las bandas en 1167, 1614 y 2215  $\text{cm}^{-1}$ .

Como se observa en la **Figura 3.5**, la matriz de alúmina pura no presenta bandas significativas en emisión Raman, por lo que se puede asegurar que las bandas descritas anteriormente corresponden principalmente a los materiales utilizados como dopantes. Se ha observado que la matriz de alúmina sólo presenta bandas de emisión Raman significativas después de un tratamiento térmico, con una temperatura mínima de alrededor de 1100°C en la que cambia su estructura [101], por lo que era de esperarse que, para el estudio de este medio, no se encontraran bandas significativas.

De los espectros Raman, además de los estudios de UV-Vis y Fotoluminiscencia, se puede confirmar nuevamente que las moléculas, además de estar contenidas dentro de la matriz de alúmina, no sufrieron cambios químicos importantes/aparentes al interactuar con el medio anfitrión, pues solamente se identificaron bandas significativas de los enlaces moleculares correspondientes a la estructura química de las moléculas octopolares dopantes. Aun así, se debe tener en cuenta que existen enlaces que son inactivos en Raman (y que representa cambios en la polarizabilidad o en la simetría de la nube de densidad electrónica), por lo que no se puede asegurar completamente que no exista alguna reacción química entre la matriz y los sistemas moleculares dopantes.

### 3.5 Medida del índice de refracción lineal en los sistemas híbridos Oct-(n)/AAP

Finalmente en este capítulo, se midió el índice de refracción lineal de las muestras Oct-(n)/AAP por medio del método de ángulo de *Brewster*. Cabe mencionar que las muestras Oct-(n)/AAP son medios que presentan calidad especular suficiente (son reflejantes) y que son materiales semitransparentes en la región del espectro visible (como lo muestran los espectros de absorción y transmitancia), por lo que permite hacer estudios de transmisión de la GTA por el método de franjas de *Maker* (ver **capítulo 4**). El ángulo de *Brewster* es el ángulo medido entre la normal a la superficie de la muestra y el haz reflejado en la primera superficie de la muestra; tal que para este ángulo, se cumple que la componente del campo eléctrico paralela al plano de incidencia del haz reflejado se anula ( $E_{\parallel} = 0$ ), por lo que el haz reflejado en esta condición disminuye su intensidad considerablemente, siendo la componente de polarización perpendicular ( $E_{\perp} \neq 0$ ) a este plano la única que es reflejada. De esta forma, cuando el haz reflejado en la pantalla/detector del arreglo experimental es un mínimo de intensidad, indica que la componente paralela del campo eléctrico se ha anulado, por tanto, el haz del láser incide al ángulo de *Brewster*  $\theta_w$ . En este ángulo se obtiene, a partir de teoría electromagnética básica, que el índice de refracción entre dos medios está dado por la siguiente condición:

$$n_t / n_i = \tan \theta_w, \quad (3.2)$$

en donde, para este caso, el índice  $n_i$  es el índice de refracción del aire y  $n_t$  el índice de refracción lineal de las muestras híbridas. Tomando a  $n_i \approx 1$ , se obtiene que el índice de refracción para cada una de las muestras analizadas está dado por:

$$n_0 = \tan \theta_w. \quad (3.3)$$

En esta última ecuación  $n_0$  representa al índice de refracción lineal. Para realizar estas medidas se utilizó un haz láser de He-Ne con longitud de onda  $\lambda = 633$  nm. Cabe mencionar que, dado que las muestras Oct-(n)/AAP presentan buena calidad óptica con superficies planas, las mediciones del índice de refracción por el método del ángulo de *Brewster* fueron realizadas sin mayores complicaciones y con resultados confiables. En la **Tabla 3.1** se muestran los valores del índice de refracción lineal obtenidos con esta metodología, junto con los valores del coeficiente de absorción lineal calculados con la **Ecuación 3.1**.

**Tabla 3.1** Valores de índice de refracción y coeficientes de absorción lineales para las muestras Oct-(n)/AAP a las diferentes longitudes de onda de interés para estudios de ONL.

Muestra	$n_0$ (@ 633nm)	$\alpha_0$ (633nm) [m <sup>-1</sup> ]	$\alpha_0$ (1064nm) [m <sup>-1</sup> ]	$\alpha_0$ (355nm) [m <sup>-1</sup> ]
<b>AAP</b>	1.07 ± 0.04	1,560 ± 2	1,105 ± 2	5,126 ± 3
<b>Oct-1/AAP</b>	1.43 ± 0.06	10,814 ± 4	7,721 ± 3	41,201 ± 14
<b>Oct-2/AAP</b>	1.18 ± 0.17	3,434 ± 3	1,800 ± 2	16,712 ± 5
<b>Oct-3/AAP</b>	1.24 ± 0.05	8,827 ± 3	6,084 ± 3	58,469 ± 31
<b>Oct-4/AAP</b>	1.28 ± 0.05	14,699 ± 4	4,887 ± 3	93,927 ± 153
<b>Oct-CV/AAP</b>	1.38 ± 0.05	21,391 ± 6	16,660 ± 5	38,218 ± 12

De la tabla anterior se observa que la muestra AAP pura presenta el índice de refracción menor dado que éste es un material altamente poroso, por lo que contiene una gran cantidad de aire dentro de los poros y su índice de refracción se aproxima al valor de 1. Por otro lado, para los sistemas híbridos, las moléculas octopolares usadas como agentes dopantes llenan estas cavidades (nanotubos), adicionando densidad electrónica con sus respectivos índices de refracción, aumentando así, para estos sistemas híbridos, el valor de  $n_0$  respecto a la alúmina pura.

Con este estudio integral de las propiedades espectroscópicas y de óptica lineales de los materiales híbridos desarrollados se puede proceder a los estudios de ONL para complementar su caracterización y comprobar las potenciales aplicaciones de estos sistemas en dispositivos fotónicos y de ONL.

---

# Caracterización óptica no-lineal de tercer orden de los sistemas Oct-(n)/AAP híbridos

---

### 4.1 Introducción

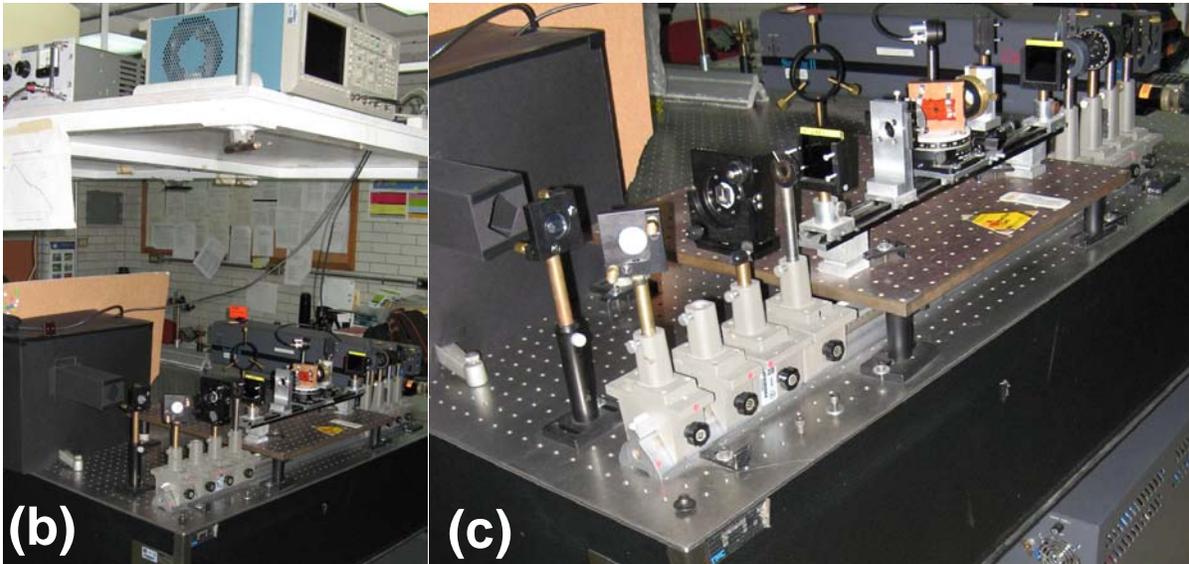
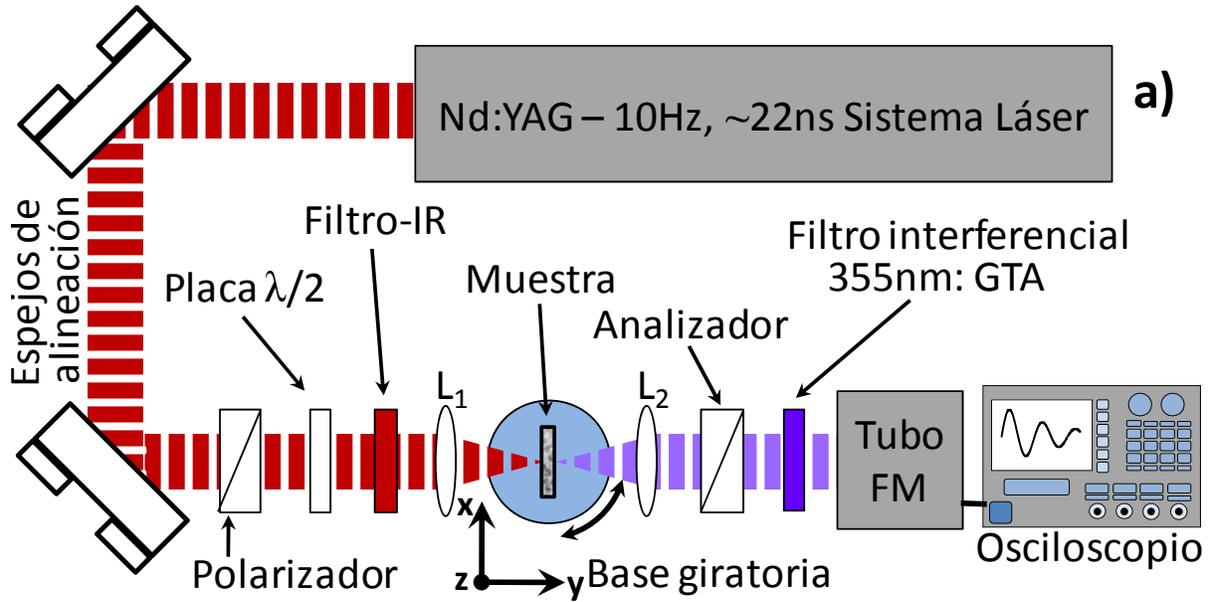
En el **capítulo 1** se establecieron las bases teóricas para el estudio de la generación del tercer armónico óptico (GTA). En particular se explicó el método de las franjas de *Maker*, que será empleado para la medición del coeficiente efectivo de la susceptibilidad óptica no-lineal de tercer orden,  $\chi_{xxxx}^{(3)}(-3\omega; \omega, \omega, \omega)$ , en las muestras híbridas desarrolladas durante esta tesis. Para obtener este efecto no-lineal se requiere de haces láser enfocados sobre la muestra, en esta configuración, la propagación del haz fundamental y la del haz generado se dan en la misma dirección, por lo que se produce interferencia entre estos dos haces. En consecuencia existe una longitud de coherencia donde la GTA generada es máxima.

Además, se establecieron las bases teóricas para el cálculo del índice de refracción no-lineal  $n_2$  y del coeficiente de absorción no-lineal  $\beta$  o la intensidad de saturación  $-\beta = -a_0/I_S$  por medio de la técnica de barrido en  $Z$  (*Z-Scan*). Con esta técnica es posible conocer tanto la parte Real como la parte Imaginaria del coeficiente no-lineal de tercer orden  $\chi_{xxxx}^{(3)}(-\omega; \omega, -\omega, \omega)$ . En esta técnica, es fundamental medir los cambios de fase sufridos por el haz láser incidente, al interactuar con la muestra no-lineal. Para esto se utiliza un diafragma colocado frente al detector del haz de salida del medio en estudio. El tamaño de la abertura de este diafragma es de suma importancia, dado que este tamaño determina la sensibilidad de la técnica, con lo cual es posible medir los cambios de fase a partir del cambio en la transmitancia detectada. Con estas últimas medidas se tendrá una caracterización óptica completa de los sistemas Oct-(n)/AAP híbridos en estudio.

## 4.2 Medición de la GTA de los sistemas octopolares confinados en las membranas AAPs

Con las muestras híbridas Oct-(n)/AAP preparadas y caracterizadas espectroscópicamente, se procedió a realizar la medida del tercer armónico por el método de franjas de *Maker* descrito en la **sección 1.5.2**. Hay que recordar que este método proporciona una medida indirecta del coeficiente de susceptibilidad, por lo que es necesario calibrar los valores obtenidos para cada muestra con los valores de alguna muestra previamente conocida y bien caracterizada (en este caso se utiliza una muestra de sílice fundida para la calibración de la GTA) [19, 25]. Para realizar estas mediciones se utilizó el arreglo experimental mostrado en la **Figura 4.1**. En este arreglo se muestra un láser pulsado Nd:YAG (Surelite-II de Continuum) que emite a una longitud de onda de 1.064  $\mu\text{m}$  con pulsos en el régimen de nanosegundos ( $\sim 20$  ns) y con una tasa de repetición ajustable entre 1 - 20 Hz. Para la medición de GTA, este haz láser pulsado pasa por filtros de densidad neutra para controlar la intensidad de éste y evitar daño en las muestras irradiadas, así como por un filtro pasa altos (IR) para asegurar que solamente la radiación coherente a 1.064  $\mu\text{m}$  sea usada durante los experimentos, dado que posible luz “parásita” proveniente de las lámparas de excitación del cristal de Nd:YAG dentro de la cavidad del láser puede llegar al sistema de detección. Un divisor de haz envía parte de la radiación con un haz tenue hacia un fotodetector (diodo-PIN), que dispara la señal de un tubo fotomultiplicador que es usado como detector de los pulsos de la GTA, mientras que la otra parte (de mayor energía  $\sim 95$  %) pasa por un polarizador lineal y un retardador de onda a  $\lambda/2$  que sirven para fijar la orientación del campo eléctrico del haz de excitación sobre la muestra (en polarización **S** o **P**). Después de este sistema de polarización, el haz se enfoca por medio de una lente de cuarzo ( $f=5$  cm) sobre el material híbrido bajo estudio, que está colocado en una platina con base rotatoria graduada; desde la muestra se transmiten colinealmente tanto la parte del haz fundamental de frecuencia  $\omega$  que no contribuyó a la GTA, como el haz correspondiente al armónico de frecuencia  $3\omega$  generado, a una segunda lente colimadora; estos haces pasan a través de un filtro interferencial (centrado a  $355 \pm 5$  nm) que sólo permite el paso de la frecuencia de interés  $3\omega$ ; un segundo polarizador es utilizado como analizador para el estudio del estado de polarización de la radiación GTA (éste está fijo en orientación **P**); finalmente la luz filtrada a la frecuencia del armónico es colectada por el tubo fotomultiplicador (RCA-1P21), que está conectado a un osciloscopio digital (Tektronix-TDS-744A) donde se registra la señal de GTA

para cada posición angular de la muestra, estas medidas se realizan en un intervalo de incidencia angular de 0 a 45°.

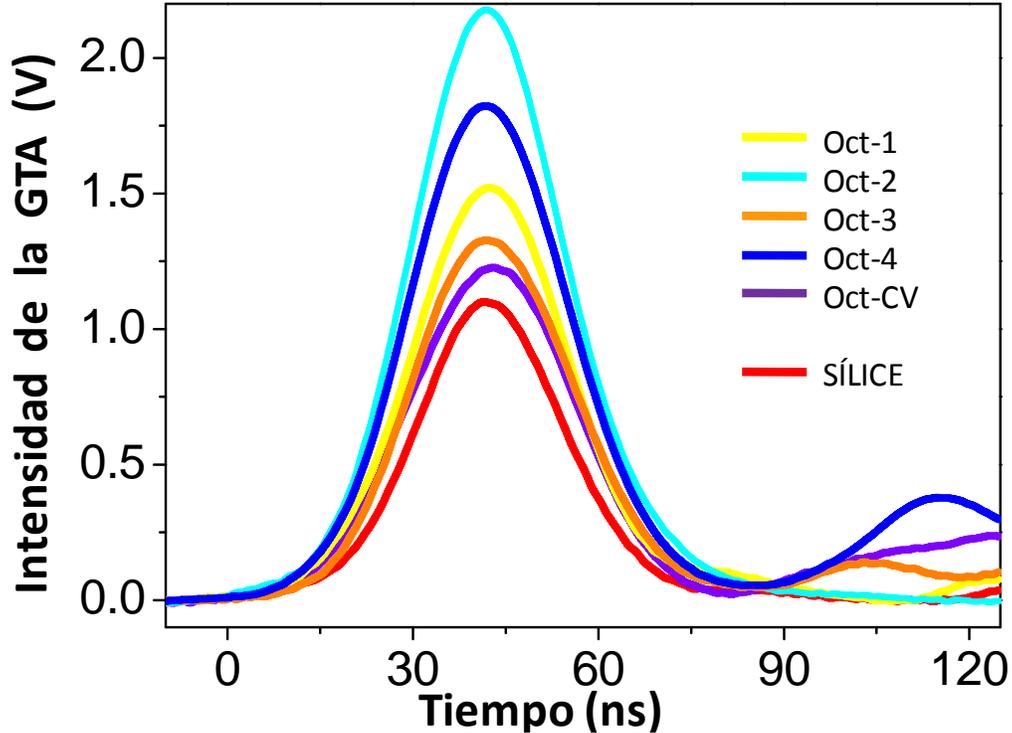


**Figura 4.1.** a) Esquema del arreglo experimental utilizado para la medición del GTA por el método de franjas de Maker; b-c) Fotografías de este sistema experimental donde se observan todas sus componentes (Lab. de Óptica No-lineal, CCADET-UNAM).

Una vez realizada la alineación óptica del arreglo experimental se procedió a la medición de la señal del tercer armónico óptico. Para esto, primero se polarizó el haz fundamental paralelamente al plano de incidencia (polarización **P**, correspondientes a estudios del tipo **P-In/P-Out**), se colocó cada una de las muestras en la platina rotatoria con la normal de la superficie de la muestra alineada con el eje óptico del arreglo (es decir, a un ángulo de cero grados con

respecto a la dirección de propagación de los pulsos láser), asegurando así que el haz enfocado incidiera sobre la superficie de la muestra. Después, se registró la señal de la GTA en función de la variación del ángulo de incidencia del haz fundamental. Después de realizar las medidas para las muestras Oct-(n)/AAP, se realizó también la medida de la GTA en la muestra de referencia de sílice fundido bajo las mismas condiciones experimentales, esto para realizar la calibración y evaluación de las medidas previamente obtenidas.

En la **Figura 4.2** se muestran las señales detectadas en el osciloscopio de los pulsos generados del tercer armónico óptico en su intensidad máxima (a distintos ángulos de incidencia) para las diversas muestras Oct-(n)/AAP desarrolladas, y de la placa de sílice fundida (que mostró el máximo de intensidad a incidencia normal).



**Figura 4.2.** Señales en intensidades máximas de los pulsos de GTA directamente grabadas del osciloscopio para las distintas muestras Oct-(n)/AAP y el material de referencia sílice fundido (substrato plano).

Con las medidas obtenidas por el método de franjas de *Maker*, se puede obtener el valor del coeficiente de la susceptibilidad óptica no-lineal de tercer orden  $\chi_{xxx}^{(3)}(-3\omega; \omega, \omega, \omega)$ , por medio de la siguiente ecuación (ver **sección 1.5.2, Ecuación 1.59**):

$$|\chi_{Hib}^{(3)}| \approx |\chi_{Ref}^{(3)}| \left( \frac{2\ell_{c-Ref}}{\pi} \right) \frac{[(\alpha_0/2)^2 + (\pi/\ell_{c-Hib})^2]^{1/2}}{1 + \exp[-\alpha_0 L/2]} \left[ \frac{I_{3\omega-Hib}}{I_{3\omega-Ref}^{MAX}} \right]^{1/2}. \quad (4.1)$$

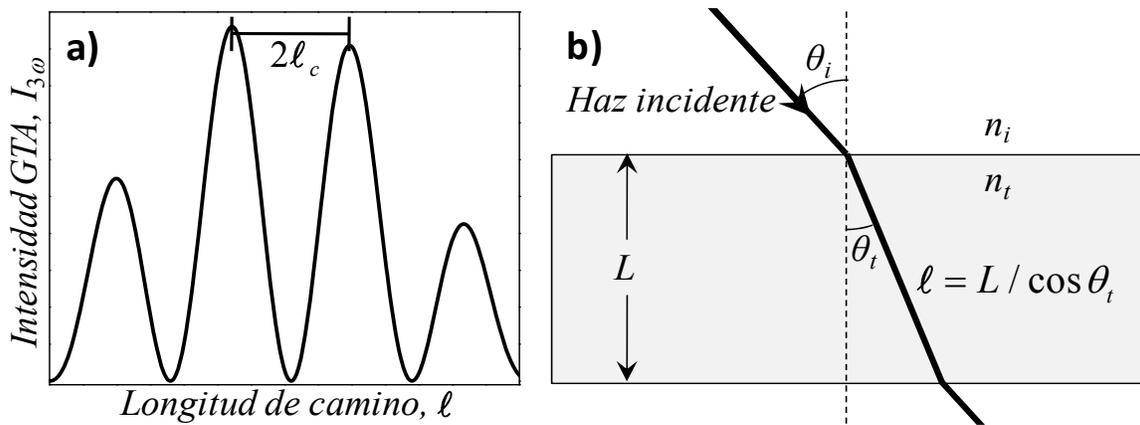
En esta ecuación la longitud de coherencia del material de referencia (sílice) es  $\ell_{c-\text{Ref}} \approx 12 \mu\text{m}$  y su valor de la susceptibilidad es  $\chi_{\text{Ref}}^{(3)}(-3\omega; \omega, \omega, \omega) = 4.342 \times 10^{-22} \text{ m}^2/\text{V}^2$  ( $= 3.11 \times 10^{-14}$  esu) [31], con estos datos se puede calcular el valor de  $\chi_{\text{xxx}}^{(3)}(-3\omega; \omega, \omega, \omega)$  para las muestras Oct-(n)/AAP. Además del coeficiente  $\chi_{\text{xxx}}^{(3)}$  se puede obtener la longitud de coherencia,  $\ell_c$ , de las muestras Oct-(n)/AAP si se conoce el índice de refracción de éstas a la frecuencia fundamental  $n_\omega$ . En nuestro caso particular no fue posible medir este valor, pero se logró medir el valor de  $n_0$  para una longitud de onda de 633 nm (rojo). Podemos usar este valor para obtener una estimación del valor de  $\ell_c$  para el haz láser de 1064 nm. Para esto sólo hay que medir el ángulo  $\theta_i$  entre máximos consecutivos en el patrón de franjas de *Maker*, y con este valor conocer la longitud  $\ell$  que recorrió el haz en el medio y a su vez conocer la longitud de coherencia dada por:

$$2\ell_c = \ell - L = L(1 / \cos \theta_t - 1), \quad (4.2)$$

donde  $\theta_t$  es el ángulo formado por el haz transmitido dentro del medio (ver **Figura 4.3**). Para conocer este ángulo podemos hacer uso de la ley de *Snell*:

$$n_i(\omega) \sin \theta_i = n_t(\omega) \sin \theta_t, \quad (4.3)$$

donde  $n_i$  y  $n_t$  son los índices de refracción en el medio de incidencia y en el medio de transmisión respectivamente, y  $\theta_i$  y  $\theta_t$  son los ángulos de los haces incidente y transmitido respectivamente. Conociendo el valor de  $n_i$  (en nuestro caso será aire con  $n_i \approx 1$ ), y de  $n_t$  y del espesor  $L$  de la muestra es posible conocer la distancia  $\ell$  que recorrió el haz dentro del medio y así obtener la longitud de coherencia dada por la **Ecuación 4.2**, teniendo en cuenta que a  $\theta_t = 0^\circ$  se tenía un valor de intensidad máxima para todas las muestras en las franjas de *Maker*.



**Figura 4.3.** a) Esquema de la intensidad del GTA,  $I_{3\omega}$  en función de la longitud de camino,  $\ell$ , donde se observa que la distancia entre dos máximos consecutivos es dos veces la longitud de coherencia,  $2\ell_c$ . b) Geometría de propagación de rayos en un material óptico para medir la longitud de coherencia en un medio de longitud  $L$  e índice de refracción  $n_t$  usando la ley de *Snell*.

En la **Tabla 4.1** se muestran los valores obtenidos de la longitud de coherencia  $\ell_c$  para cada sistema Oct-(n)/AAP dada por la **Ecuación 4.2** y de los coeficientes  $\chi_{xxxx}^{(3)}(-3\omega; \omega, \omega, \omega)$  medidos a partir de la **Ecuación 4.1** para las muestras híbridas estudiadas, así como del ancho a la mitad del máximo (*FWHM*) de las señales de los pulsos de GTA mostradas en la **Figura 4.2**. Debe tenerse especial cuidado en notar que, para calcular la distancia que el haz recorre en el medio (longitud  $\ell$ ) y la longitud de coherencia  $\ell_c$  se utiliza el valor del ángulo del haz transmitido  $\theta_t$ , mientras que en la **Tabla 4.1** se muestran los ángulos relativos  $\theta_{relativo}$  entre dos valores máximos consecutivos registrados en la señal de GTA, por lo que equivale al ángulo del haz incidente  $\theta_i$ .

**Tabla 4.1.** Valores obtenidos en las diferentes muestras híbridas Oct-(n)/AAP para: el *FWHM* de la señal GTA, los ángulos relativos entre máximos  $\theta_{relativo}$ , la longitud de coherencia  $\ell_c$ , los coeficientes de absorción lineal  $\alpha_0$  y de susceptibilidad no-lineal  $\chi^{(3)}$ . El espesor de las muestras es  $L=45 \mu\text{m}$  y el *FWHM* para la sílice es 27.74 ns.

Sistema	<i>FWHM</i> (ns)	$\theta_{relativo}$ ( $\pm 1^\circ$ )	$\alpha_0(355\text{nm})$ [ $\text{m}^{-1}$ ]	$\ell_c$ ( $\mu\text{m}$ )	$ \chi_{xxxx}^{(3)}(-3\omega; \omega, \omega, \omega) $ ( $\times 10^{-21} \text{m}^2/\text{V}^2$ )
<b>Oct-1/AAP</b>	28.93	20	41,201 $\pm$ 14	0.66 $\pm$ 0.07	12.5 $\pm$ 1.3
<b>Oct-2/AAP</b>	28.80	21	16,712 $\pm$ 5	1.07 $\pm$ 0.11	7.3 $\pm$ 0.7
<b>Oct-3/AAP</b>	30.50	23	58,469 $\pm$ 31	1.12 $\pm$ 0.11	7.3 $\pm$ 0.7
<b>Oct-4/AAP</b>	30.25	33	93,927 $\pm$ 153	2.14 $\pm$ 0.15	4.8 $\pm$ 0.3
<b>Oct-CV/AAP</b>	31.53	20	38,218 $\pm$ 12	0.71 $\pm$ 0.08	10.4 $\pm$ 1.1

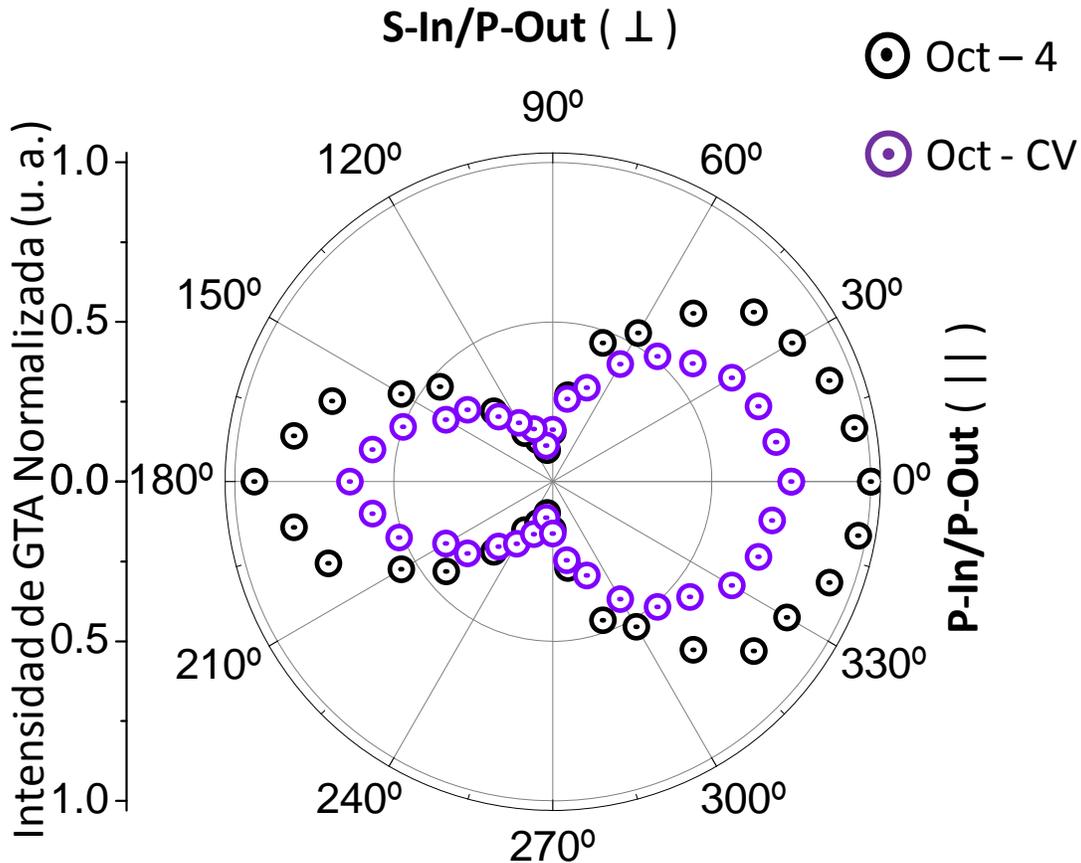
Nótese que el ángulo en la **Ecuación 4.2** es el ángulo del haz transmitido  $\theta_t$ , calculado por medio de la ley de Snell, y que  $\theta_{relativo}$  es, en este caso, el ángulo del haz incidente para el siguiente máximo de la posición de incidencia normal.

Se observa que los valores obtenidos para  $\chi_{xxxx}^{(3)}(-3\omega; \omega, \omega, \omega)$  en los medios Oct-(n)/AAP son mayores comparados con el valor para la sílice ( $\chi_{xxxx}^{(3)}(-3\omega; \omega, \omega, \omega) = 4.342 \times 10^{-22} \text{m}^2/\text{V}^2$ ), y algunos materiales inorgánicos como lo son el fluoruro de bario, el titanil-fosfato de potasio (KTP), y el coloide oro/acetona, con valores entre  $1.5$  y  $16 \times 10^{-22} \text{m}^2/\text{V}^2$  [105, 106]; aunque cabe mencionar que hay materiales como el fluoruro de calcio ( $\text{CaF}_2$ ) y el cloruro de litio ( $\text{LiCl}$ ) que alcanzan valores de  $6$  y  $9 \times 10^{-20} \text{m}^2/\text{V}^2$  [107, 108] y hasta valores de  $\sim 10^{-16} \text{m}^2/\text{V}^2$  en aleaciones de  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  [109]. Esto muestra que estos materiales híbridos aquí desarrollados pueden llegar a ser buenos candidatos para dispositivos fotónicos pues presentan valores de  $\chi^{(3)}$  similares y a veces mayores que el de algunos cristales inorgánicos convencionales.

De los valores obtenidos para  $\chi_{xxxx}^{(3)}(-3\omega; \omega, \omega, \omega)$  de las muestras Oct-(n)/AAP, se observa que el sistema **Oct-1/AAP** presenta el mayor valor, seguido por los sistemas híbridos **Oct-CV/AAP**, **Oct-3/AAP**, **Oct-2/AAP** y **Oct-4/AAP**. Estos resultados concuerdan con el análisis de transferencia de carga entre los diferentes grupos donadores y aceptores, pues se esperaba que el valor obtenido de **Oct-1/AAP** fuera mayor que el del sistema **Oct-2/AAP** al presentar el mismo grupo aceptor ( $\text{CF}_3$ ) y diferente grupo donador (con relación  $\text{CH}_3 < \text{OCH}_3$ ); similarmente, se tiene que el sistema **Oct-3/AAP** presenta un valor mayor al sistema **Oct-4/AAP** pues los grupos aceptor y donador de **Oct-3** ( $\text{NO}_2$  y  $\text{OCH}_3$ , respectivamente) son mejores que los grupos aceptor y donador de **Oct-4** ( $\text{COOEt}$  y  $\text{CH}_3$ , respectivamente). Aun así, se esperaban valores similares para los sistemas **Oct-1/AAP** y el **Oct-4/AAP**, donde el último muestra la señal más baja de los sistemas Oct-(n); esto puede deberse al valor elevado del coeficiente de absorción  $\alpha_0$  y a que presenta el grupo donador más débil de la serie ( $\text{CH}_3$ ). Todos estos resultados, indican que el sistema **Oct-1/AAP** puede ser considerado como un sistema híbrido mejorado en comparación con los demás sistemas Oct-(n)/AAP y a la referencia **Oct-CV/AAP** debido a sus propiedades de eficiencia/transparencia ONL y su simetría sencilla a nivel molecular.

Después de obtener las medidas correspondientes al variar el ángulo de incidencia sobre la muestra (rotación sobre el plano de incidencia) bajo las simetría de polarización P-In/P-Out, se realizaron también mediciones con variación del plano de polarización del haz incidente, es decir, se rotó gradualmente la placa retardadora  $\lambda/2$  para cambiar la orientación relativa entre los dos polarizadores cada cinco grados (esto equivaldría a rotar el plano de la muestra alrededor de su normal). Estas medidas se llevaron a cabo rotando el ángulo relativo de los polarizadores de  $0^\circ$  a  $360^\circ$ , es decir, desde la configuración inicial P-In/P-Out, pasando por la configuración S-In/P-Out, para terminar nuevamente en la configuración P-In/P-Out. Esto con el fin de observar la dependencia de la polarización de la señal de salida de la GTA con el estado de polarización del haz fundamental de excitación (ver esquema polar en la **Figura 4.4**). Debido a que el fenómeno de GTA es de carácter puramente electrónico [20, 25], es decir, la irradiación de la señal GTA depende exclusivamente de las transferencias de carga electrónica entre las componentes moleculares del material y de la movilidad de la nube electrónica molecular, pero no de la geometría estructural y simetría cristalina del medio en estudio, se espera que la intensidad de la GTA disminuya (se anule) en la configuración ortogonal S/In-P/Out (configuración en la que los polarizadores están a un ángulo relativo de  $90^\circ$ ). En la **Figura 4.4** se presentan a manera de

ejemplo, las intensidades normalizadas del GTA en función del ángulo relativo del sistema polarizador-analizador para las muestras híbridas **Oct-4/AAP** y **Oct-CV/AAP**. En esta figura, los máximos se encuentran cuando los polarizadores se encuentran en configuración P-In/P-Out (paralelos entre sí, ángulos de  $0^\circ$  y  $180^\circ$ ). Se observa cómo la intensidad va disminuyendo conforme disminuye el ángulo relativo de los polarizadores hasta alcanzar una configuración S-In/P-Out (perpendiculares entre sí, ángulos de  $90^\circ$  y  $270^\circ$ ), en donde se obtiene el mínimo de intensidad GTA. Físicamente esto quiere decir que la polarización inicial del haz incidente excita la nube electrónica del material solamente en la dirección en que ella incide, y no cambia dentro del material por razones de simetría cristalina (lo que sí sucede en el caso de la generación del segundo armónico óptico o GSA); por esta razón se forma un lóbulo de emisión de GTA típico en efectos de radiación puramente dipolar (de carácter electrónico) y la intensidad de la GTA disminuye a un valor casi nulo cuando los polarizadores son perpendiculares entre sí. Esto demuestra que el fenómeno registrado es efectivamente la GTA (efecto  $\chi^{(3)}$ ), que la muestra es amorfa o isotrópica y que se trata de un fenómeno  $\chi^{(3)}$  puramente electrónico.



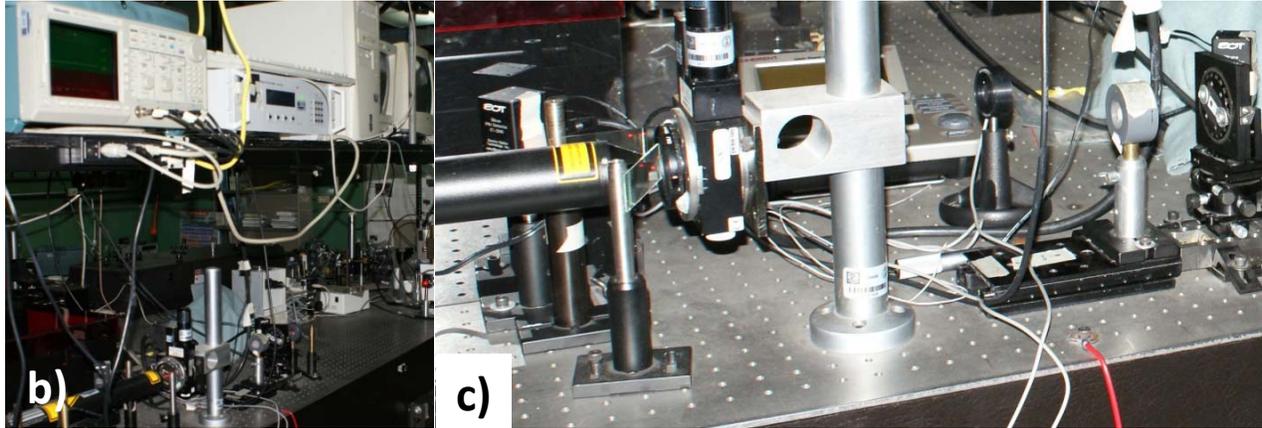
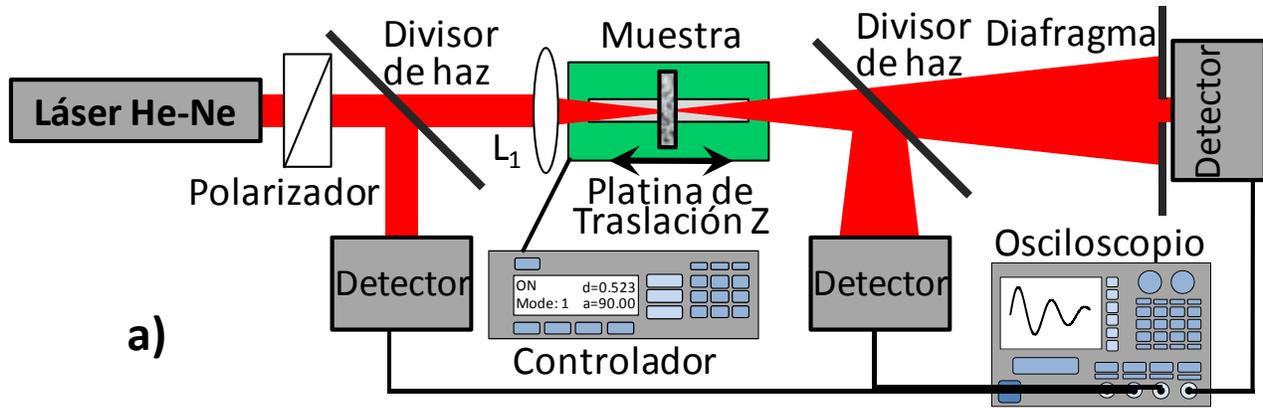
**Figura 4.4.** Intensidades normalizadas del GTA en función del ángulo relativo entre los polarizadores. Nótese que los máximos de intensidad se encuentran cuando los polarizadores están en configuraciones paralelas P/In-P/Out y los mínimos de intensidad cuando tienen configuraciones ortogonales S-In/P-Out.

### 4.3 Medición, calibración y resultados de las mediciones obtenidas por el barrido en Z

Finalmente, se realizó la medida del índice de refracción no-lineal  $n_2$  y del coeficiente de absorción no-lineal  $\beta$  por la técnica de barrido en Z. Para el dispositivo experimental (ver **Figura 4.5**) se utilizó un láser continuo sin polarizar de He-Ne ( $\lambda \approx 632.8$  nm) de 35 mW (Thorlabs, HRR170-1); esta energía se mantuvo constante y fue monitoreada durante las medidas realizadas. El modo espacial del haz láser fue cercano al modo TEM<sub>00</sub> (con perfil de intensidad Gaussiano). El plano de polarización del haz láser utilizado fue ajustado y controlado por medio de un polarizador lineal montado en una platina rotatoria. El haz ya polarizado se enfocó sobre la muestra por medio de una lente positiva ( $f = 5$  cm) donde 6 mW del total de la luz incidía en las muestras bajo estudio. Las muestras se colocaron sobre una platina de traslación lineal motorizada (25 mm de longitud de traslación con una resolución mínima de pasos de 2  $\mu$ m). Se colocó un fotodetector (EOT/ET-2040) a  $\sim 1$  m de distancia de la lente de enfoque, al cual se le antepuso un diafragma (cuya abertura es de  $r_a \approx 1$  mm) que controla la cantidad de luz que llega a este foto-detector (la calibración del parámetro  $S$ ). Las señales capturadas en los fotodetectores fueron medidas con un osciloscopio (Tektronix TDS-744A). Los sistemas de movimiento de la platina rotatoria y de la platina de traslación lineal, así como la administración de las medidas realizadas fueron automatizados y controlados por medio de un programa diseñado en el lenguaje de programación virtual LabView.

De los parámetros empleados en el experimento, se tiene que el valor de la longitud de *Rayleigh* de la lente es de  $z_0 = 3.1$  mm (con  $\lambda = 633$  nm) y  $r_a/w_a \approx 0.125$ . Cabe recordar que  $w_a = w_0(1 + \ell_a^2/z_0^2)^{1/2}$  es el radio del haz láser con perfil de intensidad Gaussiano en el plano de la abertura del diafragma,  $w_0$  es el tamaño del radio de la mancha del haz enfocado (*spot* del haz), y  $\ell_a$  es la distancia del detector al plano focal de la lente empleada.

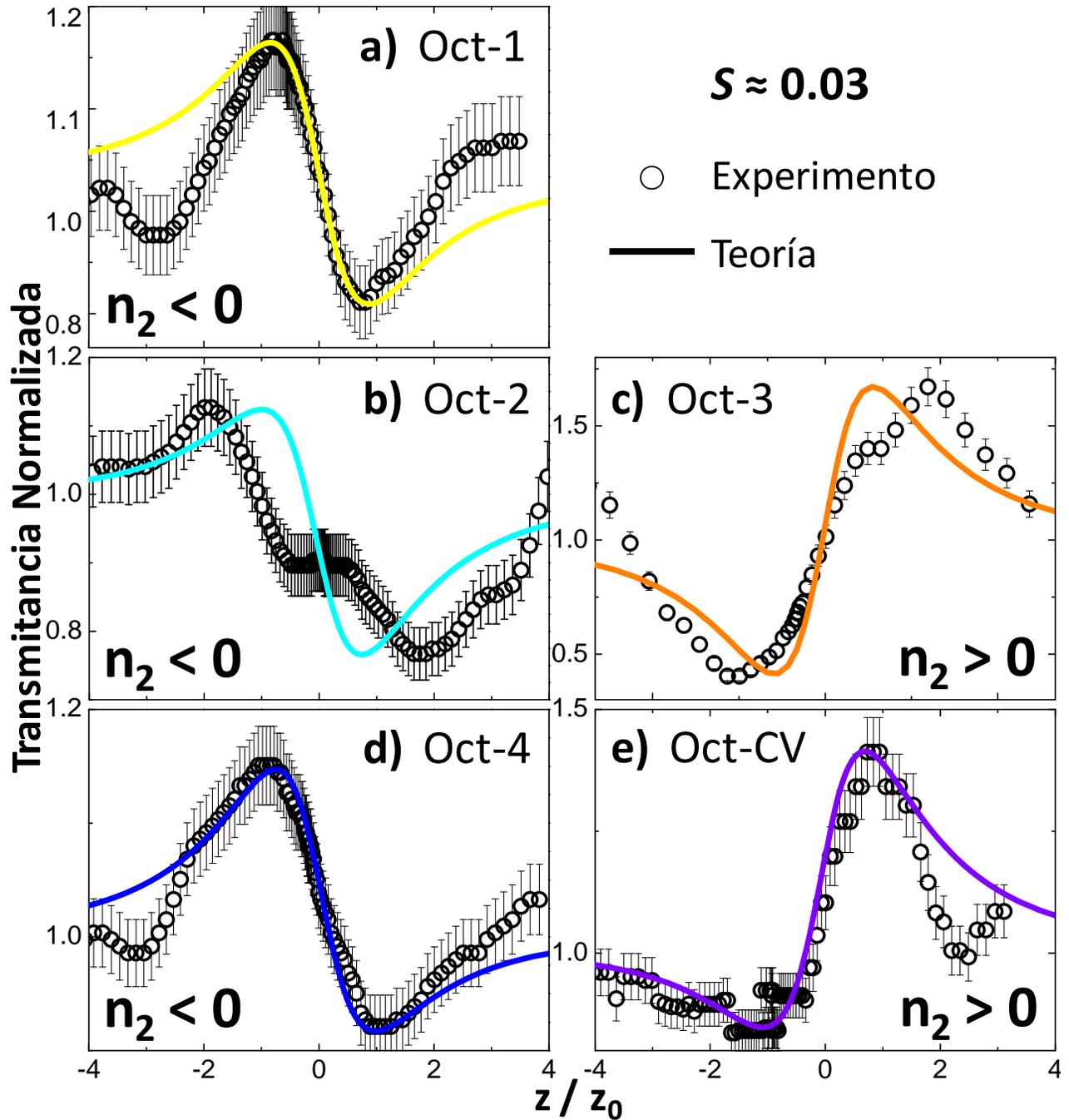
Con estos valores y recordando que  $S = 1 - \exp[-2r_a^2/w_a^2]$ , se obtiene, para las condiciones experimentales empleadas, un valor de  $S \approx 0.03$ , por lo que, de acuerdo a [38] (ver **sección 1.6.3**), se puede emplear la aproximación de *pinhole* en el sistema experimental implementado en este trabajo.



**Figura 4.5.** a) Esquema del arreglo experimental utilizado para la técnica de barrido en Z (Z-Scan); b-c) Fotografías de este sistema experimental donde se observan todas sus componentes (Lab. de Óptica No-lineal, CCADET-UNAM).

En la **Figura 4.6** se muestran las medidas de barrido en Z con transmitancia normalizada y apertura  $S < 1$ , detectado para cada muestra híbrida estudiada. Se puede notar que presentan una asimetría en el tamaño del pico o del valle, según el caso, por lo que podemos decir que existen contribuciones al cambio de fase debidas a la absorción no-lineal. Con esto en cuenta podemos emplear la **Ecuación 1.71** para obtener los valores de  $\Delta\phi_0$  y  $\Delta\psi$ :

$$T(z) = 1 + \frac{4x}{(x^2 + 9)(x^2 + 1)} \Delta\phi_0 - \frac{2(x^2 + 3)}{(x^2 + 9)(x^2 + 1)} \Delta\psi. \quad (4.4)$$



**Figura 4.6.** Medidas de Transmitancia normalizada con  $S \approx 0.03$  (círculos) y ajuste teórico (realizado por medio de la Ecuación 4.4) de las diferentes muestras Oct-(n)/AAP tomadas por medio de barrido en Z.

Se observa claramente que el Oct-2/AAP (Figura 4.6b) presenta una zona plana en el centro de la curva de transmitancia. Esto puede ser indicativo de algún desalineamiento en el sistema experimental, por lo que sería necesario emplear el modelo del barrido en Z fuera de eje (descrito en la sección 1.6.3). Aun así, como se muestra en el Apéndice A, se verá que este modelo no da

valores confiables, por lo que los resultados obtenidos con este modelo no son reportados en este capítulo.

Tomando en cuenta esto último, en la **Tabla 4.2** se muestran los valores de los parámetros de cambio de fase  $\Delta\phi_0$  y  $\Delta\psi$ , obtenidos a partir de los ajustes teóricos (dados por la **Ecuación 4.4**) de las curvas de transmitancia dadas en la **Figura 4.6**, además se muestran nuevamente los valores del índice de refracción lineal  $n_0$  y del coeficiente de absorción lineal  $\alpha_0$  medidos anteriormente para  $\lambda = 633 \text{ nm}$  (ver **sección 3.5**).

**Tabla 4.2.** *Parámetros empleados y resultados en las medidas de barrido en Z para  $S \approx 0.03$  y  $\lambda = 633 \text{ nm}$ .*

Sistema Oct-(n)/AAP	$n_0$	$\alpha_0 [\text{m}^{-1}]$	$\Delta\phi_0$	$\Delta\psi$
<b>Oct-1/AAP</b>	$1.43 \pm 0.055$	$10,814 \pm 4$	$-0.76 \pm 0.03$	$-0.01 \pm 0.01$
<b>Oct-2/AAP</b>	$1.18 \pm 0.147$	$3,434 \pm 3$	$-0.87 \pm 0.04$	$+0.13 \pm 0.01$
<b>Oct-3/AAP</b>	$1.24 \pm 0.045$	$8,827 \pm 3$	$+3.15 \pm 0.05$	$-0.10 \pm 0.04$
<b>Oct-4/AAP</b>	$1.28 \pm 0.047$	$14,699 \pm 4$	$-0.56 \pm 0.02$	$-0.08 \pm 0.01$
<b>Oct-CV/AAP</b>	$1.38 \pm 0.052$	$21,391 \pm 6$	$+1.35 \pm 0.04$	$-0.30 \pm 0.02$

*Intensidad del láser 6.0mW. Longitud de Rayleigh de la lente  $z_0 = 3.1 \text{ mm}$ .*

Es importante recordar que el signo de  $n_2$  puede obtenerse directamente de la forma de la curva, así como del signo de  $\Delta\phi_0$ . Asimismo, el signo de  $\beta$  se obtiene directamente del signo de  $\Delta\psi$ .

Con los parámetros de la **Tabla 4.2** se realizaron los cálculos del índice de refracción no-lineal  $n_2$  y del coeficiente de absorción no-lineal  $\beta$  de los sistemas híbridos Oct-(n)/AAP calculados a  $\lambda = 633 \text{ nm}$  por medio de las siguientes ecuaciones (ver **Capítulo 1**): para el valor del índice de refracción no-lineal (**Ecuación 1.64**):

$$\Delta\phi_0 = (2\pi / \lambda) I_0 n_2 L_{eff}; \quad (4.5)$$

para el coeficiente de absorción no-lineal (**Ecuación 1.70**):

$$\Delta\psi = \beta I_0 L_{eff} / 2. \quad (4.6)$$

En estas últimas ecuaciones, el valor de  $L_{eff}$  está dado por (**Ecuación 1.38**):

$$L_{eff} = \left[ \frac{1 - e^{-\alpha_0 L}}{\alpha_0} \right]. \quad (4.7)$$

Los valores obtenidos para el índice de refracción no lineal  $n_2$  y para el coeficiente de absorción no-lineal  $\beta$  obtenidos por medio de las ecuaciones anteriores para los diferentes sistemas Oct-(n)/AAP, se muestran en la **Tabla 4.3**.

**Tabla 4.3.** Valores de los parámetros no-lineales de las muestras híbridas Oct-(n)/AAP a  $\lambda=633\text{nm}$ .

Sistema	$n_2$ ( $\times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{W}$ )	$\beta$ ( $\times 10^{-4} \text{ m/W}$ )
<b>Oct-1/AAP</b>	$- 1.75 \pm 0.06$	$- 0.46 \pm 0.46$
<b>Oct-2/AAP</b>	$- 1.72 \pm 0.08$	$+ 4.91 \pm 0.20$
<b>Oct-3/AAP</b>	$+ 7.01 \pm 0.11$	$- 4.20 \pm 1.55$
<b>Oct-4/AAP</b>	$- 1.41 \pm 0.05$	$- 4.06 \pm 0.42$
<b>Oct-CV/AAP</b>	$+ 3.91 \pm 0.12$	$- 17.11 \pm 1.01$

*Intensidad del láser 6.0mW. Longitud de Rayleigh de la lente  $z_0=3.1\text{mm}$ .*

De estos últimos datos, se observa que el sistema **Oct-2/AAP** es el único que presentó absorción de dos fotones (dado por  $\beta$  positivo), mientras que los demás sistemas Oct-(n)/AAP presentaron el fenómeno de absorción saturable (dado por el valor negativo de  $\beta$ ). Además, claramente se observa que los valores de  $n_2$  son muy grandes ( $\sim 10^{-10} \text{ m}^2/\text{W}$ ) comparados con valores típicos como el de la referencia de sílice fundida ( $3 \times 10^{-20} \text{ m}^2/\text{W}$ ) y otros como el fluoruro de bario, el fluoruro de cerio y el KTP con valores de 2, 4 y  $21 \times 10^{-20} \text{ m}^2/\text{W}$ , respectivamente [105, 110]; y otros materiales como aleaciones con  $\text{As}_{20}\text{Se}_{60}$  y  $\text{As}_{40}\text{S}_{30}\text{Se}_{30}$  con valores de  $3000 \times 10^{-20} \text{ m}^2/\text{W}$  [111]. Los valores tan altos de las muestras híbridas desarrolladas pueden deberse a efectos térmicos: se ha mostrado que, cuando se realiza la medida del índice  $n_2$  con la técnica del barrido en  $Z$  con láseres continuos (como se hizo en este trabajo) se tienen contribuciones térmicas al valor del índice  $n_2$ , que predominan sobre las contribuciones de origen electrónico; por ejemplo, el valor para la sílice fundida puede variar desde  $n_2 = 3 \times 10^{-20} \text{ m}^2/\text{W}$  hasta incluso valores de  $\sim 10^{-15} \text{ m}^2/\text{W}$  [20]. Una forma de evitar estas contribuciones de origen térmico es utilizar sistemas láseres pulsados. Bajo estas condiciones y dependiendo del periodo de los pulsos de luz emitidos, es posible llegar a un estado estacionario del fenómeno conjunto de absorción-emisión

que ocurre en el medio material, pudiendo entonces medir el valor de  $n_2$  debido únicamente a las contribuciones electrónicas sin modificar sustancialmente la teoría aquí empleada.

Finalmente, con los valores calculados de los coeficientes  $n_2$  y  $\beta$ , es posible obtener los valores de la parte real e imaginaria del coeficiente  $\chi_{xxxx}^{(3)}(-\omega; \omega, -\omega, \omega)$ : por medio de la **Ecuación 1.28** para la parte Real y la **Ecuación 1.35** para la parte Imaginaria (ver **sección 1.3**).

Para la parte Real:

$$n_2 = \frac{c\mu_0}{2n_0^2} \text{Re}\{\chi^{(3)}\}, \quad (4.8)$$

y para la parte Imaginaria:

$$\beta = \frac{\omega}{n_0\epsilon_0 c^2} \text{Im}\{\chi^{(3)}\}, \quad (4.9)$$

En la **Tabla 4.4** se muestran los resultados de los valores obtenidos en los sistemas híbridos para las partes Real e Imaginaria del coeficiente de susceptibilidad no-lineal de tercer orden  $\chi_{xxxx}^{(3)}(-\omega; \omega, -\omega, \omega)$  así como su valor absoluto.

**Tabla 4.4.** Valores de las partes Real e Imaginaria de  $\chi_{xxxx}^{(3)}(-\omega; \omega, -\omega, \omega)$  obtenidas por la técnica de barrido en Z en las muestras híbridas Oct-(n)/AAP a  $\lambda=633\text{nm}$ .

Sistema	$\text{Re}\{\chi_{xxxx}^{(3)}\}$	$\text{Im}\{\chi_{xxxx}^{(3)}\}$	$ \chi_{xxxx}^{(3)}(-\omega; \omega, -\omega, \omega) $
Oct-(n)/AAP	( $\times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{V}^2$ )	( $\times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{V}^2$ )	( $\times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{V}^2$ )
<b>Oct-1/AAP</b>	$-1.9 \pm 0.21$	$-0.02 \pm 0.02$	$1.9 \pm 0.21$
<b>Oct-2/AAP</b>	$-1.3 \pm 0.38$	$+0.16 \pm 0.03$	$1.3 \pm 0.38$
<b>Oct-3/AAP</b>	$+5.7 \pm 0.51$	$-0.14 \pm 0.06$	$5.7 \pm 0.51$
<b>Oct-4/AAP</b>	$-1.2 \pm 0.13$	$-0.14 \pm 0.02$	$1.2 \pm 0.13$
<b>Oct-CV/AAP</b>	$+4.0 \pm 0.42$	$-0.63 \pm 0.06$	$4.0 \pm 0.42$

*Intensidad del láser 6.0mW. Longitud de Rayleigh de la lente  $z_0=3.1\text{mm}$ .*

Al igual que con los valores de  $\chi_{xxxx}^{(3)}(-3\omega; \omega, \omega, \omega)$  medidos con la técnica de franjas de *Maker* por medio del GTA, el sistema **Oct-CV/AAP** presenta uno de los valores más altos, como era de esperarse: sus grupos donador y aceptor hacen que este compuesto presente una transferencia de

carga altamente eficiente, lo que se traduce en un alto desempeño en efectos de ONL. Con estos últimos resultados se observa también que para los compuestos octopolares Oct-(n), el sistema **Oct-3/AAP** presenta el valor más alto de  $\chi_{xxxx}^{(3)}(-\omega; \omega, -\omega, \omega)$ , como se había supuesto en función de sus grupos aceptores y donadores, mientras que el **Oct-4/AAP** presenta el valor más bajo del coeficiente  $\chi_{xxxx}^{(3)}(-\omega; \omega, -\omega, \omega)$ .

En general, se observan buenos valores de  $\chi^{(3)}$  para todos los sistemas híbridos Oct-(n)/AAP bajo las técnicas de franjas de *Maker* y de barrido en *Z*. Cabe señalar que todas las muestras híbridas Oct-(n)/AAP presentaron buena estabilidad térmica y mecánica ya que no se presentaron cambios en la señal de la GTA después de tiempos considerablemente largos de exposición a la radiación láser incidente. Una propuesta para mejorar los valores de la GTA bajo la técnica empleada es utilizar longitudes de onda láser incidentes que no presenten una absorción lineal considerable por los materiales empleados en las longitudes de onda de los armónicos obtenidos. Para la técnica de barrido en *Z*, se recomienda utilizar haces láser pulsados a frecuencias (o longitudes de onda) lejos de los valores de resonancia de los materiales.

Finalmente, y para complementar el trabajo realizado, en la **Tabla 4.5** se dan los valores para los coeficientes  $\chi^{(3)}$  y  $n_2$  (mostrados en tablas previas en unidades del Sistema Internacional: SI o MKS) en unidades electrostáticas (esu, también conocidas como unidades *Gaussianas*), ya que son unidades ampliamente usadas en mediciones de ONL. Para cambiar los valores de  $\chi^{(3)}$  a su equivalente en unidades esu, se hace uso de la siguiente relación [19, 30]:

$$\chi_{(\text{MKS})}^{(3)} = \frac{4\pi}{c^2 \times 10^{-8}} \chi_{(\text{esu})}^{(3)}. \quad (4.10)$$

Análogamente, para cambiar los valores de  $n_2$  a su equivalente en unidades esu, se emplea la siguiente relación [23]:

$$n_{2(\text{esu})} = \frac{cn_0}{40\pi} n_{2(\text{MKS})}; \quad (4.11)$$

donde  $c$  [m/s] es la velocidad de la luz en el vacío. Nótese que para cambiar el valor de  $n_2$  de unidades MKS a unidades esu, es necesario conocer el valor de  $n_0$  de las muestras en estudio. De esta forma, la **Tabla 4.5** muestra los valores para los coeficientes  $\chi_{xxxx}^{(3)}(-3\omega; \omega, \omega, \omega)$  (medido por la GTA),  $\chi_{xxxx}^{(3)}(-\omega; \omega, -\omega, \omega)$  y  $n_2$  transformados al sistema *Gaussiano*:

**Tabla 4.5.** Valores de  $\chi^{(3)}$  y de  $n_2$  en unidades esu de las muestras híbridas Oct-(n)/AAP medidas por los métodos de franjas de Maker y de barrido en Z.

<b>Sistema</b>	$ \chi_{xxxx}^{(3)}(-3\omega; \omega, \omega, \omega) $ ( $\times 10^{-13}$ esu) <sup>a</sup>	$ \chi_{xxxx}^{(3)}(-\omega; \omega, -\omega, \omega) $ ( $\times 10^{-4}$ esu) <sup>b</sup>	$n_2$ ( $\times 10^{-3}$ esu) <sup>b</sup>
<b>Oct-1/AAP</b>	9.0 ± 0.9	1.4 ± 0.15	- 0.60 ± 0.20
<b>Oct-2/AAP</b>	5.2 ± 0.5	0.9 ± 0.27	- 0.49 ± 0.22
<b>Oct-3/AAP</b>	5.2 ± 0.5	4.1 ± 0.36	+ 2.1 ± 0.33
<b>Oct-4/AAP</b>	3.4 ± 0.2	0.9 ± 0.10	- 0.43 ± 0.15
<b>Oct-CV/AAP</b>	7.5 ± 0.8	2.9 ± 0.30	+ 1.3 ± 0.38

<sup>a</sup> medidas de franjas de Maker con  $\lambda_\omega=1064\text{nm}$ . <sup>b</sup> medidas de barrido en Z con  $\lambda=633\text{nm}$ .

Las unidades esu de  $\chi^{(3)}$  son  $\text{cm}^2/\text{statvolt}^2 = \text{cm}^3/\text{erg}$ ; las unidades esu de  $n_2$  son  $\text{cm}^2 \text{ seg}/\text{erg}$ . Debe notarse que en la **Tabla 4.5** los valores de  $\chi^{(3)}$  de la primera columna son los obtenidos por la GTA,  $\chi_{xxxx}^{(3)}(-3\omega; \omega, \omega, \omega)$ , mediante el método de franjas de *Maker* a  $\lambda_\omega = 1064 \text{ nm}$ , mientras que los valores de la segunda columna son los obtenidos por medio de la técnica de barrido en Z,  $\chi_{xxxx}^{(3)}(-\omega; \omega, -\omega, \omega)$ , a partir del valor del índice de refracción no-lineal a  $\lambda = 633 \text{ nm}$ .

## Conclusiones

---

- En la presente tesis, se logró la fabricación de materiales híbridos mediante la preparación de membranas de alúmina anódica porosa (AAP) donde se logró abrir completamente los poros para la obtención de nanotubos altamente ordenados. Estas membranas AAPs fueron entonces dopadas por inserción mecánica asistida por vacío, con diversas moléculas orgánicas con simetría octopolar, nombradas en este trabajo como la serie **Oct-(n)** con  $n = 1, 2, 3$  y **4**, además de implementar la molécula de referencia *Cristal Violeta* (**Oct-CV**). La técnica empleada para generar las membranas de alúmina fue la polarización anódica de dos pasos en electrolitos acuosos, en este caso en ácido oxálico, el cual es un método ampliamente estudiado y estandarizado para obtener los arreglos hexagonales de nanoporos y nanotubos homogéneos de excelente calidad y útiles para diversas aplicaciones.
- Los materiales híbridos Oct-(n)/AAP obtenidos por estas técnicas fisico-químicas muestran una excelente estabilidad mecánica y térmica. Estos materiales fueron caracterizados por distintas técnicas tanto morfológicas como espectroscópicas y de óptica lineal y no-lineal, tales como: microscopia de AFM, difracción de rayos X, Absorción y Transmitancia UV-Visible, espectroscopias de Fluorescencia y de emisión Raman, medición del índice de refracción lineal ( $n_0$ ), y del coeficiente de absorción lineal ( $\alpha_0$ ), medición del coeficiente  $\chi_{xxxx}^{(3)}(-3\omega; \omega, \omega, \omega)$  de la susceptibilidad óptica no-lineal de tercer orden por el método de franjas de *Maker*; y por último, la medición del índice de refracción no-lineal ( $n_2$ ) y del coeficiente de absorción no-lineal ( $\beta$ ) por la técnica de barrido en  $Z$ .
- Específicamente, los materiales híbridos Oct-(n)/AAP se obtuvieron al dopar las membranas de AAP con los diferentes sistemas octopolares **Oct-(n)**, disueltos en soluciones de Tetrahidrofurano (THF), por el método de inclusión mecánicamente asistida por una bomba de vacío. Se obtuvieron muestras híbridas con formas de pequeños discos de 6 mm de diámetro por 45  $\mu\text{m}$  de espesor, que es el tamaño de la longitud de los nanotubos, soportados por la placa de aluminio que no se trató en el anodizado, lo que les brinda una buena manejabilidad y portabilidad y sin riesgo de romper las delicadas muestras. Se observó también que es posible

controlar la cantidad de dopante y la geometría de las muestras para obtener materiales homogéneos y amorfos, características que fueron confirmadas por los estudios de AFM y de difracción de rayos X, estudios en los cuales no se observan bandas estrechas de difracción indicando una estructura completamente amorfa para los sistemas híbridos obtenidos.

- En los espectros de Absorción y de Transmitancia óptica se observa que los sistemas híbridos presentan gran absorción en el intervalo de 200 - 400 nm, en particular en la longitud de onda de 355 nm, la cual es empleada en los experimentos de generación de tercer armónico óptico (GTA), por lo que fue necesario realizar ajustes en la teoría de óptica no-lineal, y se pudieron calcular los valores de la absorción lineal para las longitudes de onda de interés. En el sistema **Oct-CV/AAP** se observa una banda más con máximo de absorción a 595 nm debida a una ruptura de simetría ocasionada por el solvente o a la capacidad de los grupos donadores de estabilizar el carbocatión. En los espectros de fluorescencia óptica se observaron las bandas de emisión de los sistemas Oct-(n)/AAP, los cuales conservaban la banda de la emisión característica de cada molécula en solución, pero estructuradas por la emisión típica de la matriz anfitriona de AAP. El **Oct-3/AAP** presentó una baja emisión debido a la presencia de los grupos nitro.
- Referente a la espectroscopia Raman, en los sistemas híbridos se localizaron únicamente las principales bandas correspondientes a las vibraciones de las moléculas prístinas, ya que la matriz AAP no presentó emisión alguna en el intervalo de operación del equipo. En estos espectros no se localizó alguna banda (enlace correspondiente) que pudiese indicar la existencia de alguna interacción química entre la matriz anfitriona y los cromóforos huésped, lo que indica la falta de uniones covalentes entre los materiales dopantes y la matriz de AAP, generando así un sistema híbrido sencillo (Tipo I, según la clasificación dada en [112]). Además se midieron los índices de refracción lineales a 633 nm,  $n_0(633 \text{ nm})$ , de los sistemas híbridos desarrollados. Todos los estudios espectroscópicos, de rayos X, de AFM y de medición del índice de refracción lineal demuestran una adecuada inserción de las moléculas huésped dentro de la matriz anfitriona AAP, así como la viabilidad de implementar las AAPs como matrices capaces de albergar distintas estructuras orgánicas con propiedades ópticas para sus estudios y caracterizaciones en sistemas de estado sólido, esto dada la alta

transparencia y poca actividad química que muestran estas estructuras provocando una nula interferencia con las propiedades de los compuestos de interés para aplicaciones ópticas.

- Después de la caracterización de óptica lineal, se procedió a la caracterización de ONL, primeramente con la medición del coeficiente  $\chi_{xxxx}^{(3)}(-3\omega; \omega, \omega, \omega)$  de la susceptibilidad óptica no lineal de tercer orden por el método de franjas de *Maker*. Para esto, se utilizó una placa de sílice fundida como material estándar de referencia para el proceso de calibración en estas medidas. Se logró la medición y estimación de este coeficiente para todas las muestras híbridas, dando como resultado valores mayores a los de varios materiales inorgánicos previamente reportados. Estos valores fueron del orden de  $10^{-21} \text{ m}^2/\text{V}^2$ , lo que muestra la buena eficiencia en la transferencia de carga entre los grupos aceptores y donadores de las diferentes moléculas, especialmente para el sistema **Oct-1**, que mostró el mayor valor de la susceptibilidad óptica no-lineal de tercer orden. Los demás sistemas **Oct-(n)** aunque presentan valores considerables, no superaron los valores que presenta el **Oct-CV**, un material ampliamente utilizado para investigación en la línea de la óptica no-lineal de medios orgánicos octopolares. No obstante, los sistemas moleculares **Oct-(n)** presentan una mayor transparencia que el compuesto **Oct-CV**, lo cual es ventajoso para diversas aplicaciones ópticas.
- Se midieron los valores del índice de refracción y coeficiente de absorción no-lineales de los sistemas Oct-(n)/AAP por medio de la técnica de barrido en Z. De estos estudios, para el índice  $n_2$ , se obtuvieron valores del orden de  $10^{-10} \text{ m}^2/\text{W}$  y, para el coeficiente  $\beta$ , valores de hasta  $10^{-4} \text{ m}/\text{W}$ . El sistema **Oct-2/AAP** presentó el fenómeno de absorción de dos fotones, mientras que los demás sistemas Oct-(n)/AAP presentaron el fenómeno de absorción saturable dado por  $-\beta = -\alpha_0/I_S$ . En estos estudios se observó también que el sistema **Oct-3/AAP** presentó el mayor valor de  $n_2$ , seguido por el valor del sistema **Oct-CV/AAP** (que presenta el valor mayor de  $\beta$ ) y los sistemas **Oct-1/AAP** y **Oct-2/AAP**, que presentan valores semejantes. Los sistemas **Oct-(n)** presentan buenos valores de susceptibilidad y de índice de refracción no-lineales, por lo que pueden ser considerados como buenos candidatos para posibles aplicaciones optoelectrónicas y fotónicas, además de que presentan una simetría plana mucho más sencilla para su análisis y caracterización tanto teórica como experimental que la

geometría del **Oct-CV**. Los valores tan altos observados para el índice de refracción no-lineal (normalmente del orden de  $10^{-20}$  m<sup>2</sup>/W) pueden deberse a efectos térmicos ocurridos por el hecho de utilizar un láser continuo como haz incidente en las muestras, pues se ha demostrado que con el uso de haces láser continuos se presentan efectos térmicos que dominan sobre los efectos electrónicos del índice de refracción dependiente de la intensidad. Se recomienda, para un trabajo futuro, cambiar el sistema láser de excitación en el dispositivo de barrido en Z por uno pulsado para evitar este tipo de efectos en las mediciones.

- Con todo lo anterior se comprueba toda una metodología útil para la fabricación de materiales híbridos orgánico-inorgánicos con matrices de nanotubos altamente ordenados de AAP que ofrecen buena calidad óptica y propiedades térmicas y mecánicas aceptables, que brindan un medio químicamente inerte conveniente para alojar compuestos orgánicos de interés en aplicaciones ópticas, para formar así sistemas ópticamente activos en un formato manipulable de estado sólido. Las membranas AAPs pueden obtenerse en forma relativamente sencilla y económica por el método implementado en este trabajo, con la geometría y tamaño deseados al cambiar el tiempo de anodizado y/o la concentración del electrolito.

# Implementación del ajuste teórico del barrido en Z fuera de eje en las medidas realizadas

### A.1. Introducción

Como se mencionó en el **capítulo 1**, es posible emplear el ajuste del barrido en Z fuera de eje para ajustar los datos experimentales obtenidos de los sistemas Oct-(n)/AAP cuando las condiciones experimentales o las mismas muestras lo requieren (recuérdese que este método puede emplearse cuando  $\text{Re}\{\chi^{(3)}\} \ll \text{Im}\{\chi^{(3)}\}$ ). Al emplear este método, si se cumple la aproximación de *pinhole* (como es el caso aquí presentado), se requiere ajustar un parámetro más a las ecuaciones. Este parámetro es la distancia  $r$  descrita en la **sección 1.6.3**, que es la distancia del desajuste o desalineamiento que existe entre el detector  $A_2$  (con el diafragma, que da el valor del parámetro  $S$ ) y el eje óptico del sistema experimental del barrido en Z.

### A.2. Resultados de las mediciones obtenidas por el barrido en Z fuera de eje

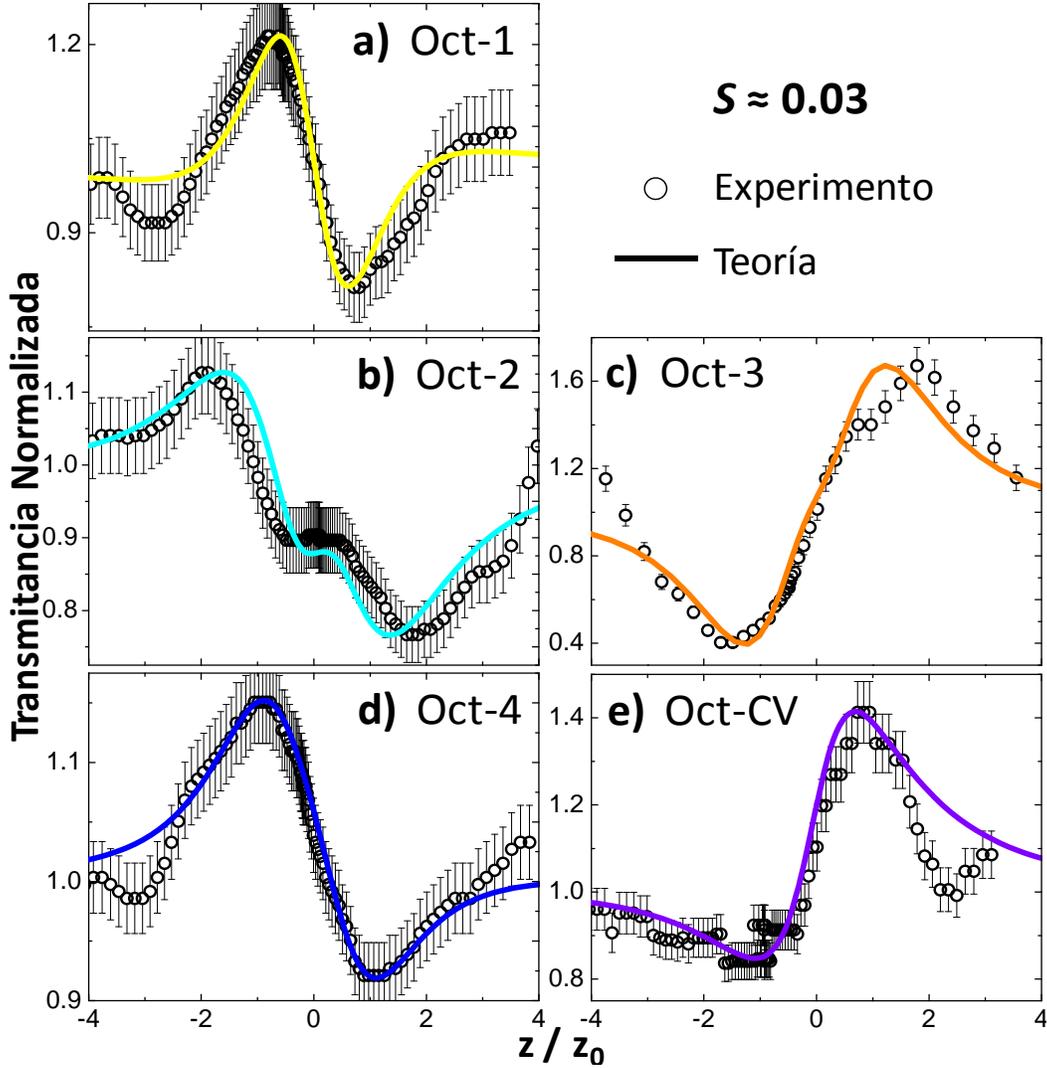
Las medidas que se van a analizar, son las mismas que se presentan y se describen en la **sección 4.3**, sólo que en la presente sección se ajustarán a las curvas experimentales obtenidas el modelo teórico del barrido en Z fuera de eje descrito por la **Ecuación 1.74**:

$$T = \exp(-2\rho^2) + 2 \exp\left[-4\rho^2 \left(\frac{x^2+3}{x^2+9}\right)\right] \left\{ \frac{(x^2+3)\sin(-\Theta) + 2x \cos(-\Theta)}{(x^2+9)(x^2+1)} \Delta\phi_0 - \frac{(3+x^2)\cos(-\Theta) + 2x \sin(-\Theta)}{(x^2+9)(1+x^2)} \Delta\psi \right\}, \quad (\text{A.1})$$

con  $\Theta = 8\rho^2 x / (x^2 + 9)$ .

En esta ecuación,  $\rho = r/w_a$ , donde  $r$  es el desplazamiento radial y  $w_a$  es el radio del haz en el plano de la abertura.  $\Delta\phi_0$  y  $\Delta\psi$  son, nuevamente, los desfases debidos a la refracción y a la absorción no-lineales, respectivamente. También  $x = z/z_0$ , con  $z_0$  la Longitud de *Rayleigh*.

En la **Figura A.1** se muestran las curvas obtenidas al realizar el ajuste de este modelo a los datos experimentales obtenidos anteriormente y mostrados en la **sección 4.3**. Nuevamente, es importante recordar que la abertura  $A_2$  (de  $r_a \approx 1$  mm) se encontraba a  $\sim 1$  m de distancia de la lente de enfoque, y  $r_a/w_a \approx 0.125$ , con  $w_a$  el radio del haz láser Gaussiano en el plano de la abertura del diafragma, lo que da un valor de  $S \approx 0.03$ .



**Figura A.1.** Medidas de Transmitancia normalizada con  $S \approx 0.03$  (círculos) y ajuste teórico (realizado por medio de la **Ecuación A.1**) de las diferentes muestras Oct-(n)/AAP tomadas por medio de barrido en Z.

En la **Tabla A.1** se muestran los valores de los parámetros de cambio de fase  $\Delta\phi_0$ ,  $\Delta\psi$  y  $r$ , obtenidos a partir de los ajustes teóricos de las curvas de transmitancia dadas en la **Figura A.1**, así como del índice  $n_2$  y el coeficiente  $\beta$ , calculados igualmente con las **Ecuaciones A.2** y **A.3** respectivamente:

$$\Delta\phi_0 = (2\pi / \lambda) I_0 n_2 L_{eff}; \quad (\text{A.2})$$

$$\Delta\psi = \beta I_0 L_{eff} / 2. \quad (\text{A.3})$$

Donde el valor de  $L_{eff}$  está dado por:

$$L_{eff} = \left[ \frac{1 - (e^{-\alpha_0 L})}{\alpha_0} \right]. \quad (\text{A.4})$$

**Tabla A.1.** *Parámetros empleados y resultados en las medidas de barrido en Z para  $S \approx 0.03$  y  $\lambda = 633 \text{ nm}$  obtenidos por medio del barrido en Z fuera de Eje (Ecuación A.1).*

Sistema	$\Delta\phi_0$	$\Delta\psi$	$r$	$n_2$	$\beta$
Oct-(n)/AAP			[mm]	( $\times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{W}$ )	( $\times 10^{-4} \text{ m/W}$ )
Oct-1/AAP	$-1.67 \pm 0.09$	$-0.014 \pm 0.011$	52	$-3.87 \pm 0.21$	$-0.65 \pm 0.51$
Oct-2/AAP	$+1.81 \pm 0.03$	$+0.183 \pm 0.023$	70	$+3.58 \pm 0.06$	$+7.19 \pm 0.89$
Oct-3/AAP	$-4.20 \pm 0.07$	$-0.100 \pm 0.070$	77	$-9.35 \pm 0.16$	$-4.42 \pm 3.09$
Oct-4/AAP	$+0.40 \pm 0.02$	$-0.089 \pm 0.011$	85	$+1.00 \pm 0.05$	$-4.41 \pm 0.52$
Oct-CV/AAP	$+1.35 \pm 0.04$	$-0.298 \pm 0.018$	00	$+3.91 \pm 0.12$	$-17.11 \pm 1.01$

*Intensidad del láser 6.0mW. Longitud de Rayleigh de la lente  $z_0 = 3.1 \text{ mm}$ .*

Es importante mencionar que en los casos de los sistemas con los Oct-(n) con  $n = 2, 3$  y  $4$ , con los parámetros experimentales empleados, se obtuvo en el ajuste teórico la presencia de la inversión de la curva (secuencia pico-valle por una valle-pico o viceversa, ver **Figura 1.11**) debido al desajuste de la alineación del sistema experimental. Por este motivo, no puede darse, a simple observación de las gráficas de los datos experimentales, el valor del índice  $n_2$  como se discutió en la **sección 1.6.2**. Sin embargo, este valor puede darse directamente del signo de  $\Delta\phi_0$ . Igualmente, el signo de  $\beta$  se obtiene directamente del signo de  $\Delta\psi$ .

Al comparar los ajustes teóricos dados en la **Figuras 4.6 (capítulo 4)** y **A.1** con los diferentes modelos teóricos, se observa claramente que las curvas de datos correspondientes a los sistemas **Oct-2/AAP** y **Oct-3/AAP**, ajustan en mejor acuerdo con el modelo de barrido en Z fuera de eje (dado en la **Ecuación A.1**). A pesar de esto, al observar los valores del parámetro  $r$  (que indica la desviación del detector con el eje óptico del arreglo experimental) en la **Tabla A.1**, debe notarse que son valores considerablemente grandes (de unas decenas de milímetros) para un arreglo óptico. Hay que tener en cuenta que, en cualquier arreglo experimental que requiera de componentes ópticas, la alineación de éste es de primordial importancia, pues la mínima variación puede modificar ampliamente la alineación y los resultados obtenidos durante la realización del experimento.

Por esta razón, en este trabajo, se ha de considerar que, aunque el modelo del sistema fuera de eje ajusta mejor a los datos experimentales, el parámetro  $r$  empleado no es confiable debido a su magnitud, por lo que los datos que fueron considerados y reportados como valores finales de las medidas realizadas son las presentadas en el **capítulo 4**.

Las variaciones que se observan entre el modelo teórico empleado en el **capítulo 4** y los datos experimentales, pueden ser atribuidas a alguna dispersión de luz presente en el sistema por algún defecto no advertido en la muestra estudiada, o bien al esparcimiento que mostraron algunas muestras y que afectó en gran medida la correcta detección de la luz en el detector  $D_2$  situado en el campo lejano después del diafragma  $A_2$ , o a otros factores desconocidos en este momento.

### **A.3. Conclusiones de los valores obtenidos por el barrido en $Z$ fuera de eje**

Los datos obtenidos con el sistema del barrido en  $Z$  fuera de eje fueron medidos y reportados en este Apéndice. Aun así, se concluye que los valores finales obtenidos (más confiables) de los experimentos realizados son los presentados en el **capítulo 4**.

Como se mencionó anteriormente, se cree que los valores obtenidos en este Apéndice no son contundentes debido a la magnitud del parámetro  $r$  necesario para realizar los ajustes teóricos. Sin embargo, es importante mencionar que el método fue empleado para ajustar los datos experimentales con un modelo teórico alternativo al usado en el **capítulo 4**, pues se observó que existen algunas ligeras discrepancias entre la teoría usada y los experimentos realizados, por lo que se buscó alguna posible explicación para esto.

A pesar de que los datos mostrados en este Apéndice no son útiles a nivel resultado, dada la discrepancia entre valores y signos de los parámetros no-lineales contra la naturaleza misma del proceso experimental del barrido en  $Z$  (con abertura cerrada), se presentó la aplicación del modelo teórico (barrido en  $Z$  fuera de eje) con el fin de mostrar que es importante, en casos como el presente, saber bajo qué criterio un modelo puede ser confiable y cuando deja de serlo, así como saber qué parámetros son asimismo confiables y cuáles otros deberían ser considerados para saber a qué apegarse cuando se presentan valores distintos entre modelos teóricos diferentes. Esto es importante ya que es posible realizar ajustes teóricos alternos, a los datos experimentales obtenidos, que parecen ajustar mejor; pero al analizar los datos es posible encontrar mayores discrepancias y problemas aun más importantes (en este caso, el cambio radical en el signo del índice  $n_2$  como consecuencia del valor tan grande del parámetro  $r$ , no real) que pueden poner en duda la aplicabilidad de dichos modelos al no tomar en cuenta las variables indicadas ni los parámetros adecuados. En sí, a pesar de la discrepancia observada entre nuestros experimentos y el ajuste teórico realizado en el **capítulo 4**, los ajustes realizados no se alejan mucho de los experimentos y satisfacen la teoría estándar de la técnica de barrido en  $Z$  empleada.

## Referencias

---

- [1] A. F. Garito *et al.* *Phys. Today.* (1994) **47**, 51.
- [2] Y.Z. Yu *et al.* En *Nonlinear Optics of Organic Molecules and Polymers*. Hari Singh Nalwa y Seizo Miyata Editores. CRC press 1997 Florida.
- [3] G. Ramos-Ortiz *et al.* *Rev. Mex. Fís.* (2006) **52**, 527.
- [4] I. Ledoux, J. Zyss. *C. R. Physique.* (2002) **3**, 407.
- [5] M. Moreno Oliva *et al.* *J. Phys. Chem. C.* (2007) **111**, 18778.
- [6] M. Moreno Oliva *et al.* *J. Phys. Chem. B.* (2006) **110**, 19198.
- [7] M. Moreno Oliva *et al.* *Chem. Eur. J.* (2009) **15**, 8223.
- [8] M. Moreno Oliva *et al.* *J. Molec. Struct.* (2007) **834-836**, 369.
- [9] T. Verbiest *et al.* *J. Am Chem Soc.* (1994) **116**, 9320.
- [10] J. Reyes-Esqueda *et al.* *Opt. Comm.* (2001) **198**, 207.
- [11] O. G. Morales-Saavedra *et al.* *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* (2006) **449** 161.
- [12] O. G. Morales-Saavedra *et al.* *Smart Mater. Struct.* (2009) **18**, 085024 (14pp).
- [13] O. G. Morales-Saavedra *et al.* *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* (2010) **526** 139.
- [14] B. Derkowska *et al.* *J. Opt. Soc. Am. B.* (2001) **18**, 610.
- [15] W. H Lee *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* (2001) **123**, 10658.
- [16] D. Beljonne *et al.* *Adv.Func. Mat.* (2002) **12**, 631.
- [17] X. Zhou *et al.* *Chem. Phys. Lett.* (2005) **403**, 7.
- [18] P.A. Franken *et al.* *Phys. Rev. Lett.* (1961) **7**, 118.
- [19] R. Sutherland. *Handbook of nonlinear optics*. Marcel Dekker, Nueva York, 1996.
- [20] R. Boyd. *Nonlinear Optics*. 2º edición. Academic Press, San Diego, 2003.
- [21] J.T. Verdeyen. *Laser Electronics*. 3º edición. Prentice Hall, Amsterdam, 1996.
- [22] J. R. Reitz *et al.* *Foundations of electromagnetic theory*. 3º edición. Addison Wesley, Massachusetts, 1979.
- [23] M.Sheik-Bahae *et al.* *IEEE J. Quant. Electron.* (1990) **26**, 760.
- [24] Y. R. Shen. *The principles of nonlinear optics*. 1º edición. Wiley Interscience, Nueva York, 1984.
- [25] P. Prasad, D. Williams. *Introduction to Nonlinear optical effects in molecules and polymers*. John Wiley & Sons. Inc., Nueva York, 1991.

- 
- [26] Omar G. Morales-Saavedra *et al.* *J. Non. Opt. Phys. Mat.* (2006) **15**, 431.
- [27] O. Morales, L. Castañeda. *Opt. Comm.* (2007) **269**, 370.
- [28] G. Simpson, K. Rowlen. *Acc. Chem. Res.* (2000) **33**, 781.
- [29] J. Jerphagnon, S. E. Kurtz. *J. Appl. Phys.* (1970) **41**, 1667.
- [30] H. Kobayashi *et al.* *J. Appl. Phys.* (1993) **74**, 3683.
- [31] F. Kajzar, J. Messier. *Phys. Rev. A.* (1985) **32**, 2352.
- [32] S. R. Friberg, P. W. Smith. *IEEE J. Quant. Electron.* (1987) **QE-23**, 2089.
- [33] R. L. Adair *et al.* *Phys. Rev. B.* (1989) **39**, 3337.
- [34] P. L. Francois *et al.* *IEEE J. Light. Tech.* (1989) **7**, 500.
- [35] M. Sheik-Bahae *et al.* *Opt. Lett.* (1989) **14**, 955.
- [36] M. Yin *et al.* *Appl. Phys. B* (2000) **70**, 587.
- [37] X. Liu *et al.* *Opt. Commun.* (2001) **197**, 431.
- [38] P.B. Chapple *et al.* *J. Nonlinear Opt. Phys. Mat.* (1997) **6**, 251.
- [39] A.I. Ryasnyansky, B. Palpant. *App. Opt.* (2006) **45**, 2773.
- [40] M. Sheik-Bahae *et al.* *Opt. Lett.* (1992) **17**, 258.
- [41] T. Xia *et al.* *Opt. Lett.* (1994) **29**, 317.
- [42] M. L. Tingey *et al.* *Adv. Mat.* (2002) **14**, 1224.
- [43] Y. Xia *et al.* *Adv. Mat.* (2003) **15**, 353.
- [44] C.W. Liang *et al.* *Mat. Chem. Phys.* (1996) **43**, 166.
- [45] J. K. Chang *et al.* *J. Mater. Res.* (2004) **19**, 3364.
- [46] T. Yamashita *et al.* *Chem. Commun.* (2007) 1160.
- [47] F. Li *et al.* *Chem. Mater.* (1998) **10**, 2470.
- [48] M. Saito *et al.* *Opt. Eng.* (1995) **34**, 3554.
- [49] T. Maeda *et al.* *Jap. J. Appl. Phys.* (2004) **43**, L 1004.
- [50] T. Maeda *et al.* *Jap. J. Appl. Phys.* (2005) **44**, L 845.
- [51] M. Osaki *et al.* *Adv. Mat.* (2003) **15**, 974.
- [52] Y. Piao *et al.* *Electrochimica Acta* (2005) **50**, 2997.
- [53] Z. Xia *et al.* *Rev. Adv. Mater. Sci.* (2004) **6**, 131.
- [54] B. Wuang *et al.* *Chem. Lett.* (2006) **35**, 1336.
- [55] K. Kyotani *et al.* *J. Memb. Sci.* (2002) **196**, 231.
- [56] J. W. Park *et al.* *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* (2005) **432**, 59.

- 
- [57] Y. M. Wang *et al.* *Microsc. Microanal.* (2005) **11** Suppl 2.
- [58] M. H. Velez *et al.* *Thin Solid Films* (2006) **495**, 51.
- [59] M. Zheng *et al.* *Chem. Mater.* (2001) **13**, 3859.
- [60] J. S. O. Evans *et al.* *Chem. Mater.* (2001) **13**, 3813.
- [61] M. Saito *et al.* *App. Opt.* (2006) **45**, 8019.
- [62] H. Masuda *et al.* *Appl. Phys. Lett.* (1997) **71**, 2770.
- [63] H. Masuda *et al.* *Jap. J. Appl. Phys.* (2001) **40**, L 1217.
- [64] A. Yokoo *et al.* *IEEE J. Quant Electron.* (2002) **38**, 938.
- [65] J. Zhang *et al.* *Appl. Opt.* (2006) **45**, 297.
- [66] Z. Zhang *et al.* *J. Mater. Res.* (1998) **13**, 1745.
- [67] M. L. Sandrock *et al.* *J. Phys. Chem. B.* 1(1999) **3**, 2668.
- [68] K. H. A. Lau *et al.* *J. Phys. Chem. B.* (2004) **108**, 10812.
- [69] S. Ono *et al.* *J. El. Soc.* (2004) **151**, B473.
- [70] K. P. Pirota *et al.* *J. All. Comp.* (2009) **369**, 18.
- [71] A. Seadi *et al.* *Mat. Chem. Phys.* (2005) **91**, 417.
- [72] Y. C. Sui *et al.* *Mat. Res. Soc. Symp.* (2001) **633**, A13.51.1.
- [73] Y. C. Sui *et al.* *Carbon.* (2001) **39**, 1709.
- [74] Y. C. Sui *et al.* *Carbon.* (2002) **40**, 1011.
- [75] Y. Zhou *et al.* *Solid State Ionics.* (2002) **146**, 81.
- [76] G. Hennrich. *Proc. of SPIE.* (2006) **6331**, 63310G-1.
- [77] G. Hennrich *et al.* *J. Org. Chem.* (2004) **69**, 5077.
- [78] G. Hennrich *et al.* *Angew. Chem. Int. Ed.* (2006) **45**, 4203.
- [79] G. Ramos-Ortiz *et al.* *Opt. Mat.* (2007) **29**, 636.
- [80] J. Zyss, I. Ledoux. *Chem. Rev.* (1994) **94**, 77.
- [81] J. Zyss *et al.* *Chem. Mater.* (2003) **15**, 3063.
- [82] K. Srinivas *et al.* *J. Mater. Chem.* (2006) **16**, 496.
- [83] J. J. Wolff *et al.* *Angew. Chem. Int. Ed.* (2000) **39**, 1436.
- [84] V. Alain *et al.* *Chem. Commun.* (2000) 353.
- [85] G. Alcaraz *et al.* *Chem. Commun.* (2003) 2766.
- [86] B. R. Cho *et al.* *Chem. Mater.* (2001) **13**, 1438.
- [87] T. Brotin *et al.* *Chem. Mater.* (1996) **8**, 890.

- [88] S. H. Lee *et al.* *Chem. Phys. Chem.* (2006) **7**, 206.
- [89] J. L. Oudar, J. Zyss. *Phys. Rev A.* (1982) **26**, 2016.
- [90] G. E. Thompson *et al.* En *Treatise on Materials Science and Technology*, Vol. 23: *Corrosion Aqueous Process and Passive Films*. J. C. Scully Editor. Academic Press Inc. Nueva York, 1983.
- [91] J. Diggle *et al.* *Chem. Rev.* (1969) **69**, 365.
- [92] N. Tsuya *et al.* *IEEE Trans. Magn.* (1986) **Mag-22**, 1140.
- [93] T. P. Hoar. *Electrode Processes*. Butterworths, Londres, 1961.
- [94] R. B. Mason. *J. Electrochem. Soc.* (1955) **102**, 671.
- [95] K. Shimizu *et al.* *Corrosion Sci.* (1997) **3**, 701.
- [96] K. Shimizu *et al.* *Philos. Mag.* (1992) **A66**, 643.
- [97] O. Jessensky *et al.* *Appl. Phys. Lett.* (1998) **72**, 1173.
- [98] M. M. Lohrengel. *Mater. Sci. Eng.* (1993) **R11**, 243.
- [99] E. Thompson *et al.* *Nature.* (1981) **290**, 230.
- [100] Y. Yamamoto *et al.* *Thin Solid Films.* (1983) **101**, 329.
- [101] María Esther Mata Zamora. *Diseño y estudio de medios magnéticos nanoestructurados*. Tesis de Doctorado (Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales), UNAM, 2009.
- [102] G. Henrich. *Tetrahedron.* (2004) **60**, 9871.
- [103] G. Henrich, A. M. Echavarren. *Tetrahedron Lett.* (2004) **45**, 1147.
- [104] J. Wang *et al.* *Appl. Phys. A.* (2009) **94**, 939.
- [105] R. DeSalvo *et al.* *Opt. Lett.* (1993) **18**, 194.
- [106] K. Puech *et al.* *Opt. Lett.* (1995) **20**, 1613.
- [107] M. D. Levenson, N. Bloembergen. *Phys. Rev. B.* (1974) **10**, 4447.
- [108] A. Penzkofer *et al.* *Appl. Phys. B.* (1982) **29**, 37.
- [109] N. Sugimoto *et al.* *J. Opt. Soc. Am. B.* (1999) **16**, 1904.
- [110] D. Milam *et al.* *Appl. Phys. Lett.* (1977) **31**, 822.
- [111] J. M. Harbold *et al.* *Opt. Lett.* (2002) **27**, 119.
- [112] J. D. Mackenzie. En *Hybrid Organic-Inorganic Composites*. J. E. Mark, C. Y-C Lee y P. A. Bianconi Editores. ACS Symposium Series, Washington, DC, 1995.