



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRIA Y DOCTORADO EN
INGENIERIA

DESARROLLO DE GUÍAS DE ONDA SOL-GEL
HÍBRIDAS QUE EXHIBEN FENÓMENOS ÓPTICOS
NO-LINEALES DE SEGUNDO ORDEN

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

DOCTOR EN INGENIERIA
ELÉCTRICA – INSTRUMENTACIÓN
P R E S E N T A:

M.I. TORRES ZUÑIGA VICENTE

Tutor:
DR. OMAR GULLERMO MORALES SAAVEDRA
2012



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.

Jurado asignado:

Presidente: Dr. Ortega Martínez Roberto

Secretario: Dra. Castañeda Guzmán Rosalba

1er Vocal: Dr. Morales Saavedra Omar Guillermo

1er Suplente: Dr. Hernández Cordero Juan Arnaldo

2do Suplente: Dr. Reyes Esqueda Jorge A.

Laboratorio de Óptica No-lineal
CENTRO DE CIENCIAS APLICADAS Y DESARROLLO TECNOLÓGICO
(CCADET-UNAM)

TUTOR DE TESIS:

Dr. Omar Guillermo Morales Saavedra



Firma

Agradecimientos

Profundo y sincero agradecimiento debo a todos los sínodos de mi tesis doctoral. Al Dr. Reyes Esqueda Jorge A., al Dr. Hernández Cordero Juan Arnaldo, quienes comentaron y corrigieron a profundidad mi trabajo, permitiéndole tener una mejor exposición en todos los sentidos académicos y comunicativos. Por supuesto, también agradezco al Dr. Ortega Martínez Roberto, quien además de ser parte del sínodo doctoral, nos brindo en su laboratorio y grupo de trabajo todas las condiciones para poder realizar esta tesis doctoral en un clima de fraternidad y compromiso. De sobremanera agradezco a la Dra. Castañeda Guzmán Rosalba, por ser mi sinodal de doctorado, pero más por ser una amiga a lo largo de todos estos años de supervivencia científica. Especialmente agradezco mucho al Dr. Morales Saavedra Omar Guillermo, no solo por ser el tutor de mi trabajo, también por su buen ejemplo de liderazgo académico, visión científica y amistad. Muchos de los aciertos de esta tesis fueron sugerencia de mis sínodos, cualquier error en este trabajo es mi entera responsabilidad.

No puedo dejar de mencionar mi agradecimiento a toda la comunidad del CCADET-UNAM con los que me hermane e interaccione para realizar esta tesis. Al M.C. José Guadalupe Bañuelos Muñeton, al Dr. José Ocotlan Flores Flores, quienes me han enseñado tanto de tantas cosas. Al Dr. José Manuel Saniger Blesa, quien siempre ha sido tan atento a mi trabajo y amable conmigo. A los colegas del departamento: Jesús, Toño, y Carlos. Ciertamente a los demás estudiantes: Héctor, Alejandro, Javier, Violeta, Lucila, Fernando, Carlos, muchos otros que siempre inspiran y animan en el trabajo. A todos mis profesores y estudiantes que todos los días me han enseñado algo nuevo.

Especialmente estoy en deuda con mi familia, eje rector de mi vida. Mi padre (qepd) y mi madre; mis hermanas, sobrinos, y los demás que se han unido a nuestro pequeño núcleo familiar. Gracias por estar conmigo en la duras y en las maduras. Y sobre todo, gracias a mi esposa, que amorosa y paciente me acompaña en esta aventura de la vida, gracias, Tessy, por ser parte de mi vida.

Índice general

	Página
Lista de figuras	III
Lista de cuadros	VII
Resumen de la tesis doctoral	XI
Introducción	XIII
Objetivos generales y particulares de la tesis	XIV
Organización del presente documento	XV
1. Tecnología sol-gel para el desarrollo de dispositivos ópticos	1
1.1. Antecedentes y aplicaciones de la tecnología sol-gel	1
1.2. Definición del sol-gel	2
1.3. Etapas en la formación de una matriz sol-gel vítrea	3
1.4. Desarrollo de sonogel de SiO ₂ de alta pureza	4
1.5. Preparación de monolitos sol-gel híbridos por la vía de sonogel libre de catalizadores	5
1.5.1. Síntesis sonoquímica de sol-gel libre de catalizadores	6
2. Fundamentos de ONL cuadrática	9
2.1. Relevancia científico-tecnológica de la ONL	9
2.2. Ecuaciones fundamentales en la ONL	10
2.2.1. Descripción de interacciones ópticas no-lineales de segundo orden	12
2.2.2. Eficiencia del SHG en función de la longitud del medio	13
2.2.3. Condiciones de simetría para ONL cuadrática	14
2.3. Medición macroscópica de la eficiencia del SHG	16
2.3.1. Obtención de la susceptibilidad efectiva del SHG por franjas de Maker	16
2.4. Guías de onda plana para emisión de SHG	18
2.4.1. Generalidades de la transmisión en una guía de onda plana	19

2.4.2. Estructuras de guía de onda y ondas electromagnéticas	19
2.4.3. Acoplamiento haz-guía de onda	22
2.4.4. Atenuación por absorbancia en una guía de onda	22
2.4.5. Generalidades y ventajas del QPM	23
2.4.6. Bases físicas del cuasi-empatamiento de fases ópticas	24
3. Diseño de moléculas orgánicas para exhibir efectos $\chi^{(2)}$ en ONL	27
3.1. Ventajas de los materiales orgánicos para aplicaciones de ONL	27
3.2. Empleo de Compuestos orgánicos en ONL cuadrática	29
3.2.1. Estructura general de los compuestos orgánicos con efectos ONL- $\chi^{(2)}$	29
3.3. Estructura molecular del azobenceno	32
3.4. Azopolímeros implementadas: PB-DR19 y PC-DR19	33
4. Fundamentos y aplicaciones de la técnica fotoacústica de láser pulsado (FALP)	37
4.1. Fundamentos físicos de la técnica fotoacústica	38
4.2. Técnica fotoacústica para detectar transiciones de fases	40
4.3. Técnica fotoacústica para detectar simetrías estructurales en materiales	42
4.3.1. Características de la película orgánica de prueba	42
4.3.2. Instrumentación para la detección de las señales FALP en una placa Polaroid-H	43
4.3.3. Espectro de absorción UV-Vis de la hoja Polaroid-H	44
4.3.4. Señales FALP de una placa Polaroid-H en función del ángulo de rotación	44
4.3.5. Reconstrucción de la ley de Malus fotoacústica vía RMS de señales FALP	45
5. Fabricación y caracterización de monolitos híbridos	51
5.1. Dopaje del sonogel con los cromóforos PB- y PC-DR19 para obtener sistemas híbridos	51
5.2. Inspección de epimicroscopía de los monolitos híbridos obtenidos	54
5.3. Medición del índice de refracción de los compositos híbridos	55
5.4. Espectros de absorción UV-Vis de monolitos híbridos	57
5.5. Espectroscopia de fotolumiscencia de los monolitos híbridos	59
5.6. Transiciones de fase en los materiales híbridos	63
6. Depósito y caracterización de películas delgadas híbridas para efectos $\chi^{(2)}$	69
6.1. Importancia de la fabricación de películas delgadas para desarrollos fotónicos	70
6.2. Depósito de películas delgadas por sistema de giro (spin-coating)	70
6.2.1. Sistema spin-coating construido para el CCADET-UNAM	71
6.3. Alineación de cromóforos <i>rod-like</i> por medio de campos eléctricos DC	71
6.3.1. Sistema <i>corona-poling</i> implementado para el CCADET-UNAM	74
6.4. Fabricación de recubrimientos híbridos de azopolímeros dispersados en sonogel	75

6.5. Inspección y morfología superficial de las películas delgadas híbridas	76
6.6. Medición interferométrica del índice de refracción de las películas híbridas	78
6.6.1. Bases teóricas para medir n por medio de interferogramas de Michelson	79
6.6.2. Arreglo interferométrico implementado	81
6.6.3. Resultados de la medición del índice de refracción obtenido por interferometría	82
6.7. Eficiencia en la emisión SHG óptico en las películas híbridas	84
6.7.1. Procedimiento para medir emisión de SHG en recubrimientos híbridos	86
6.7.2. Resultados de la medición del SHG en la películas delgadas híbridas	87
6.8. Medición del parámetro de orden en cromóforos <i>rod-like</i> vía la técnica fotoacústica.	92
6.8.1. Instrumentación para medir señales UV-Vis/FALP en función de la temperatura	93
6.8.2. Resultados fotoacústicos para monitorear el cambio de orden molecular	96
7. Manufactura y desempeño de guías de onda planares híbridas con emisión de SHG	105
7.1. Diseño de la guía de onda planar utilizando un sistema sonogel/orgánico	105
7.2. Manufactura de la guía de onda planar utilizando un sistema sonogel/orgánico	106
7.3. Atenuación en la guía de onda con excitación visible	108
7.4. Instrumentación y resultados de la emisión SHG en la guía de onda híbrida	111
8. Principales conclusiones y trabajo a futuro	115
Bibliografía	119
A. Otras moléculas empleadas en la tesis	127
B. Rutinas programadas	131
B.1. Medición de la intensidad de una imagen para medir el ángulo de Brewster	131
B.2. Rutina Matlab para analizar numéricamente las señales fotoacústicas	145
B.3. Rutina Matlab para calcular el índice de refracción de un interferograma	147
B.4. Rutina Matlab para contabilizar franjas de interferencia de igual inclinación	149
C. Índice de abreviaturas y símbolos	153
D. Artículos y presentaciones sobre los resultados derivados del trabajo doctoral	155

Índice de figuras

	Página
1. Esquema de etapas desarrolladas en esta tesis doctoral.	XVII
1.1. Diagrama general del proceso sol-gel.	3
1.2. Esquema del dispositivo experimental para sintetizar sonogel.	7
1.3. Fotografía con todos los accesorios necesarios para sinterizar sonogel.	8
1.4. Fotografía de muestras sonogel puro y una referencia dimensional	8
2.1. Efectos ópticos no-lineales más importantes y su relación en la tecnología fotónica.	11
2.2. Diagrama de la eficiencia de la conversión de la frecuencia en un medio no-lineal.	14
2.3. Interrelaciones entre propiedades físicas en clases cristalográficas no-centrosimétricos.	16
2.4. Perfil del índice de refracción de una guía de onda plana	20
2.5. Curvas de dispersión característica para una guía de onda dieléctrica plana (modos TE)	22
2.6. Acoplamiento transversal de un haz láser a una guía de onda plana.	23
2.7. Visualización de QPM uniforme tipo $+/-$ y $+/0$	24
2.8. Eficiencia del SHG en función de la longitud de propagación	26
3.1. Incremento con el tiempo del coeficiente r_{33} en materiales orgánicos	28
3.2. Molécula de benceno	31
3.3. Estructura $D - \pi - A$	31
3.4. Estructura molecular de azobenceno y su isómero	32
3.5. Estructura molecular de los polímeros empleados	34
3.6. Estructura molecular del colorante DR1	35
4.1. Esquema de los procesos físicos y metodológicos implicados en la técnica fotoacústica	40
4.2. Instrumentación para la medición simultánea de las señales FALP y de transmisión óptica.	44
4.3. Espectros de absorción UV-Vis de un polarizador lineal comercial y una ventana de vidrio.	45
4.4. Dos señales fotoacústicas sin procesar obtenidas de un polarizador comercial.	46
4.5. Trasmisión óptica del láser a 532 nm a través de un polarizador orgánico.	47

4.6. Análisis RMS de las señales FALP provenientes del polarizador lineal.	48
5.1. Disoluciones de PB-DR19 y PC-DR19 en THF	53
5.2. Fases sol pura y dopadas con disoluciones de polímeros en THF	53
5.3. Fotografías de muestras híbridas y de referencia en bulto	53
5.4. Fotografías de epimicroscopia de las superficies frontal y posterior de los monolitos.	54
5.5. Arreglo experimental para medir el índice de refracción mediante el ángulo de Brewster.	56
5.6. Espectros de UV-Vis de absorción de las muestras híbridas en bulto y sus componentes.	59
5.7. Espectros comparativos de fluorescencia de muestras puras e híbridas en bulto.	61
5.8. Arreglo experimental FALP para medir transiciones de fase en monolitos híbridos	64
5.9. Diagramas de transiciones de fase de sonogel+PB-DR19	65
5.10. Diagramas de transiciones de fase de sonogel+PC-DR19	66
6.1. Detalle de la platina del spin-coating construido para el CCADET-UNAM.	72
6.2. Esquema del sistema de depósito de giro (<i>spin-coating</i>)	72
6.3. Esquema del dispositivo experimental de descarga corona y alineación de cromóforos	73
6.4. Fotografía del sistema <i>corona poling</i> implementado	74
6.5. Imágenes 2D y 3D de AFM de la superficie de las películas delgadas híbridas	77
6.6. Esquema del interferómetro de Michelson	80
6.7. Detalle del camino que sigue un rayo dentro de una laminilla	80
6.8. Fotografía del interferómetro de Michelson implementado	82
6.9. Esquema y fotografía del corrimiento de franjas de interferencia	83
6.10. Interferogramas de películas delgadas híbridas	84
6.11. Arreglo experimental para SHG por medio de la técnica de franjas de Maker.	85
6.12. Dispositivo para medir actividad de SHG por medio de técnica de franjas de Maker	86
6.13. Señales de máxima emisión de SHG de los recubrimientos híbridos	88
6.14. Dependencia angular del SHG de las muestras fabricadas	90
6.15. Curvas de decaimiento de la señal de SHG para las películas híbridas y puras	92
6.16. Dispositivo para medir la orientación molecular por fotoacústica y ópticamente	95
6.17. Fotografía del arreglo experimental para monitorear la desorientación molecular	95
6.18. Detalle fotográfico del arreglo experimental FALP	96
6.19. Espectro UV-Vis del recubrimiento orientado y desorientado a diferentes temperaturas	97
6.20. Dependencia comparativa con la temperatura de las señales de SHG	100
6.21. Ejemplos de señales fotoacústicas (sin ser procesadas) en películas delgadas híbridas	101
6.22. Decaimiento del valor RMS de las señales fotoacústicas en función de la temperatura	102
6.23. Esquema de las etapas para elaborar y caracterizar recubrimientos híbridos	104
7.1. Fotografía de una guía de onda planar manufacturada.	107

7.2. Arreglo experimental para determinar la atenuación en las guías de onda planas.	108
7.3. Fotografía de la instrumentación para determinar la atenuación en las guías de onda. . .	109
7.4. Fotografía de un haz láser He-Ne atravesando una guía de onda	110
7.5. Curvas de intensidad en función de la distancia recorrida	111
7.6. Arreglo experimental usado para medir de SHG en guías de onda.	112
7.7. Fotografía de la instrumentación para medir emisión de SHG en guías de onda.	112
7.8. Señales promediadas de emisión de SHG en guías de onda planares.	114
7.9. Máximos de las señales de emisión de SHG vs. el desplazamiento en la guía de onda. .	114
A.1. Estructura química de las moléculas orgánicas: PcCo(CN)L1 y PcCo(CN)L2	128
A.2. Estructura química de las estructuras pMDR1 y pnPEGMAN	128
A.3. Estructura molecular del RED-PEGM-7	129
A.4. Estructura química del octupolo implementado: 1,3,5-tris(ethynylphenyl)benzene-(1). . . .	129
B.1. Interface del usuario para observar el video y datos relevantes de la imagen capturada. .	132
B.2. Comportamiento de la ecuación 6.6 para obtener n	148

Índice de cuadros

	Página
3.1. Parámetros físicos más importantes de los compuestos PB-DR19, PB-DR19 y DR1	35
5.1. Índice de refracción de muestras híbridas en bulto	57
5.2. Intensidad y corrimiento hacia el rojo del pico de absorción de los monolitos híbridos	60
5.3. Parámetros térmicos de las prístinas de los polímeros y los monolitos híbridos.	67
6.1. Valores promedio de espesor y rugosidad en las películas híbridas y de sonogel puro	78
6.2. Índice de refracción en películas delgadas híbridas.	84
6.3. Emisión máxima de SHG y $\chi_{eff}^{(2)}$ de las películas delgadas híbridas	91
7.1. Parámetros del ajuste lineal del estudio de atenuación en las guías de onda	110
7.2. Parámetros del ajuste lineal de las señales de máximos de SHG vs. desplazamiento	113

Resumen de la tesis doctoral

La presente tesis de Doctorado en ingeniería eléctrica (instrumentación) trata sobre una metodología de manufactura, análisis y optimización de materiales híbridos (orgánico/inorgánicos) en varios formatos físicos: monolitos, películas delgadas y guías de onda planas; las cuales exhiben efectos ópticos no-lineales (ONL) del tipo cuadrático, en concreto: generación de segundo armónico óptico (por sus siglas en inglés, SHG).

En los últimos años, dentro del campo de la óptica, la ONL de segundo orden es uno de los tópicos que más atención han recibido de parte de académicos y empresarios, debido a que esta disciplina brinda potenciales aplicaciones de alta tecnología en optoelectrónica y fotónica. Áreas que utilizan la luz (fotones) para realizar funciones como lo hacen los electrones en la electrónica: envío, manipulación y almacenamiento de información, por mencionar sólo algunos procesos que pueden desempeñar los dispositivos basados en ONL de tipo $\chi^{(2)}$.

Actualmente, los materiales inorgánicos (principalmente, sistemas monocristalinos) con efectos de ONL de segundo orden, como el SHG, son populares en los laboratorios para duplicar la frecuencia de un láser. Sin embargo, resulta costoso y difícil de fabricar una muestra de unos cuantos milímetros de longitud, además de que no se pueden depositar estos materiales en cualquier superficie o geometría. Una solución emergente como alternativa de bajo costo y versátil manufactura, son los materiales orgánicos, los cuales poseen amplias ventajas sobre sus pares inorgánicos, de las cuales podemos mencionar: su síntesis económica y el prediseño de efectos ópticos particulares.

Así, el desarrollo de materiales y dispositivos orgánicos para ONL- $\chi^{(2)}$ presenta algunas tendencias. Por ejemplo, el diseño y obtención de nuevos materiales con estas propiedades, consta principalmente de dos temas de investigación:

1. **La optimización de las propiedades de ONL a nivel molecular.** Donde los diseños teóricos y la síntesis química suele enfocarse hacia la construcción de estructuras cromóforas dipolares, donde un extremo es ocupado por un grupo donador de electrones, mientras que del lado opuesto se encuentra un grupo aceptor, y ambos grupos son unidos por un puente que permite la circulación de electrones libres (e.g. los electrones π , que se pueden encontrar en el anillo del benceno). La obtención de moléculas estables de alto contraste entre los grupos donador-aceptor de electrones,

así como el incremento en la longitud de la cadena donde circulan los electrones deslocalizados cuánticamente, es una de las temáticas de mayor interés entre los químicos dedicados a su síntesis.

- 2. La inserción de cromóforos orientados dentro de sistemas inertes, estables y transparentes.** Para que estas moléculas orgánicas dipolares ostenten efectos de ONL- $\chi^{(2)}$ es requisito inducir una orientación dipolar en el sistema, hasta obtener un material carente de simetría puntual (sistema centrosimétrico). Lamentablemente, por causas térmicas, las moléculas vibran y se mueven en posiciones aleatorias, hasta que el material alcanza una estructura amorfa, desprovista de cualquier efecto ONL- $\chi^{(2)}$. Las propuestas para mejorar las características mecánico-térmicas de estos arreglos moleculares son variadas: polimerización con otros compuestos, anclaje molecular con el sustrato, encapsulación del cromóforo, entre otros planteamientos. En la actualidad, la fabricación de estructuras optoelectrónicas, estables, optimizadas en su emisión lumínica es el tema de investigación de muchos físicos e ingenieros.

Con base en la demanda de estabilidad estructural mencionada. Para este proyecto de tesis doctoral se emplearon compuestos poliméricos del tipo azo, diseñados especialmente para exhibir SHG, insertados en una matriz sol-gel, la cual fue sintetizada mediante pulsos ultrasónicos muy energéticos. El material híbrido obtenido fue adecuado para fabricar monolitos y depositar películas delgadas (empleando la técnica de depósito por giro, *spin-coating*), además de producir guías de onda planas con emisión de SHG. Todos estos materiales fueron exhaustivamente analizados mediante técnicas convencionales (e.g. espectroscopias de transmisión, barridos morfológicos por AFM, etc.) y métodos propuestos en esta tesis (e.g. estudio de la orientación dipolar en el sistema por técnica fotoacústica); para los casos requeridos, en este trabajo doctoral se realizó la instrumentación necesaria para contar con mediciones controladas y análisis precisos. Entonces, tanto la síntesis del sol-gel, la obtención de las muestras híbridas, la adecuación estructural en la orientación de los cromóforos, y el análisis de las propiedades ópticas de los sistemas híbridos en tres formatos (monolito, película delgada, guía de onda) conforman la contribución de esta tesis de Doctorado.

Concluyendo este resumen, la ONL es un área multidisciplinaria que requiere entendimiento básico en áreas clave: la física de las interacciones entre la materia y luz láser, la ingeniería molecular de estructuras orgánicas con propiedades de ONL y de la producción de materiales en formatos de bulto, película delgada o guía óptica. Es decir, se requieren conocimientos de física, química e instrumentación para la fabricación, control, y análisis de los materiales y dispositivos novedosos. De esta manera, la ONL- $\chi^{(2)}$ contemporánea se inserta dentro del desarrollo tecnológico en grupos de investigación de variadas disciplinas; donde la instrumentación de arreglos experimentales y la propuestas de nuevos análisis de materiales es de vital importancia para el crecimiento del área y el perfeccionamiento en la fabricación de módulos optoelectrónicos y fotónicos.

Introducción

La presente tesis doctoral expone una metodología para la manufactura de guías de onda híbridas (orgánico/inorgánicas) en base a cromóforos dispersados en una matriz vítrea amorfa de sol-gel libre de catalizadores (a este novedoso material llamamos: sonogel). Tales cromóforos fueron diseñados y sintetizados especialmente (por colaboradores químicos) para exhibir efectos de ONL de segundo orden, en particular para exhibir el efecto de SHG.

La metodología se basa en tres etapas de investigación. En la primera etapa, los cromóforos se alojaron en el sonogel en el formato de bulto (monolitos híbridos en forma de pastillas) a distintas razones de dopaje. Los compositos formados fueron estudiados en sus propiedades morfológicas, sus transiciones de fase térmicas, su respuesta óptica lineal de absorción (UV-Vis) y fotoluminiscencia (PL). Con esta información se pudo diseñar y depositar películas delgadas de alta calidad. En la segunda etapa, por medio de la técnica *spin-coating*, se depositaron películas delgadas híbridas con alto contenido en cromóforos y con espesores alrededor de una micra. No obstante, los cromóforos añadidos al sonogel requirieron ser orientados eléctricamente para poder exhibir los efectos $\chi^{(2)}$ deseados, tal orientación se logró por medio de la técnica de *corona poling*, la cual emplea intensos campos eléctricos DC para alinear a los cromóforos dipolares. Las películas delgadas híbridas orientadas se caracterizaron en su morfología, orientación estructural promedio, propiedades ópticas de transmisión lineal y no-lineal (específicamente de SHG). Finalmente, con la información obtenida, en la tercera etapa, se diseñó, se manufacturó y se caracterizó la eficiencia una guía de onda plana capaz de exhibir emisión estable de SHG.

A lo largo de la tesis se emplearon varias técnicas generales, particulares y especiales para caracterizar a los nuevos materiales. Por ejemplo, entre las técnicas generales de caracterización se utilizó la microscópica de fuerza atómica (AFM), microscopía de reflexión, fotoluminiscencia y espectroscopia UV-Vis. Pero también técnicas particulares para determinar un rasgo especial en el material híbrido. Por ejemplo, el desempeño del SHG óptico por transmisión en la película delgada se determinó por medio de la técnica de franjas de Maker. Más aún, se implementaron también técnicas de caracterización especiales que son materia de investigación por ellas mismas y se corroboran por medio del cruce de información entre las técnicas generales y particulares. Por ejemplo, implementamos los espectros de absorción UV-Vis de las películas delgadas para estimar el grado de orientación de los cromóforos en el



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

sonogel, lo cual es una técnica conocida; pero, también se utilizó la técnica fotoacústica para corroborar el efecto de orientación molecular, lo cual representa una técnica de caracterización novedosa en el área de materiales poliméricos semitransparentes orientados. Entonces, por un lado la confrontación de datos provenientes de las varias técnicas experimentales implementadas, permite confirmar las cualidades y alcances de los materiales híbridos obtenidos. Por otro lado, estas técnicas especialmente desarrolladas, pueden ser utilizadas para la caracterización de otros materiales, en otras condiciones y aplicaciones.

Tanto para poder desarrollar una técnica de caracterización o implementarla en un nuevo material, como lo es la guía de onda híbrida para SHG, se requiere del desarrollo de instrumentos y las herramientas para el análisis de datos, lo cual conforma una metodología. Así, la meta de la presente tesis es: dotar a un laboratorio de tales técnicas y sistemas de análisis de materiales híbridos para aplicaciones de ONL- χ^2 .

Objetivos generales y particulares de la tesis

El objetivo central y general de la presente tesis de doctorado es la manufactura de una guía de onda híbrida, con materiales orgánicos e inorgánicos, empleando cromóforos de ONL y una matriz vítrea de sonogel, esta guía deberá ser estable y emitir la mayor cantidad posible de SHG.

Para alcanzar este objetivo general, el trabajo se dividió en objetivos particulares que permiten organizar y planear mejor el trabajo de investigación. Los objetivos particulares de esta tesis doctoral son:

- Establecer colaboraciones con químicos expertos en la síntesis de compuestos orgánicos novedosos, los cuales cuenten con una estructura molecular tipo dipolar, garantizando que estas moléculas fueran diseñadas para exhibir efectos ONL- $\chi^{(2)}$.
 - Sintetizar sol-gel libre de catalizadores, por medio de procesos físico-químicos, empleando pulsos ultrasónicos energéticos (material llamado sonogel), este material servirá como anfitrión en una matriz vítrea a los cromóforos previamente adquiridos, formando el sistema híbrido anfitrión-huésped: inorgánico-orgánico.
 - Obtener materiales híbridos en bulto. Estos monolitos deberán mostrar una buena estabilidad mecánica y homogeneidad aún en altas concentraciones de la sustancia orgánica. Las muestras monolíticas se deberán caracterizar óptica y térmicamente, para determinar sus parámetros más relevantes: índice de refracción, temperatura de transición vítrea, entre otras propiedades físicas importantes.
 - Depositar películas delgadas híbridas (sonogel/cromóforo) que cuenten con gran cantidad de cromóforos y homogeneidad. Inducir en estas laminillas propiedades ópticas no-lineales de se-
-

gundo orden, mediante el uso de la técnica de *corona poling*, implementada a la temperatura de transición vítrea del sonogel/polímero bajo estudio. Determinar el grado de orientación molecular en las películas delgadas híbridas, medir la eficiencia del SHG y su estabilidad.

- Con los datos recabados anteriormente, obtener una guía de onda plana híbrida (sonogel/cromóforo), la cual cuente con orientación molecular que permita la emisión del SHG. Así también, caracterizar la calidad estructural y óptica de las muestras; además, de verificar que se obtenga una señal optimizada del SHG.
- Adecuar, instrumentar y emplear técnicas experimentales de fabricación y caracterización, para monolitos y películas delgadas híbridas para efectos de ONL- χ^2 . Por ejemplo, la técnica de depósito de giro, *corona poling* y epimicroscopia, entre otras.
- Diseñar, construir e instrumentar arreglos experimentales y de simulación numérica que permitan obtener parámetros relevantes de las películas delgadas y las guías de onda. Por ejemplo, la obtención de la orientación promedio de los cromóforos por medio de una técnica fotoacústica y determinación del índice de refracción por polarimetría y también por interferencia óptica.

Todos estos objetivos nos permiten lograr un seguimiento y sistematización en la elaboración de una metodología de investigación para fabricar guías de onda híbridas que ostenten un efecto particular: generación de segundo armónico óptico.

Organización del presente documento

Esta tesis doctoral se dividió en capítulos para obtener una mejor exposición de las ideas presentadas: tanto procesos experimentales, como resultados e interpretaciones. Por ello, se siguió un formato lineal en la presentación de las etapas que conformaron esta investigación.

En los capítulos 1-4 (inicio del capítulo) se presentan los antecedentes de la tesis doctoral. Así en el capítulo 1 se incluyen los fundamentos y avances de la tecnología sol-gel en aplicaciones ópticas, así como sus ventajas para emplearse en sistemas híbridos. Mientras que en el capítulo 2 se incluyen las bases teóricas de la óptica no-lineal de segundo orden, se explica el fenómeno y caracterización de la emisión de segundo armónico óptico (2ω , SHG) en los formatos de película delgada y guía de onda. El capítulo 3 es dedicado a explicar sucintamente las características físico-químicas de los compuestos orgánicos para ONL- $\chi^{(2)}$. Finalmente, al principio del capítulo 4 se exponen los fundamentos físicos y la versatilidad de la técnica fotoacústica para aplicarse en diferentes experimentos de caracterización de materiales en varios formatos.

Por otro lado, el desarrollo de experimentos, la obtención de resultados y sus interpretaciones se exponen en los capítulos del 4 al 7. El final del capítulo 4 es dedicado a explicar la metodología experimental para utilizar la técnica de fotoacústica de láser pulsado polarizado para caracterizar la estructura

y simetrías de una película dicróica orgánica. Estos resultados se emplearon como un fundamento para posteriormente realizar una variación experimental de esta técnica en nuestras películas delgadas híbridas. Más adelante, en los capítulos del 5 al 7 se exponen los detalles de la obtención del formato correspondiente al capítulo, su caracterización y su interpretación física: monolito, película delgada y guía de onda. De este modo, tanto las técnicas experimentales y sus alcances se detallan en el capítulo correspondiente. Entonces en caso que el lector desee solamente los datos para realizar una investigación, por ejemplo sobre monolitos híbridos, tal capítulo debería de ser suficiente. Sin embargo, el capítulo 7, que trata sobre fabricación y caracterización de guías de onda planas, es una sección que integra todo lo expuesto a lo largo de esta tesis doctoral. De este modo, en la [Fig. 1](#) se muestra la disposición de los capítulos de esta obra, que también representan las etapas en que se realizó la investigación.

En el capítulo 8 se presentan las conclusiones principales y prospectiva de este trabajo de tesis doctoral. Posteriormente, se encuentra el apartado con las referencias empleadas, los apéndices que pueden agilizar la comprensión del texto: lista de símbolos empleados, algoritmos utilizados, lista de publicaciones realizadas y sus documentos probatorios, entre otro material adicional.

Con esta estructura esperamos que el lector pueda seguir en detalle esta investigación sobre la obtención y análisis de sistemas híbridos con efectos ópticos no-lineales en formatos de monolito, película delgada y guía de onda plana.

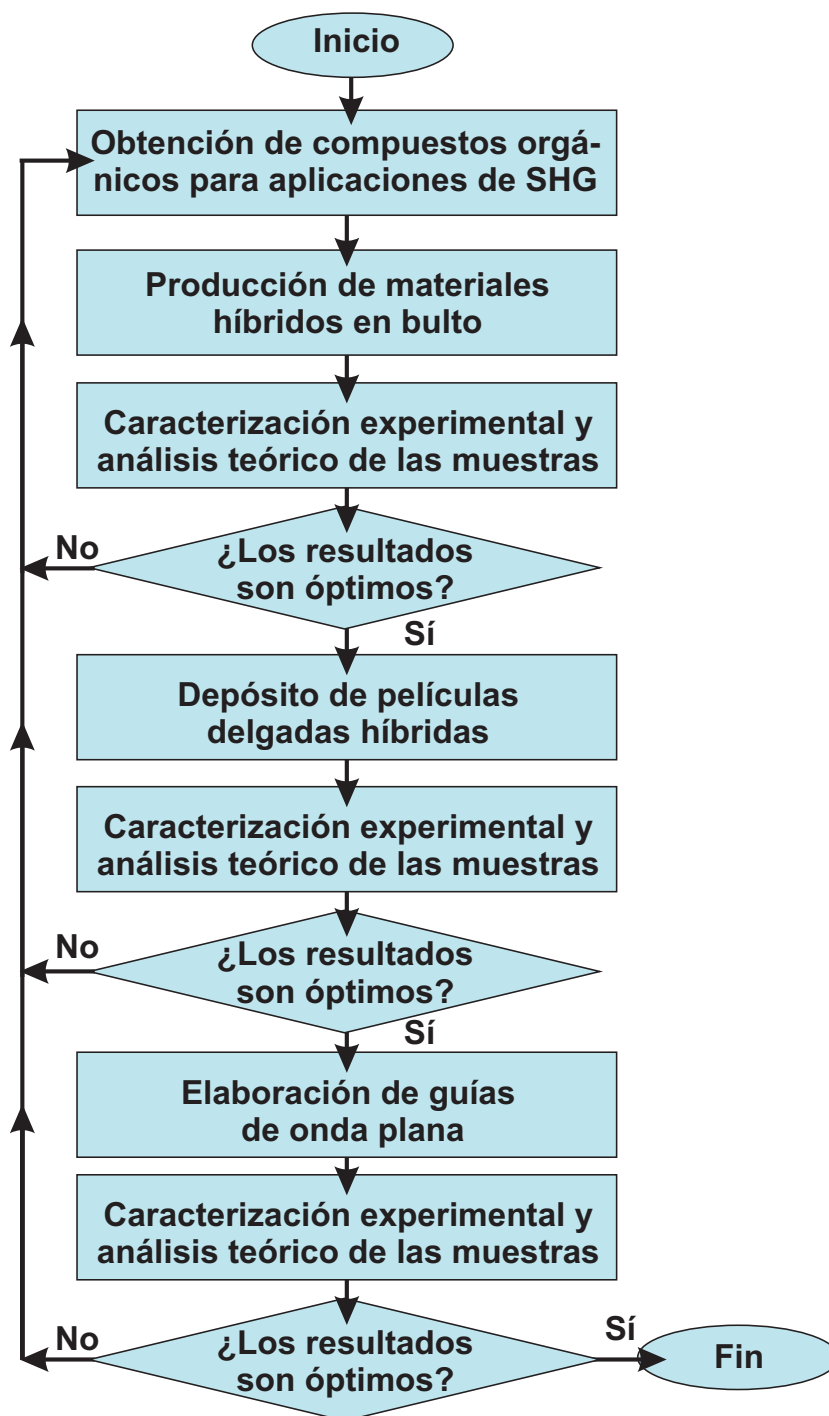


Figura 1: Esquema de etapas desarrolladas en esta tesis doctoral. Primero se obtuvieron y caracterizaron los materiales híbridos. Después, con la información recabada, se depositaron y caracterizaron las películas delgadas. Finalmente, se fabricaron y caracterizaron las guías de onda.

Tecnología sol-gel para el desarrollo de dispositivos ópticos

La tecnología sol-gel consiste en la hidrólisis de precursores moleculares y la subsiguiente policondensación del material, hasta que adquiere una forma vítrea; es decir, es un proceso que permite obtener vidrios sin recurrir a altas temperaturas. Dado que la matriz de sílice obtenida es altamente porosa, tal tecnología permite la incorporación de materiales orgánicos e inorgánicos, los cuales se añaden durante el proceso de formación de la red vítrea a temperaturas de $\sim 23^{\circ}\text{C}$. Esta tecnología ha llamado mucho la atención de varios grupos de investigación pues permite fabricar en estado sólido diversos materiales fotónicos. Este capítulo está dedicado a explicar las bases y fundamentos más esenciales de esta tecnología para aplicaciones en desarrollo de materiales con efectos de ONL cuadráticos, como puede ser una guía de onda.

1.1. Antecedentes y aplicaciones de la tecnología sol-gel

Desde hace más de 20 años se conocen reportes de materiales orgánicos incorporados y estabilizados en matrices sol-gel [1]. Desde entonces, se han realizado múltiples variantes de la síntesis sol-gel y la incorporación de diversas moléculas; de tal modo, se han logrado aplicaciones tecnológicas exitosas del empleo del sol-gel como soporte de moléculas con propiedades físicas variadas. Por ejemplo, en el campo de la fotónica, los nuevos materiales sol-gel incluyen aplicaciones en:

- Sensores para detectar contaminantes en sistemas biológicos y ambientales diversos [2, 3, 4].
- Láseres de tinte (*dye*) en estado sólido sintonizables en la región visible del espectro [5, 6, 7].
- Ventanas inteligentes que cambian el tono, o el color, o la transparencia, o todas las anteriores características dependiendo del entorno o de un comando predefinido (e.g. un pulso eléctrico) [8, 9, 10]

En la presente tesis nos interesamos en estudiar los efectos ópticos no-lineales en los formatos de bulto, láminas híbridas delgadas y guías de onda preparadas mediante la incorporación de cromóforos en una matriz de sonogel, la cual es una variante del sol-gel. Primero, revisaremos las bases y fundamentos del método sol-gel. Posteriormente, en la sección 1.5 describiremos detalladamente la ruta sintética para obtener un sol-gel libre de catalizadores (sonogel) y cómo es posible incorporarle, como dopantes, moléculas diseñadas para presentar efectos físicos interesantes, como lo son los efectos ópticos no-lineales de segundo orden.

1.2. Definición del sol-gel

El sol-gel es un coloide. Los coloides son sustancias formadas por más de dos fases: una continua y otra dispersa, la cual puede ser en combinaciones de gas, líquido o sólido. Los coloides se clasifican en función del grado de atracción que hay entre la fase dispersa y el medio dispersante. Cuando la fase continua es líquida y la dispersa es sólida; estos sistemas coloidales se llaman soles. Estos soles se pueden dividir en dos categorías [11]:

- **Liófobos**, del griego: aversión al líquido. Los liófobos son físicamente repelentes al solvente por lo cual son insolubles; es decir, presentan segregación entre la fase dispersa y el medio dispersante; no obstante, pueden dispersarse en el solvente usando métodos físicos complementarios. Pequeños granos de sílice (arena) en agua son un ejemplo de esta clase de soles.
- **Liófilos**, del griego: afición al líquido. Los liófilos muestran gran atracción entre la fase dispersa y el medio dispersante, por lo cual muestran gran solubilidad la cual se traduce en una alta dispersión e integración entre las fases. La gelatina en polvo, como otros colorantes, en presencia de agua es un ejemplo de sol-liófilico.

El proceso sol-gel es un método que permite fabricar sólidos inorgánicos amorfos a temperatura ambiente [12]; este método facilita la incorporación al sol de moléculas orgánicas con ciertas propiedades ópticas. De otra manera, los cromóforos sólo podrían estudiarse en solución o en polvo: sin un soporte mecánico adecuado que le permita la manipulación e incorporación a un instrumento o prototipo de estado sólido. Así, el proceso sol-gel puede proporcionar materiales de gran homogeneidad y estabilidad mecánica; además de ser adaptable para producir películas, fibras o piezas gruesas [12]. Esta técnica es rentable, porque permite fabricar materiales a bajo costo y con propiedades ópticas bajo pedido. Por tales cualidades, el sol-gel representa un tema de interés por muchos grupos de investigación, como se ha mencionado anteriormente.

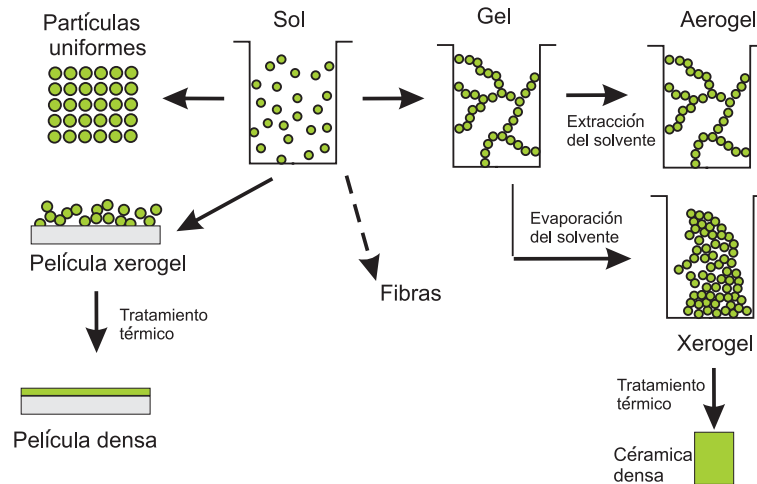


Figura 1.1: Diagrama general del proceso sol-gel. Se muestra esquemáticamente un resumen del proceso sol-gel y sus principales productos que son: las partículas uniformes, los recubrimientos, los aerogeles y las cerámicas [12].

1.3. Etapas en la formación de una matriz sol-gel vítrea

Las reacciones químicas que dan lugar al gel, en general, se inician cuando un precursor (e.g. TEOS, que es una sustancia rica en moléculas de silicio) es expuesto a agua: primero se observa la hidrólisis en los grupos alcoxi, seguida de la polimerización por condensación de los productos hidrolizados, que conducen a la «gelación» del sistema. Este proceso se divide en las etapas mostradas en el esquema de la Fig. 1.1 [12], en la imagen se presentan las diferentes posibilidades que pueden adquirir los materiales finales: películas delgadas, cerámicas densas, partículas densas, entre otros formatos. A continuación, brevemente, explicaremos las etapas del proceso de síntesis de la mezcla líquida hasta lograr un óxido de silicio sólido y amorfo:

Formación de la solución (o reacción química) Para obtener óxido de silicio, por lo regular se utiliza como metal alcóxido el tetraetoxilano, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, mejor conocido en la literatura como TEOS. Tradicionalmente, la solución se forma mezclando el TEOS con agua y un catalizador, por ejemplo etanol, que es un solvente común a ambos. En esta etapa dan comienzo las reacciones de hidrólisis y la polimerización por condensación.

Transición sol a gel Después de un tiempo, la viscosidad aumenta hasta que la solución deja de fluir, la fase líquida (sol) se convierte en una fase coloidal diferente: un gel, donde la fase continua es sólida y la dispersa es líquida. El tiempo de transición es sensible a la naturaleza de la solución y de la especie polimérica. Esta transición polimérica es irreversible.

Envejecimiento y secado. Con envejecimiento nos referimos a los cambios estructurales en el gel hasta convertirse en un sólido. Estos procesos pueden ser transformaciones de fase dentro de la

fase sólida o la fase líquida remanente. De hecho, el proceso se basa en la eliminación de la fase líquida; lo cual sucede mediante la evaporación a baja temperatura de algunas sustancias, como alcoholes formados en la reacción con catalizadores químicos.

Cuando esta evaporación se impide, el secado es retardado dando lugar a otros cambios físicos y químicos que afectan la estructura y las propiedades del gel resultante. Estos cambios pueden ser diversos: un incremento en el tamaño del poro y un aumento del área superficial por disolución y precipitación, o un incremento en la conectividad de la red del gel (polimerización por condensación) o segregación (cristalización o separación de gases), o combinaciones de las anteriores. En general, se presenta una considerable pérdida de peso y reducción volumétrica debido a que, durante la etapa inicial de secado, las fuerzas de capilaridad causadas por el endurecimiento del líquido, al cubrir el gel sólido existente, le imparten una tensión compresiva a la muestra; a medida que esta tensión es mayor que la fuerza de la red, provoca que el gel se contraiga tan rápido como se evapora el líquido. El control de esta etapa es crítica en la obtención de piezas monolíticas de alta calidad, sin fracturas; normalmente este proceso se lleva a cabo sin la presencia de luz, a temperatura ambiente y en atmósferas confinadas.

Transición gel a vidrio. En muchas ocasiones, se aplica un tratamiento térmico adicional a la muestra; el tratamiento tiene el fin de acelerar la remoción de partículas volátiles que permanecen en el gel y para disminuir su porosidad. Las altas temperaturas involucradas en este proceso (>200°C) generalmente destruyen cualquier molécula orgánica que sea incorporada como dopante. Debido a lo anterior, la densificación a altas temperaturas es evitada para los materiales usados en el presente trabajo.

Como se ha señalado, la flexibilidad del proceso sol-gel permite darle al material final diversas formas y propiedades físicas. Entre estas cabe resaltar a los monolitos (los cuales son materiales masivos que cuentan con volúmenes desde algunos mm³ hasta de decenas de cm³) y las películas delgadas, las cuales cuentan con dimensiones desde algunos nanómetros hasta algunas decenas de micras de espesor. Una ventaja adicional del sol-gel es que en estado líquido puede ser depositado en diversas superficies por diversas técnicas de depósito: *cast-coating*, *dip-coating*, *spin-coating*, entre otras. En nuestro caso, empleamos la técnica de depósito de giro (*spin-coating*) la cual se detalla en la parte experimental de la sección 6.2.

1.4. Desarrollo de sonogel de SiO₂ de alta pureza

Para obtener vidrios sol-gel de SiO₂ es común la síntesis de sistemas alcóxido-alcohol-agua. Como se mencionó antes, en la mayoría de los casos, las reacciones de hidrólisis del alcóxido se realizan activando la reacción utilizando un catalizador ácido o básico, por ejemplo metanol o etanol. El empleo de pulsos ultrasónicos energéticos; es decir, la sonicación de agua ácida-TEOS, se ha usado como

método alternativo para estimular la hidrólisis del alcóxido y evitar el uso de etanol como disolvente común, dando lugar a los materiales llamados sonogel. Son muy conocidos los procesos para obtener geles de SiO_2 basándose en la hidrólisis de diferentes alcoxidos precursores como TEOS, TMOS, etc. [12, 13]. Por ello, la mayoría de las propuestas de síntesis se enfocan en medios de ácido-alcohol-agua en la presencia de catalizadores ácidos.

Fue a la mitad de los años 80s que se propusieron síntesis alternativas: por ejemplo, prescindir del etanol como catalizador, en lugar del alcóxido se emplearon pulsos ultrasónicos intensos incidiendo a la mezcla de TEOS y agua [14]. Los geles obtenidos, los sonogel han sido estudiados ampliamente por varios grupos de investigación [15, 16, 17]. En estos casos el sonogel de SiO_2 se prepara a partir de una mezcla de Si-alcóxido y agua ácida irradiada con ondas ultrasónicas de alta intensidad. La irradiación de ondas ultrasónicas presenta importantes efectos en los sonogel de SiO_2 , principalmente en los tiempos de hidrólisis, [16], y en sus propiedades mecánicas [15].

Recientemente, como un desarrollo tecnológico del CCADET-UNAM, se reportó la síntesis de sonogel de SiO_2 sin el uso de algún catalizador químico [18]; únicamente utilizando la sonicación de una mezcla de agua neutra y TEOS para formar la matriz vítrea. Este nuevo material presenta alta transparencia y estabilidad mecano-térmica, además de una gran porosidad. Por todo lo anterior, este sistema es apto para la exitosa incorporación de cromóforos ópticos en monolitos, [19, 20, 21] y películas delgadas [22].

La principal ventaja de este sonogel libre de catalizadores es la ausencia de contaminantes provenientes del uso de catalizadores químicos, los que pueden reaccionar químicamente con los cromóforos dopantes, e interferir a diferentes longitudes de onda, creando efectos indeseados en experimentos ópticos. Análisis espectroscópicos diferentes validan la alta pureza química de los sonogel libres de catalizadores [22, 23]. Aunado a su alta transparencia, a su gran estabilidad mecánica y térmica (entre los 20 y 600°C), además cuentan con una área interna de al menos 500 m^2/g (por lo cual puede soportar gran cantidad de sustancias dopantes añadidas a la matriz). Por otro lado, la red vítrea del sonogel es biodegradable, dado que es conformado por sílice puro, de tal modo que el sol-gel libre de catalizadores es considerado un producto ecológico y bio-compatibile [24].

Por las razones antes expuestas, este sonogel es una excelente opción como soporte mecánico e inerte de materiales con aplicaciones en óptica lineal y no-lineal.

1.5. Preparación de monolitos sol-gel híbridos por la vía de sonogel libre de catalizadores

Esta sección presenta los detalles experimentales para obtener muestras puras de SiO_2 en el formato de bulto. Se describe la ruta sintética para obtener sonogel libre de catalizadores químicos y se explican los pormenores para obtener pastillas vitrificadas. Se omiten las minucias teóricas de las

reacciones sonoquímicas involucradas en la formación del vidrio sonogel, pues tal explicación nos alejaría de los objetivos planteados para la presente obra. No obstante, en la literatura se pueden encontrar los detalles de los procesos químicos que desencadenan y culminan en la formación del sonogel [18, 22, 23].

1.5.1. Síntesis sonoquímica de sol-gel libre de catalizadores

Como cámara de reacción del sonogel libre de catalizadores se utilizó un vaso de precipitado de vidrio Pyrex protegido térmica y mecánicamente por un cilindro de acrílico. La cámara se ilustra en la Fig. 1.2; consta de dos compartimientos aislados por retenes toricos plásticos (*o-rings*). Entre los dos compartimientos, en medio de la cámara, se encuentra un orificio para colocar de modo preciso el vaso de precipitado de 100 mL, en el cual se llevan a cabo la reacción sonoquímica. En la tapa superior de la cámara hay cuatro pequeños orificios cuyas funciones son (ver Fig. 1.2): el agujero **A** es la entrada de la punta ultrasónica; en el agujero **B** se introducen electrodos para monitorear el pH de la mezcla; los agujeros **C** y **D** se emplean como entrada y salida de un flujo de gas, en caso de que requiera controlar la atmósfera dentro de la cámara (es posible utilizar varias clases de gases: argón, nitrógeno, oxígeno, entre otros), el control de la atmósfera puede modificar drásticamente algunas propiedades físicas de los sonogel en preparación; además, el agujero **C** también se utiliza para introducir un termopar (tipo K) paralelo a la tubería de alimentación del gas, este termopar es empleado para medir la temperatura de la reacción con alta precisión. En el compartimiento inferior de la cámara, los orificios **E** y **F** corresponden a la entrada y salida, respectivamente del agua recirculante del sistema de enfriamiento con el cual se estabiliza la temperatura de reacción, de modo que la temperatura de la síntesis esta alrededor de los 0°C. En la Fig. 1.3 se muestra una fotografía con el sistema empleado para sintetizar el sonogel.

Para el presente trabajo fue innecesario el flujo de gas, es decir, se trabajó con la mezcla normal y común de aire presente en el laboratorio¹, pues esta mezcla de aire brinda una área superficial en la porosidad interna del sonogel seco mayor a los 500 m²/gr [22, 23]; por tanto, en el sol-gel existe una alta porosidad que brinda amplio espacio interno para producir materiales híbridos altamente dopados.

Como reactivos precursores del sonogel se utilizaron 25 mL de tetraetoxisilano Si(OC₂H₅)₄ (TEOS Fluka 99% , cat. Nr. 86578) y 25 mL de agua tridestilada, la mezcla de estos precursores se colocó en el vaso de precipitado dentro de la cámara. Regularmente, se estabiliza la temperatura de la cámara a 1°C por lo menos una hora, de este modo se evita el sobre-calentamiento de la mezcla por la acción ultrasónica; las variaciones de temperatura se mantuvieron abajo del 1% [22, 23]. El homogenizador, con punta plana del generador de pulsos ultrasónicos (Cole Palmer, CPX-600), fue introducida en el orificio **A** de la cámara, trabajando a una frecuencia fija de 20 kHz a 180 W de potencia durante un período de 3 horas, con secuencias intermitentes de encendido y apagado de 5 segundos; así, el tiempo de radiación neto/efectivo fue de 1.5 horas. Cabe mencionar que los dos reactantes (Agua/TEOS) son

¹Compuesta aproximadamente de 80% nitrógeno y 20% oxígeno, con trazas de otros compuestos

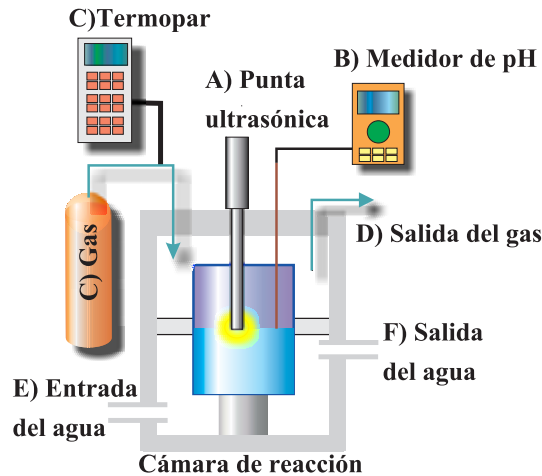


Figura 1.2: Esquema del dispositivo experimental para sintetizar sonogel libres de catalizadores químicos, se muestran la cámara de reacción en un compartimento para controlar la temperatura, el dispositivo cuenta con entradas para monitorear la temperatura y el pH, además de orificios para el ingreso de gases y otro para colocar una punta ultrasónica

totalmente insolubles el uno con el otro, por lo cual, al inicio de la síntesis, es sencillo de distinguir la interfase donde se coloca y mantiene con gran precisión la punta ultrasónica durante todo el tiempo de reacción.

Después de los 180 minutos de irradiación ultrasónica intermitente, la mezcla resultante se retira con una pipeta del vaso de precipitado de la cámara de reacción y se deja reposar en otro vaso de precipitado limpio. En esta fase líquida el producto es una mezcla turbia compuesta por un residuo líquido y la fase sol útil para manufacturar los materiales híbridos. Por ello, después de 24 horas en reposo, se distinguen en el vaso la separación de dos fases: en la parte superior se localiza el TEOS residual, que no alcanzó a reaccionar dentro del tiempo de irradiación ultrasónica, este es retirado y eliminado como producto indeseable; mientras que en la parte inferior, aparece una suspensión coloidal (aproximadamente de 24 mL), la cual contiene la reacción hidrolizada (OH-TEOS) que se convertirá (en las condiciones adecuadas de condensación) en un vidrio de alta pureza química y alta transparencia óptica.

De este modo, la suspensión coloidal obtenida por la reacción sonoquímica fue resguardada en un vaso de precipitado tapado con papel aluminio en un refrigerador a $\sim 1^{\circ}\text{C}$ (en estas condiciones el sonogel puede ser preservado evitando la vitrificación por 10 días). En el momento que se requirió para fabricar muestras puras, la solución de sonogel puro fue depositada, con una micropipeta, dentro de contenedores cilíndricos de teflón (con 2.5 cm de ancho y un volumen total de 2 mL), los contenedores se dejaron en reposo por 14 días, en presencia de la atmósfera común del laboratorio, sin la presencia de luces, y a una temperatura constante de $\sim 25^{\circ}\text{C}$. Después del periodo de los 14 días se produjeron los procesos de condensación de la suspensión, vitrificación y secado, por lo cual se obtuvieron



Figura 1.3: Fotografía con todos los accesorios necesarios para sintetizar y controlar la obtención de sonogel libre de catalizadores químicos: punta ultrasónica, cámara de reacción, baño refrigerante, tanque de gas, medidores de pH y temperatura.

muestras monolíticas del sonogel puro. Se observó en las muestras una reducción del volumen inicial (en suspensión) de aproximadamente 90% para los monolitos puros obtenidos a partir de 2 mL de la suspensión inicial.

Finalmente, como se muestra en la Fig. 1.4, se presentan muestras monolíticas puras y una moneda de 10 centavos mexicanos, a manera de referencia dimensional. De este modo, utilizando diferentes moldes contenedores, se les puede controlar la geometría de las muestras sonogel; los monolitos obtenidos son vidrios altamente puros, presentan alta estabilidad mecánica y química, además que cuentan con una alta transparencia. Estos monolitos puros se emplearon como muestras de referencia en las diversas pruebas de caracterización física de los materiales híbridos fabricados en bulto, como se explicará en el capítulo 5.1.



Figura 1.4: Fotografía de muestras sonogel puro y una referencia dimensional sobre una hoja de papel a rayas. El monolito sonogel es una pastilla cilíndrica de alta transparencia, además de contar con alta estabilidad mecánica y química

Fundamentos de ONL cuadrática

En el presente capítulo expondremos los temas esenciales de la óptica no-lineal (**ONL**) de segundo orden, que se relacionan con el fenómeno de generación de segundo armónico óptico (SHG). Describiremos las simetrías estructurales que los materiales orgánicos e inorgánicos deben presentar para poder exhibir **SHG**. Más aún, detallaremos los procesos y análisis experimentales para optimizar y monitorear el SHG en películas delgadas; en especial nos concentraremos en explicar la técnica de franjas de Maker para materiales transparentes y semi-absorbentes. Finalizaremos comentando sobre la manufactura de una guía de onda plana que exhiba efectos tipo $\chi^{(2)}$.

2.1. Relevancia científico-tecnológica de la ONL

Las primeras investigaciones formales de la óptica no-lineal empezaron justo después de la invención del láser, hace ya más de 40 años; dado que, para producir y observar efectos de ONL eficientes, se requiere principalmente de un alto umbral de energía luminosa, como también de un adecuado control en la coherencia y monocromaticidad de la luz; estas tres características son intrínsecas de los sistemas láseres. En general, en los medios ópticos, es posible que se induzca una polarización eléctrica empleando campos ópticos, de modo que la respuesta del compuesto es directamente proporcional a la intensidad del haz incidente, y a las propiedades particulares del medio, como lo son: fases estructurales y la susceptibilidad óptica, por mencionar algunas. Por otro lado, cuando se incrementa lo suficiente la intensidad de la luz propagada a través del material, las condiciones de proporcionalidad se hacen más complejas que una función lineal, por lo cual se producen efectos de ONL. Entonces, el alcance de los temas la ONL incluye a todos los fenómenos donde los parámetros ópticos de un material cambian con la intensidad de la luz incidente. Por ejemplo, el índice de refracción, la transparencia, la birrefringencia del medio, entre otros. De esta forma, a los pocos meses del anuncio de la invención del láser, Franken y colaboradores anunciaron la primera observación de la generación del segundo armónico óptico (**SHG**) en un cristal de cuarzo [25]; es decir, un material puede recibir radiación a una frecuencia ω y emitir al doble de esta frecuencia, *i.e.* 2ω (sin violar el principio de conservación de la energía), tal observación abrió una posibilidad para contar con dispositivos que sintonizaran la frecuencia de los

haces láseres. Desde entonces, la óptica no-lineal se ha convertido en una disciplina de alto interés para grupos de investigadores innovadores, así como de ingenieros en el área de alta tecnología.

Por ello, el impacto de la óptica no-lineal en la ciencia y tecnología es doble. Por un lado, la óptica no-lineal aumenta nuestro entendimiento sobre las interacciones luz-materia a un nivel fundamental. Por otro lado, la investigación en **ONL** es impulsora del desarrollo de nuevas tecnologías ópticas destinadas a varias áreas de aplicación, entre las que podemos mencionar: médicas (e.g. microscopías de **ONL**) y telecomunicaciones (e.g. multiplexores por aumento de frecuencias de transmisión), entre otras. De tal modo, parece claro que la óptica no-lineal tendrá un rol sustancial en la siguiente generación de tecnología fotónica y optoelectrónica de punta.

2.2. Ecuaciones fundamentales en la ONL

Recordando que todos los fenómenos electromagnéticos son descritos mediante las ecuaciones de Maxwell, incluyendo a la óptica no-lineal; la solución a tales ecuaciones depende de las relaciones constitutivas, las cuales son diferentes para cada medio. En particular, para un material no-magnético, en ausencia de cargas eléctricas y sin corrientes eléctricas internas, la polarización lineal inducida por el campo eléctrico total dentro del material (isotrópico) respecto a un campo eléctrico incidente se puede describir como:

$$\vec{P} = \chi \vec{E}, \quad (2.1)$$

donde la susceptibilidad eléctrica χ es un tensor de rango dos, [26]. Esta primera aproximación es comúnmente empleada en las interacciones electromagnéticas y es generalmente suficiente para describir las interacciones en los materiales expuestos a campos electromagnéticos débiles, como los provenientes de fuentes luminosas convencionales. Así, la Ec. 2.1 es suficiente para describir los efectos ópticos lineales de absorción, transmisión, reflexión y birrefringencia. Sin embargo, cuando el campo eléctrico es intenso, como el de un haz láser incidiendo sobre el medio óptico, debemos utilizar una expresión general para la polarización eléctrica del medio. Suponiendo un campo monocromático, sin pérdida de generalidad, la polarización puede escribirse como una serie de Taylor del campo óptico incidente [27], obteniendo:

$$\vec{P} = \chi_{ij}^{(1)} \vec{E}_j + \chi_{ijk}^{(2)} \vec{E}_j \vec{E}_k + \chi_{ijkl}^{(3)} \vec{E}_j \vec{E}_k \vec{E}_l + \dots, \quad (2.2)$$

donde los términos son sumandos en índices repetidos que representan las componentes del sistema de coordenadas cartesianas. La ecuación 2.2 emplea la notación abreviada de Voight [28], pero puede ser más explícita si escribimos:

$$\vec{P} = \sum_{i=1}^3 \left(\sum_{j=1}^3 \chi_{ij}^{(1)} \vec{E}_j + \sum_{j,k=1}^3 \chi_{ijk}^{(2)} \vec{E}_j \vec{E}_k + \sum_{j,k,l=1}^3 \chi_{ijkl}^{(3)} \vec{E}_j \vec{E}_k \vec{E}_l + \dots \right), \quad (2.3)$$

donde $\{1, 2, 3\} = \{x, y, z\}$ y $\chi_{ij\dots}^{(n)}$ son componentes de un tensor de rango $(n + 1)$, el primer coeficiente, $\chi^{(1)}$, es la susceptibilidad eléctrica lineal para un material anisotrópico. Los coeficientes restantes $\chi^{(n)}$ son conocidos como las susceptibilidades no-lineales de orden n , o hiper-susceptibilidades. Es importante notar que la Ec. 2.3 es una serie convergente a cero. De tal modo, el orden de magnitud de $\chi^n \gg \chi^{n+1}$ [26]. Por ejemplo, la susceptibilidad lineal es siete ordenes de magnitud mayor que la susceptibilidad cuadrada. Lo que explica el uso de láseres para observar los efectos no-lineales. En el sistema MKS las unidades de cada uno de estos parámetros son: $[E] = V/m$, $[P] = C/m^2$, $[\chi^{(2)}] = m/V$, $[\chi^{(3)}] = m^2/V^2$ y $\chi^{(1)}$ es adimensional.

Recordemos que la respuesta no-lineal del medio origina a las susceptibilidades de orden superior, lo cual puede suceder porque existen cargas eléctricas aceleradas dentro el medio, que al tratar de disipar una gran cantidad de energía, producen una nube electrónica vibrante en varias frecuencias (lo cual es un efecto no-lineal en sí mismo) ¹. Por tanto, se genera radiación electromagnética a diferentes frecuencias del haz de excitación, tal es el caso del fenómeno de SHG. Entonces, como se muestra en la Fig. 2.1, la óptica no-lineal puede dividirse en varias ramas, cada una representando una familia de efectos ópticos no-lineales y correlaciones con los ordenes de hiper-susceptibilidad; cada uno de estos efectos representa una oportunidad de desarrollo de dispositivos tecnológicos en fotónica.

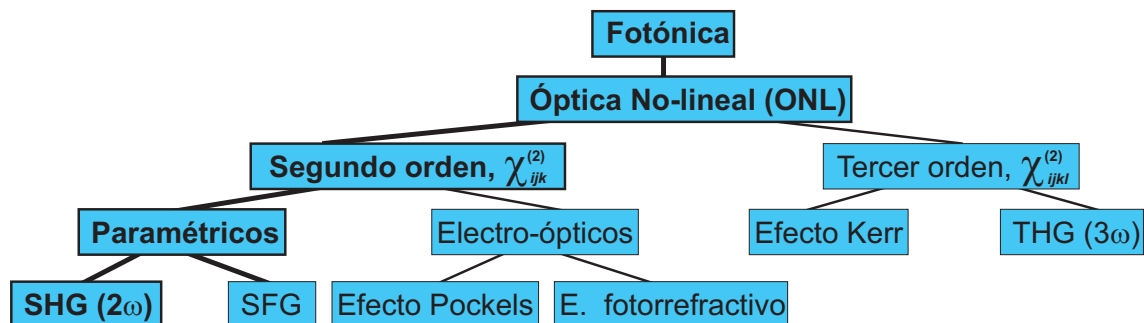


Figura 2.1: Algunos de los efectos ópticos no-lineales más importantes y su relación en la tecnología fotónica. La generación de segundo armónico óptico corresponde a los efectos no-lineales de segundo orden de tipo paramétrico.

¹Existen otras explicaciones físicas sobre el origen de los efectos de ONL. Por ejemplo, la teoría de la mecánica cuántica, afirma que en condiciones de alta energía incidente, los electrones pueden ocupar estados energéticos virtuales (muy inestables) que son intermedios de los estados ordinarios; en las transiciones electrónicas entre estos estados virtuales se producen efectos de ONL, como emisión de SHG [26]

2.2.1. Descripción de interacciones ópticas no-lineales de segundo orden

A continuación se describen algunas interacciones **ONL** de segundo orden con más detalle. De hecho, nos concentraremos en la respuesta de **SHG**. Se indica, además, cómo se pueden describir estos procesos por medio de contribuciones no-lineales de la polarización provenientes de la Ec. 2.2.

Primero, un haz láser cuyo campo electromagnético, es descrito por:

$$\vec{E}_\omega(t) = \frac{1}{2}\vec{E}_\omega(e^{+i\omega t} + e^{-i\omega t}), \quad (2.4)$$

donde \vec{E}_ω representa al vector constante de amplitud electromagnética, ω es la frecuencia del haz láser incidente (la cual denominamos frecuencia fundamental) a un tiempo t .

Cuando algebraicamente introducimos este campo únicamente dentro de la parte cuadrática de la Ec. 2.2 establecemos la interacción de primer hiper-susceptibilidad entre el haz lumínico y el medio óptico. Así, nos encontramos con el segundo orden de polarización del campo en el siguiente desarrollo:

$$\begin{aligned} \vec{P}^{(2)}(t) &= \chi^{(2)}\vec{E}^2(t) = \chi^{(2)}[E_\omega \cos(\omega t)]^2, \\ &= \chi^{(2)}\left[\frac{1}{2}E_\omega e^{+i\omega t} + \frac{1}{2}E_\omega e^{-i\omega t}\right]^2, \\ &= \chi^{(2)}\left[\frac{1}{4}E_\omega^2(e^{+2i\omega t} + e^{-2i\omega t}) + \frac{1}{4}E_\omega^2\right], \end{aligned}$$

reescribiendo y simplificando tenemos la polarización no-lineal de segundo orden como:

$$\vec{P}^{(2)}(t) = \chi^{(2)} \left[\frac{1}{2}E_\omega^2 \cos(2\omega t) + \frac{1}{4}E_\omega^2 \right]. \quad (2.5)$$

Se observa, de la Ec. 2.5, que el proceso matemático arroja las huellas de varios fenómenos de **ONL**. En primer término observamos una oscilación con frecuencia 2ω que depende del cuadrado de la amplitud de la onda incidente, este doblamiento de frecuencia es la **generación del segundo armónico óptico (SHG)**. Pero también observamos otro fenómeno, el segundo término es una oscilación a la frecuencia fundamental, pero depende del campo constante, este fenómeno es responsable de variaciones en el índice de refracción y es llamado **efecto electro-óptico lineal**.

Así, físicamente, este proceso matemático equivale experimentalmente a que el haz luminoso incida sobre un medio donde la susceptibilidad no-lineal cuadrática puede estar presente. En principio, todos los fenómenos ópticos anteriores pueden suceder al mismo tiempo y en el mismo medio. No obstante, se puede promover que un fenómeno domine sobre los demás, o bien que su observación se aislé del resto de los fenómenos; esto se puede lograr con un adecuado procesamiento del material, o con un arreglo experimental apropiado que permita la observación preferencial de alguno de estos fenómenos. En nuestro caso, estimulamos que el **SHG** sea lo más eficiente posible y que los métodos experimentales sean los más convenientes para su observación.

2.2.2. Eficiencia del SHG en función de la longitud del medio

Se puede encontrar en la literatura varios textos que muestran el empleo de las ecuaciones de Maxwell acopladas para obtener la ecuación de onda en óptica. Cuando este proceso se realiza a partir de la polarización no-lineal, se pueden obtener las ecuaciones de onda no-lineales, donde se presenta el campo en función de la susceptibilidad no-lineal [26, 28]. En concreto, se puede demostrar que la intensidad de la emisión de SHG es función de la longitud L del medio activo, y del cuadrado de la primer hiper-polarizabilidad $\chi^{(2)}$:

$$I_{2\omega} = \left(\frac{\omega}{cn} \chi^{(2)} \right)^2 I_{\omega}^2 L^2 \operatorname{sinc}^2 \left(\frac{\Delta k L}{2} \right). \quad (2.6)$$

Es claro de la ecuación anterior, que existe también una dependencia del índice de refracción n del medio. Así, $\chi^{(2)}$ y n representan características ópticas fundamentales del material. También se encuentra que la salida de SHG es proporcional al cuadrado de la intensidad de bombeo; *i.e.* $I_{2\omega} \propto I_{\omega}^2$ y de la longitud de interacción del haz/materia $I_{2\omega} \propto L^2$. Sin embargo, también se observa que la intensidad del SHG oscila con la función $\operatorname{sinc}(x) = \sin(x)/x$; es decir, estamos alejados del máximo cuando $\Delta k \neq 0$, esta condición se conoce como desempatamiento de fases ópticas, donde la diferencia de números de onda es $\Delta k = k_{2\omega} - 2k_{\omega}$. Más aún, los máximos y los mínimos de la oscilación están separados por una distancia $L_c = \pi/\Delta k$, la cual se define como la longitud de coherencia, que representa un parámetro crucial para aumentar la eficiencia de la conversión de energía entre las ondas incidente y emergente. En la Fig. 2.2 se ilustra que para un mismo medio L_c es la distancia óptima para obtener el máximo de radiación SHG.

Ahora, este comportamiento periódico en la intensidad implica que el proceso es ineficiente y es función de la longitud L , dado que el haz de bombeo genera ondas a lo largo de toda la longitud de interacción, se esperaría que un medio más largo produjera mayor intensidad que uno más corto, lo cual no es necesariamente cierto, de acuerdo la Ec. 2.6.

En condiciones ideales, bastaría un medio cuyo espesor fuera igual a la longitud de coherencia para obtener la máxima intensidad $I_{2\omega}$ de salida, pero tal propuesta es impráctica, pues en la región del infrarrojo esta longitud es de sólo algunas decenas de micras. Por tanto, es necesario hacer otras consideraciones estructurales para que el proceso de SHG sea eficiente con la longitud del medio. De hecho, son varias las propuestas para mejorar la emisión de SHG en función de la longitud [26]. Por mencionar sólo algunas: empatamiento de fases birrefringente [26, 29], y empatamiento de fases Cerenkov [30]. No obstante, entre todas las técnicas, el cuasiempatamiento de fases empleando campos eléctricos constantes es el más conveniente en materiales con componentes orgánicas. Este proceso lo revisaremos más adelante, en la sección 2.4.5.

Pese a que la Ec. 2.6 es matemáticamente sencilla e involucra a las intensidades de los haces fundamental (ω) y generado (2ω), esta ecuación es poco útil experimentalmente. Pues $\chi^{(2)}$ representa

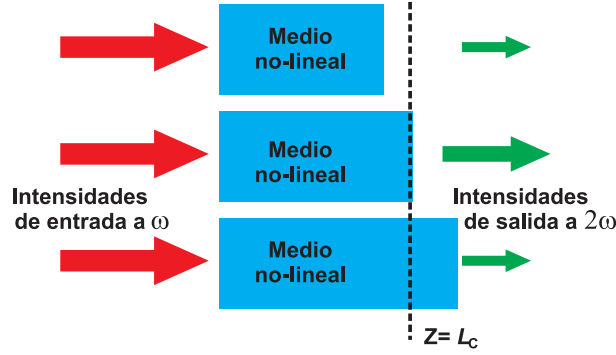


Figura 2.2: Diagrama de la eficiencia de la conversión de la frecuencia en un medio no-lineal. Existe una longitud L_c donde (en sus múltiplos naturales) la emisión de SHG es máxima, longitudes menores o superiores a L_c presentan menor intensidad en el frecuencia generada.

a un tensor con muchas componentes direccionales, más allá de la simple constante que aparenta en la Ec. 2.6. En la sección 2.2.3 describimos las diversas simetrías que descartan o anulan componentes tensoriales, de modo que las mediciones en materiales ópticos NL- $\chi^{(2)}$ resultan más sencillas. Con esta información, describiremos en la sección 2.3 la técnica adecuada para obtener las componentes NL, por medio de la técnica de franjas de Maker.

2.2.3. Condiciones de simetría para ONL cuadrática

Las propiedades de ONL cuadrática son consecuencia de las propiedades de simetría dentro de la estructura del material [32]. Por lo cual la identificación de estas simetrías facilita la obtención e interpretación de los datos experimentales. En los siguientes párrafos trataremos las simplificaciones que se obtienen e implicaciones en los sistemas híbridos orientados que se lograron obtener en esta tesis.

De modo general, el tensor $\chi_{ijk}^{(2)}$ cuenta con 27 componentes. Afortunadamente, podemos usar reglas de simetría para simplificar los términos a medir. Por ejemplo, la **simetría de permutación intrínseca** afirma que existen permutaciones en los campos eléctricos que se multiplican en cada entrada; es decir, $d_{ijk} \rightarrow 2d_{il}$. La ventaja de esta notación es que el tensor de $3 \times 3 \times 3$ se transforma en una matriz de 3×6 [28]. El significado físico de esta simetría y en palabras simples es el siguiente. Se requieren dos fotones a frecuencias ω_1 y ω_2 para producir un efecto de segundo-orden NL donde se genera un tercer fotón ω_3 . De acuerdo al principio de conservación de la energía, el fotón ω_3 puede haber sido generado por alguna de las siguientes combinaciones: $2\omega_1$, $2\omega_2$, $\omega_1 + \omega_2$, $\omega_1 - \omega_2$, etc. Sin embargo, las etiquetas que ponemos a los fotones constituyentes no deberían alterar un efecto físico de salida particular, incluso en la susceptibilidad no-lineal. Por lo cual se puede escribir: $\chi_{ijk}^{(2)}(\omega_3; \omega_1, \omega_2) = \chi_{ikj}^{(2)}(\omega_3; \omega_2, \omega_1)$. Esto implica que hay etiquetas redundantes, y es la principal razón de que la polarización no-lineal puede ser escrita en términos de factores degenerados: $E_j(\omega_1)E_k(\omega_2) = E_j(\omega_2)E_k(\omega_1)$. Más aún, esta simetría permite la contracción de notación: $\chi_{ijk}^{(2)} \rightarrow 2d_{ij}$.

Otra regla, llamada **simetría de Kleinmann**, afirma que cuando en el intervalo de frecuencias de interés la dispersión es despreciable, la disipación de energía es mínima, y se está lejos de la condición de resonancia; entonces, la susceptibilidad es independiente de la frecuencia [31]. Es decir, se tienen permutaciones libres:

$$\chi_{ijk}^{(2)} = \chi_{kij}^{(2)} = \chi_{jki}^{(2)} = \chi_{ikj}^{(2)} = \chi_{jik}^{(2)} = \chi_{kji}^{(2)}. \quad (2.7)$$

Esto reduce el número de elementos matriciales hasta 10; además esta propiedad se puede generalizar a ordenes superiores de otras susceptibilidades [26, 28].

Ahora bien, los materiales capaces de exhibir efectos cuadráticos no-lineales, en el régimen dipolar, son medios no-centrosimétricos. Es decir son **estructuras carentes de simetría de inversión puntual**. Esta clase de materiales faltos de centrosimetría son notables por sí mismos. Pues representan aprox. el 18 % entre todos los cristales inorgánicos y aprox. el 25 % entre todos los cristales orgánicos [32]; También es destacable que de las 32 clases puntuales de grupos cristalográficos, solamente 10 carecen de inversión de simetría. Es decir, en la naturaleza pocos son los sistemas que pueden presentar efectos de ONL-cuadráticos en el régimen dipolar.

Adicionalmente, todos estos cristales no-centrosimétricos pueden presentar efectos complementarios a los ópticos (e.g. piezoelectricidad, piroelectricidad, entre otros [32, 33]). La Fig. 2.3 presenta en un diagrama de Venn la interrelación de efectos físicos en los diferentes grupos puntuales no-centrosimétricos [33].

Entonces, esta falta de simetría permite simplificar más el estudio de tales materiales para SHG, pues los materiales no-centrosimétricos cuentan intrínsecamente con varios elementos proporcionales entre sí y otros nulos en su matriz. Por ejemplo, los materiales orientados eléctricamente como sistemas de películas delgadas y en BaTiO₃, su matriz tiene solamente tres elementos independientes [26, 28, 32]:

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

Finalmente, Cuando la estructura del medio cuenta con simetría $C_{\infty v}$ (∞m en notación Hermann-Mauguin) [32]; es decir, el compuesto es formado por cadenas moleculares alineadas y carentes de centro puntual de simetría; solamente se deben encontrar dos coeficientes: d_{31} y d_{15} , pues $d_{31} \approx 3d_{33}$. Este es el caso de los sistemas compuestos por polímeros orientados eléctricamente, tal como los materiales fabricados en esta tesis. De este modo, la medición de los coeficientes no-lineales cuadráticos puede ser un proceso sencillo. Posteriormente, en la siguiente sección 2.3 describiremos la conveniencia de emplear la técnica de franjas de Maker para caracterizar una película delgada con componente orgánica orientada.

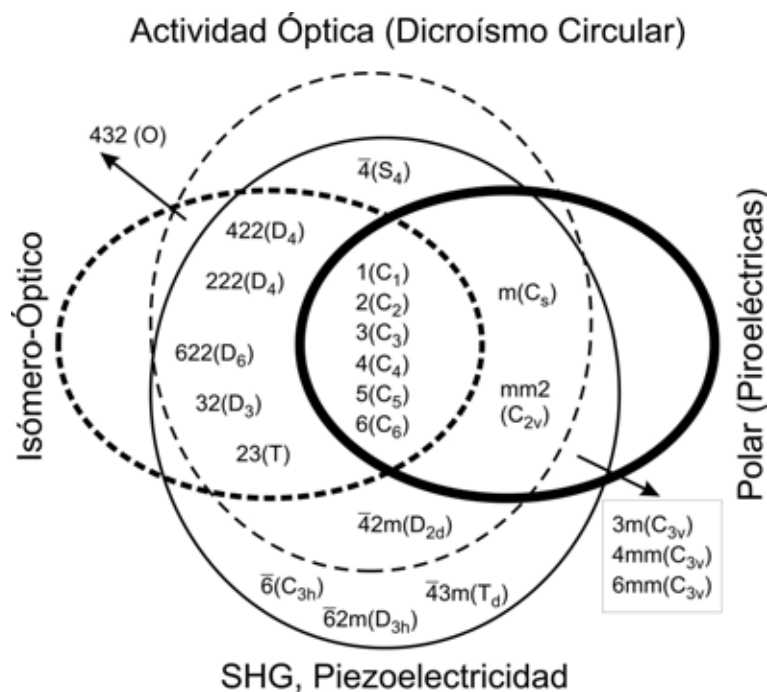


Figura 2.3: Diagrama de Venn de interrelaciones entre propiedades físicas en diversas clases cristalográficas no-centrosimétricas. Los compuestos utilizados en esta tesis corresponden a la simetría $C_{\infty v}$, misma simetría que comparte con otras moléculas lineales: CO, HCN, NO, HCl.

2.3. Medición macroscópica de la eficiencia del SHG

Los coeficientes d_{ijk} del tensor $\chi^{(2)}$, donde $d_{ijk} = \frac{1}{2}\chi_{ijk}^{(2)}$, con emisión de SHG, pueden ser determinados por medio de métodos relativos y absolutos. Varios métodos absolutos como, la fluorescencia paramétrica, se consideran altamente precisos [29]. Sin embargo, estos métodos absolutos son difíciles de implementar porque requieren una exacta determinación de las potencias de los haces fundamental y generado. Esta condición es difícil de satisfacer, por lo cual estos experimentos son raramente desarrollados, además, los valores de los coeficientes obtenidos son blanco de mucha controversia entre los investigadores [29]. Por otro lado, mediciones relativas a una muestra estándar, como la técnica de las franjas de Maker (*Maker-fringes*), son más fáciles de implementar y más populares en la literatura, incluso para películas delgadas absorbentes o ligeramente transparentes [29, 34, 35]. Veamos a detalle en que consiste esta técnica experimental de la ONL.

2.3.1. Obtención de la susceptibilidad efectiva del SHG por franjas de Maker

En esta contribución, el **SHG** de las películas delgadas anisotrópicas es estudiado por medio de la técnica de franjas de Maker, la cual consiste en variar el ángulo de incidencia del haz fundamental al rotar la muestra en cuestión. El segundo orden no-lineal de susceptibilidad es obtenido comparando la

intensidad de la señal de **SHG** de la muestra contra una señal de referencia. Usualmente, la muestra estándar de comparación es una ventana de cuarzo cristalino cortada en dirección d_{11} (*Y-cut*). Entonces, siendo las muestras materiales birrefringentes, se mide la intensidad de SHG en función del ángulo incidente, y mediante un sistema de polarizador-analizador, haciendo una medición completa con polarización paralela² en la entrada y paralela en la salida (Geometría P_{in}/P_{out}) y también se mide para polarización perpendicular en la entrada y paralela en la salida (Geometría S_{in}/P_{out}). En la sección 6.7 se detalla el arreglo y la metodología experimental para monitorear por franjas de Maker la intensidad del SHG.

A continuación describiremos la fórmula empleada para estudiar las películas híbridas con diferentes razones de dopaje, lo que las puede colocar en el régimen de transparentes o semi-absorbentes. Entonces, considerando que las variaciones en la intensidad del láser son despreciables, que el haz láser cuenta con polarización lineal, por ejemplo excitación en dirección paralela P , y despreciando reflexiones múltiples en las interfaces [35], la razón de la intensidad de la señal del SHG en la muestra $I_s^{2\omega}$ sobre la intensidad de la muestra de cuarzo $I_q^{2\omega}$ es: [35]

$$\frac{I_s^{2\omega}}{I_q^{2\omega}} = \pi^2 \chi_{eff}^2 L_s^2 \exp(-\alpha_s^{2\omega} L_s) \times \frac{|\operatorname{sinhc}[(\alpha_s^{2\omega} + i\Delta\beta_s)L_s/2]|^2 |T_s \epsilon_q^\omega \sqrt{\epsilon_q^{2\omega}}|}{4\chi_q^2 L_{qc}^2 \sin^2(\pi L_s/2L_{qc}) T_q \epsilon_s^\omega \sqrt{\epsilon_s^{2\omega}} \cos^2 \theta_s} \quad (2.8)$$

donde χ_{eff} es la susceptibilidad efectiva no-lineal de la muestra; L_s es el espesor de la muestra; α es la constante de atenuación por absorción óptica; $\Delta\beta$ es el desfase entre la onda fundamental (ω) y la del segundo armónico (2ω); $\operatorname{sinhc}(x) = \sinh(x)/x$, es decir, es el seno hiperbólico sobre el argumento de la función. T es el producto de los factores de transmisión de potencia electromagnética de la onda fundamental y la del segundo armónico, ϵ es la permitividad, L_{qc} es la longitud de coherencia del cuarzo, y θ_s es el ángulo entre la normal y la dirección de la fase de la onda fundamental propagada dentro de la película. Los subíndices s y q se refieren a la muestra estudiada y al cuarzo, respectivamente.

Ahora, cuando el espesor de la muestra es menor que la longitud de coherencia y la intensidad del segundo armónico es máximo, el valor de χ_{eff}/χ_q y las componentes tensoriales de la muestra estudiada y del cuarzo se pueden escribir como [36, 37]:

$$\frac{\chi_{eff}}{\chi_q} = \frac{d_{33,s}}{d_{11,q}} = \sqrt{\frac{I_s L_{qc}}{I_q L_s}} \times \frac{2T_q^{1/2} n_s^{3/2} \cos \theta_s}{\pi \operatorname{sinhc}[\alpha_s^{2\omega} L_s/2] \exp[-\alpha_s^{2\omega} L_s/2] n_q^{3/2}}. \quad (2.9)$$

Finalmente, despreciando cualquier efecto de absorción, y como mencionamos anteriormente, $L_{qc} \gg L_s$ [29, 36], por lo que obtenemos:

²La dirección de la polarización se define en base al plano que forma el rayo incidente y la normal a la superficie (llamado plano de incidencia), donde incide el rayo. Así la polarización P está contenido en este plano, mientras que la polarización S es perpendicular a este plano

$$\frac{\chi_{eff}}{\chi_q} \approx \frac{d_{33,s}}{d_{11,q}} \approx 1.2 \sqrt{\frac{I_s L_{qc}}{I_q L_s}}, \quad (2.10)$$

donde $d_{11,q}$ tiene un valor de 0.64 pm/V, mientras que L_{qc} es $\sim 20.6 \mu\text{m}$ [29]. Por la importancia de estas dos últimas fórmulas para esta tesis doctoral, vale la pena hacer algunas observaciones sobre ambas:

- La Ec. 2.9 manifiesta, por la absorción, una menor señal de SHG que en la Ec. 2.10. Más aún, puede presentarse el caso en que la muestra absorbente aumente su grosor, pero sin que varíe la señal de SHG [38], experimentalmente esto es claro, pues al rotar el ángulo de incidencia en una película delgada absorbente resultaran difíciles de observar variaciones del SHG; es decir, serán poco claras de observar las franjas de Maker. Esta característica puede representar una desventaja, ya que es inútil cualquier mecanismo de cambio estructural para mejorar la emisión de la onda generada. No obstante, al parecer en estas condiciones también son invariantes a la polarización, lo cual puede ser una ventaja para aplicaciones específicas.
- Por otro lado, la Ec. 2.10 es una medida indirecta de las componentes tensoriales de $\chi^{(2)}$, pero muy sencilla de implementar, pues requiere solamente hacer la comparación entre las señales de intensidad y determinar el espesor de la película delgada, pero por cómo se obtuvo la ecuación, el espesor está limitado a ser de sólo unos cuantas micras.
- En el caso de las películas delgadas transparentes, debe ser claro que al aumentar el ángulo de incidencia, también aumenta la cantidad de medio activo que puede generar señal de SHG. Pero en este caso, por efectos de interferencia entre la onda fundamental y generada la emisión del segundo armónico variará. Es decir, se observarán las franjas de Maker. El efecto anterior implica que existe un espesor donde la interferencia es totalmente constructiva, y la señal de SHG es máxima, este espesor es denominado: longitud de coherencia L_c [39].

Entonces, una vez que se cuente con un compuesto ideal para doblar la frecuencia de un láser y se mida su longitud de coherencia, se podrán hacer diseños estructurales para aumentar la emisión de SHG cuando aumente el espesor del medio activo, por ejemplo en una guía de onda no-lineal. Esta idea es la que se explota y expone en la siguiente sección.

2.4. Guías de onda plana para emisión de SHG

Esta sección describe los conceptos generales y esenciales necesarios para discutir guías de onda planas con efectos de emisión de SHG. Las guías de onda planas ofrecen la estructura fundamental para contar con un dispositivo fotónico en que las ondas ópticas están confinadas para transmitir e intensificar los efectos ONL de segundo orden. De hecho, se describen los fundamentos de transmisión en una guía de onda, la atenuación por absorción (esparcimiento lumínico y absorción óptica del

material). Finalmente, explicaremos los fundamentos del casi-empatamiento de fases (QPM) como la mejor alternativa para amplificar la señal de segundo armónico.

2.4.1. Generalidades de la transmisión en una guía de onda plana

Las guías de onda en materiales de ONL proveen de la estructura fundamental para implementar dispositivos ONL en un formato compacto y eficiente. Esta sección describe el concepto y las bases características de las guías de onda usando modelos simples. A pesar que las guías de onda para dispositivos de ONL se preparan con materiales anisotrópicos, sin pérdida de generalidad, se asume en las descripciones matemáticas el uso de materiales isotrópicos.

2.4.2. Estructuras de guía de onda y ondas electromagnéticas

Las guías de onda son estructuras que confinan y guían ondas ópticas a través de una dirección definida utilizando el efecto de reflexión total interna (RTI) en interfaces dieléctricas. Por tanto, en general, una guía de onda consiste en un medio de índice de refracción alto en el medio en que se trasmite la señal luminosa, el corazón de la guía (*core*), el cual es contenido dentro de medios de índice de refracción inferior (*cladding*). Así, la luz se mantendrá confinada en la estructura y viajara a través de la dirección que las fronteras circunscriban. La estructura más simple de guiado óptico es la plana. Las guías de onda plana brindan confinamiento bidimensional de un campo óptico en una capa de guiado, pueden ser fabricadas fácilmente y son utilizadas como un simple modelo para el análisis de interacciones de ONL.

Consideremos a la guía de onda de espesor T , con un perfil como el que se muestra en la Fig. 2.4, la distribución del índice de refracción se puede escribir como:

$$n(x, y) = n(x) = \begin{cases} n_a, & (0 < x) \\ n_c, & (-T < x < 0) \quad (n_c > n_s > n_a) \\ n_s, & (x < -T) \end{cases} \quad (2.11)$$

Ahora, tomando en cuenta las ecuaciones de Maxwell para ondas de frecuencia angular ω en un medio sin pérdidas y de permeabilidad eléctrica ϵ , es decir:

$$\nabla \times E = -j\omega\mu_0 H, \quad (2.12a)$$

$$\nabla \cdot \epsilon E = 0, \quad (2.12b)$$

$$\nabla \times H = +j\omega\epsilon\epsilon_0 E, \quad (2.12c)$$

$$\nabla \cdot H = 0, \quad (2.12d)$$

donde μ_0 y ϵ_0 son la permeabilidad magnética y la permeabilidad en el vacío. Descomponiendo en componentes las Ec. 2.12a y 2.12c, el resultado es que los modos de transmisión en esta estructura pueden ser clasificados en modos de polarización; el que ejemplificaremos en detalle será de los modos eléctricos transversales.

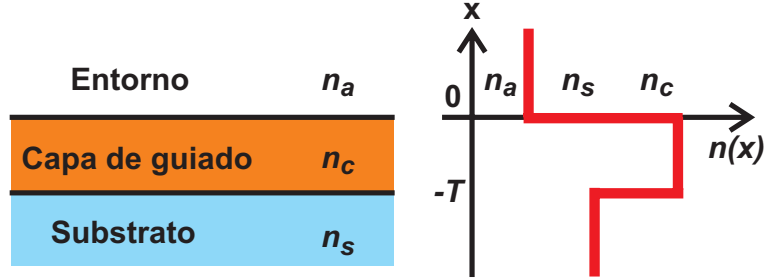


Figura 2.4: Perfil del índice de refracción de una guía de onda plana

Modos eléctricos transversales (TE)

Si $H_x = 0$, se obtiene $E_x = E_z = 0$; entonces, las componentes del campo dominante $E_y(x)$ satisfacen la ecuación de onda resultante:

$$\left[\frac{d^2}{dx^2} + (k^2 n^2 - \beta^2) \right] E_y(x) = 0, \quad (2.13)$$

como también a la ecuación $H_x = (-\beta/\omega\mu_0)E_y$ (la componente longitudinal es $H_z = (j/\omega\mu_0)(dE_y/dx)$).

La solución del modo guiado de la ecuación de onda 2.13 puede escribirse como:

$$E_y = \begin{cases} E_a \exp(-\gamma_a x), & (0 < x) \\ E_c \cos(-\kappa_c x \Phi_a), & (-T < x < 0) \\ E_s \exp(+\gamma_s(x + T)), & (x < -T) \end{cases} \quad (2.14)$$

donde E_a , E_c y E_s son constantes, mientras que:

$$\gamma_a = k\sqrt{N^2 - n_a}, \quad \gamma_s = k\sqrt{N^2 - n_s}, \quad \gamma_c = k\sqrt{n_a - N^2}. \quad (2.15)$$

Nótese que para los modos guiados, el índice de modo N está dentro del intervalo $n_s < N < n_c$. Utilizando las condiciones de frontera ($e_n \times (E_1 - E_2) = 0$, y $e_n \cdot (E_1 - E_2) = 0$) a $x = 0, -T$, respectivamente, se obtiene la ecuación característica.

$$\begin{aligned} \kappa_c T - \Phi_a - \Phi_s &= m\pi, & (m = 0, 2, \dots) \\ \Phi_a &= \tan^{-1}(\gamma_a/\kappa_c), & \Phi_s = \tan^{-1}(\gamma_s/\kappa_c), \end{aligned} \quad (2.16)$$

$$\kappa_c T - \Phi_a - \Phi_s = m\pi \quad (m = 0, 2, \dots), \Phi_a = \tan^{-1}(\gamma_a/\kappa_c), \Phi_s = \tan^{-1}(\gamma_s/\kappa_c), \quad (2.17)$$

que determina el modo del índice N . El integrador m es el número de orden del modo, mientras que Φ_a y Φ_s son los desplazamientos de fase asociados con la reflexión total interna. Las constantes E_a , E_c , y E_s están correlacionadas por $E_a = E_c \cos \Phi_a$ y $E_s = E_c(-1)^m \cos \Phi_s$. Similarmente para el caso de los modos magnéticos transversales se obtienen ecuaciones simétricas equivalentes.

De esta forma, la constante de propagación y el índice de modo N dependen del perfil del índice de refracción, la longitud de onda de excitación, la polarización y el orden del modo. Sin embargo, una expresión explícita para N no se puede derivar, esta se puede obtener de una conveniente gráfica que utiliza los parámetros normalizados. Nosotros definimos un espesor de guiado normalizado por:

$$V = kT \sqrt{n_c^2 - n_s^2} = (\omega/c)T \sqrt{n_c^2 - n_s^2}. \quad (2.18)$$

V también es conocido como la frecuencia normalizado. Un parámetro asimétrico definido por:

$$a_{TE} = (n_s^2 - n_a^2)/(n_c^2 - n_s^2), \quad (2.19)$$

finalmente, el modo de índice N es expresado por un parámetro normalizado:

$$b = (N^2 - n_s^2)/(n_c^2 - n_s^2). \quad (2.20)$$

Entonces, la ecuación característica para modos guiados (TE) 2.16, puede ser expresada únicamente utilizando los parámetros: V , a_{TE} , b . En la Fig. 2.5 se muestran las curvas de modos de dispersión obtenidos al resolver la ecuación característica. De esta figura podemos observar que el número de modos aumenta con V . También observamos que al aumentar V los modos de índice N aumentan monótonicamente y se aproximan asintóticamente a un índice límite n_f . Por otro lado, al disminuir V , disminuye N hasta el valor de n_s a un punto umbral. Las guías de onda que sólo soportan el modo fundamental ($m = 0$) son llamadas guías mono-modo; mientras que las que soportan múltiples modos son llamadas guías multi-modo. Un análisis teórico similar se realiza para los modos TM, obteniendo que el índice de modo TM es ligeramente inferior al de TE, por lo cual las anteriores expresiones para modos guiados TE suelen también emplearse para describir a los modos TM.

Ciertamente, las guías de onda pueden tener diversas geometrías: cilíndricas, de listón, planares, entre otras. No obstante, en la presente tesis emplearemos la configuración planar, por ser simple de fabricar y analizar, Además, nuestros objetivos se centran en la creación de un prototipo preliminar de guía de onda híbrido (orgánico/inorgánico).

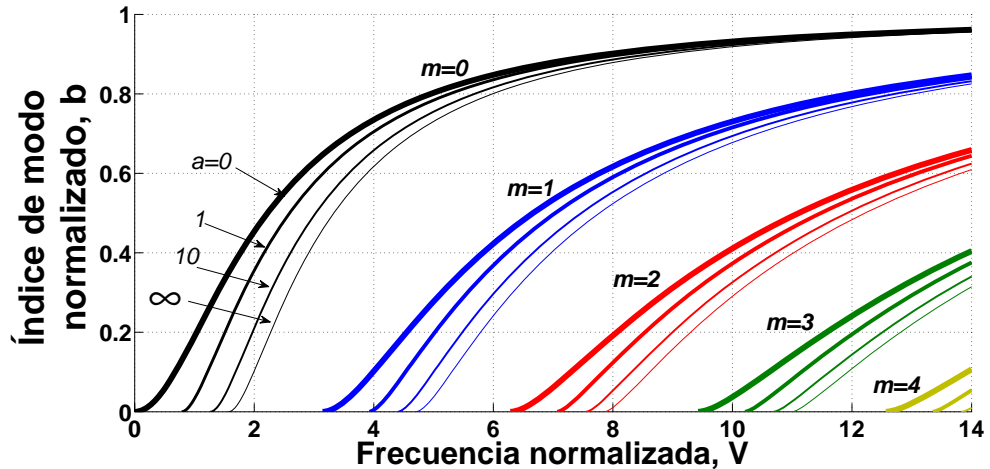


Figura 2.5: Curvas de dispersión característica para una guía de onda dieléctrica plana (modos TE)

2.4.3. Acoplamiento haz-guía de onda

La conversión de un haz de luz en el vacío (aire) a un modo de una guía es una tarea compleja que requiere dispositivos especiales o acopladores. Efectivamente, los haces de luz se generan de fuentes como láseres. En general no serán ondas planas con una amplitud uniforme perpendicular a la dirección de propagación, si no con un perfil de amplitud irregular en el espacio. Se puede asociar cierta anchura o esparcimiento transversal al haz. Si el perfil de dicha amplitud transversal es similar a un modo particular de la guía de onda a la cual debemos acoplar el haz, es relativamente fácil acoplar el haz utilizando acopladores transversales. Generalmente estos acopladores no son muy eficientes y es más recomendable utilizar prismas, rejillas de difracción o cortes en el depósito para una mayor eficiencia en el acoplamiento.

En los acopladores transversales, como se ilustra en la Fig. 2.6, se aprovecha la naturaleza de los campos del propio haz (por ejemplo, producido por el láser) de forma que mediante una lente se acopla directamente el modo del rayo al modo de la guía. La lente permite enfocar el haz láser directamente al canto de la guía. A la salida de la guía, la luz emitida puede ser condensada por otra lente de modo que se asegure que al fotodetector incida la mayor cantidad de energía luminosa. Aunque los acopladores trasversales son muy eficientes en teoría, en la práctica esto no es así debido a las pérdidas de acoplamiento no exacto del haz y el perfil del modo de la guía, alineamiento incorrecto, etc. Para el caso de esta tesis doctoral los acopladores transversales son una rápida y económica solución para determinar la emisión de SHG de la guía plana.

2.4.4. Atenuación por absorbancia en una guía de onda

En general, las guías de onda son limitadas por la atenuación α_{dB} , la pérdida de potencia o intensidad luminosa entre la entrada I_{in} y salida I_{sal} en la guía, ver Fig. 2.6. De hecho, el efecto de atenuación

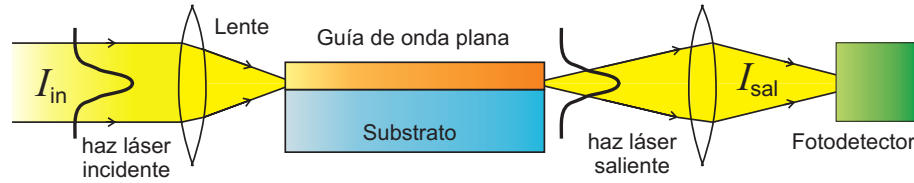


Figura 2.6: Acoplamiento transversal de un haz láser (perfil gaussiano) a una guía de onda plana. Hay que hacer coincidir el modo del rayo con el modo de la guía

es principalmente ocasionado por defectos en la estructura que causan esparcimiento de la luz (*scattering*) y la absorción del medio. Tradicionalmente, la atenuación neta de la potencia óptica se expresa en términos de decibeles por unidad de longitud (dB/Km), y se puede definir como el logaritmo en base 10:

$$\alpha_{dB} = \frac{1}{L} 10 \log \left(\frac{I_{in}}{I_{sal}} \right) \quad (2.21)$$

Ciertamente, la fabricación de guías de onda con efectos de SHG será trascendente tecnológicamente, pues permitirá contar con una fuente de luz coherente, intensa y compacta para el desarrollo de redes de multiplexado de longitudes de onda [40]. Por su facilidad en adquirir diversas formas a temperatura ambiente, los materiales orgánicos e inorgánicos son adecuados para la manufactura de diversas guías de onda. Sin embargo, estas guías suelen presentar grandes pérdidas ocasionadas por la alta absorción de luz de los cromóforos, con lo cual se ven muy limitadas para terminar un prototipo comercial.

Idealmente, una guía de onda para SHG requiere que al aumentar la longitud de la guía, también aumente la emisión del segundo armónico. Como se vio en la Ec. 2.6, los efectos de interferencia en el desempataamiento de fases entre la onda incidente (ω) y la generada (2ω) limitan el desempeño de estos dispositivos. Sin embargo, se pueden emplear técnicas para tender a empatar las fases y lograr una guía de onda óptima. Por ejemplo, utilizando la técnica de cuasi-empataamiento de fases ópticas (QPM). Así, QPM es mejor opción que otras metodologías, por ejemplo la técnica de empataamiento Cerenkov o la técnica de birrefringencia, pues QPM permite contar con un mayor ángulo de aceptación para que el haz fundamental ingrese a la guía, se logran eficiencias-SHG más altas, se también consigue mejor colimación en el haz de salida generado, y por tanto, un mejor enfoque en la salida. Esta última característica es esencial para lograr estructurar diferentes dispositivos optoelectrónicos o fotónicos en una red óptica.

2.4.5. Generalidades y ventajas del QPM

El cuasi-empataamiento de fases (por sus siglas del inglés, QPM) es una técnica para aumentar la intensidad de salida en un experimento o dispositivo de óptica no-lineal. El QPM es muy utilizado pa-

ra amplificar la conversión de frecuencias no-lineales a lo largo de un medio activo. El QPM permite alcanzar intensidades similares a las que se pueden obtener con el empatamiento completo de fases. Sin embargo, en lugar de emplear un cristal estructuralmente homogéneo, en el QPM se emplea un material modulado periódicamente en su estructura. La idea se basa en permitir a la onda fundamental y a las ondas generadas interfirieran constructivamente en una distancia precisa, evitando la interferencia destructiva entre las ondas por medio de la supresión del material (llamada orientación periódica unidireccional u orientación $+/0$), o cambiando la orientación cristalográfica en esa distancia (llamada orientación periódica bidireccional u orientación $+/-$). En la Fig. 2.7 se ilustran los arreglos para una QPM en el caso **A)** bidireccional y **B)** unidireccional, donde se detalla la dirección de excitación del haz fundamental y la salida del haz generado.

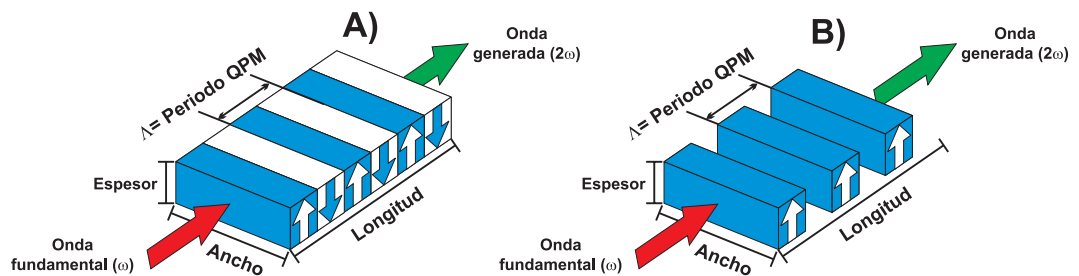


Figura 2.7: Visualización de una guía de onda con QPM uniforme de dos clases A) bidireccional o $+/-$ y B) unidireccional o $+/0$. Ambas estructuras permiten incrementar la emisión de SHG con la longitud de medio activo.

Comparado con el perfecto e idealizado caso de empatamiento total de fases, el QPM presenta una menor eficiencia en la conversión de frecuencias. Cuando el coeficiente no-lineal efectivo d_{eff} es el mismo, la emisión de salida es reducida por un factor de $(2/\pi)^2$. Sin embargo, el QPM tiene varias ventajas estratégicas sobre otra técnicas: **A)** el QPM puede ser implementado en la misma dirección de emisión para todas las ondas que interactúan (fundamental y generadas). **B)** cuando la propagación del haz generado se desvía del eje axial del fundamental (efecto «*walk-off*» o desplazamiento óptico) el QPM lo puede corregir, de tal forma que el haz fundamental puede contar con ángulos de aceptación mayores. Finalmente, **C)** el periodo de QPM puede ser ajustado para obtener un conveniente empatamiento con la temperatura (que es un principio para operar osciladores ópticos paramétricos: OPOs). Todas estas opciones son importantes para la fabricación de guías de onda no-lineales.

Gracias a las avanzadas tecnologías para lograr orientación molecular periódica, desde los años 80s, el QPM es una de las técnicas más eficientes y económicas en el procesamiento de dispositivos no-lineales.

2.4.6. Bases físicas del cuasi-empatamiento de fases ópticas

En el cuasiempatamiento de fases se compensa, en forma periódica, la diferencia de fases entre las ondas generadas de SHG y la fundamental dentro del medio. Esta compensación se produce mediante

un cambio de signo en la susceptibilidad NL del medio, el cual equivale a un cambio en la fase de las ondas generadas $\pm\pi$. La periodicidad con que se debe realizar el cambio de signo se determina a partir de considerar el caso en el que el desempatamiento de fases es total. Como puede verse en la Fig. 2.8, hay una distancia entre dos regiones donde las ondas generadas tienen una diferencia de fase de π , la cual es la longitud de coherencia L_c . Todas las ondas que interfieren dentro de esta región L_c interfieren constructivamente, pues su diferencia de fases presenta un valor entre 0 y π . Las ondas que se generan en la siguiente región de espesor L_c (entre L_c y $2L_c$) tienen un valor de fase de π y 2π respecto a las ondas generadas de la primera región, por lo cual estas ondas secundarias interfieren destructivamente con las ondas que se generaron en la primer región. En estas condiciones, es nula la señal de SHG en región de espesor $2L_c$. De este modo, si a las ondas de la segunda región se les incrementa la fase en $\pm\pi$, estas interferirán constructivamente con las ondas generadas de la primer región, con lo cual toda la región de espesor $2L_c$ contribuirá a incrementar la intensidad de la onda de SHG que saldrá del medio de longitud L . Una forma de introducir el desfase requerido es cambiando el signo de la susceptibilidad. Por tanto, el signo de la primer hiper-susceptibilidad se deberá cambiar cada distancia L_c .

Entonces, para obtener la mejor eficiencia de salida, el signo de la susceptibilidad no-lineal debe ser intercalado cada longitud de coherencia L_c (primer orden de QPM), donde $L_c = \pi/\Delta k$. Así, el periodo de QPM es descrito como [41, 42]:

$$\Lambda = 2mL_c = m \frac{\lambda_\omega}{2(n_{2\omega} - n_\omega)} \quad (2.22)$$

donde m es el orden de QPM; λ_ω es la longitud de onda fundamental con la que se excita al medio; Mientras que $n_{2\omega}$, n_ω son los índices de refracción para la longitud de onda fundamental y generada, respectivamente. Ahora, los ordenes superiores $m = 3, 5, \dots$ causan menor eficiencia, pero en algunos casos donde la longitud de coherencia es muy pequeña, el empleo de ordenes superiores de QPM es necesario. Así, la intensidad del SHG para el m-ésimo orden de QPM puede ser expresado como [41, 42]:

$$I_{2\omega} = G_m^2 \left(\frac{\omega}{cn} \chi^{(2)} \right)^2 I_\omega^2 L^2 \text{sinc}^2 \left[\left(\frac{1}{2} \Delta k K_m \right) L \right] \quad (2.23)$$

donde $K_m = 2\pi m/\Lambda$, $G_m = 2/\pi m$. Luego, la eficiencia de QPM es fuertemente reducida, incluso en el primer orden por un factor de $4/\pi^2$, en comparación con el empatamiento de fase birrefringente. En la Fig. 2.8 se muestran la gráficas de la emisión de SHG en función de la longitud del medio activo L para cuatro casos: **A)** El caso ideal de empatamiento de fases total, donde el SHG aumenta cuadráticamente con la longitud L . **B)** El QPM $+/-$ y **C)** QPM $+/0$ en ambos se presenta una ganancia no-monotona del SHG al crecer la longitud L . Finalmente, **D)** el caso donde se carece totalmente de empatamiento de fases y el SHG es oscilatorio e inadecuado para proponer un prototipo optoelectrónico de emisión

de SHG.

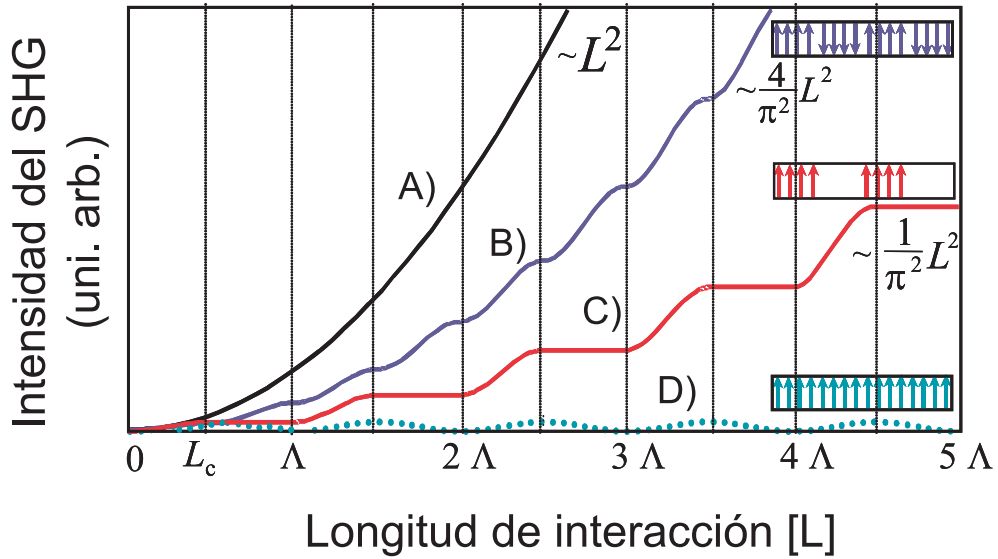


Figura 2.8: Eficiencia del SHG en función de la longitud de propagación L del medio activo para diferentes estructuras moleculares para obtener empatamiento de fases: A) empatamiento ideal, B) QPM bidireccional, C) QPM unidireccional, y D) sin empatamiento de fases (moléculas del medio activo sin polarización periódica). Nota: las flechas en los recuadros representan la orientación periódica de las moléculas del medio activo para lograr los efectos de QPM y la ganancia del SHG

En materiales ferroeléctricos es sencillo orientar la dirección molecular o cambiar el signo de la susceptibilidad de segundo orden. Pues la característica principal de estos materiales es su polarización intrínseca, la cual puede ser orientada mediante un campo eléctrico externo de suficiente intensidad (según el medio). En estos materiales la primer hiper-susceptibilidad, responsable del SHG, es proporcional a su polarización, por lo cual, la inversión de la dirección de polarización induce un cambio en el signo de la no-linealidad. Entonces, cambiar periódicamente la dirección de la polarización en 180° es equivalente a cambiar periódicamente el signo de la no-linealidad del medio. A las regiones donde la polarización es constante se les llama dominios ferroeléctricos. Los tipos de dominios que generalmente se utilizan en el quasi-empatamiento de fases son los denominados dominios de 180° , en los que la dirección de la polarización cambia 180° de un dominio a otro. La región entre los dominios adyacentes es la pared del dominio y tiene unas cuantas micras de espesor; para fines prácticos el ancho de esta región es despreciable y se puede considerar que la dirección de la polarización cambia abruptamente de un dominio a otro.

Diseño de moléculas orgánicas para exhibir efectos $\chi^{(2)}$ en ONL

En las secciones siguientes de este capítulo, se explicará brevemente y en lo general, las propiedades moleculares de los compuestos orgánicos diseñados para aplicaciones de ONL de segundo orden ($\chi^{(2)}$). Así también, en lo particular, se describirán los polímeros orgánicos implementados en este trabajo, con los cuales se desarrollaron materiales híbridos por tecnología sonogel, con el fin de investigar sus posibles aplicaciones cuadráticas de ONL.

3.1. Ventajas de los materiales orgánicos para aplicaciones de ONL

Como se menciona en el capítulo anterior; actualmente, los materiales inorgánicos son los más empleados en investigaciones y aplicaciones de ONL. Podemos encontrar cristales como HDP, BBO, LNP o el CPF en diversos dispositivos experimentales y dispositivos comerciales [44], como dobladores de frecuencia óptica o sintonizadores de frecuencia láser, entre otros dispositivos fotónicos en varios nichos de mercado [45, 46]. Por otro lado, el desarrollo de nuevos materiales orgánicos es un área emergente que se estima dominará el mercado de dispositivos fotónicos y optoelectrónicos [47, 48]. De hecho, los compuestos orgánicos poseen muchas características ideales para desarrollos tecnológicos de ONL, además de ser de fácil preparación y con costos de fabricación extremadamente bajos comparados con su contraparte inorgánica; incluso los compuestos orgánicos pueden ser mejores que los mismos materiales inorgánicos en desplegar algunos efectos de ONL. Como ejemplo ilustrativo de esto, en la Fig. 3.1 se muestra el incremento a través de los últimos años del coeficiente de actividad electro-óptica en materiales orgánicos [49, 50], superando por mucho al correspondiente coeficientes del Niobato de litio (LiNbO_3), que es uno de los cristales más empleados comercialmente en ONL y desarrollo de dispositivos optoelectrónicos [51, 52]. No obstante a este crecimiento, algunos compuestos orgánicos presentan grandes desventajas por su baja estabilidad mecánica y térmica, y en algunas

ocasiones ambos problemas, aunado a los efectos de degradación térmica y foto-degradación, el cual es el más notorio en este tipo de materiales. Sin embargo, si las moléculas orgánicas son implantadas en una matriz rígida, por ejemplo, dentro de una red de SiO_2 formada por un proceso sol-gel o alguna variante, se pueden superar estos problemas de inestabilidad [53]. Una matriz de esta clase, con alta porosidad, puede contener muchas moléculas orgánicas embebidas dentro de ella en forma de aglomerados (*clusters*), convirtiéndose en un vidrio dopado o híbrido a temperatura ambiente, que cuenta con las propiedades ópticas tanto del material orgánico usado como agente dopante y como de la parte que forma la red vítrea. En suma, la gran ventaja de los materiales orgánicos sobre los inorgánicos es su capacidad de ser diseñados más fácilmente a nivel molecular y de ser combinados con otras moléculas (inclusive inorgánicas) para mejorar sus características proyectadas en una aplicación determinada.

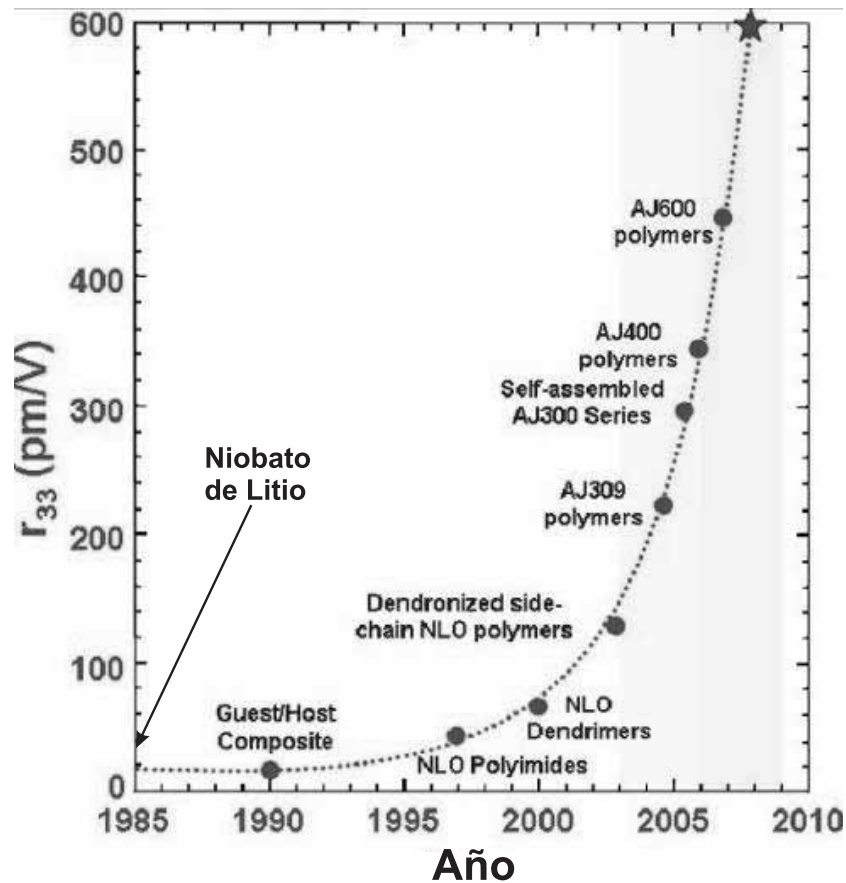


Figura 3.1: Incremento con el tiempo del coeficiente de actividad electro-óptica r_{33} en materiales orgánicos. La flecha señala el nivel correspondiente del Niobato de litio (LiNbO_3), el cual ha sido superado por muchos materiales orgánicos. La estrella indica la prospectiva que puede alcanzar un cromóforo en el año 2010. Imagen obtenida de L. Dalton *et. al.*(2008) [49, 50]

3.2. Empleo de Compuestos orgánicos en ONL cuadrática

Para que un material muestre fenómenos ópticos no-lineales $\chi^{(2)}$ se requiere, como se mencionó en la sección 2.2.3, que la estructura cristalina de éste sea no-centrosimétrica (dentro de la aproximación dipolar); es decir, que carezca de simetría de inversión, lo cual equivale físicamente a que los dipolos moleculares dentro del material presenten la misma orientación; de tal manera, que la re-emisión producida por cada uno de ellos no produzca auto cancelación del efecto ONL- $\chi^{(2)}$; por ejemplo de la emisión SHG [54]. Entonces, la interfaz entre dos materiales cualesquiera mostrará generación de segundo armónico, dado que toda interfaz o superficie presenta no-centrosimetría debido al rompimiento abrupto de los enlaces moleculares y a la discontinuidad del medio en esa superficie, mientras que en el bulto de los materiales amorfos (como lo son diversos vidrios de SiO_2) carecen de éste y otros fenómenos ONL de segundo orden debido a la simetría requerida por el tensor de susceptibilidad $\chi^{(2)}$. Por otro lado, con una síntesis adecuada se puede obtener, a nivel molecular, materiales orgánicos capaces de presentar fenómenos ONL- $\chi^{(2)}$. Los compuestos orgánicos utilizados para fabricar dispositivos fotónicos no-lineales deben poseer, idealmente, ciertas características estructurales y de maleabilidad [55], algunas de las cuales se enlistan a continuación:

- Alto umbral de resistencia al daño láser y a la foto-degradación
- Respuesta óptica rápida
- Flexibilidad arquitectónica para el diseño molecular y morfología
- Capacidad de ser procesado y moldeado en forma de película, guías de onda, fibra óptica u otro formato conveniente.
- Transparencia óptica adecuada, dependiendo de la aplicación y de las fuentes de iluminación a utilizar.
- Alta resistencia a esfuerzos mecánicos, humedad y estabilidad térmica.
- Bajo costo para su síntesis química y procesos de fabricación requeridos.

3.2.1. Estructura general de los compuestos orgánicos con efectos ONL- $\chi^{(2)}$

En general, se requiere que los compuestos orgánicos posean una gran densidad de cargas deslocalizadas cuánticamente para promover las oscilaciones eléctricas por medio de irradiación láser. Esto se puede lograr sintetizando sistemas moleculares que contengan anillos bencénicos, los cuales son conocidos por poseer sistemas de electrones- π , los cuales se generan a partir de la hibridación sp^2 , o trigonal, que ocurre entre los orbitales del carbono cuando se forma un enlace doble con algún tipo de átomo (e.g. carbono, oxígeno o nitrógeno) [56]. Partiendo del estado base del carbono se promueve,

por medio de excitación, un electrón del orbital $2s$ al $2p_z$ que esta vacío. De este modo, se configuran tres orbitales puros: el $2s$, el $2p_x$ y el $2p_y$, dando lugar a tres orbitales híbridos sp^2 que son equivalentes entre sí, y quedando un orbital puro, el $2p_z$ [56, 57].

Todos los orbitales híbridos sp^2 cuentan con la misma energía, forma y se encuentran dirigidos en el espacio hacia los vértices de un triángulo equilátero [56]. Por otro lado el orbital $2p_z$ es invariante, este orbital se encuentra perpendicular al plano formado por los orbitales híbridos sp^2 . A la superposición de orbitales sp^2 se le conoce como unión σ , y a la superposición de los orbitales $2p_z$ se le denomina unión π . La unión π es la superposición lateral de dos orbitales p y es, en general, más débil que la unión σ . A los electrones en un enlace σ se les llama electrones- σ , y a los electrones en un enlace π se les llama electrones- π . Aquellas uniones donde interviene sólo un par de electrones son σ y en aquellas donde intervienen varios pares de electrones, una será del tipo σ y las demás del tipo π .

Un caso especial ocurre cuando un compuesto involucra una cadena o anillo de carbonos unidos por enlaces simples y enlaces múltiples alterados. Tal es el caso del benceno, el cual es una molécula plana muy simétrica, con los átomos de carbono colocados en los ángulos de un hexágono regular. Cada carbono cuenta con hibridación sp^2 , sus orbitales híbridos se dirigen a los vértices de un triángulo equilátero, están unidos a tres átomos por uniones σ con cada uno. Posee además un orbital p perpendicular al plano formado por la molécula, el cual se traslapa con los otros orbitales p de los carbonos vecinos, permitiendo la deslocalización de los electrones- π . En esta estructura los electrones- π pueden moverse a lo largo de toda la molécula. Por ello, a este tipo de estructura se le conoce como estructura conjugada y a sus electrones se les denomina «**electrones conjugados**». La forma de la nube electrónica- π que sobresale simétricamente del plano de la molécula de benceno se ilustra en la Fig. 3.2.

El benceno y los compuestos que se le asemejan en comportamiento químico, se conocen como hidrocarburos aromáticos. En estructuras de esta clase, los electrones presentan una mayor energía cinética y menor energía potencial que sus contrapartes no-aromáticas [58]. Para mantener la estabilidad en las moléculas aromáticas, todos los enlaces muestran la misma longitud. El comportamiento de deslocalización de los electrones- π produce una distribución altamente deformable en sistemas electrónicos conjugados, lo que a su vez genera grandes no-linealidades ópticas. La polarización no-lineal de los electrones- π es grande incluso para frecuencias de radiación más allá de las resonancia electrónica (donde la moléculas absorben fotones incidentes).

Al diseñar nuevos compuestos con propiedades de ONL- $\chi^{(2)}$, se deben buscar altos valores de la primer hiper-polarizabilidad. En general, las moléculas con propiedades de óptica no-lineal se basan en sistemas de enlaces π conjugados, como el benceno, dada su distribución electrónica deslocalizada. Una vez que se consigue un alto grado de deslocalización electrónica, se requieren otros compuestos que rompan la centrosimetría de la molécula diseñada en esta primera etapa. La distribución electrónica simétrica puede modificarse por medio de la adición de grupos funcionales sustituyentes en ambos

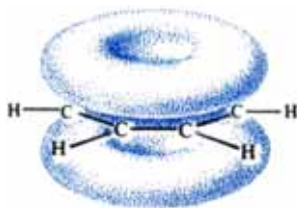


Figura 3.2: Molécula de benceno, donde se presenta la configuración de la nube electrónica de los orbitales π encima y debajo del plano de la molécula de benceno [56]



Figura 3.3: Estructura $D-\pi-A$: Sistema donador de electrones, grupo central con electrones- π , y el grupo aceptor de electrones; esta es la estructura más común de los cromóforos orgánicos utilizados en aplicaciones de óptica no-lineal de segundo orden.

extremos del sistema molecular de enlace π , de modo que se obtenga una molécula con momento dipolar permanente [34, 59]. Así, la estructura molecular que muestra actividad óptica no-lineal de segundo orden puede representarse como se ilustra en la Fig. 3.3.

Las líneas que unen a los grupos funcionales con el sistema central de la Fig. 3.3 representan los puentes moleculares que unen a las estructuras primarias. Estas estructuras $D-\pi-A$ suelen ser lineales y forman un dipolo eléctrico permanente; por ello, este tipo de moléculas se les denomina también «forma de rodillo» (*rod-like*). A partir de la década de los ochentas, se ha explotado intensivamente la síntesis de diversas posibilidades en la estructura de este tipo de sistemas. Así, los esfuerzos por aumentar la hiperpolarizabilidad en sistemas π -conjugados se enfocaron en encontrar grupos funcionales electro-donadores y electro-aceptores más contrastantes, así como en aumentar el momento dipolar molecular al incrementar la longitud del segmento central de electrones- π . Tal estrategia ha permitido mejorar la respuesta ONL de las moléculas, al producir sistemas moleculares con mayores hiper-polarizabilidades y con mayor conjugación electrónica. Con todo, en la síntesis de polímeros para ONL se requieren añadir grupos de moléculas que permitan la estabilidad de todo el sistema, o una posterior sujeción a la estructura o con alguna otra función diseñada independientemente de la respuesta óptica.

Dado que en una molécula orgánica se puede identificar claramente una sección estructural que interacciona fuertemente con la luz incidente, se adoptó el término de **cromóforo** para referirse a la sección de la molécula responsable de los fenómenos ópticos. Históricamente, en el desarrollo de la industria de los tintes (*dyes*) se convino en denominar como cromóforos al átomo o grupos de átomos de una entidad molecular donde las transiciones electrónicas son aproximadamente determinadas; es decir, muestran una banda espectral de absorción bien definida. Al parecer, el cromóforo ideal para

desplegar efectos de SHG debería presentar un pico de absorción significativa en la región del haz fundamental y al mismo tiempo una delgada y tenue línea de absorción en la región del segundo armónico, [60, 61]. Sin embargo, todavía hay mucho que investigar sobre la eficiencia del SHG en función de sus propiedades ópticas lineales, causadas por una arquitectura molecular específica.

3.3. Estructura molecular del azobenceno

El azobenceno, representado en sus dos formas isómeras en la Fig. 3.4, consiste de dos anillos de benceno unidos por un puente doble de nitrógeno. El azobenceno es un compuesto muy conocido y ha sido estudiado intensivamente junto con un gran número de variantes en los últimos 30 años respecto a sus propiedades ópticas lineales y no-lineales. Al principio su utilización se centró en la industria de los colorantes o tinturas. El azobenceno sin sustituir es un compuesto amarillo, pero dependiendo de los sustituyentes presentes en la molécula, puede adoptar tonalidades que van del naranja al rojo-púrpura. Al ser irradiado con luz lineal polarizada, el azobenceno presenta el fenómeno conocido como foto-isomerización (transformación estructural reversible *trans-cis*). La foto-isomerización del azobenceno, se conoce desde los años 50s y ha sido ampliamente revisada en la literatura [62, 63]. Cuando el grupo azobenceno se incorpora a un polímero, su foto-isomerización puede presentar varias consecuencias en sus propiedades ópticas, como una disminución en los picos del espectro de absorción UV-visible y cambios en el índice de refracción. Cuando ciertos grupos azobenceno se encuentran disueltos en una matriz de polímero, las unidades azobencenos se fotoisomerizan en presencia de luz linealmente polarizada, eventualmente, se orientan perpendicularmente al eje de polarización del láser, produciendo dicroísmo y birrefringencia en una película de polímero. Este mismo fenómeno se observa en polímeros líquido cristalinos (polímeros que contiene unidades rígidas llamadas mesógenos o grupos mesogénicos y unidades flexibles) con unidades de azobenceno. Estos grupos juegan un papel doble, ya que actúan como mesógenos y a su vez como unidades fotoactivas; es decir, excitables al ser irradiadas.

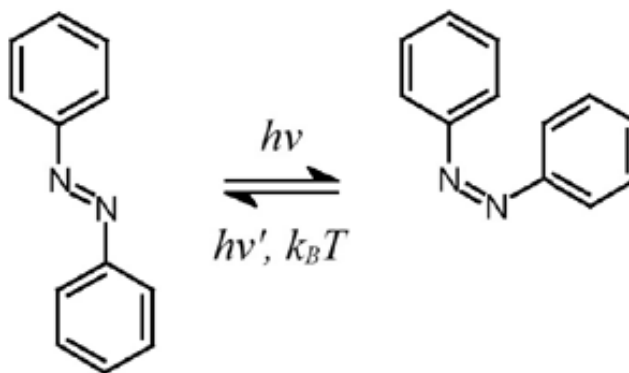


Figura 3.4: Estructura molecular del azobenceno *trans* y su isómero *cis*, el cual es producido por acción de la luz ultravioleta.

Cuando los azopolímeros que contienen grupos azobenceno sustituidos con grupos donador-aceptor de alto momento dipolar son irradiados con luz linealmente polarizada, se originan tres movimientos fotoinducidos:

1. foto-isomerización trans-cis-trans continua de los grupos azobenceno (para procesos irreversible). Este movimiento se produce a nivel molecular.
2. Movimiento fotoinducido, es el foto-alineamiento de los cromóforos de azobenceno de forma paralela al eje de polarización de la luz láser con que son irradiados. Los dos anteriores fenómenos suceden a nivel de micro-dominios.
3. Movimiento masivo por fotoinducción, consiste en el movimiento de grandes cantidades de material polimérico al irradiar, por ejemplo, una película de azopolímero con luz modulada a diferentes intensidades.

Estos movimiento fotoinducidos (variación de densidad ocasionado por variaciones térmicas) permiten el uso de estos materiales orgánicos para almacenamiento óptico, elaboración de guías de onda, circuitos fotonicos y fabricación de hologramas.

De este modo, la molécula azobenceno representa una estructura estable con alta cantidad de electrones deslocalizados cuánticamente, un sistema con suficiente flexibilidad para la incorporación de grupos donadores o aceptores de electrones, por lo cual es ampliamente utilizado para obtener subsecuentes estructuras del tipo $D - \pi - A$ destinadas a aplicaciones ópticas no-lineales cuadráticas dentro del régimen dipolar.

3.4. Azopolímeros implementadas: PB-DR19 y PC-DR19

Para el presente trabajo de tesis doctoral se utilizaron dos azopolímeros que llamaremos PB-DR19 y PC-DR19, donde la PB significa que son polímeros del grupo *para-benzoato*, mientras que PC significa *para-cinamato*, los cuales contienen como grupo añadido el colorante DR19: rojo-disperso-19 (*disperse-red-19*). Los detalles de la síntesis química de estas moléculas son independientes de los objetivos de este trabajo; sin embargo, una amplia y detallada descripción se puede encontrar en la literatura [64, 65, 66].

La estructura de estos polímeros se muestra en la Fig. 5.3. Ambos polímeros muestran una configuración similar, por lo cual son adecuados para realizar caracterizaciones comparativas entre ellos. Observando la estructura de la molécula encontramos los elementos básicos del diseño de materiales orgánicos para ONL de segundo orden descrito en párrafos anteriores. Por ejemplo, todos los anillos bencénicos en ambas moléculas se encuentran en el mismo plano, el grupo NO_2 es el aceptor de electrones mientras que el grupo formado tanto por el benzoato en una molécula como el cianamato en la otra representan al grupo funcional portador de electrones, donde además de incrementar la cadena

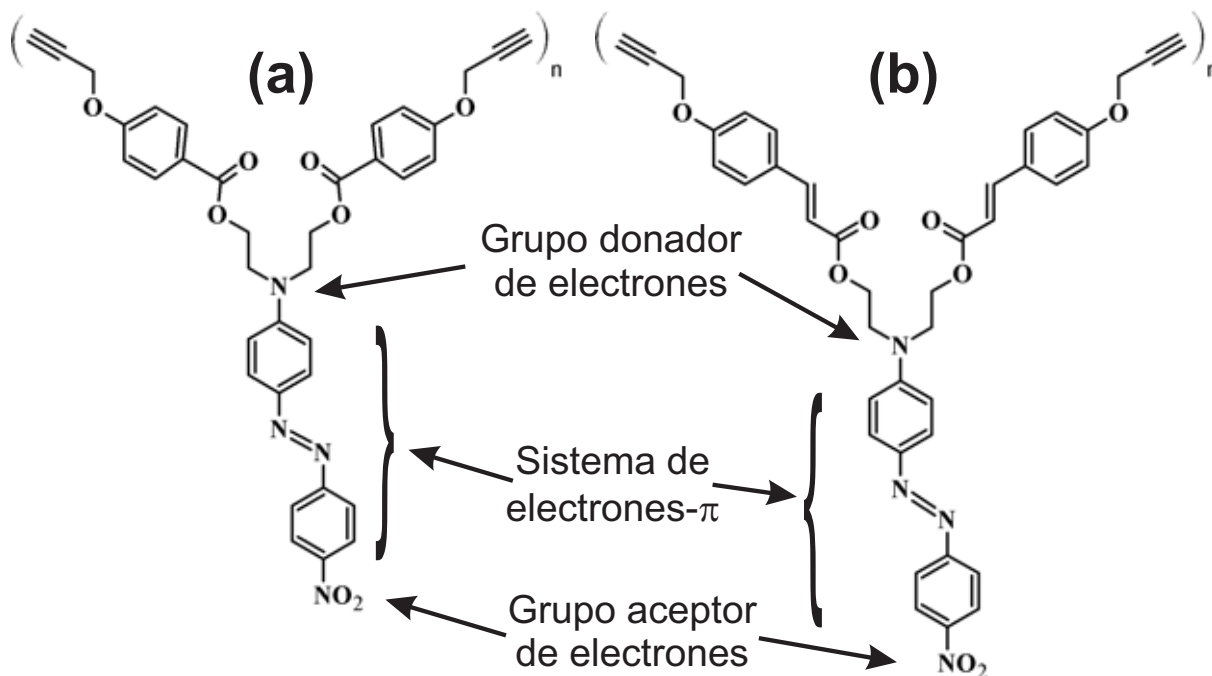


Figura 3.5: Estructura molecular de los polímeros empleados: (a) PB-DR19 y (b) PC-DR19, se muestra los componentes de la estructura $D - \pi - A$ en las moléculas

molecular y añadir secciones de electrones- π , también puede formar la cadena molecular del mismo polímero. La estructura del DR19 es de un colorante azopolímero, muy similar a una cadena más pequeña y ampliamente usada en ONL- $\chi^{(2)}$, RD1: rojo-disperso-1, Por tanto, el diseño molecular tanto de PB-DR19 y PC-DR19 es del tipo *rodlike* y con configuración $D - \pi - A$. Entonces, ambos polímeros deben exhibir actividad óptica del tipo cuadrático, por lo cual se les eligió para el estudio del presente trabajo.

A manera de exploración teórica de las propiedades de ambas moléculas se realizó un modelo computacional en el programa ACD/ChemSketch, que además emplea algoritmos semiempíricos para obtener parámetros físicos como la densidad, la polarizabilidad, el índice de refracción, entre otros. En el cuadro 3.1 se muestran los valores calculados para distintos parámetros físicos de los dos polímeros. Tales valores se tomaron en cuenta en las caracterizaciones que se realizaron, como se explica en los capítulos subsecuentes. Adicionalmente, en el mismo cuadro 3.1, a manera de referencia, se muestran los valores calculados para la molécula DR1, la cual es considerada como un material de referencia de estas estructuras azobenzénicas, en la Fig. 3.6 se muestra la estructura molecular de de estas moléculas. Evidentemente, la molécula DR1 es más pequeña y ligera en comparación con las moléculas de PB- y PC-DR19, respectivamente. Y aunque muestra un índice de refracción ligeramente superior al de las moléculas estudiadas, la polarizabilidad del DR1 es casi la mitad del valor de los compuestos PB- y PC-DR19, respectivamente; cualidad que la descartó de los estudios experimentales, desde el principio de esta investigación.

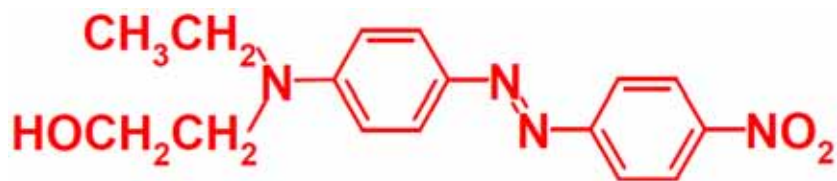


Figura 3.6: Estructura molecular del colorante DR1

Cuadro 3.1: Parámetros físicos más importantes de los compuestos PB-DR19, PC-DR19 y del colorante DR1, utilizado como molécula de referencia. Estas cantidades se obtuvieron por medio de métodos semi-empíricos en el programa ACD/ChemSketch.

Propiedad física	PB-DR19	PC-DR19	DR1
Fórmula molecular	$C_{36}H_{30}N_4O_8$	$C_{40}H_{34}N_4O_8$	$C_{16}H_{20}N_4O_3$
Masa promedio (Da)	646.6454	698.72	316.355
Densidad (g/cm^3)	1.19 ± 0.1	1.15 ± 0.1	1.23 ± 0.1
Tensión superficial (dina/cm)	47.0 ± 7.0	45.5 ± 7.0	50.3 ± 7.0
Índice de refracción	1.583 ± 0.05	1.572 ± 0.05	1.602 ± 0.05
Polarizabilidad ($cm^3 \times 10^{-24}$)	71.70 ± 0.5	79.01 ± 0.5	34.71 ± 0.5

Estos dos polímeros novedosos (PB- y PC-DR19) fueron desarrollados en el IIM-UNAM por el grupo del Dr. Takeshi Ogawa y donados para su caracterización óptica y posibles aplicaciones fotónicas, al Laboratorio de Óptica No-lineal del CCADET-UNAM. En el desarrollo de este trabajo de investigación doctoral también se implementaron varios colorantes del tipo azobenceno y otras estructuras moleculares, de los cuales se detalla en el apéndice A. Sin embargo, los polímeros PB-DR19 y PC-DR19 fueron los que mejores resultados presentaron, en general, por ello en esta tesis nos concentramos en la descripción, análisis y discusión de los efectos ópticos y estructurales de estas dos moléculas orgánicas.

Fundamentos y aplicaciones de la técnica fotoacústica de láser pulsado (FALP)

En el desarrollo de esta tesis doctoral empleamos la técnica fotoacústica de láser pulsado (FALP) como una herramienta complementaria para estudiar las transiciones de fase térmica y determinar la temperatura de transición vítrea T_g en los polímeros PB- y PC-DR19 dispersados en matrices mesoporosas sonogel, ver sección 5.6. Adicionalmente, en otro arreglo experimental tipo FALP, propuesto y construido *ex profeso*, se monitoreó *in-situ* las simetrías en una película delgada y la desorientación inducida térmicamente en los cromóforos de un recubrimiento orgánico previamente orientado, ver sección 6.8. Así, el estudio fotoacústico en materiales dicroicos orgánicos por medio de pulsos láser polarizados linealmente, representa un aporte novedoso de esta tesis. Es por ello, que este capítulo está dedicado a presentar los fundamentos generales y experimentales de la técnica fotoacústica, así como también describir brevemente la teoría del tratamiento numérico de las señales FALP. Para ello, en este capítulo se hace una descripción de las bases físicas del FALP, se presentan las bases del proceso numérico de correlación para estudiar señales FALP en experimentos destinados a detectar transiciones de fase térmicas, y se detalla la aplicación de la técnica FALP en un filtro orgánico polarizador para reconstruir la ley de Malus desde el punto de vista de la absorción de los pulsos láser, esto con el fin de que sea más clara en la aplicación de esta metodología fotoacústica para estudiar el grado de orientación y simetrías en un recubrimiento de PB-DR19 en la sección 6.8. De tal modo, las descripciones experimentales y los resultados presentados en los siguientes capítulos pueden ser mejor comprendidos desde esta base introductoria.

4.1. Fundamentos físicos de la técnica fotoacústica

El principio esencial de la operación de todas las **técnicas foto-térmicas (FT)** es la absorción de la luz por una muestra, esta interacción conlleva al cambio de estado energético en el material. Por lo cual, el cambio de energía se puede observar como un cambio en la temperatura u otra variable termodinámica (e.g. presión, densidad, etc.) [67]. En concreto, en ciertas condiciones, cuando el cambio de la temperatura local en la muestra absorbente es más rápido que la cambio del volumen, (es decir, en un proceso adiabático) el resultado es el incremento de la presión local; en otras palabras, se produce una onda acústica [68, 69]. Así, las mediciones de absorción FT basadas en la detección de esta onda sónica son llamadas **técnicas fotoacústicas (FA)**. Entonces, la energía térmica que produce la señal FA está correlacionada directamente con la energía electromagnética incidente y absorbida en una muestra. En contraste con la espectroscopia convencional, ni el esparcimiento de luz (*scattering*) ni la luz reflejada contribuye en la señal FA [70]; lo cual hace a las técnicas FA atractivas para emplearse en diversos medios: gases, líquidos, estado sólido, incluso en medios con altos grados de esparcimiento lumínico (e.g. tejidos biológicos analizados en el UV-Vis). Con todo, el análisis de señales FA es considerado como una medida indirecta de la absorción óptica, pues la cantidad medida no es la señal óptica *per se*. Sin embargo, en la mayoría de los fotómetros y espectro-fotómetros, la misma medición clásica de absorción óptica también es una medida indirecta, pues la medición de la absorción es resultado de la sustracción respecto a las señales de transmisión lumínica de referencia y de una muestra, sin tomar en cuenta efectos de esparcimiento, térmicos, entre otros [71].

De este modo, las metodologías para detectar la señal FA son diversas: para fluidos se puede utilizar celdas con micrófonos [72], en medios sólidos, se pueden emplear elementos/sensores piezoeléctricos [73], por mencionar algunas sólo algunas configuraciones. A pesar de que el efecto FA puede ser inducido por cualquier fuente pulsada de luz; hoy en día, los láseres son las fuentes de excitación más empleadas, por dos razones principales:

1. Por su alta potencia luminosa, se pueden contar con altas cantidades de energía absorbida, en periodos muy cortos de tiempo; por lo que se cuenta con señales acústicas intensas; las cuales (en primera aproximación) muestran amplitudes proporcionales a la energía absorbida.
2. Existe una gran variedad de fuentes láser, incluso algunas sintonizables (e.g. láser OPO y láser de tinte (*dye*), con lo cual se puede contar con pulsos láser de excitación en la longitud de onda de resonancia del material, de modo que se asegure una señal FA intensa.

Efectivamente, para obtener una señal FA se requiere de una fuente de luz pulsada o modulada. De otro modo, es imposible lograr una transición rápida dilatación/compresión en el material que genere una perturbación de presión (onda acústica). Así, mientras más corta sea la duración del pulso láser mayor será la energía instantánea que entrega en el material, y también, mayores serán las frecuencias

acústicas componentes en la onda generada. Por estas razones los láseres pulsados son una excelente opción para la realización de estudios fotoacústicos concernientes a la interacción materia/luz. Existen varios trabajos que muestran la precisión y versatilidad de la técnica FALP en materiales orgánicos e inorgánicos para estudiar propiedades diversas de interés en ingeniería y ciencia de materiales: transiciones de fase [75, 76, 77], coeficientes de absorción [78], por mencionar algunos. Sin embargo, son escasos los reportes sobre la técnica FALP que involucren una investigación de la respuesta de materiales birrefringentes excitados con pulsos láser polarizados. Debido que en esta tesis doctoral se realizó el estudio de transiciones de fase en los materiales birrefringentes manufacturados (que son los polímeros polares a los que se les indujo una orientación promedio vía la presencia de un campo eléctrico intenso), también se realizó el estudio FALP con haces linealmente polarizados en los estados ortogonales P y S con el propósito de estudiar su grado de orientación y posibles simetrías estructurales.

Como se mencionó en párrafos anteriores, la fotoacústica se define como el fenómeno en que los pulsos láser de luz interactúan con un medio, como resultado de la absorción de una fracción de la energía electromagnética; por procesos termo-mecánicos, se produce una onda acústica de amplitud H . Para medios homogéneos e isotrópicos, esta amplitud se puede expresar como [79]:

$$H = I_0 \Phi \cdot [1 - 10^{-A}] \quad (4.1)$$

donde I_0 indica la intensidad del pulso láser incidente en la muestra, Φ es una constante que depende de las propiedades mecánicas o termo-elásticas del medio [80]; finalmente, A es la absorbancia del medio. Esta descripción es independiente de la polarización de la luz, o del ángulo de incidencia del láser [81].

La información de la onda fotoacústica se produce en el momento en que la luz es absorbida por el material para emitir una onda de presión, también se genera información mientras que la onda sónica viaja a través del medio, a la velocidad del sonido característica de ese material. Por ello, es claro afirmar que la onda fotoacústica porta información sobre la estructura del medio en que viaja. Esta onda acústica incide en la interfase medio/micrófono, así una parte de la perturbación es reflejada y otra más excita al transductor para producir una corriente eléctrica que es detectada en un osciloscopio, donde se puede analizar o almacenar para su posterior procesamiento numérico y análisis.

A manera de resumen de esta sección, en la Fig. 4.1 se ilustran los procesos físicos y las etapas básicas del análisis FA. Considerando que primero se debe seleccionar la longitud de onda correcta, cuya frecuencia se encuentre cerca de la condición resonancia (máxima absorción) del material, un pulso lumínico producirá un aumento rápido de temperatura local, el cual provocará una onda de presión, la cual se puede detectar en el micrófono adecuado. Para finalmente, detectar la señal FA y realizar su posterior análisis.

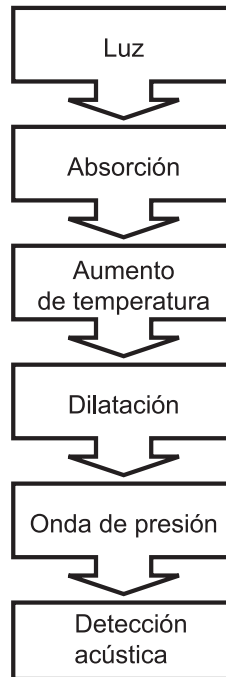


Figura 4.1: Esquema de los procesos físicos y metodológicos implicados directamente en la técnica fotoacústica

4.2. Técnica fotoacústica para detectar transiciones de fases

Con alta precisión, se puede emplear la técnica FA para detectar cambios termodinámicos en materiales sólidos. En general, la idea consiste en variar la temperatura de una muestra y emplear la FA para monitorear los cambios de absorción. Al elevar la temperatura del material, sus variables termodinámicas cambian, tal variación es notablemente brusca en las transiciones de fase correspondientes (como se puede observar en un diagrama de energía en función de la temperatura [74]). En la literatura se pueden encontrar varios y bien documentados ejemplos donde se equipara la confiabilidad de esta técnica a otras más tradicionales y populares, como es el caso de los análisis DSC y TGA [75, 76].

El alto grado de confiabilidad de la técnica fotoacústica para localizar transiciones de fase térmicas y la accesibilidad para contar con este análisis en el laboratorio, son las razones principales para utilizar esta metodología en este trabajo doctoral. En la sección 5.6 se detalla el arreglo experimental utilizado, se presentan y discuten los resultados obtenidos por medio de la técnica FALP. Sin embargo, por ser un tema de carácter esencial sobre la técnica FALP, en los siguientes párrafos comentaremos sobre los fundamentos del análisis numérico realizado en las señales fotoacústicas para determinar las transiciones de fase térmicas. Una discusión más amplia y profunda de este análisis numérico aplicado en la FALP se puede encontrar en la literatura [76].

Así, con el propósito de analizar la señal FALP entera y sustraer la información más significativa de los análisis matemáticos, las señales fotoacústicas de experimentos térmicos se analizan utilizando correlación discreta. Pues este procesamiento numérico es notablemente sensible a los cambios en la

fase y velocidad de transmisión de las ondas, en este caso sónicas. Por otro lado, tanto la fase como la velocidad del sonido se pueden relacionar con diferentes estructuras formadas en el material en la transición de fase. Por supuesto, la identificación de cierta estructura depende de análisis sistemáticos y obtención de información complementaria del material estudiado.

En concreto, la convolución W empleada se basa en la comparación de dos señales fotoacústicas U vecinas, etiquetadas como m , y $m + 1$. En el análisis de transiciones de fase, el índice m representa una temperatura particular; mientras que j es el tiempo, luego, k es el desplazamiento temporal en la curva, tal desplazamiento es parte de la definición de la operación de convolución y depende de la adquisición de datos («sampleo»). Así, la ecuación que representa a la convolución es:

$$W_{m,m+1}(k) = \sum_j U_m(j)U_{m+1}(j - k) \quad (4.2)$$

De la nueva curva W , se obtiene su máximo W_M , pues representa la mayor diferencia en el corrimiento de fase entre las señales vecinas. De este modo, la curva de interés se obtiene de la siguiente ecuación:

$$W_M(m) = \text{Max}(W_{m,m+1}) \quad (4.3)$$

Finalmente, en un gráfico $W(m)$ en función de m se pueden observar las variaciones de las señales, estas se relacionaran con las transiciones de fase y cambios termodinámicos. Sin ser la única posibilidad de realizar la convolución, el análisis propuesto ha resultado en confiables mediciones reportadas en la literatura.

La fotoacústica es una técnica muy sensible ante los cambios de fase termodinámicos, los cuales se consideran fenómenos físicos bruscos en la estructura intermolecular de los materiales. Sin embargo, la fotoacústica también debería poder brindar información significativa de la estructura de los materiales, o ante cambios menos violentos como es una transición de fase. Ante la falta de información en la literatura especializada sobre este tema fue que encontramos una oportunidad para estudiar las simetrías y orientación promedio en nuestras muestras poliméricas de azobenceno orientadas eléctricamente, como se muestra en la sección 6.8. Sin embargo, en este trabajo de investigación requeríamos hacer un estudio previo en una muestra orgánica estándar y de estructura más simple y controlada para comprender e interpretar correctamente los resultados fotoacústicos en un nuevo material y en condiciones dinámicas. Es por ello, que realizamos un estudio FALP en un polarizador comercial orgánico; en los siguientes párrafos detallamos la metodología experimental, presentamos los resultados obtenidos y discutimos el significado del estudio FALP en este polarizador lineal dicróico.

4.3. Técnica fotoacústica para detectar simetrías estructurales en materiales

4.3.1. Características de la película orgánica de prueba (polarizador lineal)

Un recubrimiento polarizador dicroico es un material altamente orientado, linealmente anisotrópico y con una estructura periódica. Estas películas son empleadas para ajustar la intensidad de las fuentes luminosas, absorbiendo cierta cantidad de luz, en función de la dirección del eje de polarización de la película y del estado de polarización de la luz incidente. Es decir, la absorción depende del ángulo entre un haz polarizado y el eje de polarización de la película polarizadora. En este contexto, esta clase de polarizadores son de gran importancia en óptica estándar y aplicaciones optoelectrónicas. Por ejemplo, pueden actuar en dispositivos tecnológicos como moduladores pasivos de luz en pantallas de cristal líquido, entre otras aplicaciones. La calidad óptica del polarizador puede ser determinada por la bien conocida ley de Malus. Esta expresión describe la intensidad luminosa transmitida como función del ángulo entre los ejes de dos sistemas polarizadores lineales consecutivos. Esta prueba óptica puede ser directamente realizada con una fuente polarizada y un medidor estándar de intensidad óptica, obteniendo la bien conocida y representativa curva sinusoidal cuadrática de transmisión óptica que representa la ley de Malus [82].

En este trabajo, se implementó un polarizador lineal comercial (Kenko, IN2170) de $\sim 600 \mu\text{m}$ de espesor, que es regularmente utilizado en estudios fotográficos y en laboratorios de investigación/educación, entre otras aplicaciones ópticas de baja potencia. Este polarizador está constituido de una hoja dicroica micro-estructurada emparedada entre dos ventanas de vidrio. Esta clase específica de polarizador es comúnmente diseñado para aplicaciones en el espectro visible (entre los 380-780 nm). Esta película dicroica polimérica es también conocida como hoja Polaroid-H, que es una hoja de alcohol de polivinilo (PVA, por sus siglas en inglés) impregnado de yodo. El PVA es un polímero que se puede orientar mecánicamente (estirándolo), su molécula consiste de grupos hidroxilos que permiten uniones intra e intermoleculares a través de puentes de hidrogeno. El PVA es clasificado en tres diferentes categorías: isotático, atático, y sindiotático, de acuerdo con la estereo regularidad de sus grupos hidroxilos. Las propiedades físicas del PVA son muy dependientes del grado de sinodicticidad, que es fundamentalmente determinado por la elección de los monómeros en ester fevinil utilizado en su síntesis [83].

Para manufacturar las hojas Polaroid-H, una hoja de PVA es calentada y estirada en una dirección, este procedimiento induce la alineación de las moléculas poliméricas largas en la dirección del estiramiento. Entonces la hoja extendida se sumerge en una solución de yodo; y por medio de fuerzas electro-químicas, los átomos de yodo se incorporan a las cadenas alineadas del polímero. Así, el yodo provee electrones a la estructura de la película. En consecuencia, se obtiene en la película una movilidad electrónica alta a lo largo de las cadenas alineadas, pero casi nula en la dirección perpendicular.

Entonces, las ondas ópticas que viajan a través de la película orgánica con campos eléctricos paralelos a las cadenas poliméricas (eje de baja transmisión óptica) son absorbidas fuertemente debido a los efectos disipativos producidos por la movilidad electrónica. Por ello, el respectivo eje perpendicular a las cadenas del PVA puede considerarse como el eje «transparente» de polarización óptica, pues los electrones no se pueden mover libremente para absorber la energía incidente de la luz en esa dirección. Esta clase de polarizador se muestra como un filtro neutro ante luz ambiente y no polarizada, además de presentar escaso esparcimiento de luz (*scattering*) debido las pequeñas dimensiones moleculares de la estructura cromófora [83].

4.3.2. Instrumentación para la detección de las señales FALP en una placa Polaroid-H

El arreglo experimental para la detección de las señales FALP es mostrado esquemáticamente en la Fig. 4.2, la muestra/polarizador es iluminada por un sistema láser Nd:YAG con emisión polarizada *P* y doblado en frecuencia (Minilite II de Continuum, USA), a lo largo de la dirección-*z* de la figura, el láser genera pulsos láser de ~ 7 ns y con repetición de pulso de 10 Hz, su máximo de energía es de ~ 5.0 mJ/pulso a la longitud de onda de 532 nm. El haz no es enfocado con el fin de evitar difusión lateral de calor o daño en la muestra. Un fotodiodo (Thorlabs Inc. modelo 201/579-7227) con un *rise time* < 1 ns es implementado para recibir parte del haz láser y disparar la señal del osciloscopio digital (Tektronik, TDS5040) donde se monitorea la señal fotoacústica. La muestra de PVA-yodo es montada en una plataforma de rotación manual (RSP1, Thorlabs, precisión: 1°), de modo que funciona como el polarizador-analizador en el arreglo experimental. Un transductor cilíndrico (10.0 mm de diámetro) piezoeléctrico PZT de 500 KHz es unido al centro de la muestra (en su eje de rotación), con el propósito de mantener, mientras se rota la muestra PVA, la misma distancia Δy entre la señal acústica generada por el pulso láser y el detector PZT, ver la Fig. 4.2. El micrófono transforma la señal fotoacústica generada a una señal electrónica que es visualizada, analizada y almacenada en el osciloscopio digital. Posteriormente, en una computadora estas señales son procesadas numéricamente vía análisis RMS (*Root Mean Square*) por medio de las instrucciones adecuadas en código Matlab. Por otro lado, simultáneamente, el haz láser transmitido es capturado en una fibra óptica de cuarzo (de 600 μm apertura en el núcleo), la señal óptica correspondiente es grabada en un espectrómetro (Ocean Optics, HR4000 UV-vis-NIR) con la finalidad de verificar la ley de Malus a 532 nm, desde el punto de vista tradicional y puramente óptico.

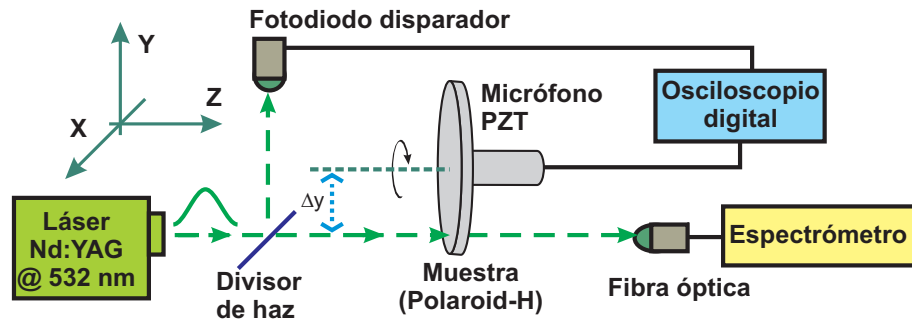


Figura 4.2: Diagrama esquemático del arreglo experimental implementado para la medición simultánea de las señales FALP y de transmisión óptica en función del θ -ángulo de rotación del polarizador lineal.

4.3.3. Espectro de absorción UV-Vis de la hoja Polaroid-H

Espectros de absorción UV-Vis se obtuvieron con luz no-polarizada a condiciones estándar del laboratorio, en un espectrómetro Shimadzu-260 UV-Vis de doble haz, utilizando aire como referencia. En la Fig. 4.3 se presentan los espectros de absorción óptica del polarizador lineal y una ventana delgada de vidrio *Corning* de 1.5 mm de espesor utilizada como muestra de control. Observamos en la figura que a la longitud de onda de aprox. 532 nm la absorción del polarizador lineal es más significativa que la muestra de vidrio. Entonces, de acuerdo con la Ec. 4.1, la señal fotoacústica de la hoja del polarizador debe ser mayor que la obtenida del vidrio, incluso en un sistema donde las ventanas de vidrio aprisionen a la hoja polarizadora.

4.3.4. Señales FALP obtenidas de una placa Polaroid-H en función del ángulo de rotación de la muestra

En la Fig. 4.4 se muestran dos ejemplos de señales FALP sin procesar obtenidas a los ángulos de $\theta = 256.0^\circ$ y $\theta = 166.0^\circ$, ángulos que corresponden a máximo y mínimo de absorción lineal óptica, respectivamente (θ es referido a la coordenada «y» en la Fig. 4.2). Estas direcciones corresponden a los estados ortogonales de polarización *P* y *S*. Las señales FALP puras constan de oscilaciones con múltiples amplitudes que decaen conforme la onda acústica pierde energía a través del material y en sus reflexiones entre interfaces. También es posible que se presenten pequeñas diferencias entre las fases relativas y cambios de frecuencia en las componentes acústicas.

Las variaciones en la amplitud de las señales PLPA son directamente relacionadas con la absorción óptica, mientras que los cambios de fase y frecuencia están principalmente conectados a la reemisión e impedancia óptica del material a la longitud de onda de excitación [84]. En consecuencia, un estudio sistemático de todas las señales FALP generadas en el intervalo $\theta = 0-360^\circ$ puede revelar información fundamental sobre la estructura y anisotropía dentro de la película PVA-yodica. De hecho, tales estudios pueden ser utilizados como métodos de calibración alternativa y procedimientos experi-

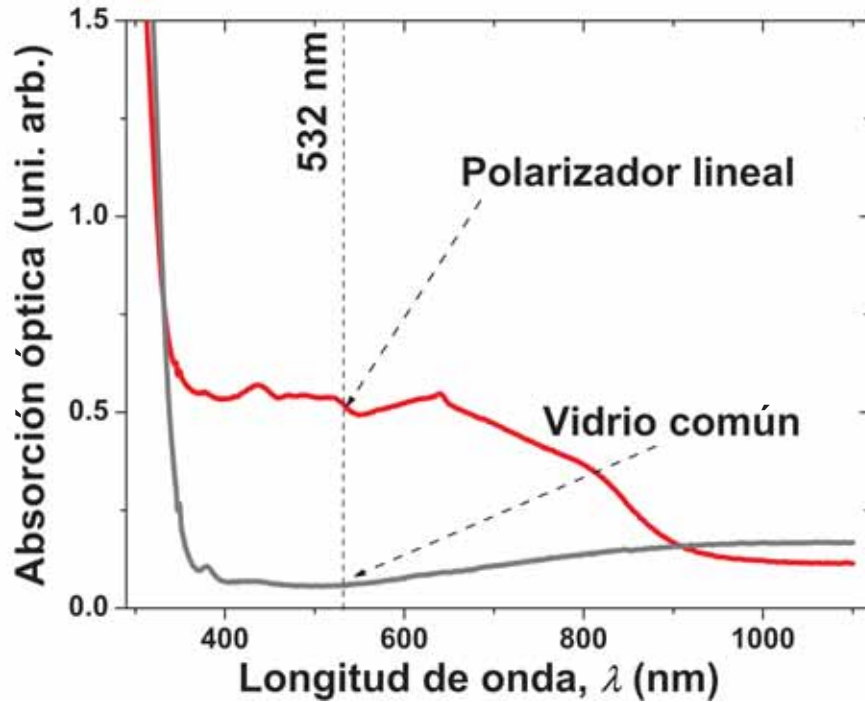


Figura 4.3: Espectros de absorción UV-Vis de un filtro polarizador lineal comercial y una ventana de vidrio común, implementada como muestra de control. El polarizador lineal presenta una mayor absorción en el intervalo del espectro visible; por lo cual se espera que con pulsos láser incidentes a 532 nm se produzcan señales fotoacústicas intensas en la película orgánica.

mentales de prueba, que pueden ser muy útiles en ingeniería de materiales para caracterizar sistemas no-transparentes con cierta clase de estructura simétrica.

4.3.5. Reconstrucción de la ley de Malus fotoacústica vía análisis RMS de las señales FALP

En la Fig. 4.5 se muestran los puntos experimentales de la señal puramente óptica transmitida en función del ángulo θ del polarizador lineal, esta curva se obtuvo utilizando el espectrómetro con el fin de monitorear, como una medida de referencia y calibración, la ley de Malus tradicional. Los datos fueron ajustados a una curva por medio de un método simple de *spline*-cúbico. En general, el grado de polarización es una cantidad adimensional, y puede ser definida como el contraste o modulación de intensidad [82]:

$$C = \frac{I_M - I_m}{I_M + I_m}, \quad 0 \leq C \leq 1, \quad (4.4)$$

donde I_M y I_m son los valores de máximo y el mínimo de la curva de transmisión óptica, respectivamente. Para el polarizador comercial utilizado, el grado de polarización es $C = 0.7621$. Entonces, de

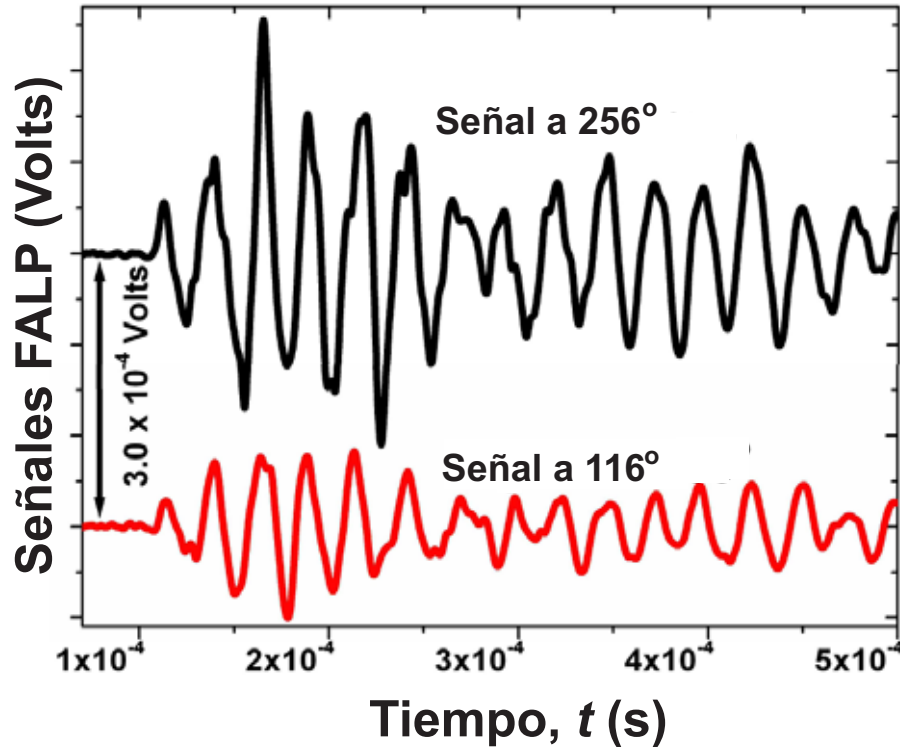


Figura 4.4: Dos señales fotoacústicas sin procesar obtenidas de un polarizador comercial a los ángulos θ de 166.0° y 256.0° (correspondientes al mínimo y máximo de la absorción óptica, respectivamente).

acuerdo con la ley de Malus extendida [82], la transmisión óptica I_A del polarizador puede escribirse como:

$$I_A = I_M \cos^2 \theta + I_M \frac{I_M - I_m}{I_M + I_m} \sin^2 \theta \quad (4.5)$$

donde θ es ángulo entre el campo polarizado del haz incidente y el eje óptico del polarizador. De este modo, en este trabajo, las direcciones de simetría fueron experimentalmente localizadas dentro de un ciclo completo (360°), midiendo: 81.5° (mínimo), 172.0° (máximo), 262.5° (mínimo) y 350.5° (máximo) al ángulo de referencia, comenzando con $\theta = 0^\circ$ (eje-y). En este caso, se observó un corrimiento de fase de $\sim 8^\circ$ entre el máximo/mínimo de los datos medidos y la posición 0° . Este error experimental de localización del eje de óptico del polarizador fue producido porque originalmente la muestra no cuenta con una etiqueta o marca en su eje de transmisión. Así, la posición de este eje no fue exactamente determinada hasta después de que se colocó el polarizador en la montura rotacional. Con todo, este desajuste de 8° es despreciable, pues la reproducibilidad de la ley de Malus extendida es verificada al realizar el ciclo completo de 360° , sin importar cual sea el ángulo donde se comience. De hecho, se puede observar en la Fig. 4.5 que la diferencia entre el máximo/mínimo de la curva es $\sim 90^\circ$, que concuerda con la ley de Malus, estableciendo además las posiciones relativas para el máximo/mínimo de la transmisión óptica.

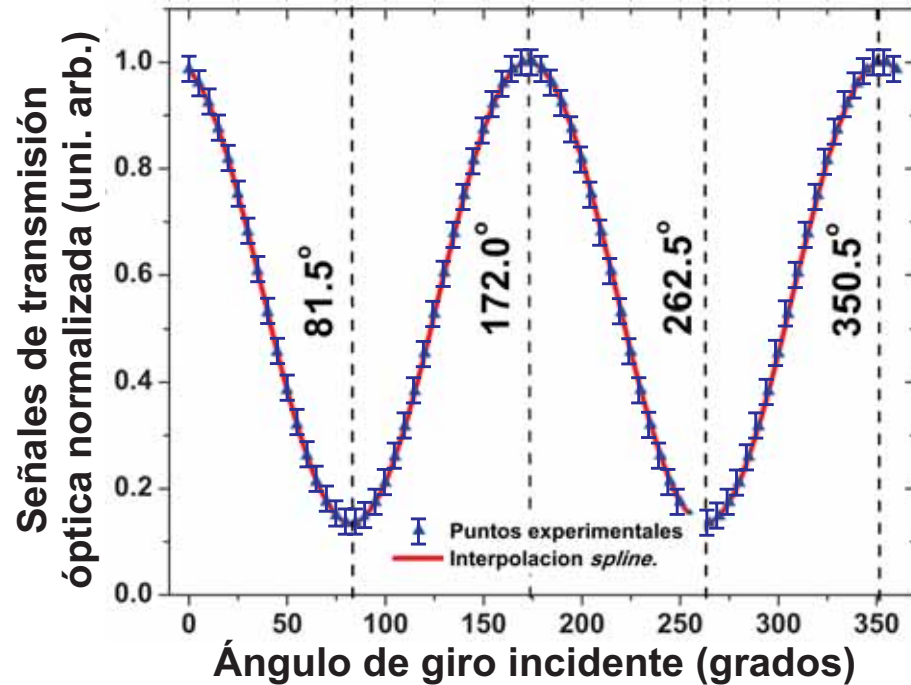


Figura 4.5: Trasmisión óptica pura del láser a 532 nm a través del polarizador orgánico estudiado. Se puede observar una excelente congruencia de los datos obtenidos por FALP con la tradicional ley de Malus.

Por otro lado, como explicamos y mostramos anteriormente en la Fig. 4.4, las señales fotoacústicas presentan numerosos picos en un intervalo de tiempo y para cada medición individual. Un análisis de únicamente uno de estos picos puede ser insuficiente para estudiar las propiedades estructurales de la película/muestra. Sin embargo, un estudio completo de la señal fotoacústica (considerando todas las amplitudes constituyentes de cada señal), permite la extracción de información más certera y representativa sobre las propiedades estructurales del material. Por ejemplo, el análisis RMS (*Root Mean Square*) representa el promedio de la amplitud absoluta de la señal FALP completa, en este trabajo todos los cambios de amplitud de las señales FALP fueron analizados con este procesamiento numérico. De este modo, en la Fig. 4.6 muestra el análisis RMS normalizado de las señales FALP; los datos fueron ajustados a la curva de la ley de Malus Ec. 4.5 con un corrimiento en la fase de 98.0° con el propósito de realizar la comparación de este resultado fotoacústico y el previo resultado puramente óptico. Como se puede observar en la Fig. 4.6, los datos RMS obtenidos de las señales FALP muestran nuevamente un contraste bien definido correspondiendo a las direcciones principales de simétrica de la película orgánica (máximos/mínimos de la absorción óptica). En este caso, los datos RMS procesados exhiben respuestas de máximo/mínimo a: 76° (máximo), 166° (mínimo), 256° (máximo), y 346° (mínimo), estos ángulos fueron obtenidos después de realizar el ajuste de la curva.

Encontramos una notable correlación entre las curvas de la Fig. 4.5 y la Fig. 4.6, pues los máximos y mínimos se encuentran intercambiados claramente, de tal modo que máximo/mínimo del experimento óptico corresponden a mínimo/máximo en el experimento FALP, produciendo un claro corrimiento de

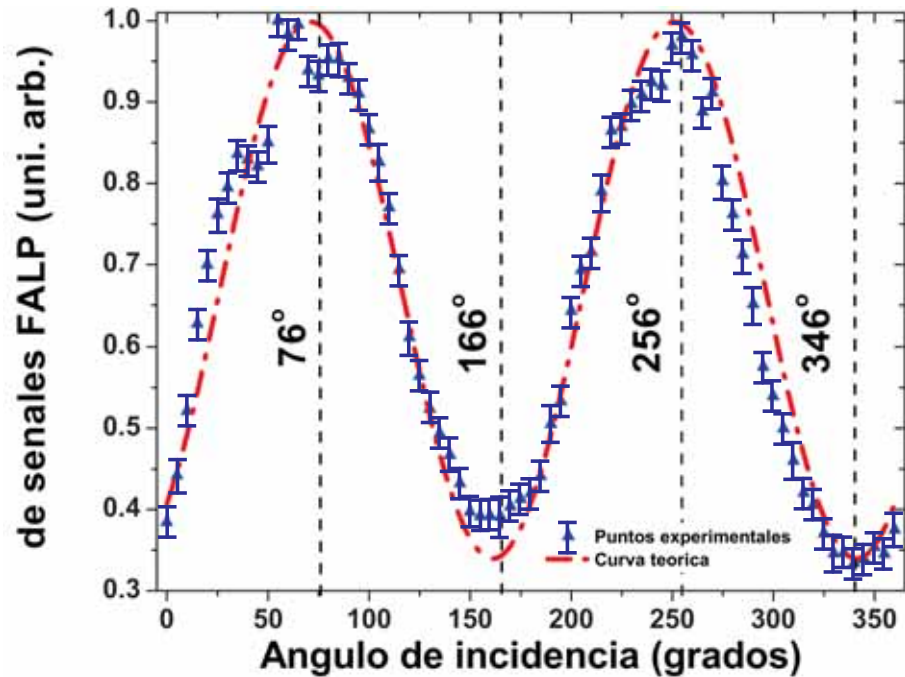


Figura 4.6: Análisis RMS de las señales FALP provenientes del polarizador lineal. El procesamiento numérico RMS permite obtener un promedio de la amplitud de las señales fotoacústicas que son proporcionales a la absorción. Esta clase de análisis brinda una reconstrucción alternativa de la ley de Malus desde el punto de vista de la absorción de la señal óptica.

fase de $\sim 90^\circ$. Es de notar que los efectos de esparcimiento, que pudieran contribuir a las diferencias de fase, son despreciables en esta aproximación. Por otro lado, dado que la normal de incidencia de los pulsos láser no cambia, la reflexión es constante, entonces un aumento de la absorción óptica deriva directamente en un incremento en la amplitud de la señal FALP.

Esto ocurre en oposición al experimento de transmisión óptica donde el incremento de absorción provoca una disminución de la señal de transmisión. Cuando comparamos los ángulos donde se obtienen mínimos/máximos entre las señales de FALP y los experimentos de transmisión óptica, solamente una pequeña diferencia de $\sim 6^\circ$ se determina entre los correspondientes ángulos. La modulación entre máximo/mínimo, ver la Ec. 4.4, observada en el grado de polarización vía los experimentos FALP es $C_{FALP} = 0.4948$ (tomando $I_M = 1$, $I_m = 0.338$), que es un contraste menor al medido por transmisión óptica, pero que es una cantidad considerablemente alta de contraste. Como ilustran las Fig. 4.6 y Fig. 4.5, el análisis RMS de las señales FALP permite una adecuada reconstrucción de la ley de Malus óptica y una certera identificación del eje óptico, evidenciando la anisotropía del sistema.

Finalmente, a manera de resumen, a lo largo de todo este capítulo hemos sentado los fundamentos de la técnica fotoacústica. Hemos documentando su precisión y exactitud para detectar transiciones de fase térmicas, que se utilizaron para la determinación de la T_g en los materiales híbridos, ver sección

5.6. Además de mostrar y ejemplificar su uso para determinar certeramente simetrías estructurales y el eje óptico de polarizadores por absorción. En este sentido, la placa dicroica orgánica es similar en estructura a las películas de azobenceno e híbridas orientadas que se utilizaron para mostrar efectos de SHG en esta tesis doctoral, por lo cual la técnica FALP y los resultados mostrados en este capítulo se utilizaron como un referente para construir una variación del arreglo experimental de la Fig. 4.2, pero considerando que las moléculas de azobenceno se encuentran orientadas en dirección a la normal del sustrato (a diferencia que la orientación en el polarizador dicroico, donde las moléculas se orientan perpendicularmente a la normal del sustrato). Toda esta discusión sobre la técnica FALP fue ampliamente utilizada para la descripción de los resultados en la sección 6.8, donde se utilizó esta metodología fotoacústica para determinar propiedades estructurales y físicas en las películas delgadas de cromóforos PB-DR19.

Fabricación y caracterización de monolitos híbridos

En este capítulo se explican los detalles experimentales sobre el empleo de los polímeros PB-DR19 y PC-DR19 para incorporarse al sol-gel libre de catalizadores químicos: el sonogel; de tal modo que estos formen monolitos híbridos. Además, se presentan y discuten los resultados de las características más importantes de los monolitos híbridos (sistema sonogel/polímero), al ser analizados por medio de varias técnicas de caracterización: epimicroscopia, medición del índice de refracción por reflexión polarizada, espectros de UV-Vis y fotoluminiscencia; mientras que las transiciones de fase térmicas del cromóforo embebido en el sonogel se estudiaron por un método fotoacústico y *Differential Scanning Calorimetry* (DSC). Los resultados confirman la inclusión de los cromóforos dentro la red vítrea de SiO₂, y así como la buena calidad óptica y estructural de los materiales amorfos en estado sólido. Por lo que estos materiales híbridos son candidatos idóneos en la fabricación de muestras en película delgada y posteriores caracterizaciones de óptica no-lineal de segundo orden.

5.1. Dopaje del sonogel con los cromóforos PB- y PC-DR19 para obtener sistemas híbridos

Inicialmente los polímeros se encuentran en fase sólida en forma de polvos rojizos. Cierta cantidad de cada polímero se diluyó en un **solvente polar aprotico: tetrahidrofurano (THF)**, de tal modo que se obtuvo una disolución saturada (ver Fig. 5.1); posteriormente, esta disolución primigenia se mezcló en la fase sol del sonogel (del cual se explicó su síntesis en la sección 1.5). Después de unos minutos de agitación moderada, las moléculas dopantes disueltas en el THF se incorporaron homogéneamente en el sol, pues el TEOS hidrolizado OH-TEOS, es también altamente polar; por lo cual, el sonogel es un medio afín y óptimo para aceptar moléculas orgánicas disueltas en THF (con momento dipolar $\mu = 1.6$ D) [85]. Efectivamente, en la literatura se pueden encontrar ejemplos de disolventes no-polares inmiscibles en el sonogel libre de catalizadores, tal es el caso del tolueno, en tales reportes se observó que

las combinaciones de tolueno y sonogel se repelen drásticamente [86] impidiendo la formación de una mezcla homogénea que de paso a la fabricación de materiales híbridos.

Específicamente, en la obtención de los materiales híbridos con los polímeros PB-DR19 y PC-DR19. Primero, se realizaron dos disoluciones, una por cada colorante con 30 mg del polvo y 10 mL de THF (*i.e.* soluciones a 3 mg/mL). Los polímeros se disolvieron completamente en el THF luego de ser agitados por 10 minutos en una parrilla de agitación magnética y 5 minutos en un baño ultrasónico de baja intensidad, creando así una disolución homogénea y saturada, ver Fig. 5.1. Por otro lado, la suspensión coloidal sonogel (fase sol) se depositó a diferentes volúmenes (menores a 2 mL) dentro de los contenedores cilíndricos de teflón empleando una micropipeta volumétrica de precisión. A estos depósitos se les añadieron las disoluciones de los polímeros en THF para completar el volumen total del molde/contenedor (2 mL) e iniciar el proceso de inclusión de los dopantes durante el secado de las muestras y la vitrificación de la matriz del SiO₂ libre de catalizadores. Este proceso de inclusión de las moléculas huésped en solución se lleva a cabo por medio del proceso de difusión molecular dentro del entorno mesoporoso del medio anfitrión durante el proceso de secado y condensación del sonogel.

Se fabricaron diferentes vidrios dopados a distintas concentraciones. Para lo cual se utilizaron diferentes proporciones entre la suspensión OH-TEOS (que formará al sonogel) *versus* la disolución de dopante del cromóforo (SG:DD). Se llenó el volumen total de 2 mL del contenedor de la siguiente manera:

1. El cromóforo PB-DR19 (en disolución de 3 mg/mL) se mezcló con sonogel en proporción de: (1.8:0.2), (1.6:0.4), (1.4:0.6), (1.2:0.8), y (1.0:1.0) mL. Donde la notación tiene el siguiente orden (Sonogel: Disolución), equivalente a (SG:DD).
2. Mientras que para el cromóforo PC-DR19 (en disolución de 3 mg/mL) la proporción fue la misma: (1.8:0.2), (1.6:0.4), (1.4:0.6), (1.2:0.8), y (1.0:1.0) mL.

En la Fig. 5.2 se observan dos contenedores de teflón completamente llenos con las mezclas del OH-TEOS y las soluciones en THF de los dopantes a diferentes concentraciones. Además, se hicieron dos muestras de sonogel sin dopante, o sonogel puro (2.0:0.0) mL, que sirvieron como referencia de control en la calidad del sonogel y para propósitos de calibración en diversas caracterizaciones espectroscópicas, morfológicas y térmicas. Las muestras aún líquidas (fase sol dopada) de materiales híbridos fueron tapadas, aisladas de la luz ambiente y mantenidas a temperatura ambiente (~ 30°C) por cerca de dos semanas.

Después de este tiempo de sacado, el sonogel polimerizó y condensó, mientras que el THF y el agua remanente se evaporaron; de tal forma, las moléculas orgánicas fueron embebidas por la red vítrea de SiO₂; es decir, se fabricaron las muestras en bulto híbridas. En la Fig. 5.3 se observan algunas muestras ya secas (híbridos dopados y de referencia) con estructura geométrica monolítica, donde se ha incluido una moneda de 10 centavos mexicanos como referencia dimensional. De este modo, se cuenta con

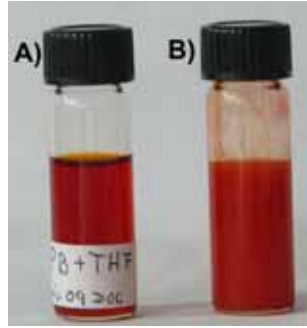


Figura 5.1: Disoluciones saturadas de A) PB-DR19 y B) PC-DR19 en THF. Las disoluciones se encuentran saturadas para posteriormente ser diluidas en la fase sol.



Figura 5.2: Fases sol pura y dopadas con disoluciones de PB-DR19 y PC-DR19 en THF depositadas en los contenedores/moldes de teflón de 2 mL.

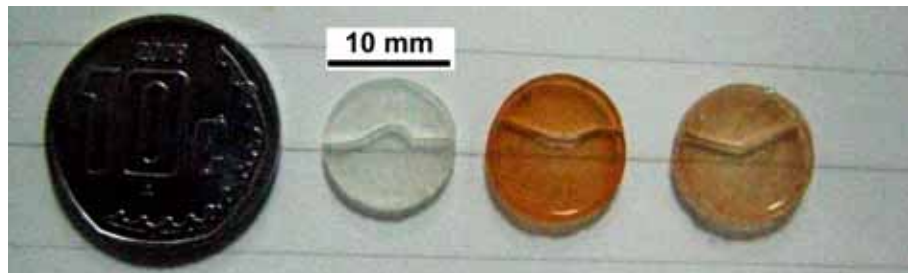


Figura 5.3: Fotografías de muestras híbridas y referencia en bulto. Las pastillas de moderado dopaje muestran bajo esparcimiento de la luz y buena resistencia mecánica. Observamos que las muestras dopadas son ligeramente más grandes que la muestra de referencia, lo cual puede ser una consecuencia de la incorporación de los colorantes en la matriz vítrea y el ensanchamiento del poro.

dos clases de muestras (PB-DR19 y PC-DR19) en cinco proporciones iguales de dopaje, por lo que son adecuadas para realizar caracterizaciones comparativas entre ellas.

Los vidrios sonogel poseen alta pureza comparada con otros materiales sol-gel sintetizados por rutas tradicionales. Como se mencionó anteriormente, esto es porque el uso de radiación ultrasónica (en lugar de solventes y catalizadores) brinda muestras con mayor calidad química y óptica, también presentan alta transparencia en el rango del espectro UV-Vis-NIR (como se mostrará en la sección 5.4). Todas estas características indican excelentes posibilidades para la implementación de estos materiales como soportes de cromóforos ópticamente activos, destinados para diversas aplicaciones ópticas y fotónicas. En aplicaciones donde la alta pureza e inactividad química del sonogel permitirá estudiar las propiedades ópticas de los dopantes en estado sólido.

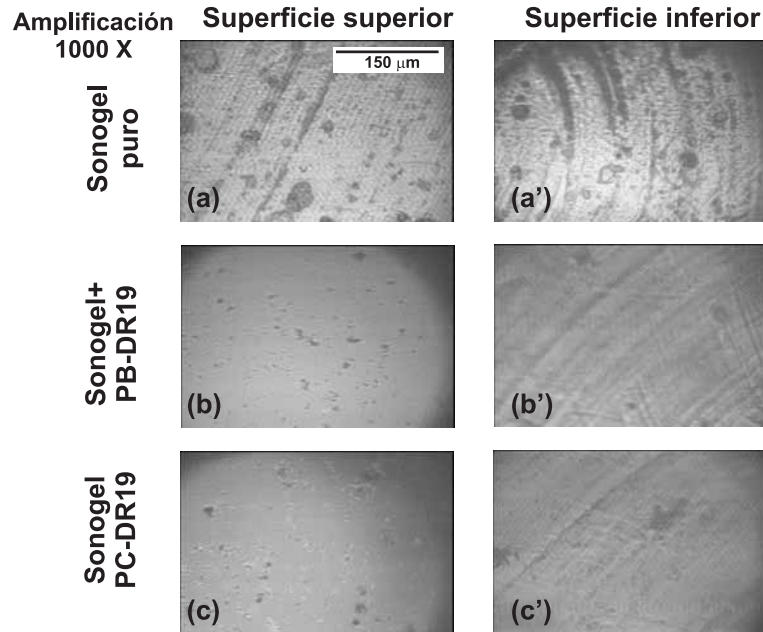


Figura 5.4: Fotografías de epimicroscopía de las superficies frontal y posterior de los monolitos híbridos. En la cara frontal de las pastillas híbridas se aprecian pocos defectos y marcas ocasionados por la evaporación local. Mientras que las superficies posteriores de los sonogel puros que se encontraban en contacto con el molde de teflón, consecuentemente aparecen las marcas del maquinado del molde. La incorporación de los cromóforos (PB-DR19 y PC-DR19) al vidrio inhibe la apreciación de otros defectos superficiales.

5.2. Inspección de epimicroscopía de los monolitos híbridos obtenidos

Los monolitos híbridos obtenidos presentan a simple vista una estructura uniforme, cilíndrica y homogénea, como se muestra en la fotografía de la Fig. 5.3. Los monolitos son cilindros de ~ 2.0 mm de espesor y ~ 10.0 mm de diámetro; se observa que las muestras dopadas son ligeramente más grandes que la referencia y que al aumentar el dopaje en los materiales híbridos, el tamaño es mayor y su densidad óptica aumenta, lo que comprueba la inserción del cromóforo. Los cromóforos ocupan espacios vacíos en la red vítrea e impiden que el tamaño de la muestra se reduzca aún más, implicando que la contracción del sonogel al secarse es constante; *i.e* las fuerzas de atracción entre las moléculas que conforman la red vítrea son independientes de la cantidad de dopante, mientras que la estructura geométrica obtenida indica un secado y polimerización homogéneos.

Para monitorear más a detalle la calidad de la muestra, se recurrió a un estudio de **microscopía de reflexión (también llamado epimicroscopía)** mediante un microscopio digital (HW10x1000, TTS-Unlimited), el cual cuenta con una cámara CCD¹. De acuerdo con las imágenes obtenidas (1,000 X),

¹Este «interfaseado» maquina-computadora también lo realizamos como parte de nuestras actividades de instrumentación

todos los monolitos presentan únicamente pequeñas inhomogeneidades en sus caras frontal y posterior (ver Fig. 5.4). Posiblemente, estas irregularidades se ocasionaron por la evaporación y la condensación local en la formación del bulto. Incluso, en todos los monolitos, las caras posteriores muestran marcas del maquinado del molde de teflón. Afortunadamente en ningún caso se observaron otros compuestos contaminantes (motas de polvo, partículas extrañas, etc.) lo cual es un indicador que las condiciones de aislamiento fueron las adecuadas para conservar limpias las muestras durante el proceso de polimerización y secado de la red vítrea híbrida.

No obstante de los pequeños defectos observados, la calidad óptica y uniformidad obtenida en estas muestras sin pulir, es adecuada para realizar las caracterizaciones espectroscópicas subsecuentes. Pues el ancho más pequeño del haz (~ 1.0 mm) de los láseres utilizados es mucho más grande que las dimensiones de los defectos más grandes observados (~ 0.001 mm). Por tanto, en las subsiguientes pruebas ópticas se pueden discriminar los errores ocasionados por estos defectos en las superficies de los monolitos híbridos.

5.3. Medición del índice de refracción de los compositos híbridos

Para diseñar cualquier dispositivo óptico es un requisito primario determinar el índice de refracción lineal del material empleado. En nuestro caso, la estimación del índice de refracción en bulto es importante para el diseño del depósito de las películas delgadas y la posterior construcción de guías de onda. De este modo, se empleó la técnica del ángulo de Brewster para medir el índice de refracción de los materiales híbridos en bulto. El índice de refracción de una muestra n_m depende del índice del medio que lo rodea n_a (aire en nuestro caso), y el ángulo de polarización θ_p donde la transmisión del haz polarizado en dirección P es mínima, de acuerdo con la relación [87]:

$$n_m = n_a \tan(\theta_p), \quad (5.1)$$

mientras que su error absoluto asociado es

$$\Delta n_m = \tan(\theta_p) \Delta n_a + n_a (1 + \tan(\theta_p)) \Delta \theta_p \quad (5.2)$$

Para realizar la medición se utilizó un láser He-Ne ($\lambda = 633$ nm), linealmente polarizado mediante una placa polimérica comercial Polaroid, el haz láser con polarización P incide sobre la muestra colocada en una montura rotacional mecánica horizontal graduada, la que se equipó de un brazo horizontal en la montura para implementar un detector, tal sensor fue una cámara-web comercial (Umax, PC210) con un dispersor de papel. Mediante una rutina en Matlab (ver apéndice B.1), se grabaron y analizaron automáticamente los haces polarizados-reflejados provenientes de la muestra híbrida. En la Fig. 5.5 se muestra el arreglo experimental y una pantalla de captura de los datos.

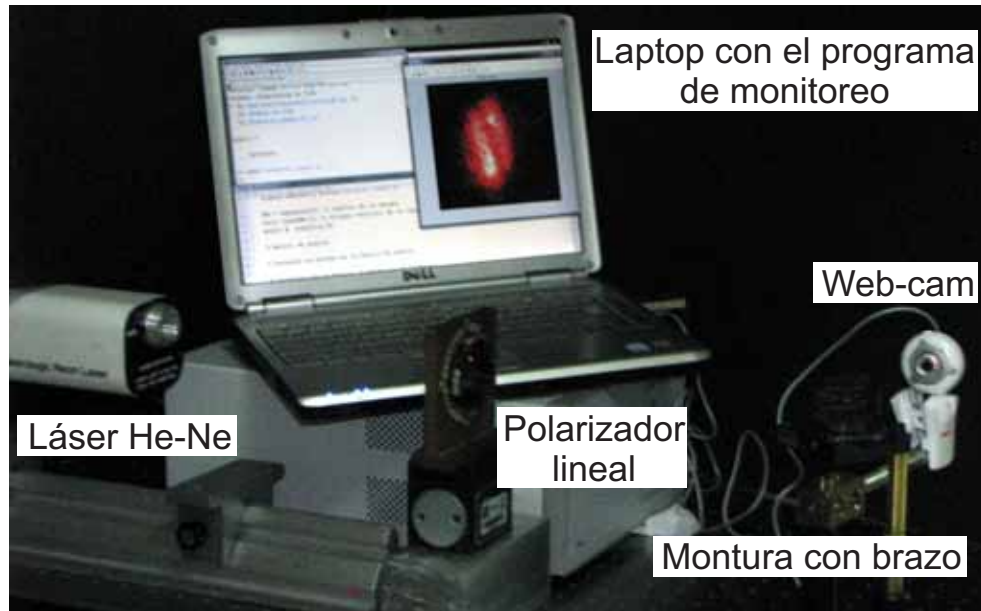


Figura 5.5: Fotografía del arreglo experimental instrumentado para medir el índice de refracción mediante la obtención del ángulo de Brewster, implementado en el CCADET-UNAM. Un láser He-Ne ($\lambda = 633 \text{ nm}$) es polarizado linealmente por una placa de polímero comercial Polaroid, el haz incide sobre una muestra situada sobre una montura mecánica rotacional, sobre un brazo horizontal se coloca el sensor óptico: una cámara-Web con una pantalla de papel, la cual funciona como dispersor óptico. Los datos son adquiridos y analizados en una interfase de Matlab, la cual determina el mínimo de intensidad y calcula el índice de refracción de la muestra.

En la tabla 5.1 se encuentran los valores del índice de refracción obtenidos para el sonogel puro y para los materiales híbridos obtenidos a diferentes proporciones de sonogel+PB-DR19 y sonogel+PC-DR19. Estos resultados los podemos interpretar como una confirmación de la correcta incorporación del material orgánico a la matriz de SiO_2 [85]. Así, la muestra de sonogel puro presenta una alta porosidad (conteniendo aire), por lo que su índice de refracción es menor que del vidrio común de ventana ($n \sim 1.5$). Por otro lado, las muestras dopadas muestran un n_m superior que la muestra de referencia; debido a que los espacios de aire (poros) dentro del SiO_2 fueron ocupados por los cromóforos. Consistentemente, este índice de refracción aumenta al incrementarse la proporción de cromóforos dentro del sonogel, pues se rellenan aún más espacios/poros. El límite al que puede llegar el índice de refracción en los materiales híbridos es el índice de refracción de los polímeros en su estado puro. Como se mostró en la tabla 3.1, los valores máximos que pueden adquirir los monolitos híbridos, a base de PB-DR19 y de PC-DR19, son $n = 1.58$ y 1.57 , respectivamente.

De este modo, el control eficiente en el dopaje de los monolitos permite variar con alto control el índice de refracción de las muestras. Posteriormente, En la sección 7.1 se emplearán estos datos experimentales del índice de refracción para el diseño de las guías de onda planares.

Cuadro 5.1: Índice de refracción de muestras híbridas en bulto. El sonogel cuenta con una gran porosidad, que ocasiona un índice de refracción pequeño; el cual es incrementado por la inclusión en la red vítrea de los colorantes PB-DR19 y PC-DR19.

Proporción del material (SG:D-D)	PB-DR19+sonogel		PC-DR19+sonogel	
	Índice de refracción, n	Error absoluto $\pm \Delta n$	Índice de refracción, n	Error absoluto $\pm \Delta n$
Sonogel puro (2.0:0.0)	1.33	0.020	1.33	0.020
(1.8:0.2)	1.42	0.021	1.47	0.024
(1.6:0.4)	1.47	0.021	1.50	0.022
(1.4:0.6)	1.53	0.023	1.55	0.025
(1.2: 0.8)	1.55	0.027	1.56	0.022
(1.0:1.0)	1.58	0.024	1.60	0.026
Valor teórico del polímero puro	1.58	0.05	1.57	0.05

5.4. Espectros de absorción UV-Vis de monolitos híbridos

Contar con los espectros de absorción de las muestras híbridas es esencial para estudios de efectos foto-físicos radiativos; por ejemplo, en el desarrollo de prototipos emisores láser o dobladores de frecuencia por SHG, pero también en la caracterización de materiales donde los efectos no-radiativos son considerables, por ejemplo en estudios fotoacústicos para la determinación de transiciones de fase u orientación molecular de los cromóforos en composites [84, 89]. Además, los espectros UV-Vis permiten determinar posibles cambios químicos o estructurales en los cromóforos cuando estos son incorporados en la fase sol, así como la presencia de agregados moleculares (*clusters*) [90]. Es decir, un estudio UV-Vis es la base para conocer muchas propiedades electrónicas y estructurales en materiales diversos.

En este trabajo, los espectros se obtuvieron mediante un haz luminoso sin polarizar proveniente de un espectrofotómetro de doble haz (Shimadzu-260 UV-Vis), empleando como referencia el aire. Este espectrógrafo, como la mayoría, emplea una lámpara de filamento de wolframio-halogeno² y otra lámpara de arco de xenón (la cual se emplea para análisis en la región ultravioleta del espectro electromagnético). En la Fig. 5.6 se muestra un estudio comparativo de los espectros de absorción de los

²Se utiliza para trabajar en la región visible. La distribución de energía se aproxima a la del cuerpo negro y la radiación a emitir va a depender de la temperatura (se calienta hasta 3000°C).

polímeros en solución de THF, de las muestras híbridas sonogel/colorante en estado sólido con proporciones (1.6:0.4) y de la referencia sonogel (2.0:0.0). Con el fin de ganar claridad en la Fig. 5.6 se omitió presentar el resto de espectros de absorción en otras proporciones.

De la Fig. 5.6 se pueden deducir varios efectos relevantes. El sonogel puro, sin pulir, muestra escasa absorción en la región del infrarrojo y visible del espectro, con un pico ancho de absorción hacia el UV en ~ 233 nm, esta fuerte absorción es típica de los materiales vítreos con contenido alto de SiO_2 [12, 13]. Su escasa absorción en la región visible hace a este sonogel adecuado para conformar ventanas ópticas. En contraste, los polímeros PB-DR19 y PC-DR19 en solución (0.8 gr/mL) presentan picos definidos alrededor de los 454 y 451 nm, respectivamente. Estos picos corresponden a la absorción típica de compuestos azobenzóicos funcionalizado [19, 20, 88]. Los espectros de los monolitos híbridos muestran, en principio, la suma de dos espectros: el del sonogel puro más el del cromóforo en solución. Así, los materiales híbridos presentan una fuerte absorción en la regiones del ultravioleta y un pico bien definido en la región visible del espectro electromagnético. Análogamente, estas dos bien definidas regiones de absorción son exhibidas por todas las muestras híbridas. En la tabla 5.2 se presentan los valores del máximo de la intensidad en la absorción en la región visible en función de la concentración del polímero. Se puede apreciar, que el aumento de material orgánico conlleva a un incremento en la absorción, lo cual está de acuerdo con la teoría de la ley de Beer-Lambert [57].

Por otro lado, los espectros de los compositos híbridos presentan un desplazamiento hacia el rojo, de 10 a 30 nm, de los máximos de absorción λ_{max} de las soluciones, este corrimiento aumenta conforme crece la concentración de cromóforo en el monolito. En la tabla 5.2 se resume el corrimiento espectral para cada polímero a cada concentración. Este desplazamiento del máximo en el pico de absorción (asociado al cromóforo) se le conoce como efecto batocrómico, el cual suele indicar la presencia de agregados moleculares con alineación paralela («cabeza-cola»), a estos agregados se les denominan **agregados tipo J** [90]. Con todo, la alineación entre estas moléculas no autoconforma un material alineado u ordenado (cristal), pues los agregados se forman aleatoriamente; por lo que el sistema, en conjunto, conserva sus propiedades amorfas. De tal modo, en este estado, tanto las soluciones como las muestras híbridas sólidas, carecen de efectos de ONL- $\chi^{(2)}$, como el SHG.

Se observa, también de la Fig. 5.6, que a la frecuencia para el haz fundamental de un láser de Nd-YAG, ($\omega = 1064$ nm), las muestras presentan moderada absorción, mientras que a $2\omega = 532$ nm, la absorción se encuentra cerca del pico de resonancia. De tal modo, en un experimento de análisis fotoacústico, donde un incremento de la absorción implica una señal fotoacústica intensa (ver apéndice 4), esta absorción es suficientemente alta para obtener señales de buena calidad, y con ello analizar transiciones de fase en el bulto y el grado de alineación de los cromóforos en una película delgada eléctricamente orientada [89, 84]. Adicionalmente, la absorción depende de la cantidad de cromóforos incorporados al material, de modo que se puede diseñar un experimento de SHG donde se utilice un enfoque del análisis de datos que considere al material en el régimen absorbente (resonante) o en el

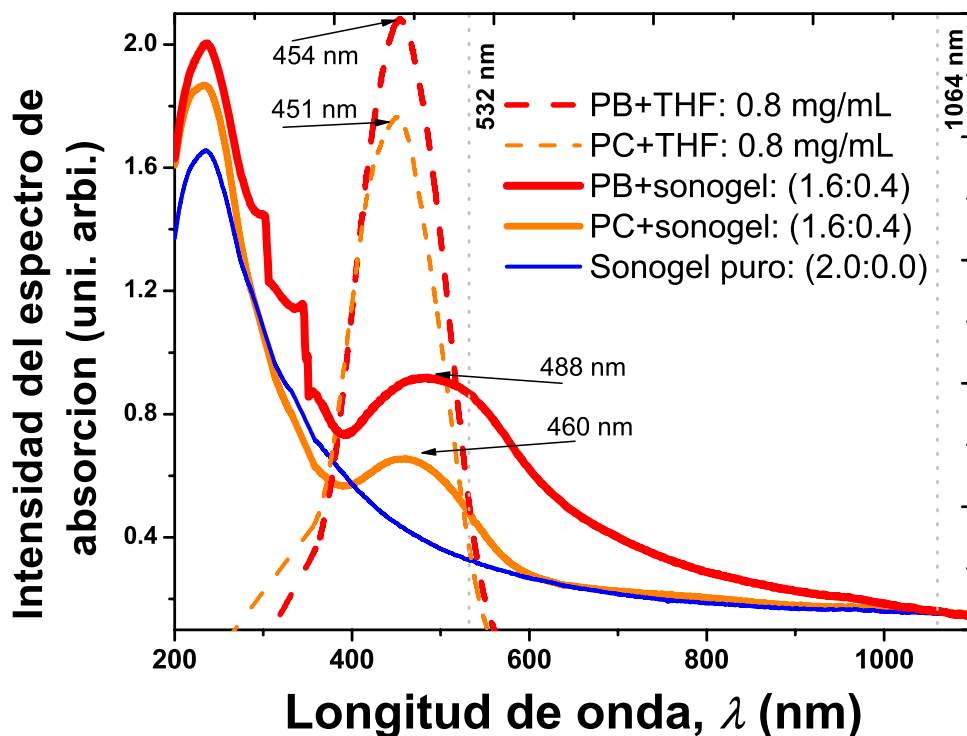


Figura 5.6: Espectros de UV-Vis de absorción óptica de las muestras híbridas en bulto y sus constituyentes por separado. Las muestras híbridas presentan aproximadamente la suma del espectro del sonogel puro y del cromóforo disuelto en THF; pero las muestras híbridas presentan ligero un corrimiento en el máximo de absorción en función de la concentración.

régimen semi-transparente.

5.5. Espectroscopia de fotoluminiscencia de los monolitos híbridos

Se realizaron estudios de fluorescencia óptica de todas las muestras en bulto excitando con longitudes de onda alta energía ($\lambda_{ex} = 200$ nm) y en la proximidad del máximo de absorción de las muestras híbridas ($\lambda_{ex} = 500$ nm). Para esto, se incidió el haz de excitación a un ángulo de 60° con respecto a la normal de la muestra, esto para evitar que el haz reflejado de la fuente de excitación incidiera directamente en el detector del fluorímetro (colocado perpendicularmente a la dirección del haz de excitación), dado que este haz reflejado (en una configuración de incidencia de 45°) puede alterar considerablemente el espectro medido, o bien saturarlo con la longitud de onda del haz de excitación. Los espectros de fotoluminiscencia fueron medidos con un fluorímetro FluoroMax-3, Jobin-Yvon-Horiba (CCADET-UNAM) en el máximo rango de operación del instrumento (200-900 nm), a temperatura del laboratorio ($\sim 20^\circ\text{C}$) y empleando las longitudes de onda de excitación mencionadas.

En la Fig. 5.7 se muestran estos espectros comparativos de las muestras de referencia y de los monolitos híbridos de los polímeros PB- y PC-DR19; empleando la misma concentración de SG:DD a

Cuadro 5.2: Intensidad y corrimiento hacia el rojo del pico de absorción, en la región visible, de los monolitos híbridos a diferentes proporciones. Se observa que el aumento de concentración del colorante implica el incremento del pico de absorción y el corrimiento hacia longitudes de onda mayores.

Proporción del material (SG:DD)	Sonogel+PB-DR19			Sonogel+PC-DR19		
	Intensidad de absorción (unid. arb.)	λ_{max} (nm)	corrimiento al rojo del pico máximo, $\Delta\lambda$ (nm)	Intensidad de absorción (unid. arb.)	λ_{max} (nm)	corrimiento al rojo del pico máximo, $\Delta\lambda$ (nm)
Sonogel puro (2.0:0.0)	–	–	–	–	–	–
(1.8:0.2)	0.75	469	15	0.53	459	8
(1.6:0.4)	0.93	498	34	0.76	460	9
(1.4:0.6)	1.32	490	36	1.27	463	12
(1.2: 0.8)	1.93	491	37	1.88	464	13
(1.0:1.0)	2.31	491	37	2.15	466	15

1.0:1.0 mL. En los casos de excitación ($\lambda_{ex} = 200$ y 500 nm), se observa una intensidad de fluorescencia mayor en la muestra de sonogel puro, que en las muestras dopadas. Esta alta emisión propia del sonogel puro, se produce dentro del intervalo del cercano NUV y el visible (Vis), lo cual indica muy bajos efectos de autoabsorción del bulbo de la matriz vítrea de SiO_2 en tal intervalo. La amplia banda de emisión del sonogel y su anchura, concuerdan bien con emisiones de vidrios altamente puros de SiO_2 , localizados en el intervalo de aprox. 300-600 nm [12, 13].

En cuanto a las características espectrales de los monolitos híbridos. Observamos que los polímeros presentan escasa fotoluminiscencia y que se presenta para ambas longitudes de excitación. De hecho, los monolitos dopados exhiben una emisión considerablemente mayor en el caso de excitación de alta energía ($\lambda_{ex} = 200$ nm) que con una baja energía ($\lambda_{ex} = 500$ nm). Posiblemente, por ser una energía más alta, los elementos de los polímeros se excitan con más facilidad para producir efectos fotoluminosos que con energías cercanas a la condición de resonancia (pico de absorción) óptica.

Es interesante observar que la fotoluminiscencia emitida por los compuestos híbridos está comprendida entre aprox. 530-800 nm. Es decir, se detecta que los polímeros tienen actividad luminiscente, pero en una muy pequeña proporción en comparación con la matriz vítrea. Para nuestro estudio, es conveniente esta ínfima actividad óptica de los polímeros, pues el efecto de SHG de estas muestras no se puede confundir con una emisión de fluorescencia o fosforescencia, pues esta es despreciable para todo fin práctico tanto para energías muy débiles ($\omega = 1064$ nm) o frecuencias resonantes ($2\omega = 532$ nm).

Debemos resaltar un detalle técnico del fluorímetro. en estas gráficas se puede observar el efecto de saturación de la fuente de excitación en el detector a 500 nm; es decir, esta no es una banda real de

emisión de las muestras, sino es parte de la reflexión del haz de excitación sobre la muestra, que incide en el detector, aún para el ángulo 60° de incidencia seleccionado, estas «bandas falsas» se repiten cada $\pm n\lambda$, $n = 1, 2, 3, \dots$, siendo estas bandas los órdenes de difracción correspondientes a la rejilla de difracción propia del instrumento.

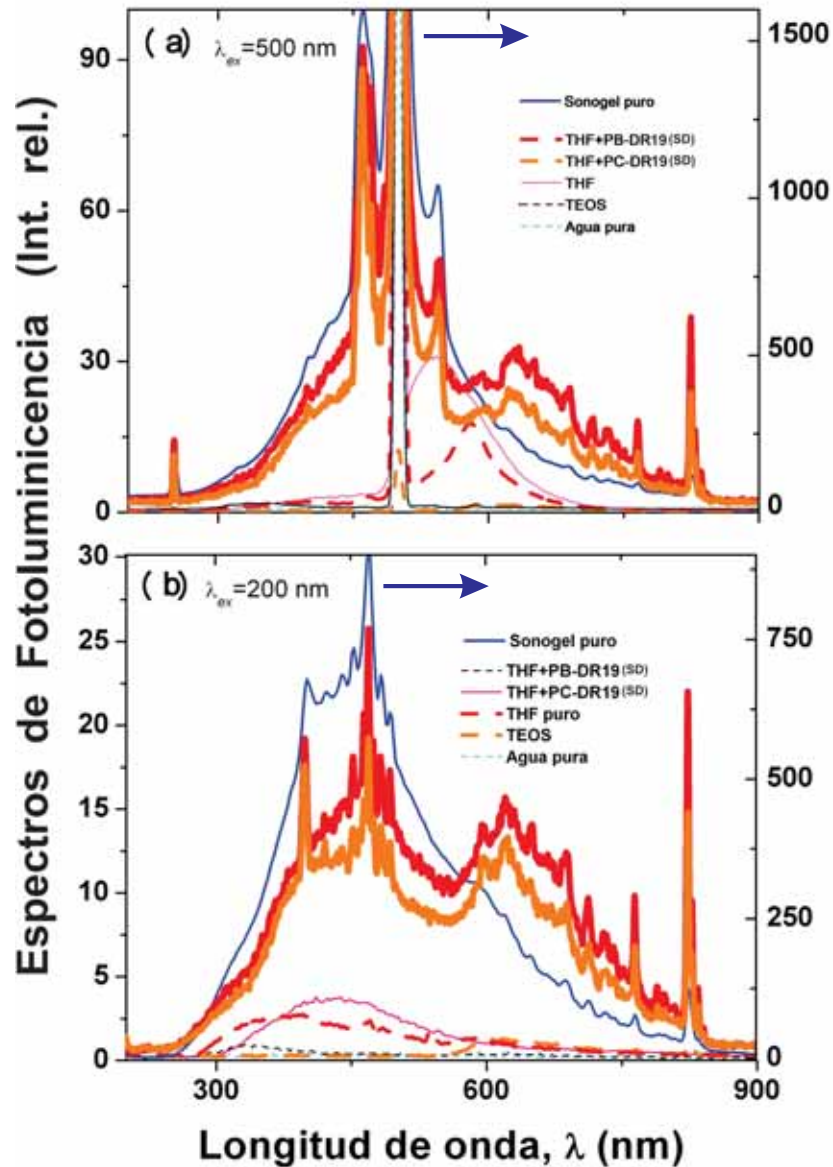


Figura 5.7: Espectros comparativos de fluorescencia de muestras precursoras puras y monolitos híbridos sonogel dopadas (SD) con PB- y PC-DR19 en concertaciones de 1.0:1.0 mL **a)** excitación de alta energía ($\lambda_{ex} = 200\text{nm}$) y **b)** excitación en la proximidad de la banda de máxima absorción de los compositos híbridos ($\lambda_{ex} = 500\text{nm}$).

Un análisis más detallado de los espectros mostrados en la Fig. 5.7 indica que la envolvente de todos los espectros de las muestras dopadas siguen exactamente la forma de emisión del sonogel de referencia o matriz anfitriona, mostrando los mismos picos de emisión, lo cual indica una pobre o nula fluorescencia de los propios cromóforos. Efectivamente, dado que se ha observado para compuestos orgánicos que cuentan con grupos fenilo (anillos de benceno), grupos azo (-N=N-) y nitro (NO₂) como los que presentan los polímeros estudiados PB- y PC-DR19, que estos grupos funcionales emiten y absorben en el mismo rango de longitudes de onda [57]. Debido a esto, la fluorescencia de los materiales híbridos es dominada exclusivamente por la emisión de la matriz vítrea (SiO₂), que es moderada únicamente por la autoabsorción producida por las moléculas huésped dentro de la matriz anfitriona. En otras palabras, los cromóforos menos absorbentes, permitirán mayor emisión fluorescente de la matriz vítrea.

De este modo, algunos de los picos de emisión más significativos observados dentro de la envolvente son (para el caso de excitación a 200 nm): 470, 650, 690, 714, 766 y 826 nm, siendo este último el pico más intenso. Para la muestra PC-DR19.

Así, un estudio cuidadoso de estos espectros demuestra que todas estas bandas detectadas en los materiales híbridos provienen del espectro del sonogel puro, siendo (en mayor o menor medida) atenuadas y desplazadas espectralmente en los espectros del sonogel dopados. En particular los picos a 376 y 470 nm observados en los sonogeles dopados corresponden a los picos intensos del sonogel de referencia localizados a 400 y 470 nm. Por otro lado, un estudio comparativo entre los monolitos dopados, la muestra sonogel de referencia (sonogel puro) y los principales precursores químicos del sonogel (líquidos TEOS y agua), permiten vislumbrar algunas hipótesis del origen de estas bandas de emisión. Como se muestra en la Fig. 5.7/a, la excitación de alta energía, se observa una emisión importante del precursor TEOS dentro del rango 270-500 nm, esta banda de emisión es análoga a la observada en estado sólido (350-600 nm); no obstante, la intensidad de la banda es mucho menor a la observada en el monolito sonogel de referencia y con un corrimiento hacia el UV de aproximadamente 80 nm. En efecto, es de esperarse mayores emisiones en el estado sólido debido a la mayor densidad molecular que este estado de la material presenta comparado con la fase líquida. Además, los corrimientos de bandas son típicos en cambios de fase hacia el estado sólido debido a la policondensación y cambios estructurales [56, 57, 58]. Dentro de la banda ancha de emisión del sonogel puro, se detecta una banda intensa de emisión alrededor de los 470 nm correspondiente a la matriz de SiO₂ la cual se origina de los enlaces de Si-O-Si [57], no teniendo relación aparente con los espectros de los precursores líquidos. La banda de emisión producida por el precursor H₂O en esta misma región, es mucho más tenue y no es relevante dado que el precursor solamente ayuda en el proceso de hidrolización. Posteriormente, durante el proceso de condensación de las muestras, el H₂O restante es prácticamente evaporado. Si bien de la Fig. 5.7 es difícil identificar las coincidencias entre el espectro de la matriz sonogel pura y la de los precursores respectivos. En la Fig. 5.7 se aprecian claramente estas similitudes: es claro que los

hombros de emisión localizados entre los 400 y 580 nm en el sonogel de referencia son los remanentes de los bien definidos picos de emisión provenientes del TEOS y H₂O, los demás picos dentro del rango 450-550 nm, coinciden justamente con los del precursor TEOS.

Podemos concluir que la incorporación de tinturas en la red vítrea inhibió sustancialmente la actividad fotolumínica del SiO₂. Además se observa una ausencia de componentes espectrales provenientes de los polímeros incrustados; lo cual indica que aún excitándolos a la longitud de onda de resonancia, los cromóforos no reemiten a otras longitudes de onda. En concreto, claramente se observa que a 532 nm (2ω) la inexistencia de picos de emisión fluorescente. Esta característica, es provechosa para describir los efectos de doblamiento de frecuencia como fenómenos puramente de ONL en los estados energéticos tanto basales como excitados [91]. Otra ventaja es la interpretación de datos provenientes de experimentos fotoacústicos, pues la ausencia de reemisión óptica indica que el proceso es puramente no-radiativo.

5.6. Transiciones de fase en los materiales híbridos

El estudio de las transiciones de fase térmicas en materiales híbridos consistentes de polímeros dipolares es substancial para nuestra investigación por dos razones: **I)** se debe determinar el intervalo de operación del sistema antes de alcanzar la degradación térmica, donde el colorante sufre una descomposición irreversible, **II)** definir la temperatura de transición vítrea T_g del material, a esta temperatura los cromóforos presentan su máxima movilidad, sin degradación ni cambios de fase; esta temperatura se emplea en el proceso de alineación de los cromóforos mediante un campo eléctrico tipo corona, el cual se describe en detalle en la sección 6.3. Con la identificación de la T_g se asegura un proceso óptimo de alineación de los cromóforos, lo cual deriva en una mejor respuesta de la emisión de SHG. Por el grado de importancia de esta medición, se optó por realizar un estudio comparativo de las muestras. Se implementaron dos técnicas experimentales, una ya establecida: *Differential Scanning Calorimetry* (DSC), y una técnica emergente: fotoacústica de láser pulsado (FALP). La técnica FALP puede llegar a ser más sensible en detectar cambios de estructura en función de la temperatura que las técnicas tradicionales [73, 89, 92].

Para realizar el DSC se implementó un sistema comercial (Perkin Elmer, MDSC-2910), de temperatura ambiente hasta los 220°C, empleando una rampa de calentamiento de 2°C/min. Por otro lado, para realizar el estudio térmico por FALP se utilizó el arreglo experimental que se ilustra en la Fig. 5.8, un láser Nd:YAG (Continuum Inc. Mod. Minilite II) emite haces de luz de ~ 5.0 mJ/pulso hacia una muestra³, la cual se encuentra en el interior (sin contacto) de un horno cilíndrico con control digital (Thermolyne, Mod. 21100), el cual se programó con una rampa de 2°C/min. La muestra se encuentra adherida con pegamento *kola-loka* a una varilla de cuarzo que sale del horno y se conecta del otro ex-

³la energía por pulso del láser se encuentra por abajo del umbral de daño de la muestra; por lo cual, después de realizar las mediciones por técnica FALP, no se observaron signos de daño en el monolito híbrido

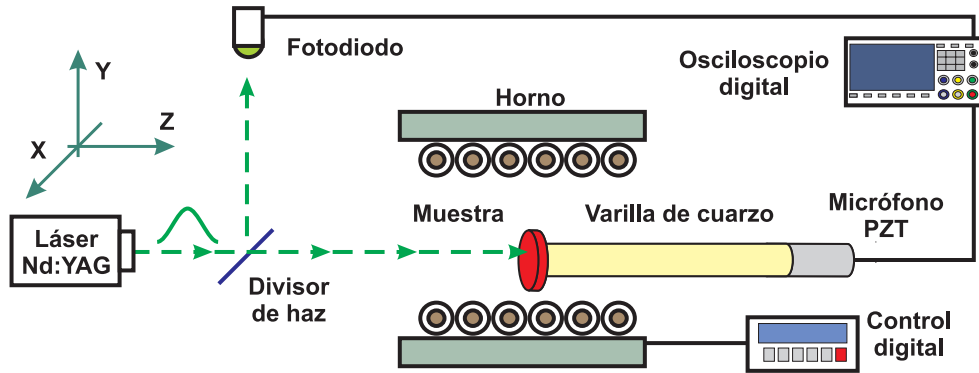


Figura 5.8: Diagrama del arreglo experimental para medir las transiciones de fase de los monolitos híbridos por medio de la técnica fotoacústica de láser pulsado (FALP), CCADET-UNAM.

tremo a un sensor de cerámica piezoeléctrica PZT (cuyas especificaciones de construcción se pueden encontrar en la literatura [89]), este micrófono se conecta a un osciloscopio digital (Tektronix Inc. mod. TDS5054B) donde se visualiza la señal. Por otro lado, una parte del haz es desviado por medio de un divisor de haz hacia un fotodetector rápido (Thorlabs Inc. model 201/579-7227, < 1 ns de *rise time*), este sensor óptico se empleó para monitorear cada pulso láser y sincronizar la captura de datos del osciloscopio; es decir, como una referencia inicial de tiempo para las señales fotoacústicas. Las señales del sensor fueron adquiridas empleando una frecuencia de adquisición de 6×10^6 Hz, con 100 señales promediadas entre ellas. Finalmente, los promedios de las señales fueron almacenadas digitalmente en el osciloscopio, para posteriormente realizar su procesamiento numérico, obteniendo el máximo de la correlación de cada señal. En el apéndice B.2 se presentan los algoritmos utilizados para analizar la señal FALP.

Entonces, en la Fig. 5.9 se presentan las respuestas térmicas de los materiales puros y del sistema híbrido con PB-DR19 en función de la temperatura. Describiremos e interpretaremos a continuación estas curvas. Primero la prístina del colorante, el polímero PB-DR19 puro se estudió por la técnica de DSC (curva (a) Fig. 5.9), se observa que entre la temperatura ambiente y los 125°C se presenta un comportamiento estable, con una ligera pérdida de la señal debida a la evaporación del agua remanente como humedad en la muestra; posteriormente, entre 125 - 140°C se presenta una perturbación de la señal, la cual se puede identificar como la T_g [93]. En el intervalo de 140 - 160°C se localiza una región estable. Sin embargo, después de los 160°C observamos la respuesta de degradación térmica del polímero, la cual se caracteriza por el incremento paulatino de la señal DSC, hasta que alcanza un máximo a 218°C . El proceso DSC no reveló otras transiciones de fase en la prístina del PB-DR19. En la curva (b) de la Fig. 5.9 se presentan los resultados del sonogel puro, el cual se analizó mediante la técnica FALP. Se observa en la curva que el intervalo de temperatura ambiente alrededor de 110°C se presentan grandes variaciones de la señal, posiblemente provocadas por la liberación de vapor de agua condensado en los poros del sonogel; después en intervalo de aprox. 110 - 200°C encontramos una

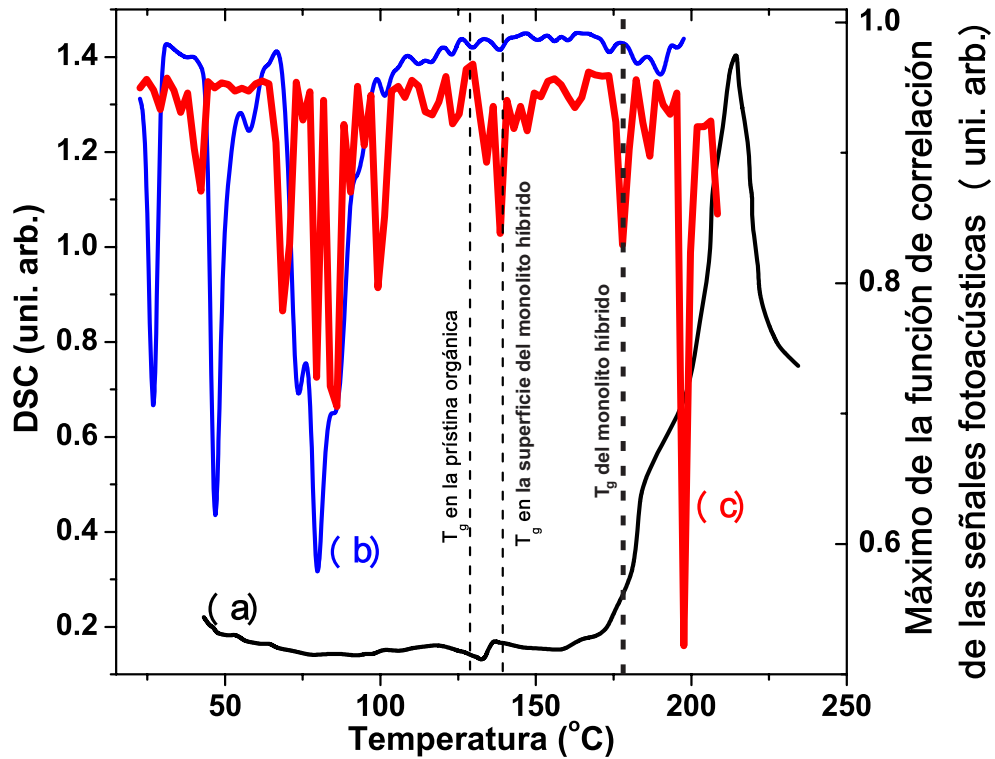


Figura 5.9: Diagramas de transiciones de fase térmicas de (c) PB-DR19 embebido en la matriz vítrea de sonogel en proporción (1.0:1.0) y (b) muestra pura de sonogel, por medio de la técnica FALP ($\Delta T = 2^\circ C$). Comparadas con (a) prístina en polvo del polímero PB-DR19 analizada por DSC, $\Delta T = 1^\circ C$.

zona libre de transiciones de fase o cambios estructurales. En la curva (c) de la Fig. 5.9 se presentan los resultados térmicos del monolito híbrido de sonogel+PB-DR19 en proporción (1.0:1.0), este material se analizó también por medio de la técnica FALP. Primero, la mencionada curva muestra en el intervalo 22-110°C de intensa actividad, el que se le atribuye a la liberación de vapor de agua remanente entre los poros de la matriz sonogel, después en el intervalo 110-120°C muestra variaciones mucho menos intensas, las cuales se identifican como ruido en el análisis de la señal. En el intervalo 120-135°C se presentan variaciones significativas, un pico bien definido y centrado a **130°C, que se identifica como la temperatura de transición vítrea T_g de los cromóforos en la superficie del monolito híbrido**, lo cual tienen sentido pues se utilizó para este análisis térmico una muestra altamente dopada. Entre los 135-175°C se presenta una zona de estabilidad caracterizada por variaciones al nivel de ruido de la señal. Posteriormente, alrededor de los 180°C se identifica la T_g del bulto híbrido por la alta variación en la señal de correlación FALP. Finalmente, cerca de los 200°C se localiza la más grande las variaciones registradas, la que muy probablemente fue provocada por el comienzo de la degradación del cromóforo.

Similarmente, en la Fig. 5.10 se muestran los resultados del análisis termodinámico concernientes al colorante PC-DR19. La prístina del polímero, curva (a) de la Fig. 5.10, estudiada por medio de la técnica DSC, muestra una señal estable, sin variaciones drásticas o picos, desde la temperatura ambiente hasta

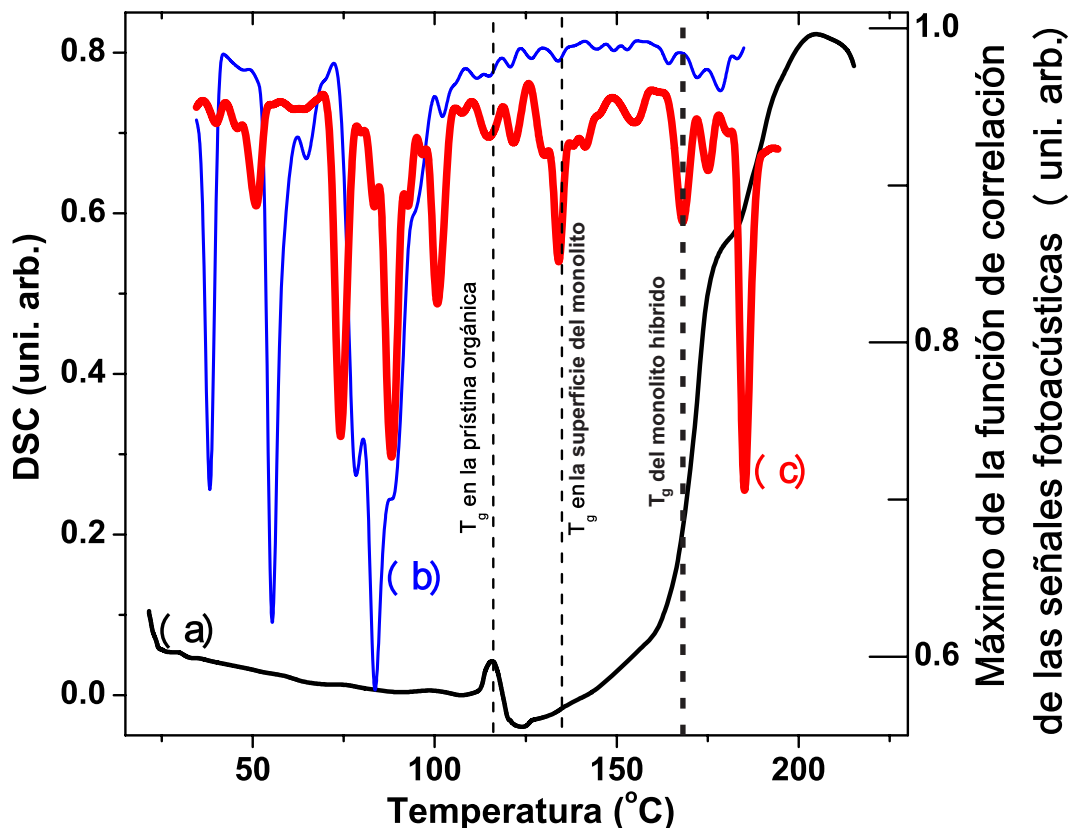


Figura 5.10: Diagramas de transiciones de fase térmicas de (c) PC-DR19 embebido en la matriz vítrea de sonogel en proporción (1.0:1.0) y (b) muestra pura de sonogel, por medio de la técnica FALP ($\Delta T = 2^\circ C$). Comparadas con (a) prístina en polvo del polímero PC-DR19 analizada por DSC, $\Delta T = 1^\circ C$.

los $105^\circ C$. En el intervalo de $105-125^\circ C$, por la oscilación en la señal, se identifica la T_g de la prístina del PC-DR19. Después de la temperatura de $130^\circ C$ se observa un incremento de la señal de DSC, este incremento es identificado como la paulatina degradación del colorante. De nueva cuenta, el análisis DSC no reveló otras transiciones de fase del polímero. La curva (b) Fig. 5.10 representa al sonogel puro, las características de esta curva se comentaron en los párrafos anteriores de esta sección. Por último, en la curva (c) de la Fig. 5.10 se presentan los resultados del monolito híbrido dopado con PC-DR19 en proporción (1.0:1.0), analizando también por medio de la técnica FALP, la mencionada curva muestra intensa actividad en el intervalo de temperatura ambiente a $110^\circ C$, el que se le atribuye a la liberación de vapor de agua de la matriz del sonogel, después en el intervalo $110-130^\circ C$ se muestra una región estable pues sus variaciones son del nivel del ruido de la señal. En el intervalo de $130-140^\circ C$ se presenta una notable variación: un pico centrado a $135^\circ C$, el cual se identifico como la temperatura de transición vítrea T_g del polímero depositado en la superficie del monolito híbrido. En el intervalo de $140-160^\circ C$ se muestra de nueva cuenta una región estable. Hasta que se localiza otro pico centrado a $165^\circ C$, identificado como la T_g del bulto híbrido. Finalmente, después de los $190^\circ C$ se presentan variaciones significativas en el análisis de las señales FALP, tales variaciones son provocadas por la

Cuadro 5.3: Parámetros térmicos de las prístinas de los polímeros PB- y PC-DR19 y los monolitos híbridos basados en la matriz sonogel.

	Temperatura de transición vítrea T_g (°C)	Temperatura de inicio de la degradación del polímero (°C)
Sonogel Puro (2.0:0.0)	–	–
Pristina PB-DR19	130	160
Híbrido sonogel+PB-DR19 (1.0:1.0)	180	195
Pristina PC-DR19	120	140
Híbrido sonogel+PC-DR19 (1.0:1.0)	165	180

degradación del cromóforo dentro de la matriz de sonogel.

Depósito y caracterización de películas delgadas híbridas para efectos $\chi^{(2)}$

En este capítulo se explican los detalles de la fabricación de las películas delgadas híbridas (sonogel/cromóforos), la alineación de las unidades azobenzénicas para obtener un sistema propicio para exhibir fenómenos de ONL de segundo orden. Se detallan las pruebas físicas de caracterización comparativa entre las muestras híbridas dopadas con PB-DR19, PC-DR19 y las muestras de referencia de sonogel puro. Se realizaron mezclas filtradas de alto contenido de cromóforos disueltos en THF y sonogel, estas mezclas se depositaron sobre sustratos de vidrio con recubrimiento de óxido de estaño-indio (*Indium Tin Oxide*, ITO), y se obtuvieron las películas delgadas mediante un sistema casero de *spin-coating*, además se obtuvo la alineación de los cromóforos implementando la técnica de *corona-poling*. Logrando recubrimientos de alrededor de una micra de espesor, estos materiales híbridos presentan adecuada calidad óptica y estructural por lo cual se realizaron estudios comparativos de caracterización; tales como AFM, interferometría, absorción UV-Vis, fotoacústica, y respuesta de SHG por franjas de Maker. La obtención sistemática y la caracterización exhaustiva de películas delgadas híbridas que cuenten con alta homogeneidad y alto contenido en cromóforos es la base para poder producir guías de onda que exhiban intensos efectos de ONL tipo $\chi^{(2)}$.

6.1. Importancia de la fabricación de películas delgadas para desarrollos fotónicos

Actualmente, existen varias propuestas tecnológicas para desarrollar dispositivos fotónicos desde escala micro hasta nanométrica [94, 95]. Una gran cantidad de estas propuestas están fundamentadas en la producción de películas delgadas para ser parte de dispositivos diversos. Por ejemplo, arreglos de láseres miniaturizados [96], sensores [97], incluso circuitos electro-ópticos [98]. Una película delgada es un material con un grosor cercano a la longitud de onda con la cual va a interactuar [99]. Es decir, cuando se emplee luz en el intervalo visible (entre las longitudes de onda de 390-780 nm) y luz infrarroja (1064 nm), el espesor de la película delgada debe ser menor a $10 \mu\text{m}$. En el campo de la fotónica donde se aprovechan los efectos ópticos no-lineales es más conveniente utilizar películas delgadas que el formato en bulto [99], pues en las películas delgadas se pueden realizar análisis con menos dimensiones espaciales; es decir, se utilizan menos variables y se pueden realizar varias simplificaciones en los modelos teóricos. Además, en el formato de bulto las moléculas suelen formar dominios y agregados, los cuales causan una mayor absorción y esparcimiento de la luz. Otras ventajas de las películas delgadas son el ahorro en la cantidad de material necesario para formarlas, así como el ahorro de energía de excitación (óptica o eléctrica) requerida. Por todo lo anterior, es altamente recomendable realizar depósitos de películas delgadas para diseñar la tecnología fotónica que requerimos hoy en día.

6.2. Depósito de películas delgadas por sistema de giro (spin-coating)

Un método efectivo para fabricar películas delgadas con líquidos capaces de formar capas uniformes a temperatura ambiente es la técnica de depósito por giro (*spin-coating*). La técnica *spin-coating* consiste en la dispersión de gotas de la solución sobre la superficie de un sustrato; la muestra gira alrededor de un eje vertical a una velocidad determinada (entre 300-4000 rpm), por lo que el líquido es expulsado del sustrato como resultado de la interacción entre la inercia del líquido y fuerza centrípeta. Sin embargo, provocado por la tensión superficial, una parte del líquido, que determina el grosor de la película, queda adherido a la superficie del sustrato; así, el recubrimiento se retrae y adquiere su grosor final (alcanzando espesores entre 100 nm hasta $200 \mu\text{m}$, [22, 100]). Esta técnica es ampliamente empleada pues es sencilla de implementar en los laboratorios, se fabrican rápidamente películas delgadas y es muy versátil para una gran cantidad de disoluciones diferentes. No obstante, son relativamente pequeñas las superficies que se pueden cubrir para obtener muestras homogéneas (un máximo de 5 cm^2) [103], aunado a que su eficiencia a recubrir es pequeña: 90 % del material se puede perder al ser expulsado de la platina del instrumento [101]. Los parámetros más importantes a considerar en esta técnica de depósito son: la velocidad y el tiempo de giro; los cuales dependen de las característi-

cas reológicas de las soluciones (tensión superficial, viscosidad, entre otras). Para cada solución (e.g. sonogel/colorante) se debe ensayar empíricamente (realizando varios depósitos) para obtener las mejores condiciones de depósito de modo de lograr obtener una película delgada homogénea y con alto contenido de cromóforos, para que sea adecuada para caracterización óptica y estructural.

6.2.1. Sistema spin-coating construido para el CCADET-UNAM

Para el desarrollo de esta tesis doctoral se construyó un sistema económico *spin-coating*. El sistema consiste en un motor eléctrico pequeño de alta velocidad (Dayton, 2M033), tipo AC/DC de 115 volts a 60 Hz, 1/15 de HP, rotación tipo CCW, de 1.2 A, y alcanza una velocidad de hasta 5000 rpm. El motor cuenta con una flecha donde se instaló una platina circular de teflón (5 cm de diámetro); los sustratos se instalan en el centro de la platina por medio de cinta doble cara, la cual puede mantener las muestras estables hasta 3000 rpm. El motor se acopló verticalmente mediante dos soportes contrapuestos, ver Fig. 6.1, y los soportes se atornillaron a una base metálica con perforaciones, por medio de ellas la base se atornilló a una mesa de madera. De tal modo, la masa total del sistema es mayor a 40 kg, con lo que se asegura estabilidad mecánica de todo el instrumento. Ahora bien, la platina es protegida por un cilindro de lámina de aluminio de 1 mm de espesor, que también sirve de protección del material que sale expulsado de la platina. Como se ilustra en la Fig. 6.2, el motor es alimentado eléctricamente por medio de un variac analógico (Controla, modelo A0CQ), con entrada de 120 V, 50-60c/s; de 0 a 140 Volts de salida y 10 A como máxima entrada. El variac es un auto-transformador de voltaje, por tanto mantiene constante la corriente eléctrica y el voltaje se puede variar porcentualmente (su intervalo de operación es 1 % a 100 %, su escala mínima es de 2 %). El variac se conectó a un sincronizador automático de corriente (Stereon, modelo CV38) el cual cuenta con ocho pasos de programación que entregan corriente eléctrica en un intervalo de 1 % a 100 %, este instrumento se empleo para controlar fina y automáticamente la entrega de voltaje y contar con mejor repetibilidad de las cualidades de los depósitos fabricados. Finalmente el sincronizador se conectó a un supresor de pulsos y regulador continuo de voltaje, de manera que se asegura que la corriente que llega al motor sea la misma en el proceso de depósito.

6.3. Alineación de cromóforos *rod-like* por medio de campos eléctricos DC

Por medio del sistema *spin-coating* descrito en párrafos anteriores es posible depositar películas delgadas con alta homogeneidad, repetibilidad y grosor controlable. No obstante, al momento del depósito, las moléculas dispersadas en estas películas delgadas presentan una orientación aleatoria, por lo cual sus efectos de ONL de segundo orden son nulos [54, 102]. Para obtener muestras aptas para la observación de efectos $\chi^{(2)}$, es indispensable eliminar la centrosimetría del material depositado, formado

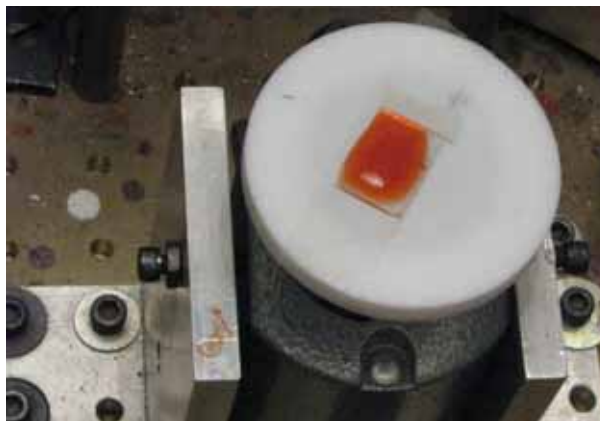


Figura 6.1: Detalle de la platina del spin-coating construido para el CCADET-UNAM. Se observa parte de la base metálica, los soportes que mantienen vertical la platina de teflón, sobre ella se encuentra (pegada con cinta doble cara) un sustrato con disolución sonogel/colorante PB-DR19. Por otro lado, alrededor del motor y la platina se encuentra un cilindro metálico de protección, el cual no aparece en la fotografía.

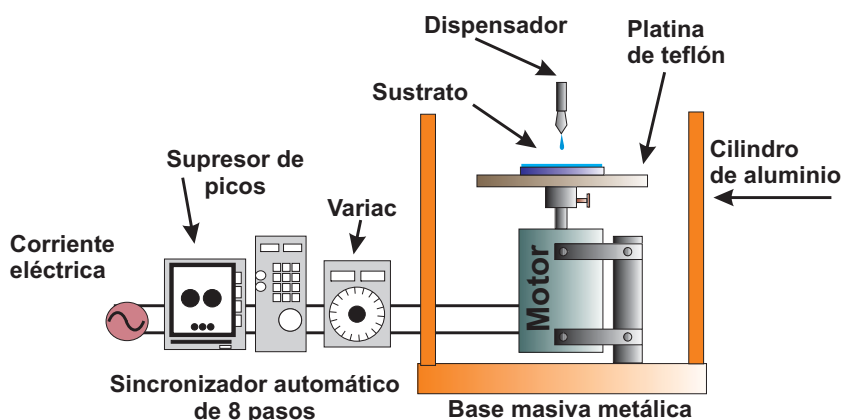


Figura 6.2: Esquema del sistema de depósito de giro (*spin-coating*). Se muestra la conexión en serie del motor hacia el variac analógico, después a su sincronizador digital, a un supresor de picos y a la corriente eléctrica.

por las moléculas polares, reorientando estas moléculas por medio de un campo eléctrico intenso DC para dar origen a un orden polar ferroeléctrico [104], que es equivalente a una estructura cristalina no-centrosimétrica, la cual se suele dar el símbolo de C_{∞} [32].

Existen varias propuestas para lograr tal propósito de orientación. Por ejemplo, realizar depósitos metálicos en las dos caras de la laminilla/muestra, estos depósitos actuaran como electrodos; lamentablemente, después de un umbral bajo de voltaje, entre los electrodos se puede presentar una violenta descarga que dañe irremediablemente a la muestra. Por otro lado, el método con mayor aceptación y versatilidad es la técnica de la alineación molecular por descarga corona (*corona-poling*). Esta técnica cuenta con varias conveniencias: es fácil de implementar en el laboratorio, se puede realizar en una gran variedad de materiales; y en caso de descarga eléctrica en el material, el daño es local, por lo cual la muestra puede seguir utilizándose; entre otras ventajas [102, 104].

Comúnmente, para lograr tal orientación, las películas delgadas son calentadas hasta la temperatura de transición vítrea T_g del depósito en cuestión, en esta temperatura los cromóforos cuentan con un alto grado de movilidad, pero mantienen íntegras sus propiedades físico-químicas. Entonces se aplica el campo eléctrico intenso (típicamente entre los 5-10 kV) con una aguja afilada apuntando en la dirección que se desea orientar los cromóforos colocada a unos cuantos milímetros de la superficie de la película. Después de cierto tiempo (entre 15 y 60 minutos), debe mantenerse el campo eléctrico conforme disminuye la temperatura (desde la T_g hasta la temperatura ambiente) para mantener así la orientación molecular inducida después de apagar el campo eléctrico a temperatura ambiente [104, 105].

Como se muestra en la Fig. 6.3/b, antes del alineamiento por el campo eléctrico, los cromóforos se encuentran orientados aleatoriamente dentro de la matriz polimérica, dando lugar a un estado amorfo isotrópico inconveniente para la observación de fenómenos ONL del tipo $\chi^{(2)}$; en contraste, después de la alineación inducida por el campo eléctrico por descarga corona, ver Fig. 6.3/c, surge un orden polar ferroeléctrico debido al ordenamiento cuasi-paralelo de los dipolos eléctricos moleculares. Es decir, en términos cristalográficos, este sistema se convierte en un material no-centrosimétrico; donde los efectos ONL cuadráticos, como la emisión de SHG se presentan.

Lamentablemente, es común que después de algún tiempo, se presente una relajación térmica en el material, por lo cual se puede perder parte del efecto de orientación [54]; por ende, disminuye la emisión de SHG. Por ello, proponemos la inclusión de los cromóforos en un sistema huésped (en este caso la red del SiO_2), donde la matriz vítrea forme una protección mecánica contra la relajación térmica de las unidades estructurales del polímero. Con esto, se espera que la orientación de los cromóforos sea mucho más duradera, de modo que se cuenta con una señal estable de SHG y se obtengan los coeficientes representativos de $\chi^{(2)}$. De este modo, el sonogel resguarda mecánicamente a los cromóforos sin interferir en la medición del efecto SHG.

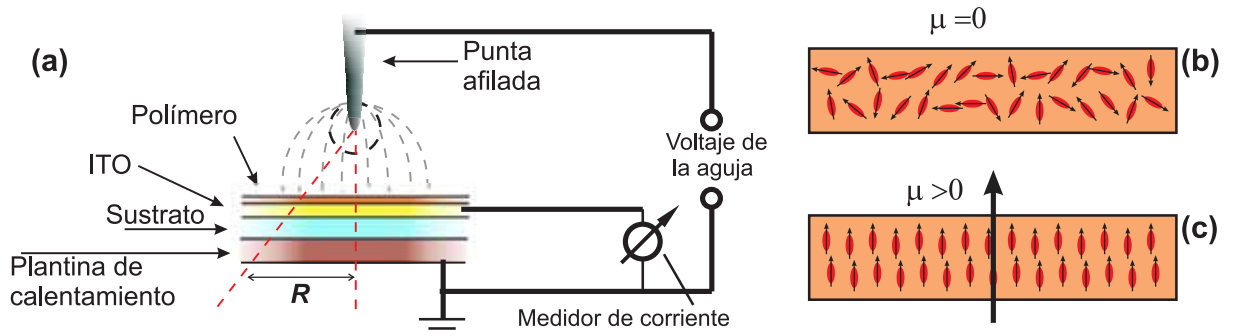


Figura 6.3: (a) Esquema del dispositivo experimental utilizado para la orientación molecular de películas delgadas por medio de un campo eléctrico intenso (método de orientación por descarga corona), (b) disposición molecular de un polímero antes del proceso de alineación por campo eléctrico y (c) orientación molecular (ideal) de un polímero después del proceso de alineación por medio de campo eléctrico.

6.3.1. Sistema *corona-poling* implementado para el CCADET-UNAM

Se implemento un sistema *corona-poling*, el cual se construyó anteriormente durante el proceso de la tesis de maestría [22]. Se utilizó una fuente de alto voltaje (DC) Bertan-255 (0-10 KV, 0-2.5 mA), conectada un cable de alto voltaje que termina soldada a una aguja gruesa, la cual tiene un extremo muy afilado. La aguja está montada por medio de un soporte universal, encima de una platina de calentamiento de cobre, la cual cuenta con un recubrimiento cerámico eléctricamente aislante que evita descargas de arcos eléctricos inducidos entre la punta y el material altamente conductor de la plancha metálica. La platina cuenta con dos orificios por donde se conectan dos cartuchos de resistencias eléctricas Hot-Set (CM-6.5-65-250W) con termopares integrados, estos elementos son retroalimentados a un controlador de temperatura (Polymold-CTPMI02Z12M-MCT-15-BR1) con una resolución de $\Delta T = 1^\circ\text{C}$. Debido a que se usan altos voltajes, todo este sistema está contenido dentro de una jaula metálica (a manera de Jaula de Faraday) propiamente conectada a tierra física para protección y de los usuarios contra descargas eléctricas. En la Fig. 6.4 se muestran fotografías del sistema *corona poling* implementado.

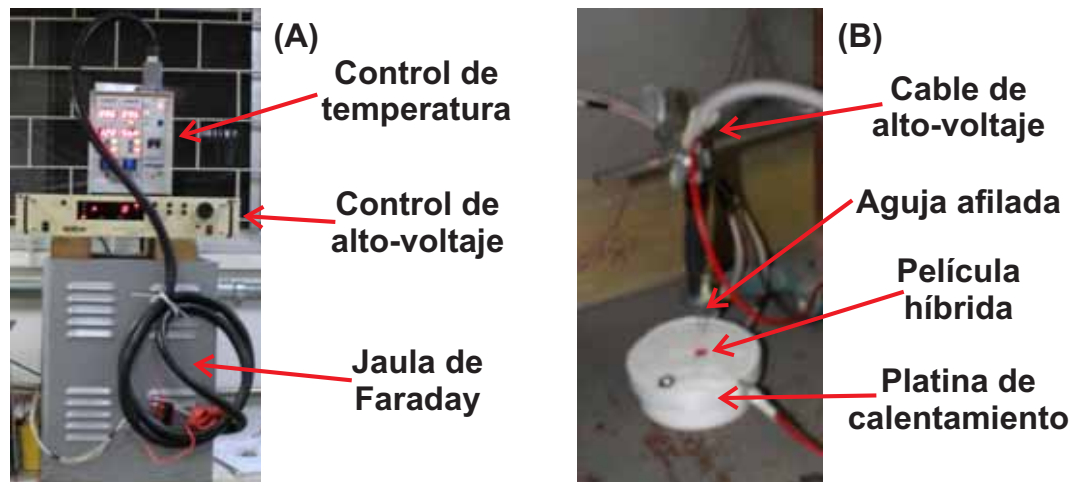


Figura 6.4: Fotografía del sistema *corona poling* implementado en el laboratorio de óptica no-lineal (CCADET-UNAM). Se puede apreciar en (A) el sistema completo y en (B) el detalle de platina de calentamiento con una película híbrida sometida al campo electrostático intenso.

6.4. Fabricación de recubrimientos híbridos de azopolímeros dispersados en matrices sonogel

Considerando los resultados previos en las muestras monolíticas en bulto, ver capítulo anterior, se empleó tanto para el PB-DR19 y el PC-DR19, una solución hipersaturada de cromóforo disuelto en THF a una razón de 5 mg/mL, la cual se mezcló en el sol-gel para obtener una disolución (SG:DD) en una proporciones de alto dopaje (1.2:0.8) y ligero dopaje (1.8:0.2), siguiendo el procedimiento descrito en la sección 5.1. Con el fin de asegurar la homogeneidad en las películas delgadas, la mezcla sonogel/cromóforo se filtró a través de una membrana de teflón con 2 micras de poro, de modo que las partículas mayores a dos micrómetros permanecieran en el filtro.

Como sustratos se emplearon portaobjetos de vidrio Corning con recubrimiento de ITO (Óxido de Indio-Estaño, *indium tin oxide*), Sigma-Aldrich, Num. cat. 576352-25 PAK. El ITO es un recubrimiento altamente conductivo y transparente en el espectro visible que es muy utilizado para estudios ópticos y de polarización eléctrica para materiales electro-ópticos y para ONL. Los sustratos se colocaron cuidadosamente en el disco del sistema de depósito por giro. Entonces, de la mezcla filtrada se depositó 1 mL del sonogel dopado en los sustratos por medio de una micropipeta de precisión; la tensión superficial de la mezcla ayuda a evitar el derramamiento del material. A continuación, se encendió el sistema *spin coating* al girar la platina por 2 segundos de modo que, al acelerar el disco en este tiempo, la muestra permanezca a velocidad constante por 5 segundos (a una velocidad de alrededor de 1.5×10^3 rpm). Después, la muestra se deja secar por una hora y media. Finalmente, cuando la película delgada está seca, se retira del disco y se almacena en una caja de Petri para aislarlas del exterior hasta el momento de usarlas para ser orientadas (y para subsecuentes estudios) por el método de *corona-poling*. Después de este proceso las muestras están listas para realizar caracterizaciones de control sobre su estructura y respuesta óptica lineal.

Como se mencionó anteriormente, para realizar la alineación de los cromóforos dispersados en las películas delgadas híbridas se utilizó el sistema de *corona-poling*. Por separado, cada una de las películas se calentó hasta su temperatura de transición vítrea T_g , 180 y 165°C, para las muestras que contienen PB- y el PC-DR19, respectivamente. Entonces la película se expuso a una diferencia de potencial de alrededor de 6.5 KV por 30 minutos, manteniendo la punta del sistema a una distancia constante de aprox. 1.5 cm del recubrimiento. Después de ese tiempo se apago la platina de calentamiento, dejando descender la temperatura hasta $\sim 20^\circ\text{C}$ y manteniendo el campo eléctrico constante por aproximadamente otros 30 minutos.

6.5. Inspección y morfología superficial de las películas delgadas híbridas

Las películas híbridas obtenidas presentan a simple vista una apariencia homogénea, uniforme y el color rojizo característico de los polímeros PB- y PC-DR19, utilizados respectivamente. Adicionalmente, estos depósitos híbridos cuentan con aceptable adherencia con el sustrato, por lo cual se pueden manejar con seguridad para realizar los diferentes experimentos y caracterizaciones de este trabajo doctoral.

Se empleó un Microscopio de Fuerza Atómica (AFM) para obtener imágenes de la morfología superficial a escala micrométrica y determinar el espesor de todas las películas delgadas híbridas y de referencia. Este estudio se realizó con un equipo Park AutoProbe (CCADET-UNAM), donde la adquisición de imágenes se realiza aprovechando la fuerza de interacción electrostática entre la superficie de la muestra y la punta (*cantilever*) del sistema de AFM (punta SiN, *sharpened Microlever*, constante de fuerza típica de 0.05 N/m y frecuencia de resonancia de 22 kHz).

Estos estudios, además de utilizarse para medir el espesor, también permiten evaluar otras propiedades superficiales: el tamaño de grano, la rugosidad, la homogeneidad, los cambios estructurales entre muestras altamente dopadas y de baja concentración; así como la calidad de los depósitos realizados. En la Fig. 6.5 se muestran algunos ejemplos de la morfología superficial obtenida (imágenes 2D y 3D de $4 \times 4 \mu\text{m}$ de resolución) de las películas híbridas altamente dopadas en proporción (1.0:1.0) de (a y a') PB-DR19, (b y b') PC-DR19 y (c y c') la superficie de una película de sonogel puro (2.0:0.0), la que se utiliza como referencia y muestra de calibración en este estudio. Observamos en la Fig. 6.5 un aumento en aproximadamente un 100% de la rugosidad y los accidentes en la superficie de las muestras altamente dopadas con respecto a la superficie del sonogel puro; mientras que las características morfológicas superficiales de estas dos muestras híbridas son muy similares. Con el fin de contar con las imágenes más contrastantes y que brindaran más información visual se omitió incorporar en la Fig. 6.5 muestras híbridas de menor dopaje. Sin embargo, en el cuadro 6.1 se muestra la comparación cuantitativa del espesor y rugosidad de las muestras altamente dopadas, en proporción (1.0:1.0), muestras ligeramente dopadas, en proporción (1.8:0.2) y una película de sonogel puro (2.0:0.0).

Efectivamente, este estudio es importante pues (como se ha demostrado recientemente [85]) un exceso de dopaje en los sonogeles puede conducir a estructuras mecánicamente inestables. Esto es debido al rompimiento del poro en la red vítrea por sobrecarga de material huésped. Lo cual conlleva a la segregación de diversas fases dentro del composito, debido a esfuerzos mecánicos internos, y que no son soportados por la red sonogel durante el proceso de secado y polimerización. Obteniéndose así un material fácilmente quebradizo donde la estructura geométrica se pierde completamente debido al colapso estructural. De este modo, observamos en el cuadro 6.1 que el aumento notable en la rugosidad no rompió la estructura de la película delgada, como se muestra en la Fig. 6.5.

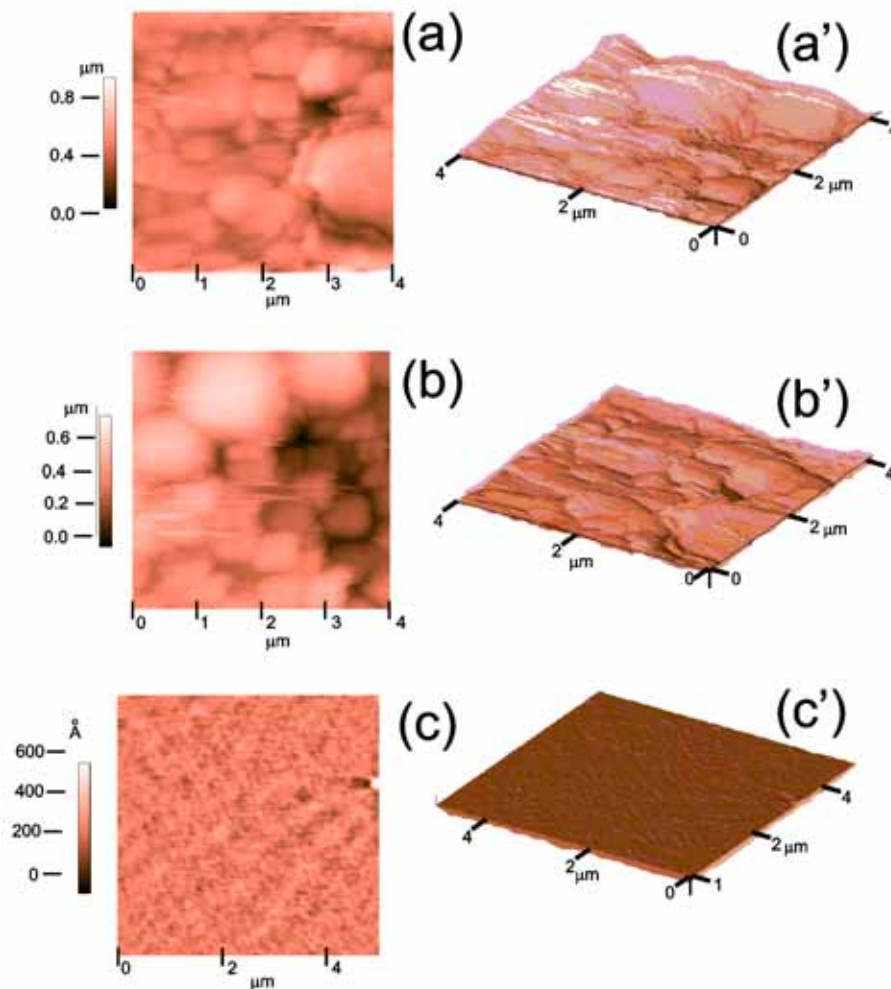


Figura 6.5: Imágenes 2D y 3D de AFM de la superficie de las películas delgadas híbridas. **(a)** sonogel+PB-DR19 en proporción (1.0:1.0) **(b)** sonogel+PC-DR19 en proporción (1.0:1.0), y **(c)** muestra de referencia de sonogel puro (2.0:0.0).

Ciertamente, en general, en las muestras altamente dopadas se observa un incremento en la rugosidad promedio (RMS). Una explicación a este hecho puede ser la siguiente: en muestras de menor carga del cromóforo huésped, el tamaño de grano es menor pues al añadir el cromóforo, éste se va incrustando en la estructura del SiO_2 , presionando en todas direcciones la red vítrea completa, pero a nivel microscópico hay zonas de mayor densidad de cromóforo que otras. Con lo cual aumenta la diferencia de alturas entre valles y crestas de la superficie, lo cual conduce a una mayor rugosidad. Esta idea está en concordancia con las observaciones preliminares de las muestras en bulto en la sección .

Finalmente, para medir el grosor de las películas delgadas se utilizó una navaja muy afilada para retirar una esquina del recubrimiento, dejando al descubierto el sustrato. De este modo se obtuvo con una imagen de AFM que mostraba el recubrimiento como un acantilado vertical. El mismo software de adquisición y manipulación de imágenes de AFM permite realizar análisis estadísticos de la morfología

del recubrimiento; de este modo, comparando los datos del recubrimiento y el sustrato se puede medir el espesor. En el mismo cuadro 6.1 presentamos los espesores en los recubrimientos híbridos y de referencia. Encontramos que el espesor más grande corresponde al recubrimiento de sonogel puro $\sim 2.42\mu\text{m}$, y conforme aumenta la razón de dopaje disminuye hasta un valor $\sim 1.41\mu\text{m}$ en la muestra de PC-DR19 dopada en proporción (1.0:1.0); este resultado está en concordancia con las observaciones realizadas en el formato de bulto, ver sección 6.5. La determinación de estos espesores es importante en los cálculos de las siguientes caracterizaciones fotofísicas, como también en el diseño de la guía de onda plana.

Cuadro 6.1: Valores promedio de espesor y rugosidad en las películas híbridas altamente dopadas (1.0: 1.0) y ligeramente dopadas (1.8: 0.2), comparadas con un recubrimiento de sonogel puro (2.0: 0.0).

Proporción de dopaje	Sonogel	PB-DR19+sonogel		PC-DR19+sonogel	
	(2.0:0.0)	(1.8:0.2)	(1.0:1.0)	(1.8:0.2)	(1.0:1.0)
Espesor promedio (μm)	2.42±0.04	1.80±0.08	1.55±0.10	1.71±0.09	1.41±0.11
Rugosidad promedio, RMS (μm)	0.06	0.12	0.75	0.29	0.80

6.6. Medición interferométrica del índice de refracción de las películas híbridas

En general, para fabricar una guía de onda se requiere previamente conocer el índice de refracción del material que contendrá la onda electromagnética y el grosor en la película que será la estructura del corazón de la guía, estos dos parámetros son esenciales para identificar los modos de transmisión que puede soportar la guía. Por ello, en los depósitos de películas se realizó la medición tanto del índice de refracción y espesor de las laminillas. La información sobre los espesores de las películas delgadas híbridas, obtenidas por AFM, se complementará por medio de esta metodología óptica, que garantiza el no-contacto con la muestra, con ello se asegura que la muestra permanece intacta después del estudio.

Como mencionamos en el sección 5.3, medimos el índice de refracción del bulto híbrido localizado al ángulo de Brewster. Esta medición nos sirve como cota máxima para el caso de las películas delgadas, pues el índice de refracción en bulto nunca es menor que en el formato de película delgada del mismo material. Esto es debido a que en el bulto las interacciones moleculares del material fomentan aglomerados y estructuras de ligadura fuerte, las cuales incrementan el índice de refracción [106]. Mientras que en las películas delgadas, especialmente en la interfase, las ligaduras moleculares son menos intensas, por lo cual el índice de refracción tiende a ser menor.

Por otro lado, la medición de n por medio de la determinación del ángulo de Brewster es una metodología usual, precisa y certera en monolitos de superficies especulares. Sin embargo, en recubrimientos

delgados, esta técnica es dudosa; pues la interacción electromagnética en la interfase debe de ser de al menos el orden de la longitud de onda; cuando las películas delgadas apenas alcanzan algunos nanómetros y la luz polarizada P utilizada es de cientos de nanómetros, la excitación electrónica en la interfase incluye al aire, el recubrimiento y al sustrato. Por lo cual, en tales circunstancias la técnica de ángulo de Brewster para medir n es inexacta. Así, decidimos desarrollar una instrumentación económica para determinar el índice de refracción de las películas delgadas por otra vía: análisis de interferogramas de Michelson.

6.6.1. Bases teóricas para medir n por medio de interferogramas de Michelson

El interferómetro de Michelson, es un interferómetro de división de amplitud que permite medir distancias o índices de refracción con una precisión muy alta, incluso mayor que la metodología del ángulo de Brewster [107]. El funcionamiento de interferómetro se basa en que un haz, láser en nuestro caso, es ensanchado por medio de un objetivo de microscopio ¹, después el haz es dividido en dos partes por un divisor de haz, ver la Fig. 6.6. Luego, el primer haz es reflejado y se proyecta hasta un espejo 1 (parte superior de la figura), el cual lo refleja por la misma dirección, atraviesa de nuevo el divisor, finalmente, la luz incide en una pantalla translúcida. Por su parte, el segundo haz atraviesa el divisor de haz, se refleja en el espejo 2 (derecha de la misma figura) para luego ser reflejado en el divisor de haz, hacia abajo de la figura, e incidir también en la pantalla translúcida. De tal modo, que hasta la pantalla convergen los dos haces, que poseen una diferencia de fase dependiendo fundamentalmente de la diferencia de camino óptico entre ambos brazos del interferómetro. Tal diferencia de camino óptico puede depender de la posición de los espejos o de la interposición de diferentes medios en cada uno de los brazos del interferómetro. Además, la diferencia de camino óptico produce un patrón de interferencia proyectado en la pantalla translúcida. Este patrón interferométrico, siendo una imagen real en la pantalla, puede ser fotografiado para su posterior análisis en una computadora personal. La diferencia de camino óptico puede depender de la posición relativa de los espejos o de las variaciones del índice de refracción entre los brazos del interferómetro. Esta diferencia causa un desplazamiento en las franjas de interferencia. Dependiendo de la alineación de los espejos, es posible obtener anillos concéntricos de interferencia (cuando la alineación de los espejos es óptima) o franjas de igual inclinación (cuando hay una ligera desviación en entre los espejos); esta última clase de franjas son una mejor opción para determinar el cambio en el orden de interferencia vía el conteo de las franjas de interferencia desplazadas.

Para describir el cambio de fase de los haces en un interferómetro donde se ha colocado una placa transparente, nos referiremos a la Fig. 6.7. Así, considerando que se colocó una laminilla transparente en uno de los brazos del interferómetro de Michelson. El haz que es normal al espejo 2 hace un ángulo de incidencia θ_i con la lámina. El cambio de fase del rayo al pasar a través del plato de P a Q es \overline{PQ}

¹Ensanchar primero el haz permite obtener un interferograma que contiene información de las características globales de la muestra

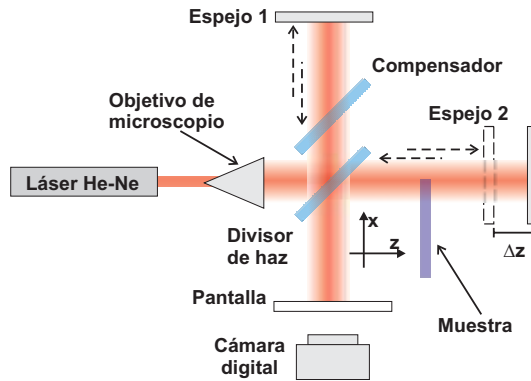


Figura 6.6: Esquema del interferómetro de Michelson. mediante el cual se midió el índice de refracción y el espesor en las películas delgadas híbridas

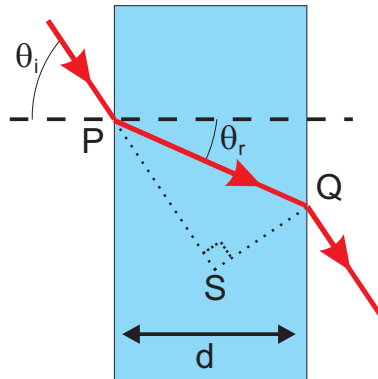


Figura 6.7: Esquema de la trayectoria que sigue un rayo luminoso a través de una lámina de caras paralelas

$$\frac{2\pi \overline{PQ}}{\lambda} = \frac{2\pi nd}{\lambda \cos \theta_r} \quad (6.1)$$

donde λ es la longitud de onda de la luz monocromática, n es el índice de refracción, d es el espesor, θ_r es ángulo de refracción tal que $\text{sen } \theta_i = n \text{sen } \theta_r$.

El rayo equivalente en el otro brazo del interferómetro atraviesa la capa de aire \overline{PS} muestra un cambio de fase de:

$$\frac{2\pi \overline{PS}}{\lambda} = \frac{2\pi \cos(\theta_i - \theta_r)}{\lambda \cos \theta_r}. \quad (6.2)$$

De modo que la diferencia de fase Δf entre los haces en la laminilla es:

$$\Delta f = 2 \left(\frac{2\pi nd}{\lambda \cos \theta_r} - \frac{2\pi \cos(\theta_i - \theta_r)}{\lambda \cos \theta_r} \right). \quad (6.3)$$

El factor 2 es requerido debido a que el haz de luz atraviesa dos veces la lámina transparente. Cuando la laminilla es normal al haz ($\theta_i = \theta_r = 0$). De modo que la diferencia de fase en condiciones de incidencia normal Δf_0 entre los dos haces en el plato es:

$$\Delta f_0 = 2 \left(\frac{2\pi nd}{\lambda} - \frac{2\pi d}{\lambda} \right). \quad (6.4)$$

Al cambiar de la posición normal a un ángulo θ_i , la diferencia de fase de los dos haces es correspondiente al cambio de número de franjas observadas: $(\Delta_0 f - \Delta f) = 2\pi m$, resultado en la ecuación:

$$m = \frac{2d}{\lambda} \left[n \left(\frac{1}{\cos \theta_r} - 1 \right) + 1 - \frac{\cos(\theta_i - \theta_r)}{\cos \theta_r} \right]. \quad (6.5)$$

Si n es conocida, entonces d se puede encontrar inmediatamente de la ecuación 6.5. Por otro lado, si d es conocida y n desconocida, no es posible dar una solución única para n , pues θ_r depende de n . Sin embargo, n puede ser encontrado utilizando un programa de cómputo y realizando un barrido en n hasta convertir en un mínimo a la siguiente ecuación ²:

$$\left| m - \frac{2d}{\lambda} \left[n \left(\frac{1}{\cos \theta_r} - 1 \right) + 1 - \frac{\cos(\theta_i - \theta_r)}{\cos \theta_r} \right] \right|. \quad (6.6)$$

Adicionalmente, como una alternativa para iniciar el programa, es emplear esta misma ecuación es por medio de pequeños valores angulares, pues se simplifican las ecuaciones: $\sin \theta \approx \theta$, $\cos \theta = (1 - \theta^2/2)$ y $\theta_r = n\theta_i$. De modo que la ecuación 6.5 se simplifica en

$$n = \frac{\theta_i^2}{\theta_i - m\lambda/d}. \quad (6.7)$$

De tal modo, las ecuaciones 6.6 y 6.7 se complementan para realizar la medición de n en laminillas incluyendo sustratos y películas delgadas. En el Apéndice B.3 se encuentra el algoritmo para realizar estos cálculos con ambas ecuaciones y obtener los resultados correspondientes.

6.6.2. Arreglo interferométrico implementado

Montado sobre una mesa óptica, el arreglo experimental consistió de un láser de He-Ne con emisión a 632.991 nm, su haz luminoso atravesaba un objetivo de microscopio 10X, también se utilizó la montura de un interferómetro de Michelson de un «kit-educacional» (Pasco, OS-9157A) que ya contaba con un divisor de haz y un compensador óptico. Como pantalla se empleó una hoja delgada de papel albanene (también llamado papel mantequilla) sin dobleces ni otros defectos visibles que pudieran alterar la visualización de las franjas interferométricas. Detrás de la pantalla, montada sobre un tripie, se colocó una cámara digital sin flash, la cual se programó a ISO-200 y a una velocidad de captura de 1/600 seg. La muestra en estudio se montó sobre una base mecánica rotacional con escala mínima

²El artículo fuente de esta metodología [108] presenta un error, pues señala en esta ecuación $\cos \theta_i$, pero debería de decir $\cos \theta_r$, como aquí se presenta

de 1° . Por otro lado, en el otro brazo del interferómetro, se colocó un vidrio de referencia en un portamuestras, el que su vez se instaló en otra base mecánica giratoria. De tal modo que la única diferencia entre los dos caminos ópticos fue producida por la presencia del recubrimiento depositado. Con el fin de contar con resultados a dos longitudes de onda, después de realizar las mediciones con el láser de emisión roja, se alineó el interferómetro con un láser de emisión a 543.5 nm, en la Fig. 6.8 se muestra la fotografía del arreglo experimental utilizado. Inicialmente, las muestras de las películas híbridas y sonogel se colocaron, por separado, parcialmente en uno de los brazos del interferómetro; de este modo, se contó en el mismo interferograma con las franjas de referencia y con las franjas desplazadas, ocasionadas por la presencia del recubrimiento. Como se muestra en la Fig. 6.9 con un esquema y una fotografía de un interferograma, entre las franjas de referencia y las desplazadas por la presencia del medio, hay una zona de transición, que no contiene información relevante para este estudio. Posteriormente, se repitió el proceso, pero colocando las muestras híbridas de lleno en el haz del brazo interferométrico.

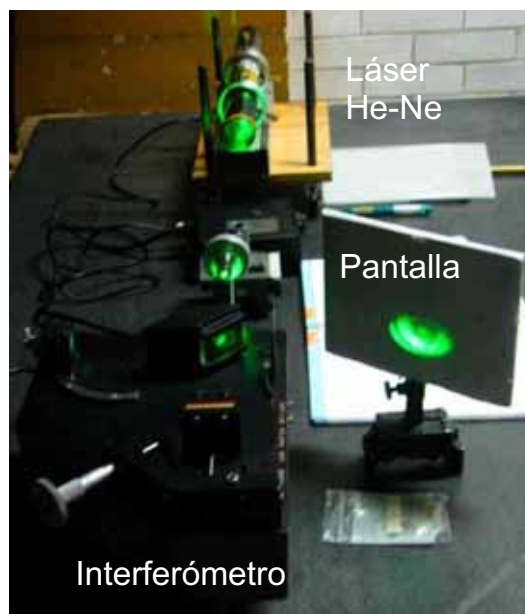


Figura 6.8: Fotografía del interferómetro de Michelson implementado con un láser de He-Ne (emisión a 543.5 nm) para medir el índice de refracción en películas delgadas, la montura giratoria y la muestra no aparecen en la imagen.

6.6.3. Resultados de la medición del índice de refracción obtenido por interferometría

A simple vista los interferogramas conseguidos son nítidos y estables. Con todo, incluso en los interferogramas de referencia se observan pequeños defectos posiblemente debidos a la calidad de los espejos y el divisor de haz, probablemente pequeñas motas de polvo adheridas a sus superficies,



Figura 6.9: a) Esquema del desplazamiento de franjas de interferencia debido a un cambio del camino óptico provocado por una laminilla transparente, este desplazamiento se utiliza para medir el índice de refracción de los recubrimientos. b) Fotografía de un interferograma obtenido, del lado izquierdo del interferograma se encuentra el resultado de la referencia y del derecho se observa el desplazamiento provocado por la presencia de una muestra.

y pequeñas variaciones morfológicas de los elementos ópticos. Además, el haz láser emitido por la cavidad del He-Ne es gaussiano; en efecto, causando que el centro en la imagen sea más intenso que sus orillas. Todos estos pequeños defectos en las imágenes no afectan mayormente en el conteo de las franjas generadas, aún en los casos de orden de interferencia superiores, pero vale mucho adecuar las imágenes para realizar un conteo automatizado y fiable ante ruido.

En la Fig. 6.10 se muestran tres interferogramas ($\lambda = 543.365 \text{ nm}$) obtenidos de una muestra de referencia sonogel y dos películas delgadas híbridas PB-DR19 a bajo y alto dopaje de colorante. Estas imágenes, en lote, se procesaron digitalmente para reducir el ruido, se extrajo el canal correspondiente a la longitud de onda del láser, y se convirtieron a un formato de escala de grises, de modo que se incrementó el contraste entre las franjas que constituyen al interferograma. El resultado de este proceso es que el contraste máximo entre franjas de la muestra de referencia es de 95 %, en la muestra de bajo dopaje de 93 %, y la de alto dopaje de 82 %. Debido que estos recubrimientos poseen mayor absorción cerca de la longitud de onda correspondiente al color verde, los interferogramas resultaron con mejor contraste a $\lambda = 633 \text{ nm}$, de modo que las muestras de bajo y alto dopaje alcanzaron un contraste máximo de franjas de 93 % y 90 %, respectivamente. Conseguir un mayor contraste, incluso en una región de la imagen, garantiza un mejor conteo de franjas, proceso que se puede automatizar por medio de un algoritmo, en el Apéndice B.4 se muestra la rutina en Matlab con la cual se automatizó este conteo y el grado de contraste C .

En la tabla 6.2 se presentan los índices de refracción de las diferentes muestras implementadas. Como se mencionó en párrafos anteriores, se puede comparar esta tabla con la tabla 5.1 para comprobar que el índice de refracción de estos recubrimientos es inferior al de sus contrapartes en bulto. De nueva cuenta observamos que la película delgada de sonogel puro cuenta con el índice de refracción mínimo y al aumentar la concentración del polímero dopante dentro de la matriz de sílice, aumenta el índice de refracción.

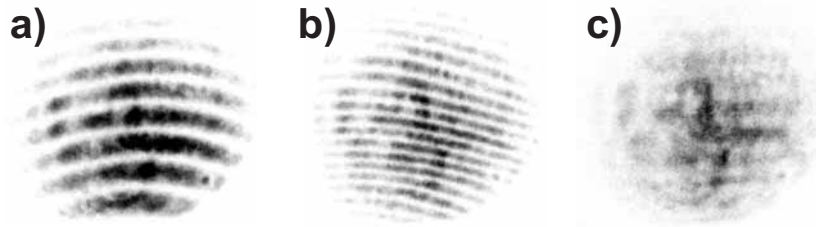


Figura 6.10: Interferogramas de películas delgadas híbridas utilizados para medir el índice de refracción. ($\lambda = 532$ nm) **a)** Interferograma de referencia, antes de colocar la muestra **b)** interferograma de muestra con poco dopaje **c)** interferograma con muestra de alto dopaje

Cuadro 6.2: Índice de refracción de películas delgadas híbridas. El sonogel cuenta con una gran porosidad, que ocasiona un índice de refracción pequeño; el cual es aumentado por la inclusión en la red vítrea de las tinturas PB y PC.

Material	Proporción de material	$n_{muestra}$	$\pm \Delta n_{muestra}$
Sonogel puro	(2.0:0.0)	1.39	0.050
PB en sonogel	(1.8:0.2)	1.39	0.060
PC en sonogel	(1.8:0.2)	1.40	0.065
PB en sonogel	(1.2:0.8)	1.48	0.055
PC en sonogel	(1.2:0.8)	1.50	0.053

6.7. Eficiencia en la emisión SHG óptico en las películas híbridas

Después de comprobar la correcta orientación molecular en las películas sonogel híbridas por medio de espectros de absorción óptica y por medio del análisis RMS de las señales fotoacústicas (ver la sección 6.8), se procedió a realizar la medida de la emisión del **SHG** por medio de la técnica de franjas de Maker, descrito previamente en la sección 2.3. Recordemos que este método proporciona una medida indirecta del coeficiente de susceptibilidad efectivo, por lo cual es necesario calibrar los datos obtenidos para cada muestra con los valores de algún material estudiado exhaustivamente; en esta tesis, se utilizó una cuña de α -cuarzo cortada en la dirección cristalográfica d_{11} , pues este material es considerado un estándar en la literatura especializada. Para realizar la medición se utilizó el arreglo experimental mostrados en la Fig. 6.11. Donde se presenta un láser pulsado Nd:YAG (surelite-II de Continuum) que emite en una longitud de onda de 1.064 nm (ω) con pulsos de nanosegundos (~ 20 ns) y con una tasa de repetición de 10 Hz. Este haz pulsado atraviesa por filtros de densidad neutra para controlar la intensidad y evitar daño en las muestras irradiadas; así como por un filtro pasa altos que permite la transmisión de la radiación infrarroja, el cual asegura que solamente la radiación coherente a 1064 nm sea usada durante los experimentos, previniendo la detección de luz parásita (no-coherente

o no-amplificada o ambas) producida por la lámpara de excitación del cristal de Nd:YAG. Un divisor de haz envía una pequeña parte del haz laser hacia un fotodetector (diodo-PIN), el cual dispara la señal de adquisición de un osciloscopio digital.

Por otro lado, la mayor parte de energía que se transmite a través del divisor de haz atraviesa un polarizador lineal y luego un retardador de $\lambda/2$ que sirven para fijar la orientación del campo eléctrico del haz de excitación sobre la muestra³. Después de los polarizadores, el haz se enfoca por medio de una lente de cuarzo ($f = 5 \text{ cm}$) sobre la película en estudio, la cual está colocada sobre una platina con base mecánica rotatoria graduada (mínima escala 1°); desde la muestra se transmite una la parte del haz fundamental (ω) la cual no contribuyó en el proceso de SHG, también se transmite el haz correspondiente al segundo armónico de la frecuencia fundamental 2ω ; un segundo polarizador es empleado como analizador para el estudio de la radiación de **SHG** (el cual esta fijo en orientación P_{out}); después el haz atraviesa un filtro basa banda y un filtro interferómetro, ambos calibrados para dejar pasar con eficiencia la emisión de 532 nm. Finalmente, la luz es colectada por un tubo-fotomultiplicador (RCA-1P21), conectado a un osciloscopio digital, desde donde se registra la señal de SHG para cada posición angular de la muestra, en un intervalo del ángulo de incidencia de 0 a 45 grados. En la Fig. 6.12 se presenta una fotografía del arreglo experimental implementado.

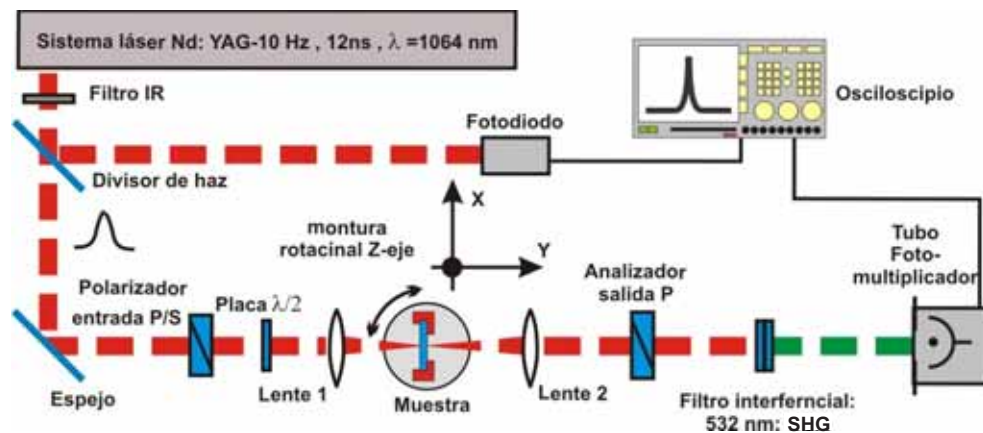


Figura 6.11: Arreglo experimental para medir la intensidad de la generación de segundo armónico (SHG) óptico en películas delgadas por medio de la técnica de franjas de Maker.

³Pudiendo ser polarización paralela P_{in} o perpendicular S_{in} , respecto al plano de incidencia que forma el vector normal a la superficie de la muestra y el vector del rayo incidente

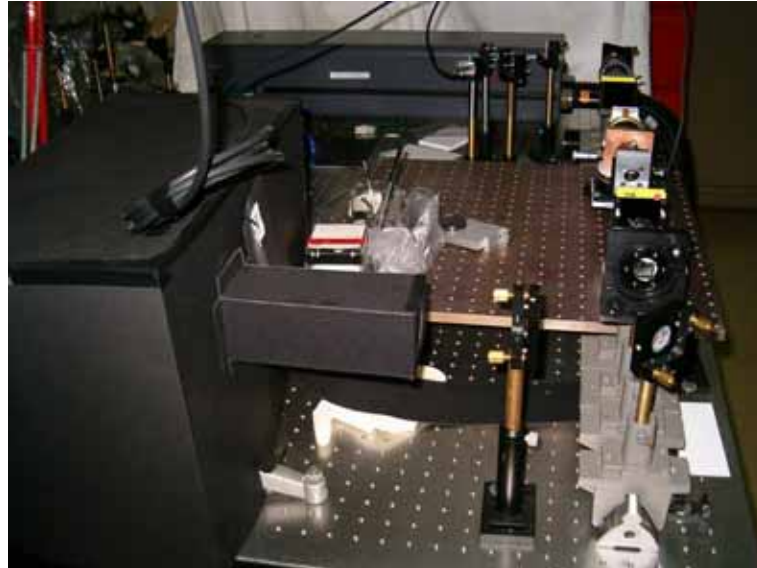


Figura 6.12: Fotografía del arreglo experimental para medir coeficientes $\chi^{(2)}$ en películas delgadas por medio de técnica de franjas de Maker. El dispositivo se utilizó en el Laboratorio de Óptica No-Lineal en el CCADET-UNAM

6.7.1. Procedimiento para medir emisión de SHG en recubrimientos híbridos

Una vez que se alineo el arreglo experimental se procedió a la medición de la señal de SHG óptico. Para ello, primero se polarizó el haz fundamental paralelo al plano de incidencia (polarización P , correspondiente a estudios P_{in}/P_{out}), se colocó cada una de las muestras en la platina, con la normal a la superficie de la muestra alineada con el eje óptico del arreglo, en otras palabras, a un ángulo de cero grados, respecto a la dirección de propagación del haz láser, asegurando que el haz enfocado incidiera sobre la superficie de la muestra sin dañar a la muestra. Es conveniente mencionar que el osciloscopio digital se programó para realizar un promedio de 100 adquisiciones y se aplicó un filtro pasa bajas, con el objetivo de obtener señales representativas con alto contraste respecto al ruido. Posteriormente, se realizó la misma medición, pero utilizando el haz fundamental polarizado perpendicularmente al plano de incidencia (polarización S , correspondiente a estudios S_{in}/P_{out}); subsecuentemente, se aseguró que la señal de SHG en el osciloscopio fuera estable como una prueba de que la energía láser era inocua al recubrimiento híbrido. Después de realizar las medidas en las películas sonogel híbridas y puras, se realizó la medida de SHG del cristal α -cuarzo para la calibración de las medidas obtenidas y en los siguientes cálculos de calibración.

6.7.2. Resultados de la medición del SHG en la películas delgadas híbridas

Máximos de emisión de SHG en las muestras híbridas

En la Fig. 6.13 se muestran las señales de la intensidad máxima de SHG de las películas sonogel en proporción (1.2:0.8), altamente dopadas (Fig. 6.13/a), y en proporción (1.8:0.2), ligeramente dopadas (Fig. 6.13/b) con los polímeros PB- y PC-DR19; los cromóforos dentro de estas muestras fueron previamente orientados mediante el proceso de *corona-poling*. Adicionalmente, se presentan señales de control y referencia; es decir, se muestran las señales de las mismas películas híbridas antes del procedimiento de orientación molecular, como también del α -cuarzo y el sonogel puro. Todas las curvas de la Fig. 6.13 corresponden a la configuración de polarización P_{in}/P_{out} pues a esta geometría se encontró mayor emisión de SHG en las películas delgadas que en la configuración P_{in}/S_{out} .

Tanto en Fig. 6.13 a) y b) podemos observar que el sonogel no presenta señal de SHG, pues el sol-gel es un material amorfo, clasificado como centro-simétrico; carece de emisión de SHG. Por otro lado, los recubrimientos sonogel ligeramente dopados y sin ser orientados por el proceso *corona-poling* muestran emisión nula de SHG, como consecuencia a la centrosimetría del material amorfo y la escasa presencia de cromóforos en las muestras, ver Fig. 6.13/b. En contraste, las películas altamente dopadas con PB- y PC-DR19, antes del proceso de orientación molecular, apenas si muestran dejes de emisión de SHG en una alta relación señal-ruido, ver Fig. 6.13/a. Esta actividad poco intensa de ONL- $\chi^{(2)}$ puede ser consecuencia de un ordenamiento escasamente estructurado de las moléculas cromóforas, inducido por el depósito por *spin-coating*, o bien por un ordenamiento somero de autoensamblaje molecular de los cromóforos respecto a las interfaces substrato/sonogel o sonogel/aire, o bien una pequeña actividad ONL- $\chi^{(2)}$ de tipo octupolar, o bien una combinación de las tres posibilidades anteriores.

En cualquier caso, la presencia de esta pequeña emisión de SHG en los recubrimientos no-orientados es insignificante en comparación con una emisión más intensa en todas las demás muestras híbridas orientadas. De tal modo, las películas delgadas altamente dopadas con PB- y PC-DR19, que han sido orientadas, presentan una mayor emisión de SHG que sus contrapartes ligeramente dopadas. Efectivamente, el proceso de *corona-poling* promovió la formación de una estructura no-centrosimétrica apta para efectos de ONL- $\chi^{(2)}$ en el régimen dipolar. Además, la presencia de más unidades cromóforas en el recubrimiento fomenta el aumento de la interacción de los haces láser con las unidades ópticamente activas, sin una notable auto-absorción. Por tanto, las muestras orientadas con alto dopaje cuentan con señales mayores de SHG que cualquiera de los casos de bajo dopaje.

Adicionalmente, las muestras dopadas con la molécula PB-DR19 cuentan con señales de SHG de mayor amplitud que las obtenidas en las muestras que contienen PC-DR19. Esta comparación se observa claramente en recubrimientos híbridos con igual proporción de cromóforo dopante en los dos gráficos. Entonces, Las películas que contienen una alta proporción PB-DR19 son las mejores candidatas de estudios de óptica no-lineal tipo $\chi^{(2)}$.

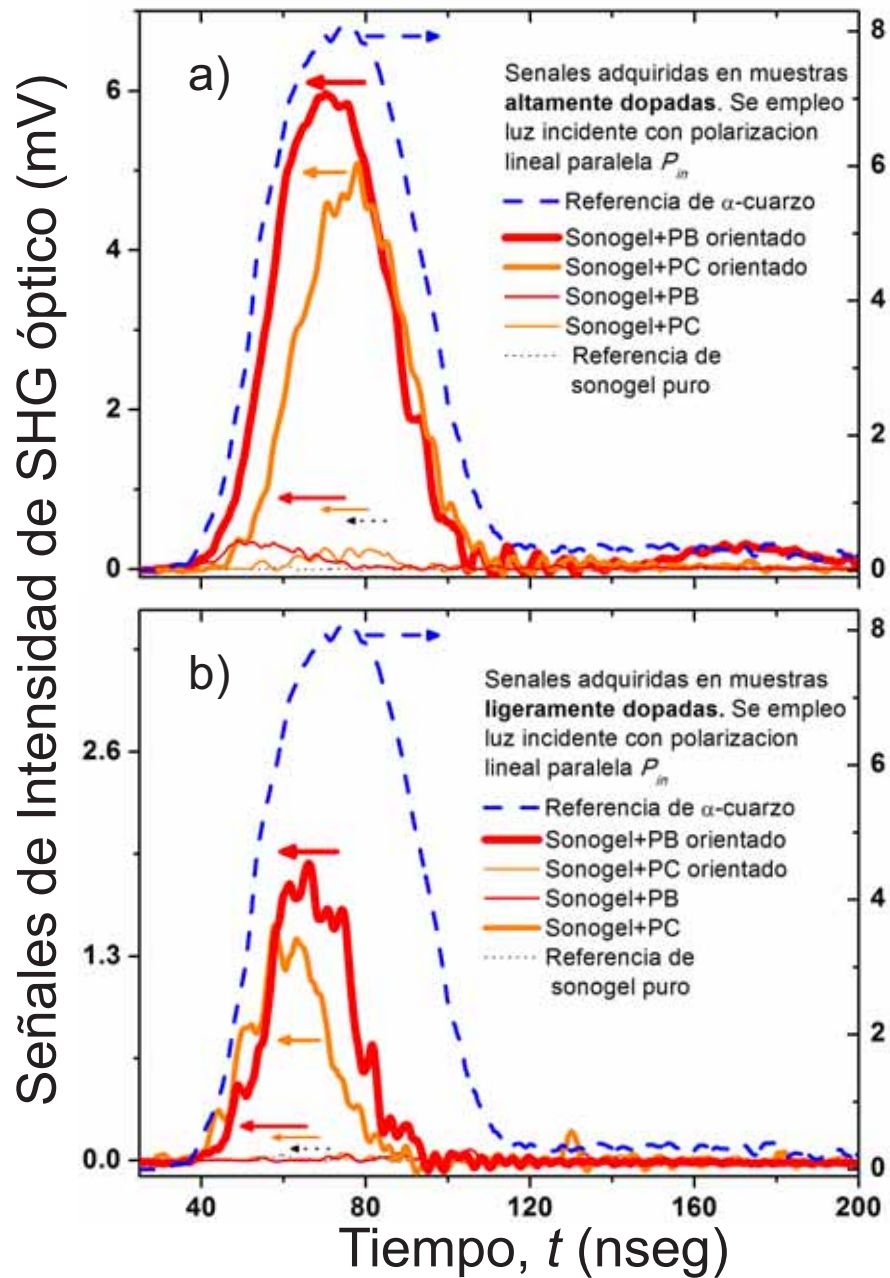


Figura 6.13: Señales promediadas de la máxima emisión de SHG obtenida de las películas delgadas híbridas antes y después del proceso de orientación por *corona-poling*; además se muestran las señales de referencia del sonogel puro y de la cuña de α -cuarzo. En **a)** se presentan las muestras con alto dopaje (1.2:0.8). En **b)** se presentan las muestras con ligero dopaje (1.8:0.2). En todas las muestras se obtuvo una respuesta más intensa de SHG con la configuración de polarización P_{in}/P_{out} que la de S_{in}/P_{out}

En contraste, tanto en Fig. 6.13 a) y b) se presenta la señal de SHG emitida por la muestra de α -cuarzo, la cual es más grande que la mejor señal de las películas delgadas híbridas, esta señal se emplea como calibración para la obtención de la susceptibilidad efectiva $\chi_{eff}^{(2)}$.

Finalmente, todas las señales presentadas tanto en la Fig. 6.13 a) y b) corresponden a la incidencia de luz linealmente polarizada paralela respecto al plano de incidencia. Es decir, se utilizó la configuración, P_{in}/P_{out} , pues presentó señales más intensas que la configuración S_{in}/P_{out} . De hecho, en materiales altamente dicróicos, como la película Polaroid, se espera un alto contraste entre las señales de entrada P_{in} y S_{in} ; como veremos en la siguiente sección 6.8, este contraste es una consecuencia de la orientación molecular de las unidades dipolares.

Dependencia angular de la emisión de SHG en las películas delgadas híbridas

En la Fig. 6.14 se muestran las señales de emisión de SHG en función del ángulo de incidencia del haz fundamental (con configuraciones de polarizaciones P_{in}/P_{out} y S_{in}/P_{out}) para las muestras dopadas con PB- y PC-DR19 molecularmente orientadas. Adicionalmente se ajustaron los puntos al modelo teórico de la ecuación 2.9, explicado en la sección 2.3.1. Se muestran las gráficas en base a la concentración de cromóforos en las películas delgadas: en proporción (1.2:0.8), altamente dopadas (Fig. 6.14/a), y en proporción (1.8:0.2), ligeramente dopadas (Fig. 6.14/b). Con el fin de contar con una referencia, en las dos imágenes a) y b) se graficó la respuesta nula de SHG del sonogel puro. Adicionalmente, se observa para cualquier muestra dopada con un cromóforo específico a determinada proporción, la configuración de polarización P_{in}/P_{out} permite obtener haces láser de SHG más intensos que la configuración S_{in}/P_{out} . Este comportamiento anisotrópico es ocasionado por la orientación molecular inducida por el proceso de *corona-poling* a las unidades dopantes que fueron diseñadas para comportarse como dipolos eléctricos. No obstante, el contraste entre la señal P_{in} y S_{in} es bajo $C \simeq 0.6$, posiblemente, debido a que algunas unidades cromóforas están desalineadas respecto al vector normal de la superficie del sustrato, o bien que algunas de las ramas cromóforos del polímero tienden un ángulo respecto a este vector normal, o bien una combinación de los anteriores posibilidades.

Como mencionamos anteriormente, observamos en la figura Fig. 6.14 que el cromóforo PB- presenta mejor respuesta de SHG que el PC-DR19. Por otro lado, de la serie de puntos experimentales, solamente se observa un máximo absoluto, sin la presencia de mínimos o máximos locales; lo cual es un indicador de la alta absorción óptica del haz generado a 532 nm de los cromóforos.

Adicionalmente, en la Fig. 6.14/a y /b, tanto de las películas delgadas ligera así como altamente dopadas, para ambos casos de polarización de excitación P y S ; que el ángulo promedio de máxima señal de SHG es $\sim 29^\circ$. Este ángulo es un referente sobre la alineación de los cromóforos dentro de la matriz sonogel. De acuerdo con nuestro proceso de caracterizaciones y estudios, los cromóforos se alinearon al máximo de su capacidad.

Efectivamente, observando la dependencia de SHG en función del ángulo y con la medición de los máximos de emisión SHG para el α -cuarzo y las laminillas híbridas y orientadas, se puede calcular la susceptibilidad efectiva $\chi_{eff}^{(2)}$ de las muestras. En la tabla 6.3 se resumen los valores de $\chi_{eff}^{(2)}$ para las muestras depositadas.

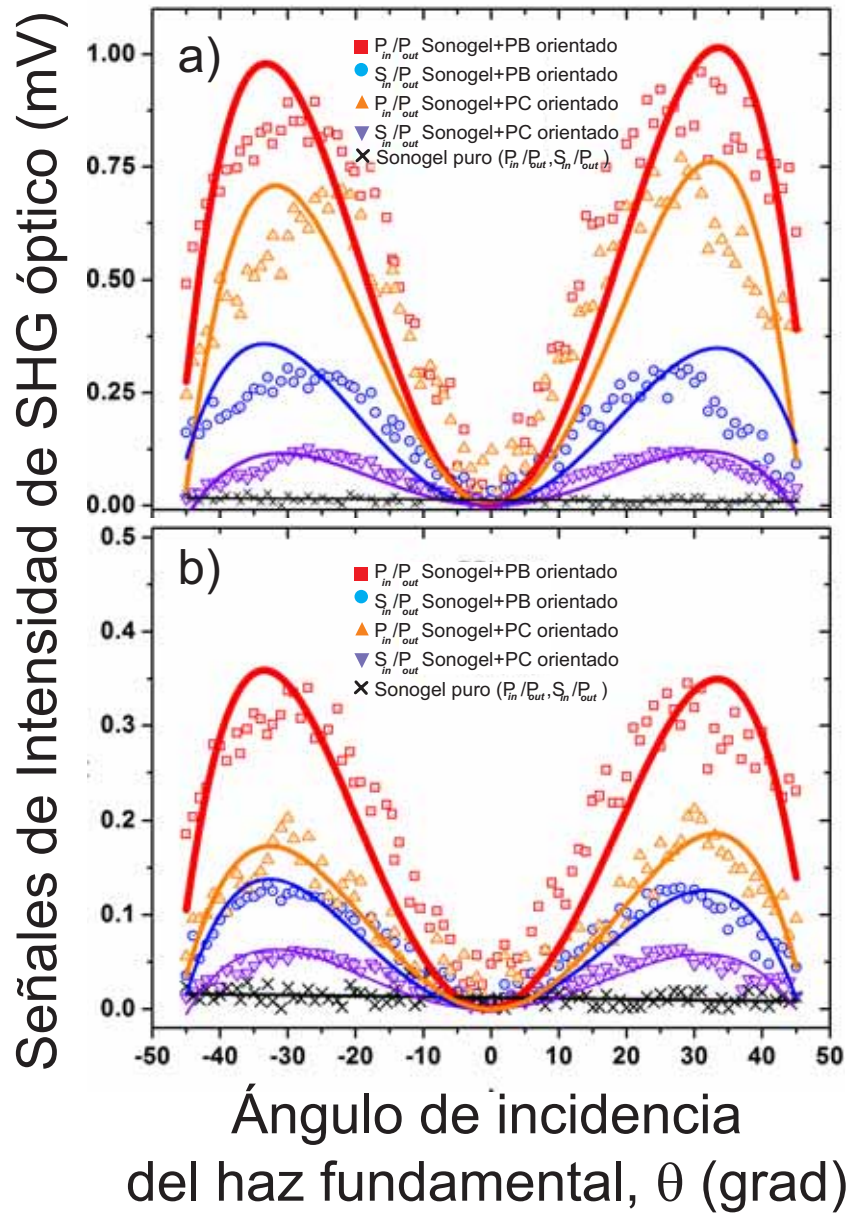


Figura 6.14: Dependencia angular del SHG de las muestras fabricadas. La imagen (a) corresponde a muestras híbridas altamente dopadas (1.2:0.8), mientras que (b) corresponde a muestras híbridas ligeramente dopadas (1.8:0.2). La emisión de SHG crece sustancialmente al aumentar la concentración del dopante, además se observa una mayor emisión de las muestras dopadas con PB-DR19 que con PC-DR19.

Disminución temporal de la de la emisión de SHG de las películas delgadas híbridas

Después de que los cromóforos dispersados dentro de la red sonogel de SiO_2 fueran orientados por medio del proceso de *corona-poling*, las películas híbridas son adecuadas para emitir segundo armónico óptico (SHG). No obstante, con el tiempo, estas moléculas *rod-like* se desorientan como consecuencia de la tendencia de que los dipolos eléctricos formen agregados anti-paralelos, una configuración

Cuadro 6.3: Emisión máxima de SHG y $\chi_{eff}^{(2)}$ de las películas delgadas híbridas PB- y PC-DR19 dispersados en la matriz sonogel, respectivamente.

Material	Proporción	I_{max} mA	ángulo (grad)	$\chi_{eff}^{(2)}$ (pm/V)
Sonogel puro	(2.0:0.0)	–	–	–
PB en sonogel	(1.8:0.2)	0.35	29.0	0.55
PC en sonogel	(1.8:0.2)	0.21	29.0	0.30
PB en sonogel	(1.2:0.8)	0.89	29.0	1.93
PC en sonogel	(1.2:0.8)	0.73	27.0	1.39

más estable energéticamente que la orientación paralela de todas las moléculas dipolares. Sin embargo, estos agregados son centrosimétricos, por lo cual la señal de SHG disminuye hasta que después de un tiempo se estabiliza en un mínimo. El propósito de utilizar el sonogel como matriz protectora de variaciones térmicas/mecánicas de los cromóforos es la de obtener después de un tiempo señales más intensas de SHG que las que se pueden obtener de recubrimientos puros de PB- y PC-DR19.

La Fig. 6.15 presenta la medición de SHG de las películas híbridas altamente dopadas y películas de referencia en el transcurso de 6 meses. Utilizando las condiciones de máxima emisión del segundo armónico: configuración de polarización P_{in}/P_{out} y orientando la película híbrida al ángulo de máxima emisión.

En pocas circunstancias el decaimiento natural del orden polar en polímeros orientados es descrito por una exponencial sencilla. En la literatura [54] se suele utilizar un modelo de exponencial constreñida para ajustar los datos experimentales del proceso de desorientación de los cromóforos en polímeros orientados:

$$D(t) = \exp(-t/\tau)^\varrho. \quad (6.8)$$

En el caso de moléculas poliméricas *rod-like* para ONL, $D(t)$ puede corresponder al decaimiento en birrefringencia, o el coeficiente electro-óptico, o al coeficiente de segundo armónico, o a la señal de SHG, que es nuestro caso. Mientras que ϱ es una constante de ajuste matemático que varía entre 0-1; cuando $\varrho = 1$ la ecuación 6.8 corresponde a una exponencial simple. El valor de τ , frecuentemente llamado el tiempo de relajación característica, es definido como el tiempo donde el decaimiento de la señal alcanza el nivel de $1/e$ de su valor inicial.

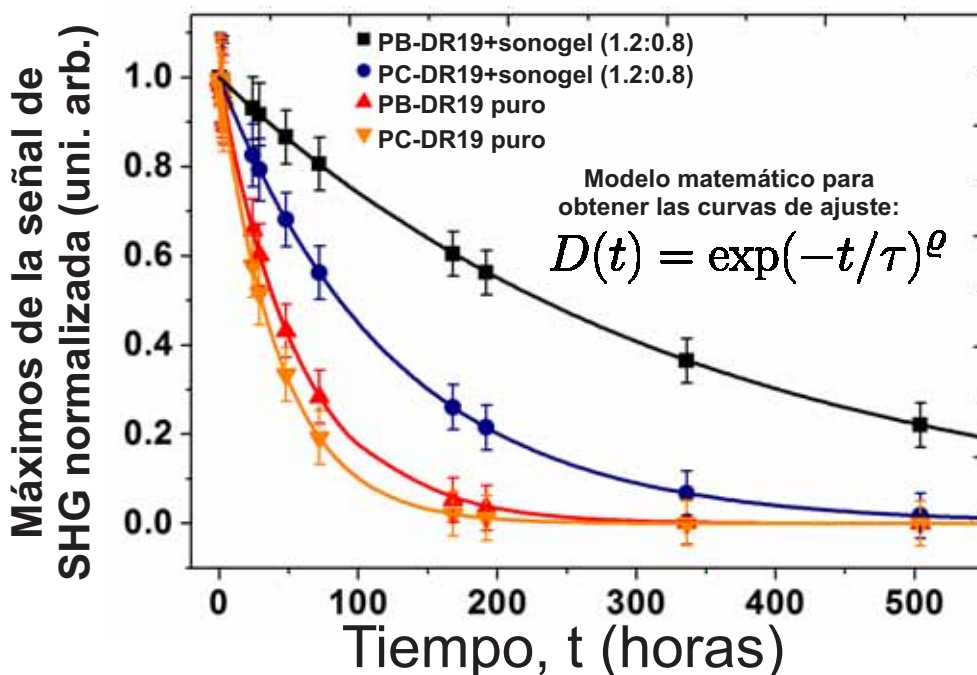


Figura 6.15: Curvas de decaimiento normalizadas de los máximos de la señal de SHG para las películas híbridas orientadas (polímeros PB- y PB-DR19 dispersados en el sonogel, respectivamente) y películas que sólo contienen los polímeros. Los datos experimentales fueron ajustados con exponencial con restricción (líneas sólidas).

6.8. Medición del parámetro de orden en cromóforos *rod-like* vía la técnica fotoacústica.

Son varios los parámetros físicos que se deben evaluar en las muestras híbridas cromóforo/sonogel antes y después de orientar sus moléculas para obtener una eficiente y óptima emisión de SHG en otras aplicaciones ópticas. Por ejemplo, termodinámicamente, se debe medir la temperatura de transición vítrea T_g , pues es la temperatura a la cual la movilidad de los cromóforos es máxima antes de cambiar de fase. Conocer la T_g optimiza el proceso de orientación de compuestos orgánicos para observar efectos de ONL cuadráticos. Por otro lado, es importante también conocer el grado máximo alcanzable en la orientación promedio de moléculas *rod-like* en películas delgadas puras o híbridas, pues este promedio, también conocido como parámetro de orden, es un indicativo del rompimiento de simetría centrosimétrica, que genera un orden polar en la estructura, necesario para obtener emisión óptica de SHG. La obtención de un material con alto orden polar implica una no-centrosimetría a nivel global del material, la cual es un requisito para la manifestación de efectos ONL de segundo orden.

Tradicionalmente, se han empleado diversos análisis independientes como el DSC para medir la T_g y la espectroscopia de absorción UV-Vis para determinar el grado de orientación molecular en un material determinado. En esta tesis proponemos, tentativamente, el empleo de una sola técnica: detección Foto-

Acústica con Láser Pulsado (por sus siglas FALP), para complementar la información de transiciones de fase y simetrías en el material orientado. Una descripción detallada de los fundamentos y de la técnica FALP se mencionó anteriormente en el capítulo 4.

Debido que en la sección 4.2 y 5.6 se explicó a detalle cómo se utilizó la metodología FALP para determinar la T_g en los materiales híbridos en bulto, los siguientes párrafos se dedican a describir el empleo y los resultados obtenidos por medio esta técnica foto-térmica para discernir las propiedades de simetría y estructura en películas delgadas basadas únicamente de cromóforos tipo *rod-like*, como una alternativa adicional y novedosa para estudiar a las películas orgánicas e híbridas depositadas. Escogimos realizar el estudio FALP en películas delgadas compuestas exclusivamente de PB-DR19, pues térmicamente cuentan con mayor movilidad; además de que son las responsables de la absorción de la luz visible con la que se realizó este estudio y porque pueden formar una estructura polar en la película delgada. Como se mostró en la sección anterior 6.7.2, el sonogel actúa como sistema aislante térmico y mecánicamente rígido para proteger los cromóforos ante las variaciones de temperatura, el sistema sonogel/polímero interactúa electro-químicamente poco en el intervalo visible del espectro electromagnético, y finalmente, cuenta con una estructura isotrópica y amorfa. Por todo esto, omitir el uso del sonogel en este estudio permitió intensificar el efecto de desorientación inducida térmicamente en una película previamente polarizada.

6.8.1. Instrumentación para medir señales UV-Vis/FALP en función de la temperatura

Debido a que esta parte del estudio experimental se implementó como una propuesta para monitorear la orientación de las moléculas, se utilizó la mejor muestra depositada de películas delgadas de PB-DR19⁴ depositada en un sustrato de ITO y orientada eléctricamente con el mismo procedimiento descrito en la sección 6.4. En la Fig. 6.16 se muestra el diagrama del arreglo experimental usado para monitorear simultáneamente las señales fotoacústicas y ópticas en función de la temperatura en una película orgánica, donde inicialmente los cromóforos se encuentran ya orientados casi-perpendicularmente a la superficie del sustrato, dado el previo empleo de la técnica *corona-poling* para inducir alineamiento entre las unidades cromóforas *rod-like* distribuidas aleatoriamente (configuración amorfa) en la película depositada vía *spin-coating*, con lo que se obtuvo una configuración no-centrosimétrica. En este arreglo experimental, la señal de transmisión óptica se emplea como referencia para comparar la información con los resultados de la señal fotoacústica. De este modo, para obtener la señal óptica, se implemento

⁴pues tiene mejor respuesta de SHG que la molécula PC-DR19, lo que la hace más atractiva para este estudio

una lámpara de xenón (Oriel ,66023), con fuente universal de 400-1000 Watts (Oriel, 68820) cuyos haces incidieron perpendicularmente sobre el plano que forma la superficie de la muestra; la luz transmitida se colectó mediante una fibra óptica multimodal (600 μm en el núcleo de la fibra) y se analizó en un espectrómetro (Ocean Optics,HR4000CG-UV-NIR), el cual se intercomunicó a una computadora personal.

Por otro lado, simultáneamente, en el experimento fotoacústico, se utilizó un láser Nd:YAG pulsado (Continuum Inc., Minilite II) con emisión en el segundo armónico ($\lambda_{ex} = 532\text{nm}$)⁵ a una frecuencia de repetición de 10 Hz, con energía de ~ 5 mJ/pulso en un pulso gaussiano TEM₀₀, donde el diámetro del *spot* láser fue de ~ 5.3 mm. El láser no se enfocó para evitar el daño térmico o degradación óptica inducida en la muestra, además de garantizar la excitación de una gran cantidad de cromóforos y obtener información global de la película delgada. Por el diseño del láser Nd:YAG, estos haces son linealmente polarizados en configuración paralela *P* respecto al plano de incidencia. Luego, con el fin de controlar e intercambiar esta polarización *P* a una perpendicular *S* respecto al plano de incidencia, se utilizó una placa retardadora $\lambda/4$. Entonces, los haces láser polarizados incidían sobre la película delgada a un ángulo de 45° respecto a la perpendicular del sustrato, ver Fig. 6.16, en esta dirección los cromóforos alineados presentan una alta anisotropía óptica [110]. En la superficie posterior a la muestra (lado del sustrato de vidrio) se acopló una varilla de cuarzo, la cual asegura la impedancia acústica correcta y el aislamiento térmico en un micrófono piezoeléctrico (PZT), el cual envía una señal eléctrica a un osciloscopio digital (TDS5040, Tecktronix de 500 MHz) donde se almacenan las señales fotoacústicas generadas para su posterior análisis. Finalmente, la película delgada PB-DR19 se colocó dentro a las paredes de un horno pequeño de cobre (volumen interior de $10 \times 10 \times 5$ mm³) previamente construido con este fin, el cual se equipó con un control de temperatura digital.

De este modo, se registraron tanto el espectro de absorción UV-Vis como la señal fotoacústica inducida por el haz láser entre la temperatura ambiente y la T_g del sistema híbrido. En la Fig. 6.17 se muestra una fotografía del arreglo experimental montado en una mesa óptica; en la parte derecha de la imagen se localiza el láser y la placa retardadora, mientras que del lado izquierdo de la fotografía se encuentra la muestra conectada al micrófono y colocada dentro del horno, en el fondo superior derecho de la misma imagen se localizan el osciloscopio y la computadora. Por otro lado, en la Fig. 6.18 se presenta el detalle fotográfico de esta arreglo experimental. Donde se aprecia el horno iluminado por el láser (parte derecha inferior). Mientras que en la esquina superior izquierda se muestra el micrófono conectado a la varilla de cuarzo, el haz láser forma una diagonal ascendente de derecha a izquierda. En medio de la imagen se localiza una montura implementada para acoplar y alinear la fibra óptica.

⁵Los cromóforos presentan una absorción alta a tal longitud de onda, lo cual garantiza una amplitud adecuada en los experimentos fotoacústicos.

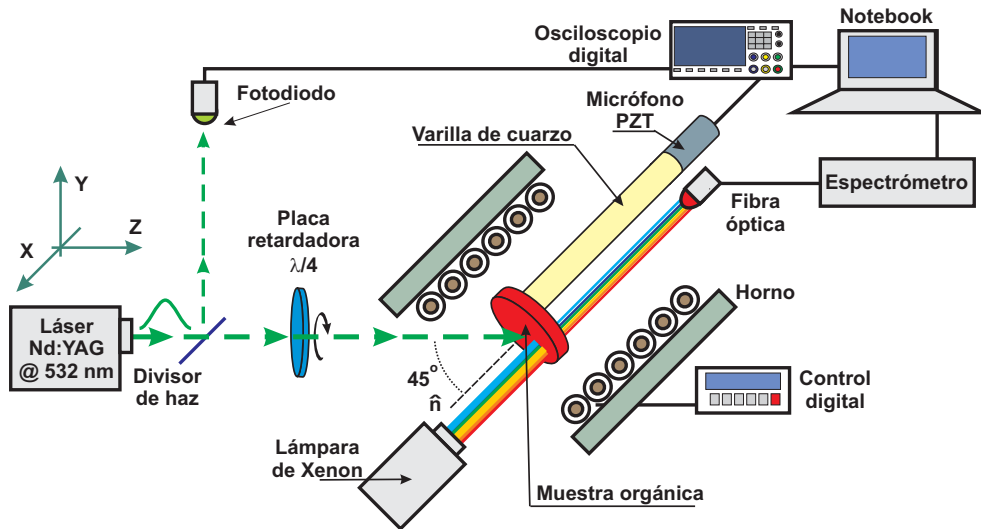


Figura 6.16: Diagrama del arreglo experimental implementado para medir simultáneamente la orientación estructural de los cromóforos en una película delgada por medio del análisis de espectros UV-Vis y señales fotoacústicas de láser pulsado (FALP), CCADET-UNAM.

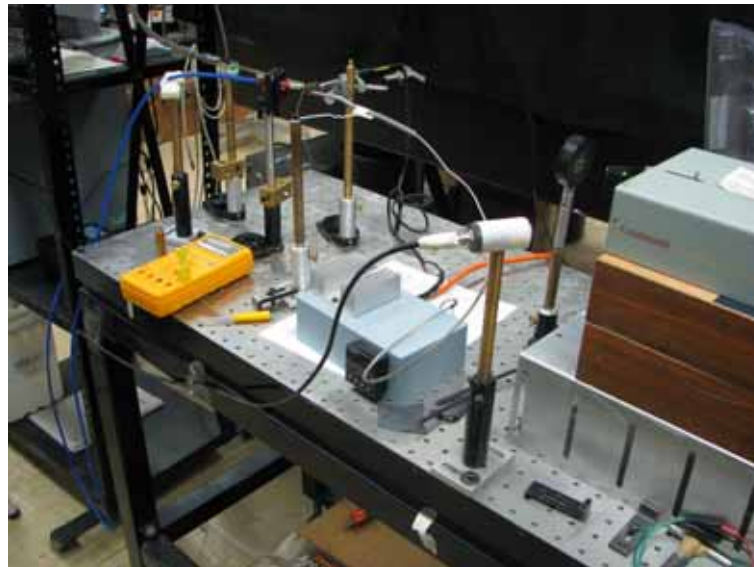


Figura 6.17: Fotografía de arreglo experimental para monitorear por medio de la técnica FALP la desorientación molecular ocasionada por el incremento de temperatura en una película delgada híbrida previamente orientada. Se observa desde la parte inferior derecha hacia la parte superior izquierda: el láser Nd:YAG, una placa retardadora $\lambda/4$, el controlador de temperatura; el porta muestras, la fibra óptica y el microfófono para monitorear la señal fotoacústica.

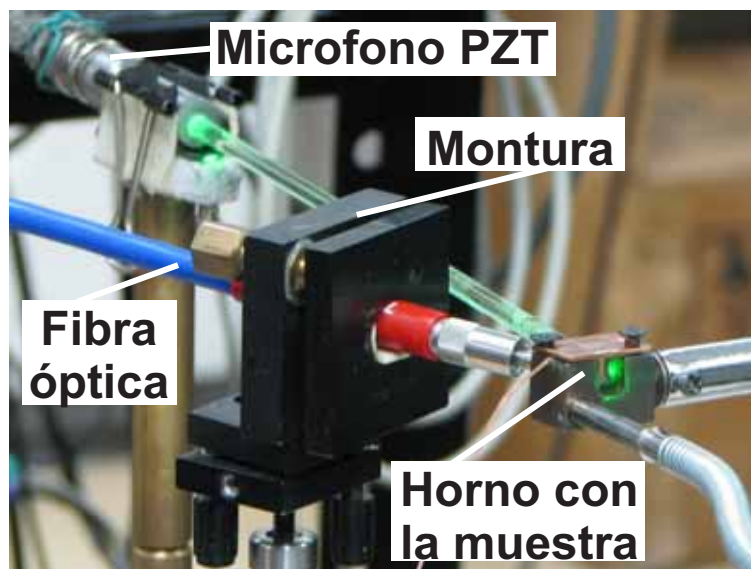


Figura 6.18: Detalle fotográfico del arreglo experimental FALP. Se observa el horno conectado al control de temperatura, en el interior del horno (sin contacto) se halla una película delgada montada en una varilla de cuarzo y ésta a su vez conectada al micrófono PZT. Detrás de la muestra una fibra de vidrio de cuarzo se conectó a un espectrógrafo. Formando una diagonal ascendente en la imagen, la muestra es iluminada de derecha a izquierda por el segundo armónico del láser Nd:YAG.

6.8.2. Resultados fotoacústicos para monitorear el cambio de orden molecular

a) Mediciones del espectro de absorción UV-Vis y SHG en función de la temperatura

En la Fig. 6.19 se muestran los espectros de absorción UV-Vis de la película delgada a dos temperaturas representativas: a la temperatura ambiente (23°C), donde la película se encuentra con una fase orientada, y a la temperatura de transición vítrea (146°C), donde se pierde completamente la orientación inducida. Se observa el incremento del máximo de la absorción (λ_{max}), al aumentar la temperatura sin que aparezcan nuevos picos, ni corrimientos espectrales drásticos. En la literatura, este fenómeno óptico es usualmente asociado a la desorientación de los cromóforos *rod-like*⁶.

Podemos interpretar estas curvas UV-Vis de la siguiente manera. Cuando los cromóforos *rod-like* se encuentran alineados perpendicularmente al sustrato, estas moléculas muestran una sección eficaz promedio de absorción pequeña, por lo cual absorben menos luz incidente y esparcen una menor cantidad de luz re-emitida en comparación a un estado desordenado por el incremento de temperatura. Al desorientarse, la mayoría de los cromóforos presentan una mayor sección eficaz óptica, lo que implica una mayor interacción luz-materia y por ende, una mayor absorción óptica⁷; este caso es muy pare-

⁶Pues se cambio de un sistema ordenado a temperatura ambiente, hasta alcanzar un sistema desordenado a la temperatura de transición vítrea.

⁷Concepto que engloba a la absorción óptica propia de la molécula y el esparcimiento luminoso (*scattering*) de la estructura de la película.

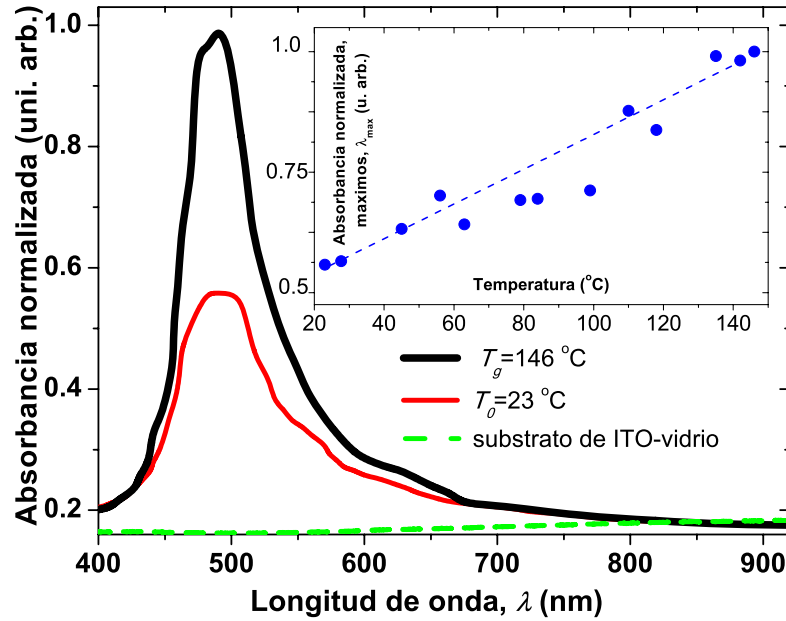


Figura 6.19: Espectro UV-Vis de absorción de la película delgada PB-DR19 orientada (a temperatura ambiente 23°C) y desorientada (a la temperatura de transición vítrea de la muestra 146°C). En el recuadro se muestran el incremento de los picos de absorción (λ_{max}) al aumentar la temperatura. Podemos inferir que la absorbancia de la muestra aumenta debido a la desorientación de los cromóforos.

cido al comportamiento en la transmisión de luz en los polarizadores de absorción de tipo Polaroid-H, que discutimos en la sección 4.3.3. En el recuadro de la misma Fig. 6.19 se presenta la evolución, con una recta como guía visual, del incremento de la absorción en función de la temperatura que corrobora la disminución monótona del ordenamiento de los cromóforos.

Efectivamente, este cambio en la amplitud en la banda de absorción espectral (con luz incidiendo normalmente a la superficie) que se relaciona con la orientación promedio de los cromóforos *rod-like* ha sido ampliamente explicado y documentado desde el punto de vista de transmisión óptica UV-Vis; tanto para la situación donde se orientan los cromóforos, como cuando se induce su desorientación. En este caso la razón entre las variaciones en los máximos de amplitud de la banda de absorción (ΔA) en el proceso orientación/desorientación de cromóforos, dividido entre el máximo de amplitud del espectro antes del proceso de orientación o en la etapa de máximo desorden de los cromóforos (A_0) es proporcional al promedio de la distribución orientacional $[3 \langle \cos^3 \theta \rangle - 1]/2$, y es usualmente definido como el parámetro de orden ρ . Para los propósitos de este trabajo, podemos definir el parámetro de orden obtenido por métodos espectrométricos como:

$$\rho_{opt} = \frac{\Delta A}{A_0} \simeq \frac{3 \langle \cos^3 \theta \rangle - 1}{2}, (0 < \rho_{opt} < 1). \quad (6.9)$$

Es claro que el parámetro ρ_{opt} es limitado en el intervalo de 0-1, donde $\rho_{opt} = 0$ representa una

fase molecular amorfa, mientras que $\rho_{opt} = 1$ corresponde a una fase molecular alineada idealmente. Mientras que θ representa el ángulo entre el momento dipolar (para compuestos polares) y la dirección del campo que provocó inicialmente la orientación molecular, en nuestro caso, nos referimos al campo DC paralelo al vector normal a la superficie del sustrato. Experimentalmente, los valores más altos reportados para cromóforos *push-pull* orientados por *corona-poling* están en el orden de $\rho_{opt} = 0.5 - 0.6$ [109]. En nuestro caso, sustituyendo valores en la Ec. 6.9 se obtiene $\rho_{opt} = 0.40$, esta cantidad denota un buen contraste inducido entre la muestra orientada y la muestra en proceso de relajación térmica.

Además, comparado a el eje de la molécula *rod-like*, las polarizabilidades eléctricas de los cromóforos inmersos dentro de la estructura orgánica, inducen un aumento general de los índices de refracción ordinario n_o y extraordinario n_e . Efectivamente, como se mencionó en secciones anteriores, después del proceso de orientación eléctrica el recubrimiento adquiere propiedades birrefringentes intensas (con $n_e - n_o > 0$), lo cual es consecuencia de la alineación inducida en los cromóforos [110]. En este caso, el parámetro de orden óptico puede ser asociado con la birrefringencia intrínseca por medio de la siguiente expresión:

$$\phi_{opt} = \frac{n_e^2 - n_o^2}{n_e^2 + 2n_o^2} \quad (6.10)$$

Adicionalmente, de acuerdo con varios modelos moleculares de materia condensada suave [36, 110, 111], el parámetro de orden puede ser re-escrito en función de otros parámetros físicos, que están directamente relacionados con el proceso de orientación eléctrica. Por ejemplo, el campo local de orientación en el proceso de corona *poling* E_{poling}^l y la temperatura de orientación T_{poling} ; entonces, el parámetro de orden puede escribirse como:

$$\phi_{opt} = \frac{1}{15} \left[\frac{\mu E_{poling}^l}{k T_{poling}} \right] \quad (6.11)$$

donde μ representa el momento dipolar de la molécula y k es la constante de Boltzmann.

De este modo, es evidente que un simple análisis espectral UV-Vis permite la determinación de varios parámetros físicos relevantes; tales como: el parámetro de orden, propiedades de birrefringencia y el campo local de orientación eléctrica. El objetivo de esta sección es mostrar que estos parámetros también se pueden, análogamente, obtener desde el punto de vista de la absorción de la luz, por medio de la técnica FALP.

Por otro lado, es importante notar nuevamente que la banda de absorción característica de las películas PB-DR19 se localiza entre los 450-550 nm, correspondiente al intervalo espectral visible. Por lo cual, la banda es identificada como la banda característica de absorción de compuestos azo-polímeros, los cuales muestran una importante actividad de los electrones π . Efectivamente, la absorción a 532 nm de los cromóforos es mucho mayor que la del sustrato de ITO-vidrio, por lo cual la señal FALP

a esta longitud de onda se puede asociar directamente a la presencia de las moléculas *rod-like*, lo que representa una excelente oportunidad de obtener señales de amplitud alta debido a la emisión del láser pulsado. Por supuesto, la lámpara de xenón, siendo una fuente continua, no produce señal fotoacústica, además de encontrarse lo suficientemente filtrada en intensidad y alejada de la muestra como para provocar un cambio adicional de temperatura o daño térmico a la película orgánica.

Adicionalmente, a modo de comprobación y complemento de los estudios de estabilidad térmica de las películas delgadas, a otra película delgada de PB-DR19, depositada y orientada en las mismas condiciones que la primera muestra, se colocó en un horno a las mismas temperaturas del estudio UV-Vis/fotoacústico. Después de 5 minutos en el horno, se extrajo la muestra para medir su emisión de SHG en un sistema de franjas de Maker, descrito en la sección 6.7; después la muestra se regresó al horno a otra temperatura por 5 min y de nuevo se midió la señal de SHG, repitiendo este proceso hasta alcanzar la T_g en el horno. La Fig. 6.20 presenta las curvas obtenidas del osciloscopio digital de la emisión de SHG de la película PB-DR19 orientada desde temperatura ambiente hasta la temperatura de transición vítrea. Además, también se presentan las curvas de las señales de calibración y referencia de la emisión de SHG de una muestra de cuarzo cristalino y de un sustrato de ITO-vidrio. Efectivamente, las curvas de la Fig. 6.20 disminuyen en amplitud conforme la temperatura aumenta hasta la temperatura de transición vítrea, desde el punto de vista estructural los cromóforos alineados al ser sometidos al proceso térmico van ganando energía cinética, el aumento de movilidad les permite acomodarse con mayor facilidad en direcciones aleatorias; por lo cual se pierde la estructura polar por una configuración amorfa, lo que implica que el material no-centrosimétrico pasa a ser un material isotrópico, donde la emisión de SHG es insignificante.

b) Mediciones fotoacústicas en función del estado de polarización

Por otro lado, las señales fotoacústicas presentan una estructura con varias frecuencias componentes, por lo cual su amplitud es variable. Con todo, comparando las señales fotoacústicas producidas con el mismo estado de polarización lumínica, por ejemplo polarización P , obtenidas entre 23 y 146°C, encontramos una disminución general en la señal en función de la temperatura. Como se puede ver en la Fig. 6.21, tal disminución incluso es clara en señales fotoacústicas sin procesamiento numérico.

De este modo, se optó por obtener el valor RMS (*Root Mean Square* - Raíz Cuadrática Media) de cada señal FALP, pues es un promedio que puede representar adecuadamente la amplitud de la onda fotoacústica generada [84], ver sección 4.3. Así, en la Fig. 6.22 se presentan los valores RMS de las señales fotoacústicas en función de la temperatura, tanto para la polarización del haz incidente P como en el estado ortogonal S . De las gráficas podemos notar varias características relevantes, por ejemplo, a temperatura ambiente, la señal de polarización P es mayor a la S , lo cual es una consecuencia del carácter anisotrópico de la película delgada, efectivamente, como se mencionó en párrafos anteriores, esta anisotropía causa que las señales de SHG sean dependientes de la polarización lineal implemen-

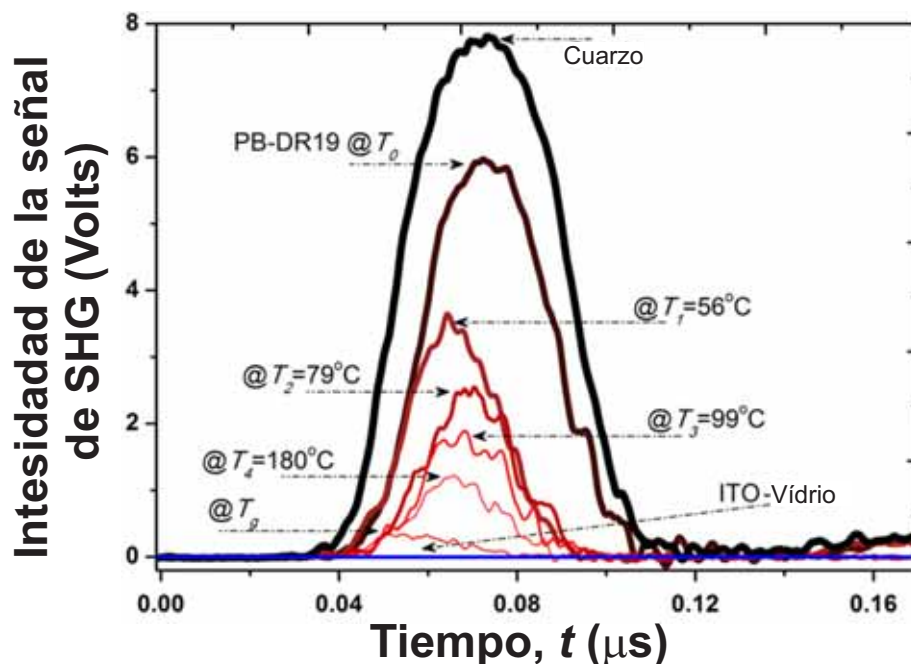


Figura 6.20: Dependencia comparativa con la temperatura de las señales de SHG, en muestras de película delgada PB-DR19. Mediciones realizadas en el intervalo de temperaturas de $T_0 - T_g$, en la dirección óptima de conversión de señal de SHG ($\theta \simeq 45^\circ$).

tada. Otro rasgo importante en las curvas de la Fig. 6.22, es que al incrementar la temperatura, ambas señales (P y S) disminuyen su amplitud y la diferencia, el contraste C , entre las señales polarizadas también disminuye. Ambos efectos, la disminución de amplitud y contraste entre señales, se pueden explicar como una consecuencia de la desorientación de los cromóforos. Dado que en un sistema compuesto de unidades lineales desordenadas, la señal acústica se transmitirá con mayor impedancia que en un arreglo de unidades linealmente estructuradas. Más aún, la disminución de amplitud y contraste también puede ser consecuencia de un aumento en el esparcimiento de la señal acústica dentro del material. Pues en fase donde los cromóforos están alineados, las ondas sónicas viajan hasta el sensor/micrófono con relativamente la misma fase, por lo cual las ondas acústicas interactúan con interferencia constructiva en el sensor. No obstante, cuando las moléculas están desordenadas, las señales sónicas pueden viajar en diferentes caminos acústicos, por lo cual pueden interactuar destructivamente al excitar el sensor/micrófono. Tal es así que a la temperatura de transición vítrea la señal P y S son mínimas en amplitud y contraste.

Finalmente, en la misma Fig. 6.22, a manera de referencia, se muestran los valores RMS de la señal fotoacústica proveniente del sonogel puro. Encontramos que el sonogel presenta una señal pequeña; pues este material es altamente transparente, además de que la amplitud es invariante al cambio de temperatura dentro de este intervalo de medición. Esto es debido al carácter isotrópico del medio, por lo que se comporta igual ante cambios de la polarización empleados.

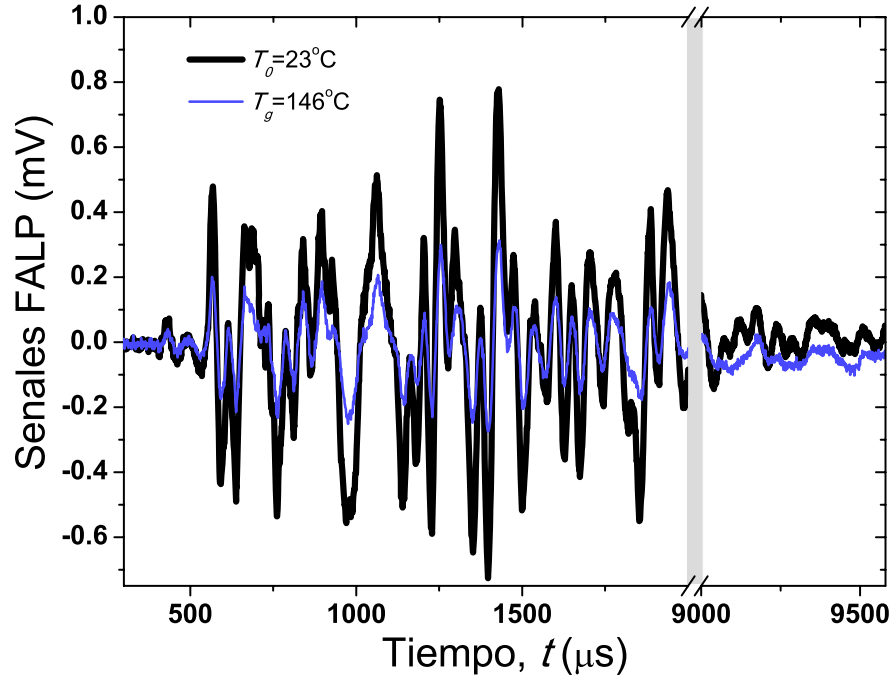


Figura 6.21: Dos ejemplos de señales fotoacústicas (sin ser procesadas numéricamente) obtenidas en películas delgadas híbridas. Las señales se obtuvieron empleando luz linealmente polarizada paralela P , respecto al plano de incidencia, a las temperaturas de 23 y 146 °C. El incremento de temperatura causa una disminución en la intensidad de la señal fotoacústica.

De manera similar a la ecuación 6.9, proponemos la obtención del parámetro de orden por medio del valor RMS de las señales fotoacústicas ρ_{FALP} , utilizando la ecuación:

$$\rho_{FALP}(T_i, T_g) = 1 - \frac{FA_{min}(T_g)}{FA_{max}(T_i)}, 0 < \rho_{FALP} < 1 \quad (6.12)$$

donde $FA_{min}(T_g)$ y $FA_{max}(T_i)$ son los valores RMS de las señales fotoacústicas con excitación P correspondientes al final del proceso térmico (a temperatura T_g) y al inicio (a temperatura ambiente) T_i , respectivamente. De tal forma que tenemos el máximo contraste C con estas dos mediciones. Sustituyendo valores obtenemos el valor del parámetro de orden fotoacústico $\rho_{FALP} = 0.38$, cifra equivalente al resultado puramente óptico ($\rho_{opt} \simeq 0.40$). Lo cual es un indicador de la complementariedad de la técnica UV-Vis con la técnica fotoacústica. De modo que podemos afirmar que esta técnica fotoacústica se puede aplicar de modo general y confiable para determinar propiedades de orientación en las películas *rod-like*.

Por otro lado, como el diámetro del haz láser y la superficie del transductor son comparables, la fuente láser excita una gran cantidad de cromóforos en la región; con lo cual podemos afirmar que estas señales opto-acústicas son representativas de la muestra, de tal modo que el parámetro ρ_{FALP} representa una magnitud física confiable de las propiedades orientacionales de la película delgada

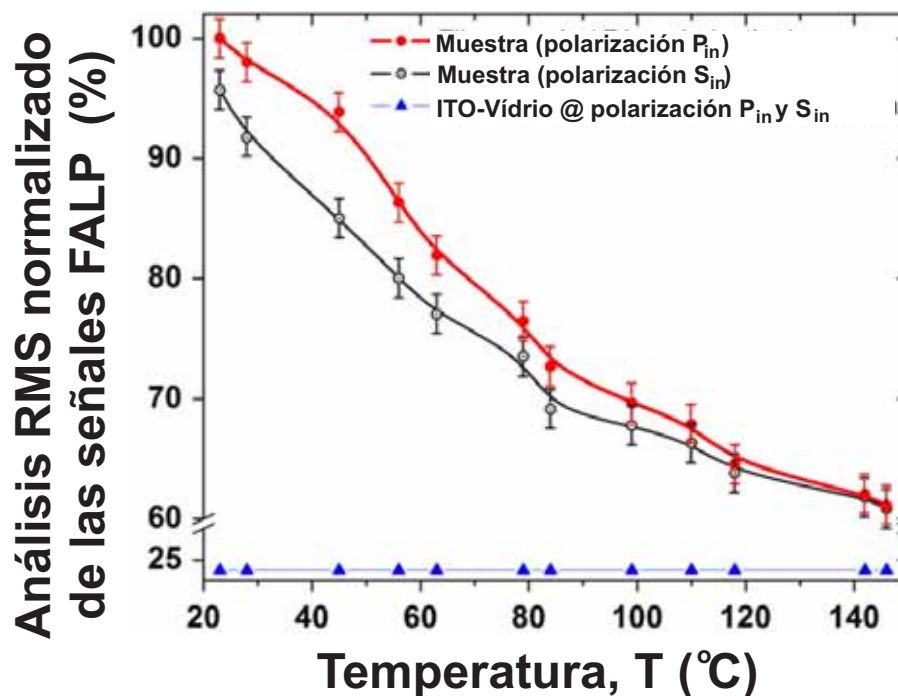


Figura 6.22: Decaimiento del valor RMS de las señales fotoacústicas en una película híbrida (para haces incidentes con polarización P y S) en función de la temperatura. Además, se observa que el valor RMS de las ondas acústicas, provocadas por con los haces P y S , convergen al aumentar la temperatura; perdiendo el contraste entre señales. También se observa que la matriz sonogel permanece sin respuesta en este intervalo de temperaturas

estudiada. Desde esta perspectiva, con la determinación del índice de refracción de nuestra película orientada, previamente medida por medio de mediciones elipsométricas a incidencia normal (con $n_0 = 1.73$, a 1064 nm [93]), y dada la precisión de la medición de orientación molecular vía técnica FALP (con $\phi_{FALP} \simeq \phi_{opt}$), diferencia de $\leq 5\%$, de modo que la ecuación 6.12 es adecuada para emplearse en la determinación de otros parámetros físicos. Por ejemplo, la birrefringencia, en términos del índice de refracción extraordinario de las películas orientadas. Utilizando la Ec. 6.10 se obtuvo el valor $n_e^{FALP} \simeq 2.99$. De hecho, por mediciones elipsométricas previas se obtuvo un valor de $n_e^{opt} \simeq 2.916$ en la muestra orientada antes del proceso térmico [93]. Entonces, entre las dos mediciones se obtuvo una congruencia $n_e(\text{óptica})/n_e(\text{FALP}) = 97\%$, logrando, de nuevo, una buena proximidad entre la medición puramente óptica y la fotoacústica. Complementariamente, tomando en cuenta la reversibilidad del proceso de orientación eléctrica en la película delgada *rod-like*; se utilizó la Ec. 6.11 para estimar el campo de orientación local con un valor de $E_{poling}^l \simeq 5.41 \text{ MV cm}^{-1}$, utilizando un momento dipolar $\mu = 7.67 \text{ D}$, evaluado por medio de modelado molecular [93]. En este contexto, un campo de orientación local $E_{poling}^l \simeq 4.8 \text{ MV cm}^{-1}$ fue estimado para un compuesto cromóforo equivalente (molécula DR1) en un sistema de *corona poling*, además en condiciones experimentales similares (distancia entre el recubrimiento y la aguja: 1-2 cm a 4-5 kV) [111].

Finalmente, hacemos notar que la señal FALP generada por el sustrato ITO-vidrio es despreciable

comparada con las señales de las muestras con recubrimiento orgánico. Lo cual es consecuencia de la escasa absorción de luz láser a 532 nm, además estas señales FALP no mostraron cambios durante el proceso térmico, como una consecuencia de la estabilidad estructural del sustrato en el intervalo de temperaturas de trabajo. De hecho, estas características son las que hacen de estos sustratos adecuados y populares soportes para estudios similares con materiales orgánicos con propiedades electro-ópticas.

Resumiendo estos resultados fotoacústicos, cuando se despolariza un recubrimiento conformado por moléculas *rod-like*, que inicialmente se encuentran alineados sus cromóforos: se presenta un mínimo en el espectro de absorción óptica, mientras que es máxima la amplitud para la señal fotoacústica y máxima la diferencia entre las señales foto-acústicas P y S ; es decir es máximo el contraste C . Por otro lado, cuando se pierde la orientación en los cromóforos: crece el espectro de absorción óptica, mientras que disminuye la amplitud de las señales fotoacústicas, y se pierde su dependencia a la polarización lumínica, pues también se minimiza su contraste C . La disminución de la señal FALP se puede atribuir a un incremento de la impedancia acústica, al aumento del esparcimiento dentro del medio, que evita la propagación/interferencia constructiva de las ondas acústicas hasta el sensor/micrófono. Entre los puntos extremos del proceso térmico, el parámetro de orden calculado mediante una técnica puramente óptica es equivalente al medido por la técnica FALP-RMS. De este modo, se ha mostrado que la técnica fotoacústica es una opción viable para determinar el grado del orden estructural de moléculas *rod-like* en películas delgadas semitransparentes o altamente absorbentes. Así también, se mostró que la técnica FALP se puede utilizar para medir otras propiedades físicas relacionadas con el parámetro de orden de forma confiable.

Para concluir este capítulo, presentamos la Fig. 6.23, donde visualmente se resume el proceso de fabricación y caracterización que realizamos en las películas delgadas híbridas con el fin de que ostenten fenómenos ONL de segundo orden.

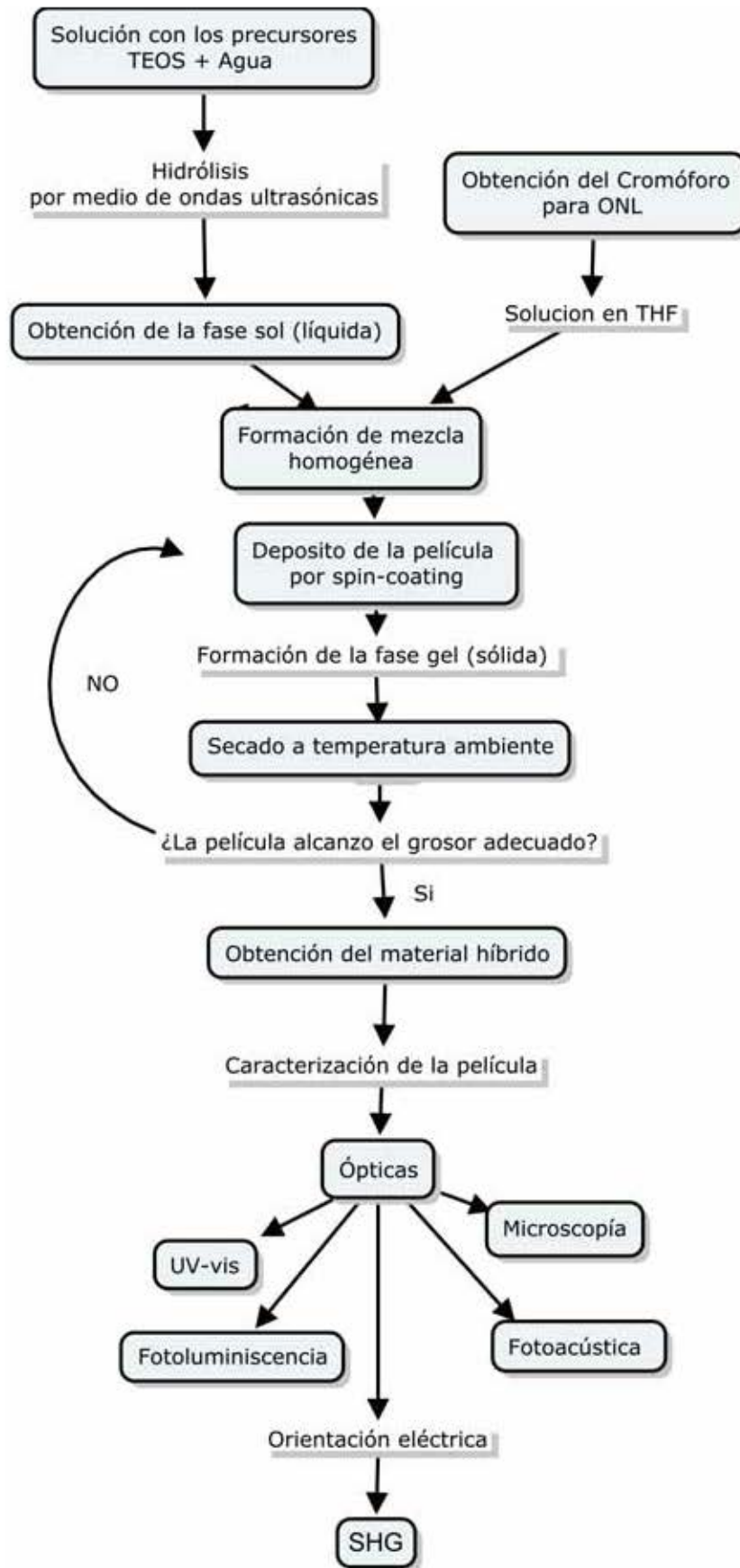


Figura 6.23: Esquema de las etapas para elaborar recubrimientos híbridos (sonogel/cromóforos), para su caracterización óptica, en particular de generación de segundo armónico (SHG).

Manufactura y desempeño de guías de onda planares híbridas con emisión de SHG: Aplicación de materiales sonogel híbridos en fotónica

Hasta esta etapa de la tesis doctoral, hemos presentado información amplia y significativa concerniente a las características fotofísicas de los materiales híbridos fabricados. Tanto en el formato de bulto, así como en película delgada, se han mostrado estudios exhaustivos del comportamiento óptico lineal y NL de segundo orden de estos nuevos materiales. De esta forma, estos resultados previos nos permitieron diseñar, manufacturar y analizar el desempeño de las guías de onda planares, las cuales consistieron de polímeros azobencénicos dispersados dentro de la matriz sonogel. Por ello, en este capítulo presentamos cómo se integran los resultados de los capítulos anteriores en el análisis cualitativo y cuantitativo de las guías de onda planares e híbridas (orgánica/inorgánicas). De este modo, en este capítulo describimos el proceso de fabricación de las guías híbridas, su caracterización óptica, la atenuación óptica y su desempeño como fuente generadora de segundo armónico óptico.

7.1. Diseño de la guía de onda planar utilizando un sistema sonogel/orgánico

Como se mencionó anteriormente en la sección [2.4](#), una guía de onda es un dispositivo óptico con la capacidad de conducir y confinar ondas electromagnéticas, en nuestro caso con longitud de onda específica dentro del espectro visible: 532 nm. Así, las guías de onda diseñadas y construidas en este trabajo cumplieron varios requisitos preestablecidos. Por ejemplo, las estructuras están constituidas por una combinación de los polímeros PB- y PC-DR19, respectivamente, dispersados homogéneamente en

la matriz sonogel de sílice. Adicionalmente, por ser la geometría más fundamental para estudiar guías de onda, en esta tesis se decidió manufacturar guías de onda planar con el sonogel puro y la capa híbrida. Por su puesto, se buscó obtener estructuras de mínima heterogeneidad en la distribución del índice de refracción ¹. Adicionalmente, por razones de practicidad en la interpretación de resultados de ONL, se decidió obtener guías de onda de unas cuantas micras de espesor. Finalmente, las guías de onda deben cumplir con la emisión de SHG de manera optimizada.

7.2. Manufactura de la guía de onda planar utilizando un sistema sonogel/orgánico

De los estudios de estabilidad mecánica en bulto encontramos una excelente incorporación y estabilidad de los polímeros en la matriz sonogel en la proporción volumétrica de sonogel:disolución-dopante (SG:DD) hasta un valor de 1.2:0.8 mL, ver sección 6.5, lo cual se confirmó en el depósito y análisis de las películas delgadas, ver sección 6.5. Utilizar una proporción superior de polímero disperso en la fase sol, puede provocar en las muestras híbridas primeros indicios de defectos estructurales notorios (*i.e.* fracturas), los cuales pueden atenuar y esparcir drásticamente la transmisión de la onda fundamental (ω) y la onda generada (2ω) en la guía de onda. Por lo cual, la proporción de 1.2:0.8 mL se utilizó para fabricar la guía de onda óptimamente. Claramente, utilizar proporciones inferiores a 1.2:0.8 mL garantizan el requisito de estabilidad mecánica; sin embargo, una proporción escasa de polímero dentro del sonogel puede provocar un medio sin las condiciones de transmisión de haces luminosos en el interior de la guía. Es bien sabido que todas las guías de onda ópticas deben satisfacer el requisito de contar con una capa nuclear/central con índice de refracción mayor en comparación a las capas externas o alrededores del entorno; de tal modo que el efecto de reflexión total interna (RTI) suceda. De acuerdo con la sección 6.6.3, cuadro 6.2, para esta proporción, se obtuvieron índices de refracción de $n_{PB} = 1.48 \pm 0.055$ y $n_{PC} = 1.50 \pm 0.053$, los cuales también representan a los índices de refracción del núcleo de la guías de onda fabricadas con los polímeros PB-DR19 y PC-DR19, respectivamente. Estos altos índices de refracción contrastan con el índice de la capa inmediatamente inferior, una capa de sonogel puro ($n_{SG} = 1.39 \pm 0.050$) y el de la capa superior: aire ($N = 1$, con 2% de error relativo [112]), por lo cual se garantiza el efecto de RTI. De hecho, solamente la incorporación de una cantidad alta de polímero permite aumentar el índice de refracción en la guía de onda, superando al del sustrato y de los alrededores (aire, en nuestro caso), para alcanzar un valor lo suficientemente alto para que la RTI suceda.

Ahora bien, utilizando el procedimiento de depósito por *spin coating*, descrito en la sección 6.4, sobre los sustratos de ITO-vidrio se depósito una capa de $\simeq 2.47 \mu\text{m}$ de sonogel puro, el cual actúa como *buffer* para las capas superiores del material híbrido. Posteriormente, se colocaron las capas de

¹Las estructuras con gradiente en su índice de refracción están fuera de los objetivos de esta tesis

material híbrido compuesto de PB- y PC-DR19 dispersado en el sonogel, respectivamente; buscando que los espesores de estas capas fueran de $\simeq 3.5 \mu\text{m}$. Originalmente las muestras eran cuadros de $2.5 \times 2.5 \text{ cm}^2$, con el fin de determinar la longitud de coherencia en la guías de onda, se realizó un corte recto-transversal a través del plano de los substratos, a un ángulo de $\simeq 32^\circ$. Con este corte se pueden hacer estudios en la respuesta de la emisión de 2ω en función del camino óptico del haz fundamental y generado. Una muestra de PB-DR19+sonogel se ilustra en la fotografía de la ver Fig. 7.1, por inspección se puede comprobar su adecuada homogeneidad.

La alineación de los cromóforos dispersos en la matriz sonogel se realizó por medio de técnica de *corona poling*, anteriormente descrita en la sección 6.4. Con este proceso de fabricación se eliminó la centrosimetría estructural, asegurando con ello la emisión de SHG en las guía de onda híbridas. Adicionalmente, aseguramos que las interfaces de la guía de onda, la de entrada (aire/vidrio) y la de salida (vidrio/aire), esparcieran la menor cantidad de luz. Para ello ambos cantos de cada guía de onda fueron pulidos con 6 diferentes clases de polvos abrasivos ($0.3\text{-}1.0 \mu\text{m}$) sobre «lijas de agua» de los números 1200 y 1500. Efectivamente, este cuidadoso proceso de pulido es importante, pues como se mencionó anteriormente en la sección 2.4.3, la excitación de la guía de onda se realizó mediante acoplamiento directo transversal. Es decir, la luz de excitación se enfoca en la interfase del canto de la guía de onda; posteriormente, la luz transmitida, a la salida guía, se colimaba para incidir en un foto-detector.

Después de completar este procedimiento en la fabricación de la guía de onda planar, este dispositivo está listo para ser analizado y determinar sus principales características ópticas.

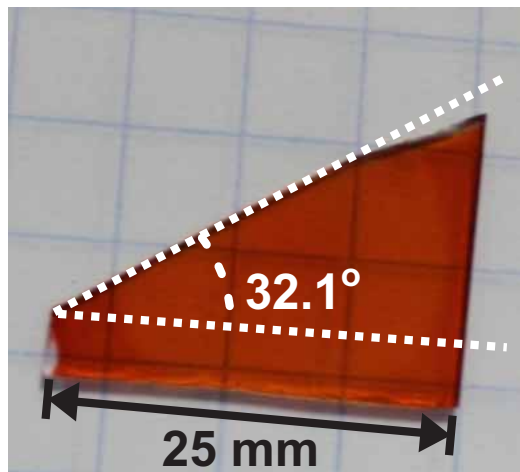


Figura 7.1: Fotografía de una guía de onda planar manufacturada con PB-DR19 dispersado dentro de una matriz de sílice sonogel

Por otro lado, desde el punto de vista teórico, contar con las características de los índices de refracción, espesor y longitud de onda del modo guiado, permiten identificar en la Fig. 2.5 el modo guiado en estas estructuras ópticas. Así, sustituyendo valores en las Eq. 2.18 2.19, y 2.20 encontramos que para las guías de onda híbridas, compuestas tanto de PB- como de PB-DR19+sonogel, el parámetro

asimétrico calculado es de $a_{TE} = 4$, el modo del índice N normalizado presenta un valor de $b \simeq 0.50$, y la frecuencia normalizada (dependiente de la longitud de onda) es de $V(1064nm) \simeq 6.7$, $V(532nm) \simeq 13.4$. Identificando estos valores en la Fig. 2.5, encontramos que para la onda fundamental (IR) el modo dispersado es $m = 1$, mientras que para la onda generada (2ω) el modo dispersado es $m = 2$, esto para los casos de polímeros utilizados. La identificación teórica de estos modos predice la obtención experimental de un haz guiado fundamental y el haz de SHG. En contraste, la falta de la identificación de tal modo, puede ser un indicio de que no se propaga modo alguno a través de la guía de onda planar.

7.3. Atenuación en la guía de onda con excitación visible

A consecuencia de la absorción UV-Vis de los cromóforos azobencénicos, ver sección 5.4, las muestras híbridas también exhiben un color rojizo en la guía de onda. Este prototipo presenta una muy tenue absorción cerca de las longitudes de onda del infrarrojo, una pequeña absorción alrededor de la longitud de onda de la emisión roja del láser de He-Ne, mientras que su transmisión alrededor del color verde (característico de la emisión de SHG) es pequeña. Por esto, optamos por analizar con la longitud de 543.5 nm, con un láser de baja potencia de He-Ne (Newport, 0.5 mW). De hecho, es adecuado realizar este análisis empleando un haz de color verde, pues el factor principal del análisis de estas guías de onda es su emisión cercana a la longitud de onda de segundo armónico (532 nm). Más aún, siendo el láser de baja potencia y sin enfocar dentro de la guía aseguramos la ausencia de otros efectos ONL dentro de sistema transmisor.

El arreglo experimental de estas mediciones de atenuación se muestra en el diagrama de la Fig. 7.2. La guía de onda se colocó horizontalmente sobre una montura mecánica estable, con traslación en los ejes XYZ, la cual cuenta con tornillos micrométricos de alta precisión, con graduación de hasta $1\mu\text{m}$ (Newport, DS-4f). Para asegurar el correcto contacto de la muestra con la platina se utilizó una grapa atornillada a la platina. Ahora bien, de la cara superior de la guía de onda, se obtuvieron fotografías digitales con una cámara Canon T1i. Posteriormente, las imágenes se analizaron numéricamente en una computadora personal. En la Fig. 7.3 se ilustra la instrumentación implementada en este arreglo experimental.

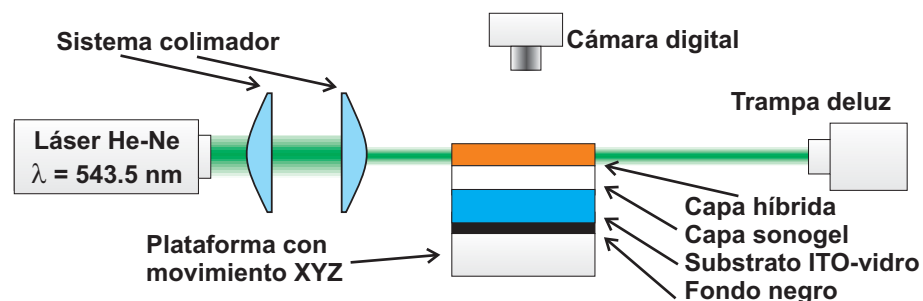


Figura 7.2: Diagrama del arreglo experimental utilizado para determinar la atenuación en las guías de onda planas



Figura 7.3: Fotografía de la instrumentación implementada para determinar la atenuación en las guías de onda planares (en la imagen no se observa el láser).

De este modo, a las imágenes procesadas se les retiraron los canales de color rojo y azul, mientras que se conservó el canal de color verde. Se transformó la imagen en escala de grises. De tal forma, se aseguró que el valor numérico de cero correspondiera a la ausencia de luz, el valor de 255 al valor de máxima intensidad de luz. Este procesamiento digital en las imágenes permitió el retiro de fuentes de ruido, por lo que se aseguró que la interpretación de los resultados fuera más certera y confiable.

En la Fig. 7.4 se muestra un ejemplo ilustrativo de las fotografías procesadas del haz láser de He-Ne propagándose a través de una guía de referencia de sonogel puro. Se presenta esta imagen por ser la que exhibe más estructuras y defectos en comparación con las otras guías estudiadas. Con esta imagen ejemplificamos, claramente, la importancia de escoger correctamente la región para realizar el procesamiento y el estudio numérico para obtener la atenuación de la guía.

Para hacer el análisis cuantitativo de estas fotografías, se procedió a obtener los perfiles de las matrices numéricas que forman a las imágenes. Es decir, cada imagen está formada por matrices de $M \times N$, por medio de la suma de todos elementos de una misma columna, se colapsa la matriz en un sólo vector fila. Este proceso se calibró con una fotografía de campo negro sin muestra para que sea una referencia adecuada de tono. Entonces, el vector fila se puede graficar como la intensidad en función de la distancia recorrida por la luz. De la curva obtenida se escoge un intervalo donde se presenten menos datos tipo *outlier* (datos estadísticos más alejados del promedio numérico). El proceso de datos continua con el ajuste lineal de los datos de acuerdo al modelo presentado en la sección 2.4.4, así que a los datos se les obtiene el logaritmo, obteniendo un ajuste como: $\log(I(x)) = -(\alpha/10)x + C$ donde, α es la atenuación en dB/cm y la variable independiente C carece de un significado físico relevante.

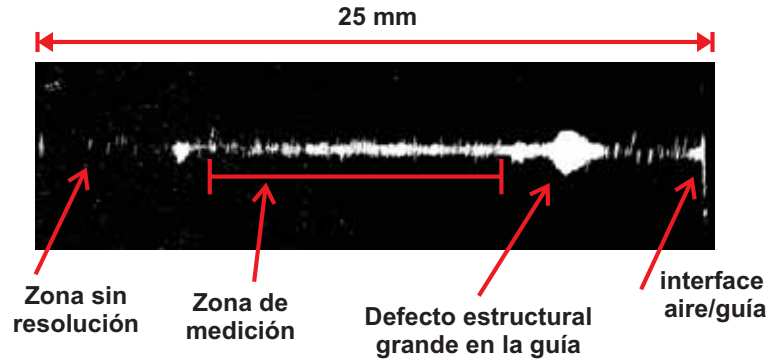


Figura 7.4: Fotografía de un haz láser propagándose a través de una guía de onda planar de sonogel puro. Este ejemplo muestra claramente los defectos y artefactos estructurales que introducen ruido en el análisis de la atenuación de la guía.

Finalmente, a estos datos se les sustrajo, nuevamente, datos *outlier* y se realizó el ajuste lineal para obtener el parámetro de atenuación más representativo. En la Fig. 7.5 se pueden observar las curvas de los datos obtenidos y ajustados a líneas rectas. Podemos apreciar que la guía de sonogel puro presenta una baja atenuación comparada con las guías híbridas compuestas de PB- y PC-DR19 dispensadas en la sílice.

A manera de resumen, el cuadro 7.1 se muestran los parámetros calculados en la atenuación. Tanto para la guía compuesta por PB- y por PC-DR19 presentan un valor de atenuación relativamente alto para aplicaciones de formato largo, como los que se utilizan en fibras ópticas en telecomunicaciones. Sin embargo, estas atenuaciones son valores tolerables en aplicaciones de conversión de frecuencia, sensores y amplificadores [113]. Por otro lado, confirmamos una vez más que la guía de onda de sonogel puro cuenta con una atenuación óptica pequeña.

Cuadro 7.1: Parámetros ópticos calculados del ajuste lineal del estudio de atenuación en las guías de onda planas.

Guías compuestas de:	Atenuación α (dB)	\pm Error (dB)	Correlación del ajuste R^2
PB+sonogel	0.32	0.05	0.93
PC+sonogel	0.56	0.07	0.95
Sonogel puro	0.08	0.03	0.98

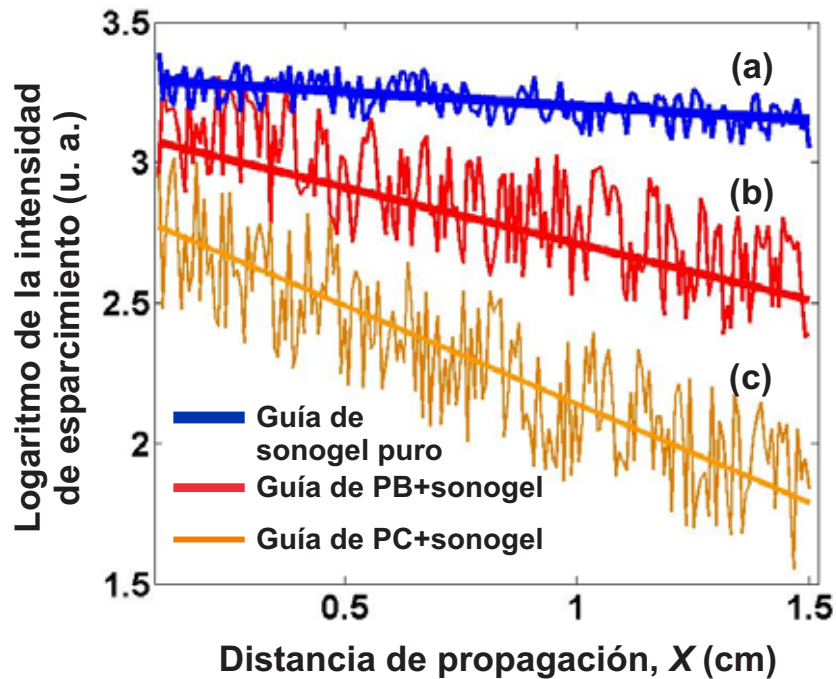


Figura 7.5: Curvas de intensidad en función de la distancia recorrida (a) guía de onda planar de sonogel puro usada con propósitos de calibración y referencia, (b) guía compuesta de PB-DR19+sonogel y (c) guía compuesta de PC-DR19+sonogel

7.4. Instrumentación y resultados de la emisión SHG en la guía de onda híbrida

En la Fig. 7.6 se puede observar el esquema del arreglo experimental empleado para monitorear la señal detectada de SHG de las guías de onda. Básicamente este montaje es una variación del arreglo experimental de franjas de Maker, presentado en la sección 6.7. Consiste en un láser pulsado de Nd:YAG (surelite-II de Continuum) con emisión en su longitud fundamental: $\omega = 1064$ nm. Estos haces de luz láser atraviesan un diafragma y atenuadores neutros, para después incidir en un arreglo de lentes para colimar el haz láser (de originalmente un diámetro en la mancha láser de ~ 5.0 se redujo a ~ 1.0 mm) sobre el canto de la guía de onda. La guía se encuentra sobre una montura mecánica de precisión con movimiento en XYZ. Después de que el haz láser se propaga a través de la guía de onda, se utiliza una lente positiva para enfocar el haz en un tubo-fotomultiplicador (por sus siglas en inglés: PMT). Con el fin de asegurar la detección exclusiva de emisión SHG, el haz láser atraviesa un filtro pasa-banda y un filtro interferométrico. Finalmente, los haces láser inciden en el PMT; este detector es alimentado por una fuente externa de alto-voltaje, el PMT es conectado a un osciloscopio digital (Agilent, DSO7104A), el cual es disparado por medio del mismo haz láser proveniente del Nd:YAG, pues previamente se propagó por el sistema óptico, una pequeña parte del haz es reflejada (por medio

de un divisor de haz)

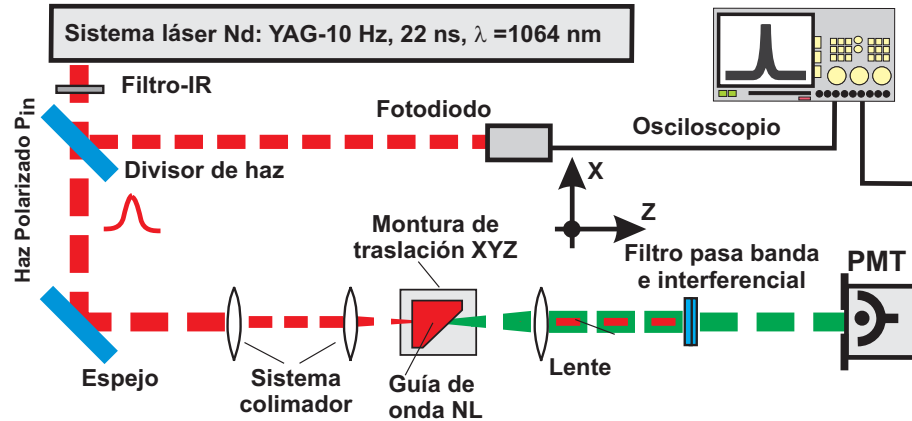


Figura 7.6: Esquema del arreglo experimental usado para medir emisión de SHG en guías de onda planares.

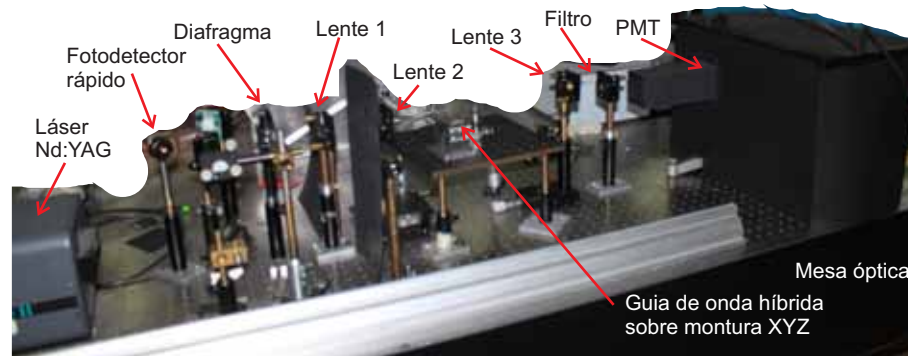


Figura 7.7: Fotografía de la instrumentación implementada para medir emisión de SHG en guías de onda planares.

hacia un detector rápido. De este modo, en una computadora personal se pueden analizar numéricamente las señales del osciloscopio, que son ocasionadas por la respuesta del PMT al detectar los haces de SH generados en la guía de onda.

En la Fig. 7.8 se muestran las curvas de emisión de SHG de la guía de onda planares de a) sonogel puro como referencia, b) PB-DR19+sonogel y c) PC-DR19+sonogel. Efectivamente, siendo el sonogel un material amorfo la señal de SHG es nula. En contraste, ambas guías híbridas previamente polarizadas, muestran emisión SHG; más aún, la compuesta con PB-DR19 muestra una emisión ligeramente mayor que la respectiva de PC-DR19; este resultado está de acuerdo con los resultados previos mostrados en esta tesis. Complementariamente, la Fig. 7.9 presenta el máximo de la señal promediada de segundo armónico en función de la traslación en el eje «X» (ver Fig. 7.6: esquema del arreglo experimental); lo cual implica que también muestra la dependencia de la señal SHG con el aumento del camino óptico; en concreto, la longitud del material en que se transmite tanto la onda fundamental ω como la generada 2ω . Observamos que en el intervalo de desplazamiento de $20 \mu\text{m}$ tanto la señal de SHG, en las guías compuestas por PB- como por PC-DR19, los puntos experimentales muestran una

disminución en la intensidad de la onda generada, también en la guía de referencia de sonogel puro se observa una ligera disminución de la línea base. De hecho, en las dos muestras dopadas no se observaron efectos de resonancias u oscilaciones en la intensidad del segundo armónico. Por ejemplo, que produjeran un modelo de señal senoidal sumada a una señal lineal: $y = \sin(kx + \phi) + mx + b$, donde se puede extrapolar, en base al teorema de Nyquist, que la longitud de coherencia del material, de existir, debería de ser mayor a 40 micras. Lo cual deberá ser corroborado en trabajos futuros.

Efectivamente, debido a que no existe una distancia de mayor emisión de SHG en este intervalo, no es posible determinar una longitud de coherencia L_c en el intervalo menor a las 20 micras. Con todo, estos datos experimentales se pueden ajustar a líneas rectas. En el cuadro 7.2 se muestran los parámetros y el factor de correlación del ajuste de datos. De este modo, podemos inferir que la pendiente de la recta m está relacionada con la absorbancia como función del aumento del camino óptico, mientras que la variable independiente se puede relacionar con un error de calibración, pues es imposible que se registre señal de segundo armónico ante la ausencia de material. Por el comportamiento de la distribución de los datos experimentales y los altos valores de los factores de correlación estadística R^2 , podemos asegurar que los ajustes lineales fueron los adecuados. Sin embargo, la relación promedio/incertidumbre, para las dos muestras, en esta tendencia es alta, probablemente debido a los efectos de absorbancia de los compuestos azos, los cuales pueden enmascarar la longitud de coherencia de las guías de onda. De acuerdo con la literatura, algunos polímeros azos deben presentar una longitud de coherencia alrededor de las 15 a 32 micras [113], en nuestro caso de materiales híbridos, no fue posible observar las variaciones en la señal de SH para determinar la L_c , bajo las condiciones experimentales empleadas.

Entonces, por la carencia de L_c en estas guías híbridas; en estas muestras no tiene sentido realizar una proceso de cuasi-empatamiento de fase. Pues no se obtendrá una mayor señal de SHG en función de la longitud en la guía de onda o del camino óptico. Por lo cual, en las presentes condiciones físicas, hemos obtenido y reportado en esta sección las máximas señales de SHG posibles de obtener de las muestras híbridas.

Cuadro 7.2: Parámetros del ajuste lineal de las señales de máximos normalizados de señales de SHG en función del desplazamiento d en el eje «X».

Modelo: $I(d)_{SHG}^{Max} = md + b$			
Guías compuestas de:	m ($1/\mu\text{m}$)	b (u.a)	Correlación del ajuste R^2
PB+sonogel	-0.015	0.980	0.916
PC+sonogel	-0.016	0.740	0.934
Sonogel puro	-0.0014	0.074	0.931

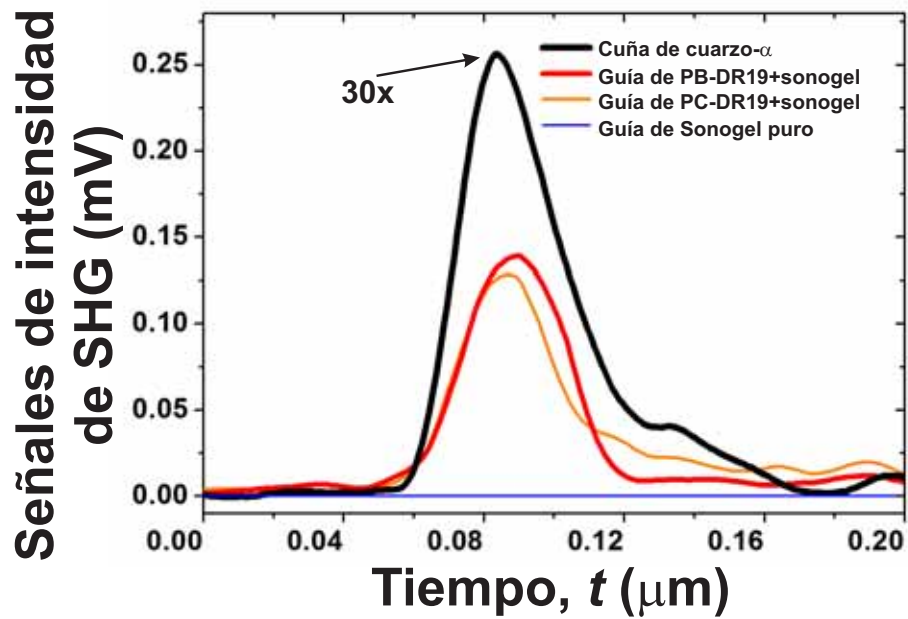


Figura 7.8: Señales promediadas de emisión de SHG en guías de onda planares, se muestra la señal de SHG de la guía constituida únicamente de sonogel, la guía compuesta de PB-DR19 y la guía compuesta de PC-DR19.

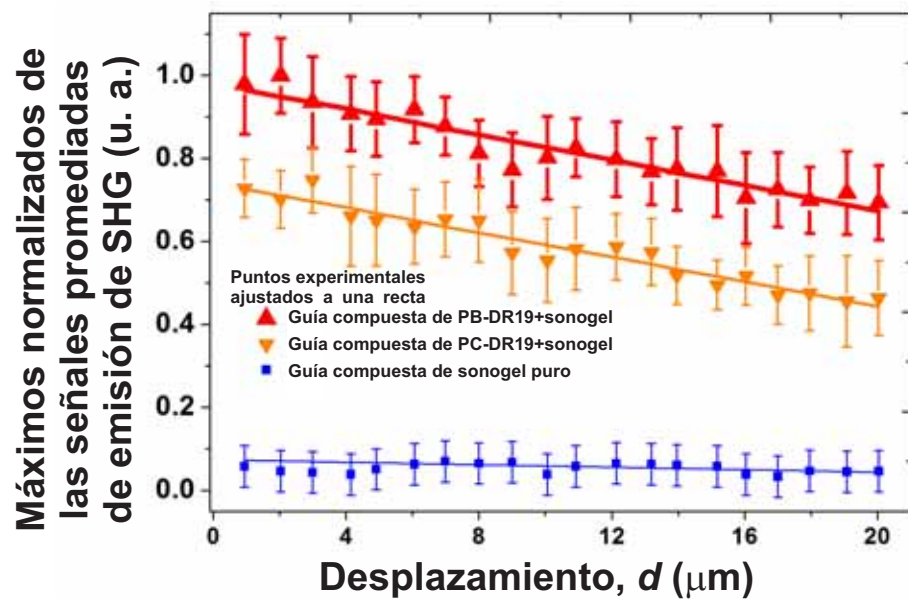


Figura 7.9: Máximos de las señales promediadas de emisión de SHG en función de la longitud recorrida en la guía de onda. Se muestran los resultados para las estructuras compuestas de PB-DR19+sonogel, PC-DR19+sonogel y sonogel puro.

Principales conclusiones y trabajo a futuro

Las principales conclusiones de esta tesis doctoral las podemos sintetizar en los siguientes puntos:

- Se lograron fabricar exitosamente materiales híbridos (orgánicos/inorgánicos): de dos moléculas dipolares novedosas (PB- y PC-DR19) dispersadas dentro de la matriz sonogel de SiO_2 para obtener muestras en tres formatos: monolitos, películas delgadas y guías de onda. En estos formatos se aplicaron diferentes metodologías de caracterización para contar con un estudio exhaustivo de sus propiedades físico-ópticas. Encontramos que cada formato brinda información relevante sobre sus propiedades intrínsecas y también sobre los otros formatos. Lo cual representa nuestra conclusión más relevante desde el punto de vista de desarrollo de materiales novedosos.
- Realizar esta investigación por etapas en los formatos estudiados (bulto, película delgada, guía de onda) nos permitió prevenir posteriores problemas en la estructura y agregación de los materiales híbridos, así como también identificar varios efectos foto-físicos por medio de las perspectiva e integración de la información obtenida en cada formato. Por lo cual, esta metodología es recomendable en el desarrollo de un nuevo material híbrido dirigido para la obtención de un prototipo fotónico. Esta dinámica de trabajo es nuestra conclusión más notable desde el punto de vista del desarrollo de materiales en el área de ingeniería y proceso.
- El vidrio sonogel, siendo una matriz vítrea amorfa y altamente porosa, es un excelente medio de inclusión de las unidades cromóforas, ya que la red mesoporosa sonogel brinda un entorno altamente transparente y química/térmicamente estable que permite la inclusión de una gran cantidad de moléculas ópticamente activas. Más aún, variando la inclusión del dopante se pueden ajustar diferentes propiedades ópticas en el material: índice de refracción, absorción, propiedades de emisión de SHG, entre otras. Por lo cual se pueden obtener nuevos materiales con potenciales aplicaciones en el diseño de novedosos prototipos de óptica integrada. De tal modo, el empleo sistemático del sonogel en la manufactura de nuevos materiales híbridos puede ser nuestra con-

tribución más significativa en el área de investigación básica de estado sólido.

- Se puede implementar instrumentación económica y altamente adaptable para complementar la manufactura y caracterización de los monolitos, las películas delgadas y guías de onda híbridas sonogel/cromóforo. Por ejemplo, en la manufactura, podemos mencionar las adecuaciones en el sistema *spin-coating* para contar con un sistema programable y no-manual, como el que se utilizaba anteriormente. En la parte de caracterización, podemos mencionar la instrumentación digital implementada para obtener el índice de refracción mediante el ángulo de Brewster, y también mencionar el análisis de interferogramas de Michelson. En general, esta aportación es la más relevante desde el punto de vista de instrumentación.
- La técnica fotoacústica ha mostrado ser una herramienta muy precisa, exacta y complementaria en los estudios de transiciones de fase de los materiales híbridos, la cual empleamos para determinar la T_g de las muestras híbridas. Más aún, se ha demostrado que con ligeras adaptaciones en la técnica fotoacústica, se le puede emplear para realizar estudios en función de la polarización para determinar características sobre la estructura y simetrías en sistemas orgánicos dicroicos, como fue el caso de la hoja de Polaroid-H y el recubrimiento de PB-DR19 con alineamiento molecular. Esta conclusión representa la aportación más creativa de este trabajo doctoral en área de ciencia básica.
- Aunque los dos polímeros utilizados cuentan con aceptable actividad en óptica no-lineal de segundo orden, la emisión y estabilidad de la señal de SHG de las muestras híbridas orientadas que contienen PB-DR19 es mayor que las correspondientes de PC-DR19. Por esta razón se recomienda utilizar el PB-DR19 para realizar posteriores estudios y proyectar futuros prototipos en óptica no-lineal. Lo cual representa nuestra conclusión concreta, hacia donde se deben concentrar los esfuerzos de futuras investigaciones, en el desarrollo de prototipos fotónicos basados en estos polímeros.
- Considerándolas por si solas como prototipos fotónicos, se fabricaron dos guías de onda híbridas capaces de emitir SHG a través de excitación directa. Encontramos que debido alto grado de absorción de los cromóforos a 532 nm no es viable realizar el cuasi-empatamiento de fase para manufacturar una guía de onda larga, pues la emisión de SHG no presentó oscilaciones en función de la longitud de camino óptico. Conclusión que representa instrumentalmente nuestra principal aportación al estudio de estos sistemas híbridos particulares.

Del mismo modo, podemos mencionar las direcciones de investigación que pueden llevarse a cabo para complementar y mejorar este trabajo de investigación doctoral en el mediano plazo:

- El estudio fotoacústico de la despolarización del recubrimiento orgánico requiere una investigación complementaria que demuestre la reversibilidad orientacional promedio en los cromóforos alineados/desordenados. Es decir, un siguiente estudio en esta línea de trabajo puede concentrarse en utilizar una celda electro-óptica con cromóforos *rod-like* en fase líquida desordenada; donde un campo eléctrico oriente a los cromóforos, y al desactivar al campo, observar la diferencia en la intensidad de emisión de un haz transmitido y en la señal fotoacústica. Por completes experimental, adicionalmente, el estudio de la ley de Malus fotoacústica y la determinación de las parámetros tensoriales se puede realizar en otras estructuras poliméricas o muestras biológicas anisotrópicas. Por ejemplo, en musculo estriado (e.g. miocardio de origen vacuno) o en tejidos vegetales (maderas y cortes en tejidos vegetales).
 - Utilizar esta metodología para manufacturar una guía de onda híbrida (orgánica/inorgánica) con propiedades de ONL con otras moléculas orgánicas con actividad óptica interesante. Por ejemplo, en un estudio preliminar se ha empleado moléculas octopolares y talocianinas dispersadas en bulto y película delgada sonogel. Sin embargo, se puede optar por estudiar la guía de onda con otras configuraciones de excitación, además de la directa, se puede excitar a la guía utilizando un prisma para bombear luz dentro de la estructura de la guía de onda planar, por ejemplo. Además de medir el cuasi empatamiento de fases en otras moléculas orgánicas menos absorbentes para asegurar que es posible medir la longitud de coherencia con la infraestructura actual que contamos en el laboratorio de óptica no-lineal del CCADET-UNAM.
 - Completar el desarrollo de un prototipo final para obtener el índice de refracción lineal utilizando polarimetría lineal. Empleando monturas mecánicas, una *web-cam* como sensor y una interfase usuario/máquina cómoda en la computadora personal o *netbook*.
 - Integrar los arreglos experimentales de medición de SHG en películas delgadas y guías de onda. De modo que se economicen recursos y sea viable en un mismo arreglo experimental realizar mediciones en estas dos clases diferentes de muestras. Probablemente, esta propuesta se puede realizar mediante monturas deslizables.
 - A largo plazo, fabricar una guía de onda de canales ópticos híbridos (orgánicos/sonogel), para contar con una configuración adicional de la de guía de onda planar. Considerando en particular que una guía de canales puede ser mejor integrada en un prototipo fotónico potencial.
-

Bibliografía

- [1] Reisfeld, *Smart Optical Materials by Sol-Gel Method*, <http://www.solgel.com/articles/Sept01/ren-intro.asp>, Solgel Gateway 5 de julio del 2005 última modificación marzo de 19-03-05
- [2] Martínez-Tomé, Esquembre, Mallavia, & Mateo, «*Development of a dual-analyte fluorescent sensor for the determination of bioactive nitrite and selenite in water samples*» *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*. **51**, pp. 484-489, (2010).
- [3] Memisevic, Riley, & Grant, «*Electrospun sol-gel fibers for fluorescence-based sensing*» *Progress in Biomedical Optics and Imaging - Proceedings of SPIE*. **7313**, art. no. 73130I, (2009).
- [4] Shyuan, Heng, Ahmad, Aziz, & Ishak, «*Evaluation of pesticide and heavy metal toxicity using immobilized enzyme alkaline phosphatase with an electrochemical biosensor*» *Asian Journal of Biochemistry*. **3**, pp. 359-365, (2008).
- [5] Nagai, Yasuda, Norimatsu, Fujioka *et. al.*, «*Oriented and low-density tin dioxide film by sol-gel mineralizing tin-contained hydroxypropyl cellulose lyotropic liquid crystal for laser-induced extreme ultraviolet emission*» *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*. **47**, pp. 4566-4576, (2008).
- [6] Deshpande, Jathar, & Rane, «*Effect of matrix treatment on spectroscopic properties of HCl catalysed sol-gel glasses containing coumarin laser dyes*» *Journal of fluorescence*. **19**, pp. 607-614, (2009)
- [7] Peled, Chiasera, Nathan, Ferrari, & Ruschin, «*Monolithic rare-earth doped sol-gel tapered rib waveguide laser*» *Applied Physics Letters*. **19**, art. no. 221104, (2008).
- [8] Parejo, Zayat, & Levy, «*Photostability and retention of UV absorber molecules in sol-gel hybrid UV-protective coatings*» *Journal of Sol-Gel Science and Technology. Journal of Sol-Gel Science and Technology* **53** pp. 280-286, (2010).
- [9] Pardo, Zayat, & Levy, «*Reaching bistability in a photochromic spirooxazine embedded sol-gel hybrid coatings*», *J Mat Chem*, **19**, pp. 6756-6760, (2009).

- [10] Zayat, & Levy, «*How can Sol-Gel contribute to optical devices?*», *Key Eng Mat*, 391, pp. 97-107, (2008).
- [11] García-Colín Scherer & Rodríguez Zepeda, **Líquidos exóticos**, Ed. Fondo de cultura economica, 1ra ed., (2006).
- [12] Brinker & Scherer, **Sol Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing**, Ed. Academic Press, San Diego, (1990).
- [13] Hench, **Sol-Gel Silica: Properties, Processing and Technology Transfer**, Ed. Noyes Data Corporation/Noyes Publications, (1998).
- [14] Tarasevich, *Amer. Cer. Soc. Bull.* **63**, (1984).
- [15] Zarzycky, *Hetereogen. Chem. Rew.* **1**, (1994).
- [16] Blanco, Esquivias, Litrán, Piñero, Ramírez del Solar & de la Rosa-Fox, *Applied Organometallic Chemistry*, **13**, 399 (1999).
- [17] Vollet, Donatti, Ibañez Ruiz, & de Castro, *Phys. Rev. B.* **67**, 184. (2003).
- [18] Flores-Flores, & Saniger, «*Catalyst-free SiO₂ sonogels*», *Journal of Sol-Gel Science and Technology, J Sol-Gel Sci Tech*, **39**, pp. 235-240, (2006).
- [19] Morales-Saavedra & Rivera, «*Linear and Non Linear Optical Properties of trans and cis-Poly(1-ethynylpyrene) Based Sonogel Hybrid Materials*», *Polymer* **47** (15), pp. 5330-5337, (2006).
- [20] Morales-Saavedra, Castañeda, Villagran-Muniz, Flores-Flores, Bañuelos, Saniger & Rivera, «*SHG-Activity Of Polar Nano-Structures Of LC-RED-PEGM-7 Based Sono-Gel Hybrid Materials*», *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **449**, pp 161-177, (2006).
- [21] Morales-Saavedra, Flores-Flores, Castañeda, Bañuelos & Saniger, *Preparation and Optical Characterization of Catalyst Free Sonolyzed Hybrid Materials*. (En evaluación: *Journal of Sol-Gel Science and Technology*).
- [22] Torres Zúñiga. «Desarrollo de películas delgadas sol-gel híbridas con efectos de óptica no lineal». Tesis de Maestría (Posgrado Ingeniería), UNAM, 2007.
- [23] Flores Flores. «Obtención de sonogel de SiO₂ en ausencia de catalizadores». Tesis de Doctorado (Posgrado en Ciencia e Ingeniería de materiales), UNAM, 2008.
- [24] Baccile, Babonneau, Thomas, *et al.* «Introducing ecodesign in silica sol-gel materials», *J. Mat. Chem.* **19**, pp. 8537-8559 (2009).
- [25] Franken *et. al.* *Phys Rev.Lett.* **7**, (1961), pp. 118.
-

- [26] Boyd, **Nonlinear optics**, Ed. Academic Press, Rochester, N.Y. (1992).
- [27] G. New, **Introduction to Nonlinear Optics**, Cap. 1 Ed. Cambridge (2011).
- [28] Yariv **Quantum Electronics** , Ed. J. Wiley, (1989).
- [29] Editores M. G Kuzyk & C. W. Dirk «Characterization techniques and tabulations for organic non-linear optical materials» Ed. Marel Dekker (Optical Eng. Vol 60). Capitulo 6: Second Harmonic Generation.
- [30] Azumai, Seo & Sato, «Enhanced second-harmonic generation with Cerenkov radiation scheme in organic film slab-guide at IR lines» IEEE Journal of Quantum Electronics 28 (1), pp. 231-238 (1992).
- [31] Kleinman, *Nonlinear Dielectric Polarization in Optical Media*, *Phys. Rev.*; **126** (1977).
- [32] Newnhan, **Properties of materials: anisotropy, symmetry, and structure**, Ed. Oxford (2005). Capítulo 3: symmetry, y capítulo 2): Nonlinear optics.
- [33] Halasyamani & Poeppelmeier, *Chem. Mater.*, 1998, 10, 2753.
- [34] J. E. Marder, G. D. Sohn, *Materials for nonlinear optics*, *Ame. Chem. Soc.*, (1991).
- [35] Joseph Zyss, **Molecular Nonlinear Optics, Materials physics and devices**. pag 252 (1994).
- [36] Mortazavi, Knoesen, Kowel, Higgins & A. Dienes, *J. Opt. Soc. Am. B* 6 733 (1989).
- [37] Dalton, Xu, Harper, Ghson, Wu, Liang, Montgomery & Jen, *Nonlinear Opt*, **10**(383) (1995).
- [38] Tong Kun Lim, Mi-Yun Jeong, Changho Song, & Doo Chul Kim «Absorption effect in the calculation of a second-order nonlinear coefficient from the data of a Maker fringe experiment» *Appl Opt* **37**(13) (1998)
- [39] Shen, **The Principles of Nonlinear Optics**, Wiley, New York, (1984).
- [40] Ju, Kim, Do, Kim, Park, Park, & Lee, «Second-harmonic generation in periodically poled nonlinear polymer waveguides» *Optics Letters* 29 (1), pp. 89-91 (2004)
- [41] Kajzar & Swalen, **Organic Thin Films for Waveguiding Nonlinear Optics**, Ed. Taylor & Francis, CRC . Cap 5: Orientational Order, poling and relaxation. pag 193-221 (1996).
- [42] Belmonte, Skettrup, & Pedersen, «Frequency doubling in LiNbO_3 using temperature-dependent QPM», *J of Optics A: Pure and Applied Optics* **1**(1), pp. 60-63 (1999).
- [43] Powers et al 1988b
-

- [44] Omenetto, *Role of lasers in analytical atomic spectroscopy: where, when and why*. Plenary Lecture, *JASS*, **13**, (1998).
- [45] Chang, Fu, Wu, Chen, Xu & Chen; «Growth of large CsB₃O₅ crystals»; *Journal of Crystal Growth*, **277**, pag.298302 (2005).
- [46] Saji, Hisaminato, Nishioka, Yoshimura, Mori & Sasaki; «Growth of nonlinear optical crystal CsB₃O₅ from self-flux solution»; *Journal of Crystal Growth* **274**, pag. 183190 (2005).
- [47] Arivuoli, D., «Fundamentals of nonlinear optical materials» *Pramana - Journal of Physics* **57**(5-6), pp. 871-883 (2001).
- [48] Chang, Chen, Chou, Kuo, & Jeng; «Polymers for electro-optical modulation» *Journal of Macromolecular Science - Polymer Reviews* **45** (2), pp. 125-170 (2005).
- [49] L. Dalton et al.
- [50] Hecht; «Designer organic molecules create a new class of nonlinear materials»; *Laser Focus World*; jan 123-126; (2008).
- [51] Mochida, Yamaguchi & Ishikawa; «Technology-oriented review and vision of 40-Gb/s-based optical transport networks» *Journal of Lightwave Technology* **20** (12), pp. 2272-2281 (2002).
- [52] Poberaj, Koechlin, Sulser, Guarino, Hajfler, & Gunter; «Ion-sliced lithium niobate thin films for active photonic devices», *Opt Mat* **31**(7), pp. 1054-1058 (2009).
- [53] Chaumel, Jiang, & Kakkar «Sol-gel materials for second-order nonlinear optics», *Chem Mat* **13**(10), pp. 3389-3395 (2001).
- [54] Kajzar & Swalen; **Organic Thin Films for Waveguiding Nonlinear Optics**, Taylor & Francis, CRC. Cap 5: Orientational Order, poling and relaxation. pag 193-221 (1996).
- [55] R. W. Munn & C. N. Ironside, **Principles and applications of nonlinear optical materials**, Ed. CRC, (1993).
- [56] Morrison & Boyd, **Química orgánica** Ed. Parsons (1998).
- [57] Zuñiga Román & Requena Rodríguez, **Espectroscopia atómica y molecular**, Ed. Prentice Hall (2007).
- [58] Prasad, Williams. **Introduction to Nonlinear Optical effects in molecules and polymers**. Ed. John Wiley & Sons. Inc. USA, (1991).
- [59] Garito, Shi & Wu, *Physics Today*, p51 (1994).
-

- [60] Pliska, Cho, Meier, Le Duff, Ricci, Otomo, Canva, & Stegeman, « Comparative study of nonlinear-optical polymers for guided-wave second-harmonic generation at telecommunication wavelengths», *J. Opt. Soc. Am.* **17** (2000).
- [61] Le Duff, Ricci, Pliska, Canva, Stegeman, Pong Chan & Twieg, «Importance of chromophore environment on the near-infrared absorption of polymeric waveguides», *Appl. Opt.* **39**, (2000).
- [62] Natansohn & Rochon, *Chem Rev* (2002).
- [63] Airinei, Rusu, & Barboiu «Responsive behavior of 4-(N-maleimido)azobenzene in polymers with aromatic main chain and side chain linked units» *Journal of the Brazilian Chemical Society* **21** (3), pp. 489-495 (2010).
- [64] Perez-Martinez, Gomez-Sosa, & Ogawa; «The orientation stability and UV irradiation of poly(hexa2,4diynilene1,6dioxy)benzoates and cinnamates containing Disperse Red 19»; *Journal of Macromolecular Science - Pure and Applied Chemistry* **42 A** (11), pp. 1561-1572 (2005).
- [65] Miura & Ogawa *Diacetylene-containing Polymers. XIII. Poly(hexa-2,4- diynylene-1,6-dioxydicinnamates) Containing an Azo Dye, Disperse Red 19*, *Polym Bull*, 49: 103110 (2002).
- [66] Hernandez, Ogawa, Watanabe, & Miyata; «Novel Diacetylene- and Chromophore-Containing Polymers and their Second Order Nonlinear Optical Properties» *Mol Cryst Liq Cryst* 374: 503512 (2002).
- [67] Haisch & Niessner «Light and sound-photoacoustic spectroscopy». *Spectroscopy Europe* 14/5 (2002).
- [68] Junru Wu; «Are sound waves isothermal or adiabatic?», *Am J Phys* **58** 694 (1990).
- [69] Visscher; Comment on «Are sound waves isothermal or adiabatic?» by Junru Wu [*Am. J. Phys.* 58, 694696 (1990)] *Am J Phys* **59** 948 (1991).
- [70] Hordvik & Schollosberg, «Photoacoustic technique for determining optical absorption coefficients in solids», *Appl Opt* **16**, 101107 (1977).
- [71] Manual UV-vis, shimadzu (1990).
- [72] Qiushi, Hong, Zefeng & Yongming; «Laser generation of acoustic waves in liquids using a Helmholtz resonance photoacoustic cell», *Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering* 7156, art. no. 71562J (2009).
- [73] Huanosta-Gutiérrez, Castañeda-Guzmán, Pérez-Ruiz, Huanosta-Gutiérrez, Huanosta-Tera, «Determination of ferroelectric transition temperature by photoacoustic effect: Involved phenomenology», *Rev Lat Met & Mat* **29**(1), pp. 23-31 (2009).
-

- [74] Diagrama de energía vs temperatura, que muestre la transición de fase.
- [75] Tsvetan, & Vassilev; «*Combined photoacoustic DSC for simultaneous temperature modulated measurements: does it really work?*», *Thermochimica Acta* 330 (1999) 145-154.
- [76] Castañeda-Guzmán, Villagrán-Muniz, Saniger-Blesa, & Pérez-Martínez; «*Photoacoustic phase transition of the ceramic BaTiO₃*» *Appl Phys Lett* **73**(5), pp. 623-625 (1998).
- [77] Lakshminarayana, Gouthami, Pisipati, Rao & Rao; «*Accurate method for the determination of phase transitions in liquid crystals with photoacoustic technique*» *Mol Cryst Liq Cryst* 511: 50152081528 (2009).
- [78] Ajtai, Filep, Schnaiter, Linke, Vragel, Bozo, Szabo, (2009) Leisner «*Novel multi-wavelength photoacoustic spectrometer for the measurement of the UVVis-NIR spectral absorption coefficient of atmospheric aerosols*». *J Aero sol Sci* 41:10209 (2010).
- [79] García-Segundo, Ramos-Ortiz & Villagrán-Muniz, «*Experimental evidence for radiation pressure on a macroscopic dielectric*» *Opt Comm* **225**(1-3), pp. 115-122 (2003).
- [80] Villagrán-Muniz & Zaragoza-Lemus. *Rev Sci Instrum* **70** (1999).
- [81] Patel & Tam. *Rev. Mod. Phys.* 53, p. 517. (1981).
- [82] Bennett & Bennett, Polarization, in *Handbook of Optics* (McGraw-Hill, New York, 1978), pp. 10.1310.14.
- [83] Land, Some Aspects of the development of sheet polarizers, *J Opt Soc Am* 41, 957-963 (1951).
- [84] Torres-Zúñiga, Castañeda-Guzmán, Pérez-Ruiz, Morales-Saavedra, & Zepahua-Camacho, «*Optical absorption photoacoustic measurements for determination of molecular symmetries in a dichroic organic-film*», *Optics Express*, **16**, (2008), pp. 20724-20733.
- [85] Morales-Saavedra, Ontiveros-Barrera, Torres-Zúñiga, Guadalupe-Banuelos, Ortega-Martínez, Rivera, & García, «*Preparation and morphological and optical characterization of azo-polymer-based SiO₂ sonogel hybrid composites*», *Smart Materials and Structures* , **18**, Article number 085024 (2009).
- [86] Morales-Saavedra, Castañeda, Bañuelos, & Carreón-Castro, «*Preparation of fullerene (C₆₀) based SiO₂ sonogel hybrid composites: UV laser induced photo-polymerization, morphological, and optical properties* », *J Nanosci & Nanotech*, **8**, pp. 3582-3594 (2008).
- [87] Hecht & Zajac, *Óptica*, Cap. Polarización, pag. 260 (1986).
-

- [88] Ernesto Rivera, Maria del Pilar Carreón-Castro, Lorena Rodríguez, Gerardo Cedillo, Serguei Fomine and Omar G. Morales-Saavedra, «Amphiphilic azo-dyes (RED-PEGM). Part 2: Charge transfer complexes, preparation of LangmuirBlodgett films and optical properties», *Dyes & Pigments*, (2006).
- [89] Castañeda-Guzmán, Villagrán Muniz, Saniger-Blesa, Lascano, & Fernández, «Photoacoustic study of phase transition in Aurivillius type ceramics», *Ferroelectrics*, **273**, pp. 327-332 (2002).
- [90] Gadde, Batchelor, & Kaifer, «Controlling the formation of cyanine dye H- and J-aggregates with cucurbituril hosts in the presence of anionic polyelectrolytes», *Chemistry-A European Journal*, **15**, pp. 6025-6031 (2009).
- [91] Kuzky, Pérez-Moreno, Zhou, Ramini, & et. al. «Experimental verification of a self-consistent theory of the first- second- and third-order (non)linear optical response», *arXiv*, 0908.3203v1 (physics, optics) agosto 21 2009.
- [92] Morales-Saavedra, Rivera, Flores-Flores, Castañeda, Bañuelos, & Saniger, «Preparation and optical characterization of catalyst free SiO₂ sonogel hybrid materials», *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **41** pp. 277-289 (2007).
- [93] Perez Martinez, **Estudio de propiedades ópticas no lineales de segundo orden (2-NLO) de compuestos poliméricos**, PhD. Thesis work, UNAM-Postgrado; pp.119 (2010).
- [94] Reed, Mashanovich, Headley, Chan, Timotijevic, & Gardes, «Silicon photonics: Are smaller devices always better?», *Japanese Journal of Applied Physics, Part 1: Regular Papers and Short Notes and Review Papers*, **45**, pp. 6609-6615 (2006).
- [95] Jalali, & Fathpour, «Silicon photonics», *Journal of Lightwave Technology*, **24**, pp. 4600-4615 (2006).
- [96] Suematsu, & Iga, «Semiconductor lasers in photonics», *Journal of Lightwave Technology*, **26** pp. 1132-1144 (2008).
- [97] Bauer «Poled polymers for sensors and photonic applications», *Journal of Applied Physics*, **80**, pp. 5531-5558 (1996).
- [98] Mingaleev, Schillinger, Hermann, & Busch. «Tunable photonic crystal circuits: Concepts and designs based on single-pore infiltration», *Opt Lett*, **29**, pp. 2858-2860 (2004).
- [99] O.S. Heavens, «Thin Film Physics» Methuen & Co-Ltd.: London, (1970).
- [100] Zhang, Yang, Wu, Wang, Chen, & Zhang; «Preparing optical thick films for planar waveguides with single spin-coating processes », *Applied Physics A: Materials Science and Processing* **81**, pp. 1203-1205 (2005).
-

- [101] Pham, Sarro, Bertens, & Van Den Brekel. «*Comparing the costs of photoresist coating using spin, spray, and electrodeposition systems*», *MICRO* **23**, pp. 45-49 (2005).
- [102] Eich, Sen, Looser, Bjorklund, Swalen, Twieg, & Yoon, «*Corona poling and real-time second-harmonic generation study of a novel covalently functionalized amorphous nonlinear optical polymer*», *J Appl Phys* **66**, pp. 2559-2567 (1989).
- [103] Jerald, Britten & Thomas; «*Non-Newtonian flow effects during spin coating large-area optical coatings with colloidal suspensions*, *J Appl Phys* **71** (1992).
- [104] Giacometti, Ribeiro, Raposo, Marat-Mendes, Carvalho Campos, & Dereggi, «*Study of poling behavior of biaxially stretched poly(vinylidene fluoride) films using the constant-current corona triode*», *Journal of Applied Physics* (1995), **78**, pp. 5597-5603.
- [105] Ribeiro, Balogh, & Giacometti. «*Corona poling and electroactivity in a side-chain methacrylate copolymer*», *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation* (2000), **7**, pp. 572-577.
- [106] Pulker; «*Characterization of optical thin films*», *Appl Opt*, **18** 1969-1977 (1979).
- [107] Hecht & Zajac; «**Óptica**», Cap. Polarización, (1986). Capítulo 9: Interferencia. pag. 304-308.
- [108] Fendley «*Measurement of refractive index using a Michelson interferometer Physics Education*» **17** (5), art. no. 001, pp. 209-211 (1982).
- [109] Pawlik, Mitus, Rau & Kajzar «*Poling of electro-optic materials: paradigms and concepts*». *Nonlinear Opt Quant Opt*, **40**:5763 (2010).
- [110] Chollet & Levy. «*Liquid Crystalline Polymers, in Organic Thin Films for Waveguiding Nonlinear Optics*». In: Kajzar & Swalen, editors. Amsterdam. Gordon and Breach Sc. Publ.; p.4946, (1996).
- [111] Page, Jurich, Reck, Sen, Twieg, Swalen, Bjorklund & Willson; «*Electro chromic and optical waveguide studies of corona poled electro optic polymer films*». *J Opt Soc Am B*; **7**:1239-50 (1990).
- [112] Kaye & Laby «**Tables of Physical and Chemical Constants**» (London: Longman) (1986).
- [113] Toshikuni «*Waveguide fabrication using organic nonlinear optical materials*» *J Opt A: Pure Appl Opt* **2** (2000).
-

Otras moléculas empleadas en la tesis

Durante el desarrollo de esta tesis doctoral se implementaron varias moléculas orgánicas como posibles candidatas para fabricar monolitos, películas delgadas y guías de onda con efectos ONL de segundo orden, en particular emisión de SHG. La mayoría de estos cromóforos contaba con el diseño molecular tipo D- π -A, el cual es apropiado para desplegar fenómenos relacionados con la primer hiperpolarizabilidad $\chi^{(2)}$, como se menciona en la sección 3.2. Sin embargo, durante el proceso de fabricación de los materiales híbridos y su correspondiente caracterización, estos compuestos orgánicos demostraron algunas características físicas inconvenientes para el desarrollo de una guía de onda que desplegará SHG (en el régimen dipolar) estable por largos periodos de tiempo (que fue el objetivo de esta tesis); por lo cual fueron descartadas. Con todo, estas moléculas pueden ser implementadas en otros arreglos experimentales y desarrollos tecnológicos con base de otros efectos ópticos no-lineales cuadráticos u otros ordenes; por lo cual es substancial realizar su caracterización y explorar sus cualidades en diferentes perspectivas experimentales y tecnológicas.

A continuación listamos tales moléculas estudiadas, mencionaremos su estructura molecular, sus características más relevantes, y sus posibles ventajas en otras propuestas experimentales en el campo de la ONL.

Moléculas orgánicas semiconductoras de PcFe(CN)L1, PcCo(CN)L1, PcFe(CN)L2, y PcCo(CN)L2 tal que L1 = 1,8 dihydroxiantraquinone L2 = doble sal de potasio de 1,8 dihydroxiantraquinone) Estos compuestos cuentan con muchos electrones- π y pueden presentar efectos de electroluminiscencia, por lo cual pudieran ser parte de un diodo emisor de luz orgánico (por sus siglas en inglés: OLED). Sin embargo son de estructura molecular centro-simétrica, por lo cual son inadecuadas para desplegar efectos ONL cuadráticos. Por otro lado, mostraron excelente incorporación en la matriz sonogel, por lo cual fueron ideales para realizar materiales híbridos monolíticos y en el formato de película delgada, realizándose caracterizaciones exhaustivas de sus propiedades eléctricas, estructurales y ópticas.

Familia de colorantes PnPEGMAN (n = 2,3,4, y 6) De acuerdo con la nomenclatura, p designa un polímero, n indica el número de unidad de etilén glicol en espaciador, PEG indica la presencia de un corto segmento de poli(etilén glicol) M significa *methacrylate* y AN indica la presencia de un aminonitrosustituyente en azobenceno. Estas moléculas cuentan con la estructura de D- π -A, por lo cual fueron

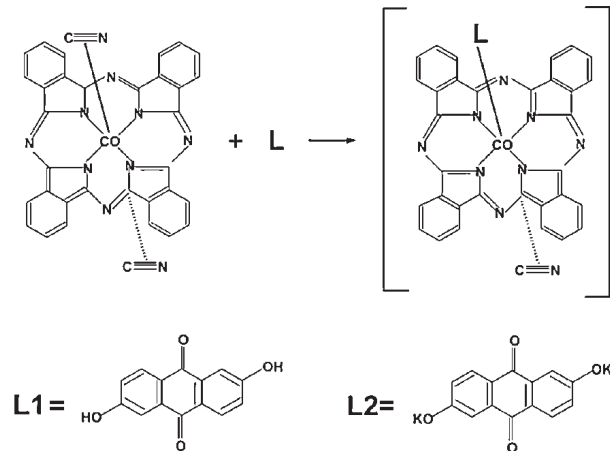


Figura A.1: Estructura química de las moléculas orgánicas de talocianinas metálicas: PcCo(CN)L1 y PcCo(CN)L2 .

estudiadas como candidatas a conformar materiales híbridos que emitieran SHG. Estos compuestos fueron exitosamente implementados en el sonogel en los formatos de bulto y película delgada, mostraron también adecuada alineación eléctrica (*poling*) por lo que los materiales híbridos exhibieron SHG. No obstante, estos sistemas orgánicos se desalinean fácilmente a temperatura ambiente, por lo cual el SHG se inhibe hasta cero. De tal modo que estos sistemas pueden ser adecuados para estructurar sistemas de obturadores ópticos (*optical switch*), por ejemplo. Entonces estos materiales híbridos fueron adecuados para realizar la caracterizaciones ópticas y estructurales.

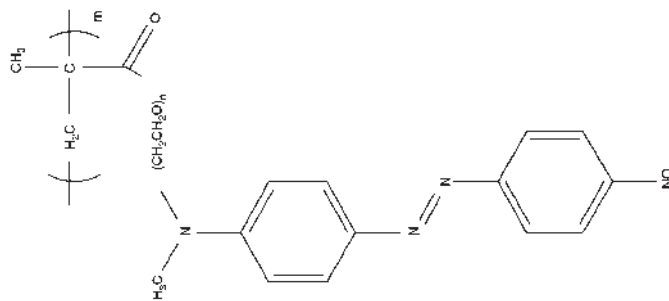


Figura A.2: Estructura química de las estructuras pMDR1 y pnPEGMAN implementados como especies dopantes para las redes vítreas del sonogel

Cristales líquidos con base de azobenceno RED-PEGM-7, RED-Me, RED-DIPEGM Todas estas moléculas emplean una base de azobenceno funcionalizado con NO_2 , mientras que sus extremos son funcionalizados con segmentos de asimétricos de grupos CH_3 . Estas moléculas presentaron adecuada incorporación al sonogel, por lo cual se fabricaron bultos y películas delgadas, las cuales al ser orientadas eléctricamente, presentan SHG. Estas muestras híbridas cuentan con excelentes propiedades estructurales y ópticas. Con todo, tales colorantes carecen de T_g , de modo que rápidamente se reduce la alineación del sistema y se pierde rápidamente la emisión de SHG.

Molécula octopolar 1,3,5-tris(ethynylphenyl)benzene-(1) Esta molécula con núcleo de benceno,

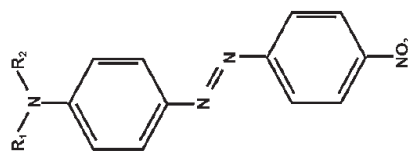


Figura A.3: Estructura molecular del RED-PEGM-7 ($R_1=CH_3$, $R_2=(CH_2CH_2O)_7CH_3$), RED-ME ($R_1=R_2=CH_3$), y RED- DIPEGM ($R_1=R_2=(CH_2CH_2)_7CH_3$).

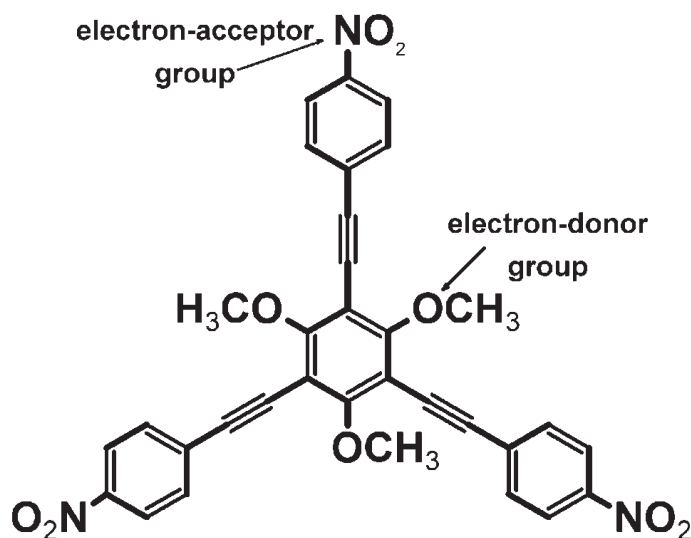


Figura A.4: Estructura química del octupolo implementado: 1,3,5-tris(ethynylphenyl)benzene-(1). El centro de la molécula es compuesto por un grupo donador de electrones, mientras que la periferia es compuesta por un grupo aceptor de electrones.

cerca del centro se encuentran grupos donadores de electrones, mientras que en la periferia se localizan grupos aceptores de electrones. Esta molécula es centro-simétrica y puede llegar a formar fases líquido cristalinas columnares y redes dendrimeras. Cuenta con excelente incorporación en el sonogel en el formato de bulto, y sin necesidad de un proceso de orientación, presenta SHG. Sin embargo, esta molécula no se puede describir por medio de teoría dipolar y es poco entendida la relación entre sus componentes tensoriales y la trasmisión de SHG. Además, esta clase de moléculas carece de empata-miento de fase y responde igual ante cualquier campo linealmente polarizado. No obstante, este diseño molecular puede ser de gran interés en sistemas ópticos independientes de la polarización incidente y de sencilla procesabilidad.

Rutinas programadas

Para el desarrollo de la tesis se programaron varios algoritmos para adquirir, controlar, analizar y presentar la información obtenida de los arreglos experimentales. En esta sección se presentan los códigos e interfaces implementados. Fue en Matlab donde se desarrollaron los códigos fuente de los programas. Matlab es un programa de código textual muy flexible de acondicionar en la manipulación de vectores y matrices. Además contiene amplias librerías para procesamiento numérico, de sencilla programación y documentación. Sin embargo, la programación y adecuación de interfaces para usuario es muy laboriosa.

A continuación detallaremos los algoritmos más representativos que se emplearon en esta tesis doctoral.

B.1. Medición de la intensidad de una imagen para medir el ángulo de Brewster

En los monolitos híbridos se determinó el índice de refracción por medio de ángulo de Brewster, ver sección 5.3. Para lo cual se instrumentó una *webcam* para monitorear de la intensidad del haz de luz. La cámara registraba la imagen, la cual era visualizada y procesada en una interface de Matlab. En la Fig. B.1 se muestra la pantalla de interface para usuario, del lado izquierdo de la figura se encuentra el recuadro donde se muestra el video, del lado derecho se muestra el histograma en tiempo real del video, en la parte inferior de la interface se encuentran botones para comenzar la captura, detenerla, el sistema se diseñó para capturar una sola imagen y cerrar el programa. A continuación se muestra el código matlab de este algoritmo.

```
function panelvicente2
%%Funcion principal de un programa que visualización de
%%video en vivo, con captura de imágenes instantáneas
%%que despliega un histograma de tonos y gráfica los perfiles
%%dependientes de la posición.
```

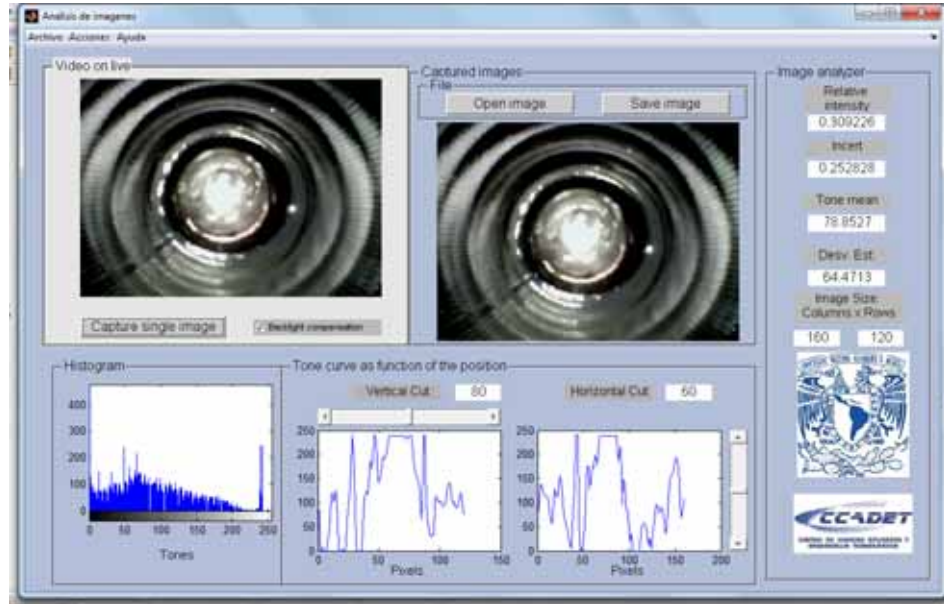



Figura B.1: Imagen de la pantalla de interface final del usuario para observar el video y el análisis detallado del histograma, promedio de pixeles tonales y perfiles (vertical u horizontal) de una imagen capturada. Además el programa permite guardar y cargar imágenes para su análisis.

%Tiene cambio de sensibilidad de la cámara y adquisición de
 %imágenes y despliega otros valores de interés.
 %Creado por Vicente Torres-Zúñig
 %México, febrero 2010

clc

close all

%Declaración de las variables globales

global Panelprincipal

global Ejes_principales Ejes_secundarios Ejes_histograma

global Ejes_horizotal Ejes_vertical

global vid src

global Uipanel_capturedimages Uipanel_imageanalyzer

global Uipanel_histograma Uipanel_tonecurves

global Push_guardar

global Text_horizotal Text_vertical

global slider_hor slider_ver

global Frame_intensity Frame_incert Frame_tone Frame_desvest

```
global text2_Resultadoint text2_Resultadoincert text2_ResultTONE
global text2_Resultdesvest
global checkbox_Backlightcompensation BacklightCompensation
```

```
%-----Panel Principal!-----
```

```
Panelprincipal = figure('NumberTitle','off', ...
'MenuBar','none',...
'Name','Análisis de imágenes',...
'Unit','normalized',...
'HandleVisibility', 'on',...
'Visible','on',...
'Position',[0.05 0.08 0.8 0.85],...
'Color',[0.7 .75 .85]);
```

```
%-----Area de botones-----
```

```
%-----UIPANEL Video on live-----
```

```
Lista.Frame_videolive = uipanel(...
'Title','Video on live',...
'FontSize',12,...
'ShadowColor',[0 0 0],...
'BackgroundColor',[0.9 .9 .9],...
'Position',[0.02 0.45 0.4 0.53]);
```

```
%Ejes para video on live
```

```
Ejes_principales = axes(...
'Parent',Panelprincipal,...
'Units','Normalized',...
'Position',[0.06 0.54 0.33 0.4]);
```

```
%%Comandos de video:-----
```

```
vid = videoinput('winvideo');
vidRes = get(vid, 'VideoResolution');
nBands = get(vid, 'NumberOfBands');
hImage = image( zeros(vidRes(2), vidRes(1), nBands),'parent',Ejes_principales );
preview(vid, hImage);
```

```

get(vid);
src=getselectedsource(vid)
m=get(src,'BacklightCompensation')
%Desactivar la compensacion de luz de fondo automatica
%src.BacklightCompensation='off';
%src.WhiteBalanceMode='manual';
Push_captura1 = uicontrol(...
'Style','push',...
'String','Capture single image',...
'FontSize',12,...
'Fontname','Arial',...
'Visible','on',...
'Units','Normalized',...
'BackgroundColor',[0.8 .8 .8],...
'ForegroundColor',[0 0 0],...
'Position',[0.06 0.465 0.16 0.04],...
'Callback','captura_1');

%-----UIPANEL Captured images-----
Uipanel_capturedimages = uipanel(...
'Title','Captured images',...
'FontSize',12,...
'Visible','off',...
'ShadowColor',[0 0 0],...
'BackgroundColor',[0.7 .75 .85],...
'Position',[0.42 0.45 0.38 0.52]);

%Ejes para captura instantanea de la imagen
Ejes_secundarios = axes(...
'Units','Normalized',...
'HandleVisibility','off',...
'visible','off',...
'Position',[0.45 0.46 0.33 0.4]);

%-----UIPANEL file-----
Uipanel_principal = uipanel(...

```

```
'Title','File',...
'FontSize',12,...
'BackgroundColor',[0.7 .75 .85],...
'ShadowColor',[0 0 0],...
'Position',[0.43 0.865 .36 .08]);
%get(Lista.Frame_principal)
%Push Abrir
Push_abrir = uicontrol(...
'Style','push',...
'String','Open image',...
'FontSize',12,...
'Fontname','Arial',...
'Visible','on',...
'Units','Normalized',...
'BackgroundColor',[0.8 .8 .8],...
'ForegroundColor',[0 0 0],...
'Position',[0.46 0.875 0.14 0.04],...
'Callback',' Abrir');
%Push Guardar
Push_guardar = uicontrol(...
'Style','push',...
'String','Save image',...
'FontSize',12,...
'Fontname','Arial',...
'Visible','off',...
'Units','Normalized',...
'BackgroundColor',[0.8 .8 .8],...
'ForegroundColor',[0 0 0],...
'Position',[0.63 0.875 0.14 0.04],...
'Callback',' Guardar');

%—————UIPANEL image analyzer —————
Uipanel_imageanalyzer = uipanel(...
'Title','Image analyzer',...
'FontSize',12,...
'Visible','off',...
```

```
'ShadowColor',[0 0 0],...  
'BackgroundColor',[0.7 .75 .85],...  
'Position',[0.81 0.02 .18 .95]);
```

%Texto Relative intensity

```
Frame_intensity = uicontrol(...  
'Style','text',...  
'String','Relative intensity',...  
'FontSize',11,...  
'Fontname','Arial',...  
'Visible','off',...  
'Units','Normalized',...  
'BackgroundColor',[0.73 .73 .73],...  
'Position',[0.85 0.88 0.095 0.05]);
```

%Resultado Relative intensity

```
text2_Resultadoint = uicontrol('Parent',Panelprincipal,...  
'Style','text',...  
'FontSize',12,...  
'Fontname','Arial',...  
'Visible','off',...  
'Units','Normalized',...  
'BackgroundColor',[1 1 1],...  
'ForegroundColor',[0 0 0],...  
'Position',[0.855 0.845 0.085 0.03]);
```

%Texto Incertidumbre

```
Frame_incert = uicontrol(...  
'Style','text',...  
'String','Incert',...  
'FontSize',11,...  
'Fontname','Arial',...  
'Visible','off',...  
'Units','Normalized',...  
'BackgroundColor',[0.73 .73 .73],...  
'Position',[0.85 0.77 0.095 0.03]);
```

%Resultado Incert

```
text2_Resultadoincert = uicontrol('Parent',Panelprincipal,...  
'Style','text',...  
'FontSize',12,...  
'Fontname','Arial',...  
'Visible','off',...  
'Units','Normalized',...  
'BackgroundColor',[1 1 1],...  
'ForegroundColor',[0 0 0],...  
'Position',[0.855 0.735 0.085 0.03]);
```

%Texto Tone mean

```
Frame_tone = uicontrol(...  
'Style','text',...  
'String','Tone mean',...  
'FontSize',11,...  
'Fontname','Arial',...  
'Visible','off',...  
'Units','Normalized',...  
'BackgroundColor',[0.73 .73 .73],...  
'Position',[0.85 0.65 0.095 0.03]);
```

%Resultado TONE MEAN

```
text2_ResultTONE = uicontrol('Parent',Panelprincipal,...  
'Style','text',...  
'FontSize',12,...  
'Fontname','Arial',...  
'Visible','off',...  
'Units','Normalized',...  
'BackgroundColor',[1 1 1],...  
'ForegroundColor',[0 0 0],...  
'Position',[0.855 0.615 0.085 0.03]);
```

%Texto Desvest

```
Frame_desvest = uicontrol(...
```

```
'Style','text',...
'String','Desv. Est.',...
'FontSize',11,...
'Fontname','Arial',...
'Visible','off',...
'Units','Normalized',...
'BackgroundColor',[0.73 .73 .73],...
'Position',[0.85 0.54 0.095 0.03]);
```

%Resultado Desvest

```
text2_Resultdesvest = uicontrol('Parent',Panelprincipal,...
'Style','text',...
'FontSize',12,...
'Fontname','Arial',...
'Visible','off',...
'Units','Normalized',...
'BackgroundColor',[1 1 1],...
'ForegroundColor',[0 0 0],...
'Position',[0.855 0.505 0.085 0.03]);
```

%———— Boton de compensacion de luz —————

```
checkbox_Backlightcompensation = uicontrol(...
'Style','Checkbox',...
'String','Backlight compensation',...
'FontSize',8,...
'Fontname','Arial',...
'Visible','on',...
'Value',1,...
'Units','Normalized',...
'BackgroundColor',[0.73 .73 .73],...
'Position',[0.25 0.47 0.14 0.03],...
'CallBack','Compensacion');
```

%—————UIPANEL histograma —————

```
Uipanel_histograma = uipanel(...
'Title','Histogram',...
'FontSize',12,...
'Visible','off',...
'ShadowColor',[0 0 0],...
'BackgroundColor',[0.7 .75 .85],...
'tag','histo',...
'Position',[0.024 0.03 .26 .395]);

%Ejes para el histograma
Ejes_histograma = axes(...
'Units','Normalized',...
'HandleVisibility','on',...
'visible','off',...
'Position',[0.07 0.11 0.2 0.25]);

%—————UIPANEL frame tone curve as function of the position—
Uipanel_tonecurves = uipanel(...
'Title','Tone curve as function of the position',...
'FontSize',12,...
'ShadowColor',[0 0 0],...
'Visible','off',...
'BackgroundColor',[0.7 .75 .85],...
'Position',[0.28 0.03 .52 .395]);

%Ejes para corte vertical
Ejes_vertical = axes(...
'Units','Normalized',...
'HandleVisibility','off',...
'visible','off',...
'Position',[0.32 0.075 0.2 0.22]);

%Texto vertical cut
Text_vertical = uicontrol(...
'Style','text',...
'String','Vertical Cut',...
```

```
'FontSize',11,...  
'Fontname','Arial',...  
'Visible','off',...  
'Units','Normalized',...  
'BackgroundColor',[0.7 .7 .7],...  
'Position',[0.3725 0.35 0.095 0.03]);
```

%Slider Vertical

```
slider_ver = uicontrol(...  
'Style','Slider',...  
'Visible','off',...  
'Value',0.5,...  
'min',0,'max',1,...  
'Units','Normalized',...  
'Sliderstep',[0.01 0.01],...  
'Position',[0.32 0.305 0.2 0.03],...  
'CallBack',' slider_vertical');
```

%Ejes para corte horizontal

```
Ejes_horizontal = axes(...  
'Units','Normalized',...  
'HandleVisibility','off',...  
'visible','off',...  
'Position',[0.56 0.075 0.2 0.22]);
```

%Texto horizontal cut

```
Text_horizontal = uicontrol(...  
'Style','text',...  
'String','Horizontal Cut',...  
'FontSize',11,...  
'Fontname','Arial',...  
'Visible','off',...  
'Units','Normalized',...  
'BackgroundColor',[0.7 .7 .7],...  
'Position',[0.6125 0.35 0.095 0.03]);
```

%Slider Horizontal

```
slider_hor = uicontrol(...  
'Style','Slider',...  
'Visible','off',...  
'Value',0.5,...  
'min',0,'max',1,...  
'Units','Normalized',...  
'Sliderstep',[0.01 0.01],...  
'Position',[0.77 0.075 0.02 0.22],...  
'Callback',' slider_horizontal');
```

%-----MENU-----**%----- % % % % ARCHIVO % % % % %-----**

```
Archivo = uimenu(Panelprincipal,'Label','Archivo',...
```

```
'Separator','off',...
```

```
'Enable','on');
```

```
uimenu(Archivo,'Label','Abrir imagen',...
```

```
'Separator','off',...
```

```
'Enable','on',...
```

```
'Callback',' Abrir');
```

```
uimenu(Archivo,'Label','Guardar imagen',...
```

```
'Separator','off',...
```

```
'Enable','on',...
```

```
'Callback',' Guardar');
```

```
uimenu(Archivo,'Label','Reiniciar',...
```

```
'Separator','on',...
```

```
'Enable','on',...
```

```
'Callback',' reinicia');
```

```
uimenu(Archivo,'Label','Salir',...
```

```
'Separator','off',...
```

```
'Enable','on',...
```

```
'CallBack','Salir');
```

```
%----- % % % % ACCIONES % % % %-----
```

```
Acciones = uimenu(Panelprincipal,'Label','Acciones',...
```

```
'Separator','off',...
```

```
'Enable','on');
```

```
Captura = uimenu(Acciones,'Label','Captura de imagen',...
```

```
'Separator','off',...
```

```
'Enable','on',...
```

```
'CallBack','captura_1');
```

```
%----- % % % % AYUDA % % % %-----
```

```
Ayuda = uimenu(Panelprincipal,'Label','Ayuda',...
```

```
'Separator','off',...
```

```
'Enable','on');
```

```
% Ayuda del programa
```

```
uimenu(Ayuda,'Label','Ayuda del producto',...
```

```
'Separator','off',...
```

```
'Enable','on',...
```

```
'Callback',' panel("Ayuda")');
```

```
function captura_1
```

```
global vid Ejes_secundarios data
```

```
set(vid,'ReturnedColorSpace','RGB')
```

```
data = getsnapshot(vid);
```

```
%set(vid,'FramesPerTrigger',1);
```

```
%start(vid);
```

```
%[data time] = getdata(vid,1);
```

```
%axes(Ejes_secundarios)
```

```
l=image(data,'parent',Ejes_secundarios);
```

```
%imshow(data);
```

```
%h=imshow(imagen,'parent',Ejes_secundarios);
stop(vid)
 analisis
function Compensacion
global src BacklightCompensation m checkbox_Backlightcompensation

%if (get(hObject,'Value') == get(hObject,'Max'))
% Checkbox is checked-take appropriate action

%else
% Checkbox is not checked-take appropriate action

%end
val= get(checkbox_Backlightcompensation,'Value');
if (val == 1)
    set(src,'BacklightCompensation','on');
    prendido=get(src,'BacklightCompensation')
    %src.BacklightCompensation='on'
else
    set(src,'BacklightCompensation','off');
    apagado= get(src,'BacklightCompensation')
    %src.BacklightCompensation='off'
end
function guardar
global data
%
[file, path]=uiputfile('*.jpg','Image Files'); %Guarda el archivo de imagen
if (file==0)
    return
end
if (isempty(findstr(file,'.jpg'))),
    file_red = [file '.jpg'];
end
filename = [path file]; %Se guardan las variables en el arreglo filename
%Se convierten los valores la imagen a una matriz A
imwrite(data,filename)
```

```

function abrir
global data Ejes_secundarios
%
[file, path]=uigetfile('*.jpg','Image Files'); %Se lee el archivo de la imagen
if (file==0)
    return
end
%
filename = [path file]; % Se guardan las variables en el arreglo filename
data = imread(filename,'jpg'); % Se trasladan los valores de la imagen a una matriz A
I=image(data,'parent',Ejes_secundarios); %Desplegamos la imagen
 analisis
function slider_horizontal
global A slider_hor Ejes_horizontal m

h=1-get(slider_hor,'Value');
l=round((h*(m-1))+1);
linex=A(l,:); %línea horizontal
plot(Ejes_horizontal,linex);
function slider_vertical
global A slider_ver Ejes_vertical n

v=get(slider_ver,'Value');
l=round(v*(n-1)+1);
liney=A(:,l); %línea horizontal
plot(Ejes_vertical,liney);
function reinicia
global Panelprincipal

close(Panelprincipal);
clear all;

```

```
panelvicente2
function salir
clear
close all
```

B.2. Rutina Matlab para analizar numéricamente las señales fotoacústicas

En las siguientes párrafos presentamos el *script* en Matlab utilizado para analizar las señales fotoacústicas de estudio de la orientación de los cromóforos en polarización paralela P y perpendicular S , que se describió en la sección 6.8. Este algoritmo es representativo de todos los análisis fotoacústicos realizados en la presente tesis.

Desde un osciloscopio digital es posible guardar las señales fotoacústicas en archivos ASCII o se pueden usar programas convertidores de archivos nativos hacia código ASCII. Estas se deben cargar en Matlab, entonces se puede usar la siguiente rutina para analizar las señales y obtener sus correspondientes gráficas. Este es el algoritmo en código Matlab programado.

```
%% Esta es la ayuda del programa analpelicm2axis.m
%% Previamente se tienen las sennales del osciloscopio guardadas en un
%% vector y. La salida del programa son las graficas de correlacion
%% estandar, correlacion de estabilidad y de promedio medio cuadratico

%inicio del programa

clear % limpia la pantalla, pero deja intacta la memoria
load y % vector donde se almacenan todos los archivos de la sennal fotoacustica
load t % vector inicial de temperatrua

%—— Acondicionamiento de la sennal

[fil col]=size(y);
for i=1:col,
    y(:,i)=y(:,i)-y(1:1,i); %rutina para ajustar los ofset a cero
end
A=y;
```

```

% Se dividene en dos las sennales, pues se capturan en serie cambiando
% la polarizacion P a S.
P1=[A(:,1) A(:,4) A(:,5) A(:,8) A(:,9) A(:,12) A(:,13) A(:,16) A(:,17) A(:,20) A(:,21) A(:,24) A(:,25)];
S1=[A(:,2) A(:,3) A(:,6) A(:,7) A(:,10) A(:,11) A(:,14) A(:,15) A(:,18) A(:,19) A(:,22) A(:,23) A(:,25)];
[fil col]=size(A);
%fil = tamaño de la señal fotoacustica
% col numero de señales fotoacusticas en cada temperatura
T=[23 28 45 56 63 79 84 99 110 118 135 142 146]; % vector de temperaturas empleado

%— Procesamiento numerico de sennales

% Analisis de la media cuadratica
RMSP=mean(abs(P1));
RMSS=mean(abs(S1));
% Analisis de correlacion standar
for i=1:13,
    y1(:,i)=xcorr(P1(:,1),P1(:,i),'coeff');
end
for i=1:13,
    y11(:,i)=xcorr(S1(:,1),S1(:,i),'coeff');
end
% Analisis de correlacion de estabilidad
for i=1:12,
    sta1(:,i)=xcorr(P1(:,i),P1(:,i+1),'coeff');
end
for i=1:12,
    sta11(:,i)=xcorr(S1(:,i),S1(:,i+1),'coeff');
end
% ———Maximos de correlación en A
%ESTANDAR
[pmaxP2 m1]=max(y1); % –valores maximos de las – correlaciones

[pmaxS2 m21]=max(y11); % –valores maximos de las – correlaciones (i vs i+1)

%ESTABILIDAD
[pmaxP3 m1]=max(sta1); % –valores maximos de las – correlaciones

```

```

[pmaxS3 m21]=max(sta11); % -valores maximos de las - correlaciones (i vs i+1)

%-----Graficación-----

subplot(121)
plot(T,pmaxP2,T,pmaxS2);
xlabel('Temperatura [oC]')
ylabel('Correlación Estandar')
title('pelicula')
grid

subplot(122)
plot(T(1:12),pmaxP3,T(1:12),pmaxS3);
xlabel('Temperatura [oC]')
ylabel('Correlacion de Estabilidad')
title('Pelicula')
grid

figure
plot(RMSP, T, 'b', RMSS, T, 'r')
% fin del programa

```

B.3. Rutina Matlab para calcular el índice de refracción de un interferograma

En la sección 6.6.1 se mostró que para calcular el índice de refracción de laminillas por medio del análisis de interferogramas de Michelson se deben implementar métodos numéricos. Realizando un barrido de valores de n para encontrar el mínimo de la ecuación 6.6 se obtiene el valor real de n . A continuación se muestra la rutina implementada en Matlab, la cual se comprobó su correcto funcionamiento obteniendo los valores de reportados por Fendley [108]. En la Fig. B.2 se muestra el comportamiento de la curva que describe la ecuación 6.6 para diferentes valores de orden de interferencia y ángulo de incidencia del haz, se observa para todas las variaciones existe un solo mínimo, el cual se relaciona con n , el resto de valores carecen de interpretación física; además; se observa que valores pequeños del ángulo y orden de interferencia generan una curva, mientras que para valores altos del ángulo y del

orden de interferencia esta ecuación describe una línea recta.

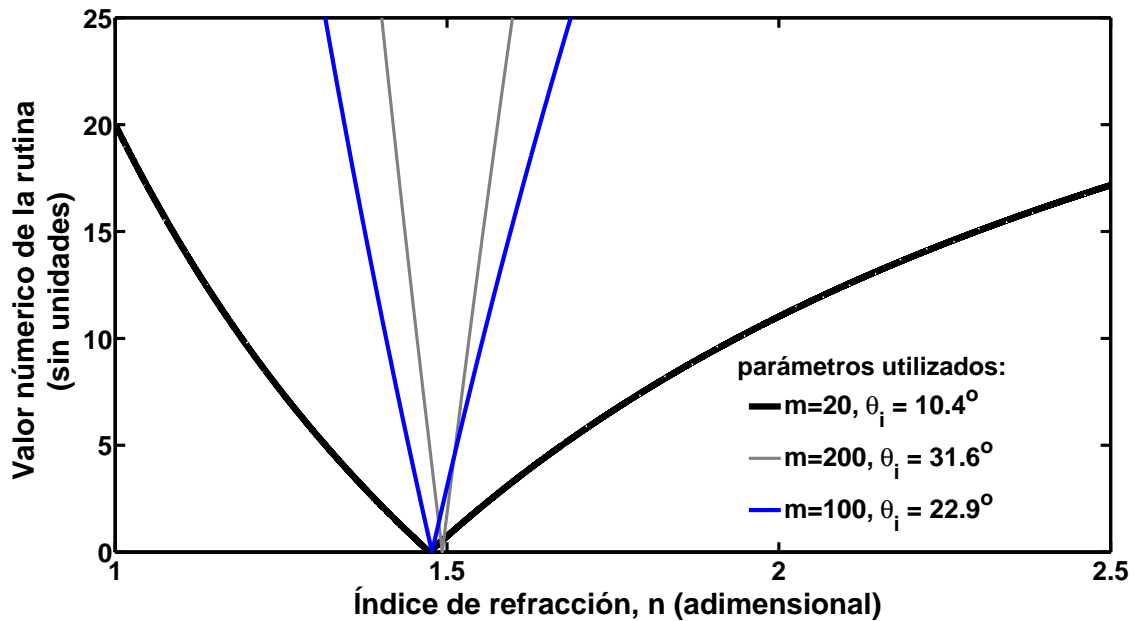


Figura B.2: Comportamiento de la ecuación 6.6 para obtener n de un interferograma de Michelson. Se observa que sólo existe un mínimo relacionado físicamente con n , los demás valores carecen de interpretación física.

%% Script para calcular el índice de refracción de una laminilla que se coloca en un brazo de un interferómetro de

% Michelson, después la laminilla se gira y se mide el ángulo de incidencia y orden de interferencia, ya se debe

% contar con el espesor de la muestra. Todas las unidades deben indicarse en metros.

% [n_bueno,n_ang_peque,n, muestreo] = michelson_n(m, f_i, d, lambda)

% el orden de interferencia m, el ángulo de incidencia del haz f_i (que es pequeño)

% los parámetros a dar son el espesor de la laminilla d , la longitud de onda de la fuente λ ,

%% parámetros a introducir

lambda = 546.2*10⁻⁹; % emisión verde 546.2 nm de una lámpara de mercurio, unidad en metros

d = 1.025*10⁻³; % 1.025 mm de espesor, unidad escrita en metros

f_i = 22.9; % el ángulo de incidencia es de 10.4 grados

m = 100; % veinte franjas de interferencia, pues esta cerca del régimen de pocas franjas, régimen de normal.

f_ir = f_i*pi/180; % convierte grados en radianes, pues así está definido para las funciones trigonométricas de Matlab

```

%%inicio de calculos
% fórmula aproximada, para ángulos pequeños
n_ang_peque = (f_ir.^2)/(f_ir - (m*lambda/d));
%scan para caclular n, a cualquier ángulo
contador = 1; % inicializando el contador
n=0.0; % valor inicial del índice de refracción
a=1.0; % valor inicial del scan del índice
b=3.5; % valor final del scan del índice
paso=0.0001; % su precisión numérica es hasta la cuarta cifra, para empatar con la referencia
p=round(abs(a-b)/paso);
muestreo=zeros(1,p);
for k = 1:1:p; % % % % % Quitamos "n" que es el índice de refracción, y ponemos otra variable como
arreglo. % % % % % % % % % % %
    f_r = asin( sin(f_ir)/n );
    A = n*( 1/cos(f_r) -1 );
    B = (cos(f_ir -f_r))/(cos(f_r));
    muestreo(contador) = abs(m - (2*d/lambda)*(A+1-B));
    contador = contador +1;
    n=paso+n;
end
k = (1:1:p)*paso; %muestreo realizado, OJO AQUI HAY ALGO MAL
[x,y] = min(muestreo); % en x se guarda el valor más pequeño de muestreo, en y se guarda la etiqueta
de posicion ese valor
n_bueno = k(y); % salida del índice de refracción buscado
% fin del script

```

B.4. Rutina Matlab para contabilizar franjas de interferencia de igual inclinación

En la sección 6.6.2 se mostró la instrumentación para medir el índice de refracción de laminillas por medio del análisis de interferogramas de un interferómetro de Michelson. Una parte esencial de este método es la obtención rápida y efectiva del orden de interferencia, el cual se puede obtener contando en número de franjas en una imagen de tamaño definido del interferograma. La rutina que se presenta a continuación automatiza esta tarea, y es lo suficientemente flexible como para incorporarse programas más robustos.

```

% Rutina para contar franjas interferometricas
%
% se requiere que las franjas seleccionadas sea lo más vertical posibles, o
% antes utilizar un programa para girar la imagen.
% antes de usar este programa se deben eliminar el ruido, tomar un solo
% canal y convertir a escala de grises o blanco y negro
%
% para seleccionar la imagen, usa boton alterno del cursor y saldra un menú
% donde aparece el comando de ejecución de crop
%
% Programa escrito por: Vicente Torres Zúñiga
% creacion: 20/dic/2009, última modificación: 17/feb/2010

clc
clear
close all % comandos para limpiar la memoria

% Acondicionamiento de la imagen
I = imread('franjas.jpg'); % cargando la imagen a analizar
figure; imshow(I); title('Imagen original'); % imagen original a manipular
I = imcrop(I); % seleccionando una parte de la imagen, la mejor

J = rgb2gray(I); % asegurando tener imagenes en escala de grises
format short % formato de salida de numeros, que es más comodo

a = sum(J); % la imagen se convierte en una matriz
a = a/max(a); % normalizando datos
plot(a); title('Imagen original seleccionada');
C = (max(a) -min(a))/(max(a) +min(a)); % contraste de las frajas,
contador = 0; % inicializando el contador

% Esto convierte unos o ceros la matriz z, para contar más sencillo la
% transición
for n = 1:length(a)
    if a(n) >= mean(a)
        a(n) = 1;
    end
end

```

```
else a(n) = 0;
end
end

% Empíza el contador de franjas!!
for n = 1:(length(a)-1) % para escanear al vector
    if a(n) == a(n+1) % comparando entre primer vecino
        else contador = contador +1;
            % cuando dos numeros no son iguales, la transicion marca un 1 en el contador
        end
    end
end

numero_de_franjas =contador/2 % dividimos entre dos porque hace dos trasiones en cada franja, cuando entra y cuando sale

% fin del programa
```

Índice de abreviaturas y símbolos

En el desarrollo del presente tesis doctoral se utilizan varios símbolos y abreviaturas, se presenta la siguiente lista (en orden alfabético en las descripciones) para identificar rápidamente el significado de estos símbolos y abreviaturas.

Simbología General:

α . Ángulo entre los ejes Z y z	ω . Frecuencia angular, frecuencia fundamental
θ . Ángulo de incidencia de un haz láser; por ejemplo, en el experimento de franjas de Maker.	V . Frecuencia normalizada
Φ . Constante dependiente de las propiedades mecánicas o termoplásticas de un medio	i, j, k . Índices cartesianos (= x, y, z)
A . Absorbancia óptica de un medio	z . Eje molecular, considerado como la dirección del momento dipolar
H . Amplitud de la onda acústica formada en un proceso foto-acústico.	Z . Eje macroscópico, asignado a la dirección de orientación de los cromóforos dentro del material híbrido.
W . Convolución de una señal foto-acústica	n . Índice de refracción real.
E . Campo eléctrico	η . Índice de refracción complejo: $\eta = n + iK$
C . Contraste o modulación entre dos señales	K . Índice de refracción totalmente complejo
d . Coeficiente de segundo orden	I . intensidad de un haz luminoso
d_{33} . Coeficiente de segundo orden con componentes en dirección (z,z,z)	t . Intervalo de tiempo Tiempo
d_{31} . Coeficiente de segundo orden con componentes en dirección (z,x,x)	i . Número complejo $\sqrt{-1}$
ν . Frecuencia	μ . Momento dipolar
	μ_{ind} . Momento dipolar inducido
	a_{TE} . Parámetro asimétrico en una guía de onda

- ρ_{opt} . Parámetro de orden obtenido por medio de transmisión óptica
- b . Parámetro normalizado del modo del índice de refracción neto en un una guia de onda.
- ρ_{FALP} . Parámetro de orden obtenido por medio de técnica FALP
- p . Polarización molecular eléctrica
- P . Polarizaron macromolecular eléctrica
- α . polarizabilidad molecular lineal
- β . Primera hiper-polarizabilidad o polarizabilidad de segundo orden
- γ . Segunda hiper polarizabilidad o polarizabilidad de tercer orden
- $\chi^{(n)}$. Tensor de susceptibilidad óptica no-lineal de orden n
- $\chi^{(1)}$. Tensor de susceptibilidad lineal
- $\chi^{(2)}$. Tensor de susceptibilidad óptica no-lineal de segundo orden
- $\chi^{(3)}$. Tensor de susceptibilidad óptica no-lineal de tercer orden
- 2ω . Segundo armónico
- 3ω . Tercer armónico
- S . Parámetro de orden
- L_c . Longitud de coherencia
- λ . Longitud de onda
- λ_{max} . Longitud de onda donde la absorción es máxima
- T_g . Temperatura de transición vítrea
- h . Constante de Planck
- π . sistema pi conjugado, donde los electrones se encuentran deslocalizados cuánticamente.
- c . Velocidad de la luz en el vacío
- Abreviaturas utilizadas:**
- FALP.** Foto-Acústica de Láser Pulsado
- FI** Fotoluminiscente
- ONL.** Óptica no-lineal
- NL.** No-lineal
- NLO.** *Non linear optics*
- RTI.** *Reflexion total interna*
- PMT.** Siglas en ingles de *photo-multiplier tube*
- SHG.** Siglas en ingles de *second harmonic generation*
-

Artículos y presentaciones sobre los resultados derivados del trabajo de tesis de doctorado

Como parte de las metas obtenidas en este trabajo de tesis doctoral se han presentado artículos en revistas indizadas de circulación internacional. A continuación detallamos los artículos publicados, aceptados y enviados en orden cronológico.

Artículos en revistas internacionales e indezadas:

1. **Torres-Zúñiga V.**, Castañeda-Guzmán R., Pérez-Ruiz J. S., Morales-Saavedra O. G., & Zepahua-Camacho M. «Optical absorption photoacoustic measurements for determination of molecular symmetries in a dichroic organic-film». *Opt Express* 16 (25), pp. 20724-20733 (2008).
2. Vergara M. E. S., Morales-Saavedra O. G., Ontiveros-Barrera F. G., **Torres-Zúñiga V.**, Ortega-Martínez R., & Rebollo A. O. «Preparation and optical and electrical evaluation of bulk SiO₂ sonogel hybrid composites and vacuum thermal evaporated thin films prepared from molecular materials derived from (Fe, Co) metallic phthalocyanines and 1,8 dihydroxiantraquinone compounds.» *Mat Sci and Eng B: Solid-State Materials for Advanced Technology* 158 (1-3), pp. 98-107 (2009).
3. Morales-Saavedra O. G., Ontiveros-Barrera F. G., **Torres-Zúñiga V.**, Guadalupe-Bañuelos J., & Ortega-Martínez R.. «Preparation and morphological and optical characterization of azo-polymers based SiO₂ sonogel hybrid composites». *Smart Mat and Struc* 8 (085024), pp. 14 (2009).
4. **Torres-Zúñiga V.**, Morales-Saavedra O. G., Rivera E., & Ortega-Martínez R.. «SHG of poled liquid crystalline azo-dye doped hybrid thin films prepared by the sonogel method». *Jou Mod Opt*, 57, pp. 65-73 (2010).

5. **Torres Zúñiga V.**, Morales-Saavedra O. G., Hennrich G., Flores-Flores J. O. & Ortega-Martínez R. «Morphology, linear and nonlinear optical response of octopolar chromophores embedded in silica sonogel matrix». *Mol Cryst Liq Cryst* 527, pp. 1-11 (2010).
6. **Torres-Zúñiga V.**, Morales-Saavedra O. G., Rivera E., Castañeda-Guzmán R, Bañuelos-Muñeton J. G. & Ortega-Martínez R., «Preparation and photophysical evaluation of monomeric liquid crystalline azo-dyes embedded in bulk and film SiO₂-sonogel glasses» *Jou Sol-Gel Sci Tech* 56 (1), pp. 7-18 (2010).
7. **Torres-Zúñiga V.**, Castaneda-Guzmán R., Morales-Saavedra O.G., Pérez-Martínez A.L., & Oga-wa T., «Monitoring molecular orientational order in NLO pushpull based polymeric films via photoacoustic measurements» *Opt Las Eng*, Aceptado (2011).
8. **Torres-Zúñiga V.**, & Morales-Saavedra O.G., «Spectroscopic and Nonlinear Photophysical Studies of Crystal-Violet Octupolar Dyes Embedded in Bulk SiO₂-Sonogel Optical Glasses», *Mat Chemistry Phys*, Enviado (2011).
9. **Torres-Zúñiga V.** , Sánchez-Vergara M.E. , Morales-Saavedra O.G. , Alvarez C. & Bañuelos J.G., «Photophysical properties of metallic-phthalocyanines dispersed in sonogel optical glasses» *Proc. SPIE* 8011, 801144 (2011); doi:10.1117/12.903435.
10. **Torres Zúñiga V.**, & Morales-Saavedra O. G., «Structural and Nonlinear Optical Properties of Crystal-Violet Octupolar Dyes Dispersed in Bulk SiO₂-Sonogel Optical-Glasses» (*Mat. Chem. & Phys.*) [con pequeñas modificaciones, en espera de aceptación, enero 2012].
11. **Torres Zúñiga V.**, Castañeda-Guzmán R., & Morales-Saavedra O.G., «Photoacoustic Monitoring of the Macroscopic Orientational Order in Disperse Red 1 Azo-Dye Based Dissolutions» (*International Journal of Thermophysics*) [enviado enero 2012].

Presentaciones en congresos internacionales y nacionales:

Conjuntamente, los resultados obtenidos también se presentaron en congresos internacionales y foros especializados en óptica, instrumentación y desarrollo de nuevos materiales. A continuación detallamos en orden cronológico los eventos en que se participó, exponiendo los resultados de esta tesis doctoral.

■ Congresos Internacionales.

1. **Torres-Zúñiga V.** , Castañeda-Guzmán R., Perez-Ruiz J. S., Zepahua-Camacho M., & Morales-Saavedra O. G.. «Determination of director axis in polymer-films by photoacotic of pulsed laser». XVII International Materials Research Congress, Cancún, México, Agosto 2008.
-

2. **Torres-Zúñiga V., et. al.** «SHG of poled liquid crystalline azo-dye doped hybrid thin films prepared by the sonogel method» Fifth International Topical Meeting on Nanostructured Materials and Nanotechnology 2008, Mexico-City
3. **Torres Zúñiga V.,** Morales-Saavedra O. G., Hennrich G., Flores-Flores J. O. & Ortega-Martínez R. «Morphology, linear and nonlinear optical response of octopolar chromophores embedded in a silica sonogel matriz». Optics Liquid Crystal-2009 (Erice, Italy, sept-ago. 2009)
4. **Torres Zúñiga V.,** «Quadratic non-linear optical response of organic molecules inserted in glassy sonogel composites». Lamp seminar, Triest, Italy, 8-19 feb, 2010.
5. **Torres-Zúñiga V.,** Sánchez-Vergara M.E., Morales-Saavedra O.G., Alvarez C. & Bañuelos J.G., «Photophysical properties of metallic-phthalocyanines dispersed in sonogel optical glasses». 22nd General Congress of the International Commission for Optics (ICO-22), Puebla, Mexico, agosto 2011.

■ **Congresos Nacionales:**

1. **Torres-Zúñiga V.,** Morales-Saavedra O. G., & Ortega-Martínez R.. «Obtención del índice de refracción complejo y el espesor en películas delgadas por medio del análisis iterativo de un sólo espectro de transmisión óptico». Congreso Nacional de Física 2008 (Zacatecas).
 2. **Torres-Zúñiga V.,** Morales-Saavedra O. G. & Ortega-Martínez R. «Algoritmo iterativo para medir el espesor, coeficiente de atenuación e índice de refracción en películas delgadas por un espectro de transmisión». Sociedad Mexicana de Instrumentación SOMI XXIII, Xalapa, Ver. 2008.
 3. **Torres-Zúñiga V.,** Morales Saavedra O. G., & Ortega Martínez R. «Caracterización óptica lineal y no-lineal de un medio octopolar híbrido: cristal violet alojado en una matriz de sonogel». Congreso Nacional de Ciencia e Ingeniería de Materiales, febrero 15-18, 2010, Puebla, Pue. México.
-