



**CENTRO DE INVESTIGACIONES
EN OPTICA, A.C.**

**NO LINEALIDADES CUADRÁTICAS EN
MOLÉCULAS DIPOLARES DETECTADAS
MEDIANTE LA TÉCNICA DE ESPARCIMIENTO
*HIPER – RAYLEIGH***

“TESIS DE MAESTRÍA”

Que para obtener el grado de **Maestro en Ciencias** presenta:

Licenciado en Ingeniería Física Sergio Augusto Romero Servín

Director de Tesis: Dr. Gabriel Ramos Ortiz

León, Guanajuato Abril 2009



**CENTRO DE INVESTIGACIONES
EN OPTICA, A.C.**

**NO LINEALIDADES CUADRÁTICAS EN
MOLÉCULAS DIPOLARES DETECTADAS
MEDIANTE LA TÉCNICA DE ESPARCIMIENTO
*HIPER – RAYLEIGH***

“TESIS DE MAESTRÍA”

Que para obtener el grado de **Maestro en Ciencias** presenta:

Licenciado en Ingeniería Física Sergio Augusto Romero Servín

Director de Tesis: Dr. Gabriel Ramos Ortiz

León, Guanajuato Abril 2009

Agradecimientos

A mi esposa (**Brenda Elizabeth Calvillo Castañeda**) quien ha estado siempre a mi lado para apoyarme y brindarme su cariño y comprensión, y a quien dedico esta tesis.

A mis padres (**Teresa Servin Guirado** y **Sergio Romero Martínez**) quienes me han apoyado a lo largo de toda mi vida.

A mi asesor (**Dr. Gabriel Ramos Ortiz**) quien siempre ha tenido paciencia y me ha brindado todo su conocimiento y amistad durante el tiempo que he tenido el privilegio de conocer.

Al **Químico Martín Olmos López** por su valiosa amistad, apoyo y orientación para la preparación de las muestras utilizadas en el presente trabajo de tesis.

A mis sinodales (**Dr. José Luis Maldonado Rivera**, **Dr. Raúl Alfonso Vázquez Nava** y al **Dr. Gabriel Ramos Ortiz**) quienes destinaron parte de su valioso tiempo para la revisión de este trabajo de tesis.

Al **Dr. Norberto Farfan** por la síntesis de las moléculas de boro utilizadas.

Al **Centro de Investigaciones en Óptica A. C.** por el apoyo brindado en el uso de sus instalaciones y laboratorios de investigación.

Al **Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT)** por el valioso apoyo económico brindado durante el transcurso de mi Maestría en Ciencias y sin el cual hubiese sido imposible culminarla.

CONTENIDO

Resumen	1
1 Introducción	3
2 Teoría de Esparcimiento	6
2.1 Esparcimiento de la luz	6
2.1.1 Tipos de esparcimiento	7
2.1.2 Modelo para la transferencia de energía	10
2.2 Esparcimiento <i>hiper – Rayleigh</i>	13
2.2.1 Introducción	13
2.2.2 Análisis matemático del esparcimiento <i>hiper – Rayleigh</i>	15
2.2.3 Esparcimiento <i>hiper – Rayleigh</i> en solución	18
3 Derivados de Boronatos con propiedades no lineales	21
3.1 Introducción	21
3.2 Antecedentes de estudios en boronatos	21
3.2.1 Estudios previos de no linealidades en boronatos derivados de Salicilideniminofenoles	23
4 Desarrollo Experimental	29
4.1 Preparación de Muestras	29
4.2 Procedimiento experimental para el desarrollo de la técnica de esparcimiento <i>hiper – Rayleigh</i>	30
4.2.1 Equipo utilizado para implementar la técnica de esparcimiento <i>hiper – Rayleigh</i>	30
4.2.2 Arreglo experimental para la técnica de esparcimiento <i>hiper – Rayleigh</i>	31
4.2.3 Detalles técnicos	33
4.3 Técnica de esparcimiento <i>hiper – Rayleigh</i>	38

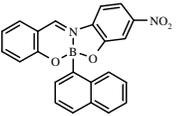
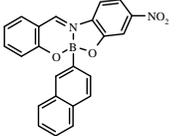
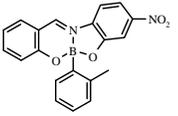
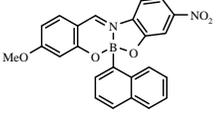
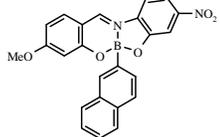
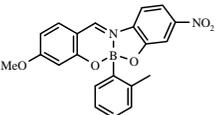
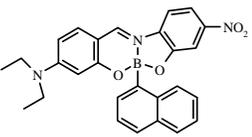
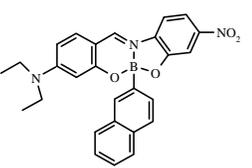
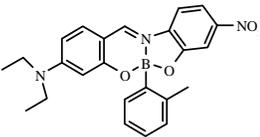
4.3.1 Método de referencia interna para el cálculo de β	39
4.3.2 Método de referencia externa para el cálculo de β	40
5 Resultados	42
5.1 Introducción	42
5.2 Molécula de referencia	43
5.3 Molécula octopolar cristal violeta (CV)	46
5.4 Moléculas de boronato estudiadas	50
6 Discusión y Conclusiones	54
6.1 Hiperpolarizabilidad β en las soluciones estudiadas	54
6.2 Comparación con resultados obtenidos mediante EFISH	56
6.3 ATZQ	62
6.4 HRS bajo un pulso de excitación de femtosegundos	63
6.5 Conclusión	65
7 Referencias	68

RESUMEN

El interés para sintetizar e investigar nuevos materiales orgánicos ha aumentado considerablemente en los últimos años; lo anterior debido a que se han encontrado características ópticas no lineales en estos materiales que los convierten en candidatos muy prometedores para ser utilizados en dispositivos fotónicos. De entre la enorme variedad de compuestos orgánicos, las moléculas dipolares del tipo “*push-pull*” han sido estudiadas en sus propiedades ópticas no lineales. Este tipo de moléculas dipolares se caracterizan por tener grupos donadores y aceptores conectados entre sí por una estructura de tipo π -conjugada (Enlaces tipo π simples y dobles alternados).

En el desarrollo del presente trabajo de tesis se realizó la caracterización de la no linealidad cuadrática para una serie de moléculas dipolares. En particular, se caracterizaron las no linealidades cuadráticas para una familia de moléculas dipolares conteniendo boro en su estructura, determinando de manera directa el valor de la primera hiperpolarizabilidad β (el equivalente microscópico de la susceptibilidad no lineal $\chi^{(2)}$). Las muestras fueron preparadas en solución a distintas concentraciones. Para la caracterización no lineal de segundo orden se implementó un arreglo experimental conocido como “Técnica de esparcimiento *hyper-Rayleigh* (HRS, por sus siglas en inglés *hyper-Rayleigh scattering*), la cual bajo ciertas condiciones determina directamente el valor de β . Este arreglo emplea un láser pulsado de Nd:YAG ($\lambda=1064$ nm), como bombeo, para determinar la intensidad del esparcimiento correspondiente al segundo armónico óptico ($\lambda=532$ nm). Los resultados obtenidos para las distintas moléculas de boro se muestran en la tabla 1.

Tabla 1. Resultados obtenidos para las muestras de moléculas de boro.

<i>Moléculas de Boro</i>		$\beta [10^{-30} \text{ esu}]$
	1 – a	22
	1 – b	35
	1 – c	-----
	2 – a	270
	2 – b	338
	2 – c	382
	3 – a	855
	3 – b	1068
	3 – c	1326

1. INTRODUCCIÓN

Los efectos no lineales en un material son consecuencia de la modificación que sufren sus propiedades ópticas en presencia de un campo eléctrico externo intenso. Existen varios tipos de interacciones ópticas no lineales como son: generación del segundo armónico (SHG por sus siglas en inglés *Second Harmonic Generation*), generación de suma o diferencia de frecuencia (SFG, DFG por sus siglas en inglés *Sum – Difference of Frequency Generation*), oscilación óptica paramétrica, generación de tercer armónico (THG, por sus siglas en inglés *Third Harmonic Generation*), efecto Kerr, absorción saturable, efecto foforefractivo, absorción de dos fotones (TPA, por sus siglas en inglés *Two Photon Absorption*), dispersión *Hiper-Rayleigh*, segunda dispersión *Hiper-Rayleigh*, dispersión Raman, dispersión *Hiper-Raman*, segunda dispersión *Hiper-Raman*, dispersión Brillouin, etc.

En general todos los materiales exhiben fenómenos ópticos no lineales; no obstante, la intensidad de campo requerida para observar tales efectos varía dependiendo de cada material. En los cristales orgánicos y los materiales orgánicos, la no linealidad se deriva de su estructura molecular, mientras que, en los materiales de bulto (cristales inorgánicos) la no linealidad, generalmente, es consecuencia de transiciones electrónicas de una banda energética a otra, tal y como ocurre en los metales y semiconductores. [1 – 3]

En particular, los materiales orgánicos con estructura tipo π -conjugada exhiben efectos no lineales de manera eficiente, y por ende, son buenos candidatos para aplicaciones

fotónicas; lo anterior es debido a que sus electrones tienen una notable deslocalización a lo largo de su estructura molecular, lo cual favorece un proceso de polarización (lineal y no lineal) en presencia de campos electromagnéticos. Además, en estos materiales es posible controlar la longitud y la estructura química del puente conjugado así como la elección de un par apropiado de grupos donador–aceptor provocando la optimización de las características electro–ópticas y ópticas no lineales. En conjunto con esto, se tienen las propiedades intrínsecas de los materiales orgánicos, tales como su bajo costo, la facilidad para procesarlos e integrarlos en películas delgadas y fibras, lo cual abre la puerta a toda una gama de posibles aplicaciones. [4]

Uno de los sistemas moleculares orgánicos más comúnmente estudiados, como material no lineal, es el de tipo dipolar conocido como “*push–pull*” (Figura 1). Estas moléculas se caracterizan por tener grupos donadores y aceptores electrónicos en sus extremos conectados entre sí por un puente π –conjugado (enlaces covalentes simples y dobles alternados), lo cual permite una deslocalización electrónica a lo largo de toda la molécula. En este sentido, la Figura 1 muestra la estructura general para una molécula dipolar del tipo “*push–pull*”, formada por un grupo aceptor (A) y un grupo donador (D) ligados por un puente electrónico π –conjugado en una dimensión.

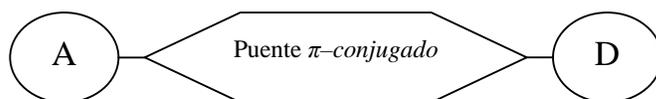


Figura 1. Estructura general para el sistema “*push–pull*” en una molécula dipolar.

Estos materiales presentan altos valores de no linealidades cuadráticas y cúbicas en el visible e infrarrojo cercano [5 – 7]. De particular interés para esta tesis, recientemente se

han sintetizado moléculas dipolares del tipo “*push-pull*” en base a Boro. Algunas de estas moléculas han demostrado ser útiles para aplicaciones en fotorefractividad, puesto que se ha determinado un rompimiento de la centrosimetría debida a la orientación de los dipolos eléctricos en presencia de un campo eléctrico intenso. [8-10]

Además del efecto fotorefractivo se han realizado estudios de espectroscopía en el visible e infrarrojo cercano así como no linealidad cuadrática, esta última, determinada mediante varias técnicas como Z-Scan y segundo armónico por campo eléctrico inducido (EFISH, por sus siglas en inglés *Electric Field Induced Second Harmonic*). Por su parte, utilizando la técnica EFISH se han obteniendo valores del producto de la primera hiperpolarizabilidad β y del momento dipolar μ de la molécula [8, 10]. Sin embargo, esta técnica no proporciona una medida directa de β , siendo éste, el parámetro a ser optimizado en el diseño de moléculas orgánicas no lineales.

Motivados por esto, en el presente trabajo de tesis se implementó una técnica denominada HRS para determinar directamente la primera hiperpolarizabilidad β en soluciones de moléculas dipolares conteniendo boro en su estructura. Esta técnica consiste en la recolección de luz correspondiente al segundo armónico no coherente esparcido por la solución. Una ventaja trascendente de HRS consiste en la determinación de β en soluciones de moléculas octopolares, dipolares, moléculas no polares e incluso moléculas iónicas, en contraste con la técnica EFISH que solo puede utilizarse para la medición de moléculas dipolares. [11 – 13]. Como prueba de lo anterior, se incluye un ejemplo de la medición de β para una molécula octopolar.

2. TEORIA DE ESPARCIMIENTO

2.1 Esparcimiento de la luz

Cuando la luz se propaga en un medio distinto al vacío se inducen dipolos eléctricos oscilantes sobre las moléculas y átomos del medio en el que se propaga originados por el campo eléctrico de la luz. Son precisamente estos dipolos quienes hacen posible, en su mayoría, el poder observar las distintas propiedades ópticas que posee el medio sobre el cual se propaga la luz mediante un proceso de esparcimiento en todas direcciones.

La interacción entre la radiación electromagnética y la materia puede ser vista a través de un proceso clásico de polarización en el cual las partículas cargadas (electrones y protones) asociadas con las moléculas y átomos de una sustancia forman dipolos eléctricos como respuesta a un campo eléctrico externo. La energía absorbida por estos dipolos durante la interacción con el campo eléctrico origina un campo interno de excitación molecular provocando, en consecuencia, un campo de radiación externa. Este segundo campo no necesariamente se propaga en la misma dirección o con la misma fase que el campo eléctrico externo; lo anterior debido a que en algunos casos parte de la energía es disipada en forma de calor, ocasionado por un fenómeno de absorción en el medio. [14, 15]

El esparcimiento de la luz generalmente tiene su origen en las inhomogeneidades que existen en el medio. Un medio ópticamente inhomogéneo puede ser el resultado de imperfecciones o dopantes; no obstante, el esparcimiento de la luz puede ser observado

aún sin dopantes, en este caso las inhomogeneidades ópticas se deben a fluctuaciones en la constante dieléctrica (ϵ).

Considerando moléculas en solución, como un caso particular, el esparcimiento de luz es debido a fluctuaciones locales espontáneas que generalmente aumentan en función a la concentración molecular provocando una dependencia entre ésta y el esparcimiento; aunado a esto, se conocen otras dependencias tales como: esparcimiento debido a la anisotropía de las moléculas, densidad–esparcimiento y orientación molecular–esparcimiento. [16, 17]

En la mayoría de los experimentos acerca de esparcimiento, se realizan dos tipos de mediciones: la primera considerando la intensidad como función de la energía transferida por el esparcimiento y la segunda tomando la intensidad como función del momento considerando todas las posibles transferencias de energía.

2.1.1 Tipos de Esparcimiento

Generalmente los fenómenos de esparcimiento y dispersión se caracterizan por un proceso de absorción fotónica. Existen dos tipos de esparcimiento: elástico e inelástico. El esparcimiento elástico puede ser visto como un proceso lineal en el cual la dirección del vector de propagación de la radiación esparcida no cambia respecto al vector de propagación del campo eléctrico incidente; aunado a esto posee propiedades ópticas similares, tales como longitud de onda y frecuencia; este es el caso del esparcimiento *Rayleigh* y el esparcimiento *Mie*. Por su parte, el esparcimiento inelástico representa un

proceso no lineal en el cual la radiación esparcida exhibe cambios tanto en la frecuencia como en la dirección del vector de propagación del campo eléctrico incidente. Este tipo de esparcimiento corresponde al fenómeno de dispersión Raman, dispersión Brillouin, esparcimiento *hiper-Rayleigh*, segundo esparcimiento *hiper-Rayleigh*, dispersión *hiper-Raman*, segunda dispersión *hiper-Raman*, entre otros.

Esparcimiento Rayleigh

El esparcimiento Rayleigh consiste en la absorción de radiación proveniente de un campo eléctrico exterior mediante un proceso molecular, seguido de un re-emisión de radiación en la misma frecuencia que el campo incidente.

Esparcimiento Mie

El esparcimiento Mie consiste en una solución para las ecuaciones del esparcimiento de la radiación electromagnética de *Maxwell* considerando partículas esféricas, normalmente es aplicado a sistemas en los que los radios de las partículas son del orden de la longitud de onda visible o mayores. Esta teoría, formulada por el físico Alemán *Gustav Mie*, es utilizada cuando se habla de aquellas soluciones de las ecuaciones de *Maxwell* para la dispersión de esferas o cilindros infinitos, o en general cuando se tratan de resolver los problemas de dispersión mediante una solución exacta.

En contraste con el esparcimiento *Rayleigh*, la solución al problema de esparcimiento planteado por Mie es válida para todas las longitudes de onda, obteniendo resultados numéricos y asumiendo un medio homogéneo, isotrópico y ópticamente lineal.

Dispersión Brillouin

La dispersión Brillouin se observa cuando existe un cambio tanto en la frecuencia como en el vector de propagación de la radiación incidente y consiste en la dispersión de dos pequeñas regiones sobre la región de esparcimiento *Rayleigh* y es debido a una absorción y una emisión de fonones acústicos; esto se observa siempre que la luz esparcida se considere en función de la longitud de onda o la frecuencia.

Dispersión Raman

La dispersión *Raman* consiste en la absorción y emisión de fotones esparcidos, ocasionado por una absorción o emisión de fonones ópticos. El fotón es dispersado a una frecuencia distinta y puede ocurrir:

A) El fotón ha sido dispersado a una frecuencia menor y se denomina dispersión *Raman – Stokes*; Lo anterior es debido a una transferencia de energía del fotón a la molécula ocasionando un cambio en el estado de vibración de la molécula, seguido de una re-emisión del fotón a una frecuencia $\nu_S = \nu_0 - \nu_R$, en donde ν_0 corresponde a la frecuencia del campo incidente, ν_R la frecuencia *Raman* y ν_S la frecuencia *Raman – Stokes*.

B) El fotón ha sido dispersado a una frecuencia mayor y se denomina dispersión *Raman – anti-Stokes*; lo anterior es provocado por una transferencia de energía de la molécula al fotón, lo cual significa que la molécula no se encuentra en su estado de vibración fundamental (de mínima energía) sino que está en uno de mayor energía y después de la interacción pasa a este estado fundamental. En este caso el fotón es dispersado a una frecuencia $\nu_{AS} = \nu_0 + \nu_R$, en donde

ν_0 corresponde a la frecuencia del campo incidente, ν_R la frecuencia *Raman* y ν_{AS} la frecuencia *Raman – Anti-Stokes*.

En consecuencia de esto, cada material tendrá un conjunto de valores ν_R característicos de su estructura poliatómica y de la naturaleza de los enlaces químicos que forman al material. En ocasiones también unido al efecto *Raman* se produce un efecto de fluorescencia (efecto de absorción de Luz) que puede llegar a cubrir las bandas Raman.

Esparcimiento hiper – Rayleigh y dispersión hiper – Raman

Cuando incide radiación monocromática en un medio a una frecuencia ω , la radiación esparcida por el medio debido a la aniquilación de dos fotones absorbidos se realiza a una frecuencia 2ω para el esparcimiento *hiper – Rayleigh* y $2\omega \pm \omega_M$ para la dispersión *hiper – Raman*. Este tipo de esparcimiento ocurre sobre todas direcciones, sin embargo la intensidad y la polarización dependen de la dirección de observación.

Segundo esparcimiento hiper – Rayleigh y segunda dispersión hiper – Raman

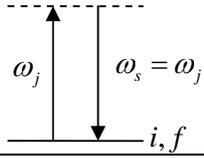
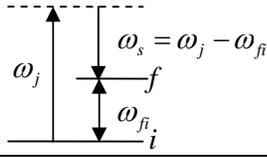
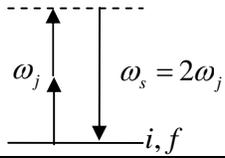
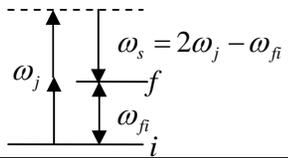
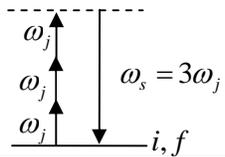
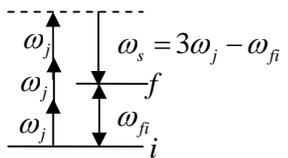
Este proceso de esparcimiento se logra cuando se aniquilan tres fotones de frecuencia ω para dar lugar a un fotón con frecuencia 3ω para el segundo esparcimiento *hiper – Rayleigh* y $3\omega \pm \omega_M$ para la segunda dispersión *hiper – Raman*.

2.1.2 Modelo para la transferencia de energía

La interacción de n_j fotones, cada uno con energía $\hbar\omega_j$, con una molécula de energía E_i debido al fenómeno de esparcimiento, provoca la aniquilación de un fotón de energía $\hbar\omega_j$, la creación de un nuevo fotón con energía $\hbar\omega_s$ y la transición de energía en la molécula a un nivel E_f , en este caso la energía de la molécula es $E_{fi} = \hbar(\omega_j - \omega_s)$, o bien

$\omega_s = \omega_j - \omega_{\bar{j}}$. Para el modelo de transferencia de energía se define la cantidad N_f , que representa el número de fotones incidentes y aniquilados durante el proceso de esparcimiento; de lo anterior se deduce que el número de fotones aniquilados y creados es N_f+1 . Por ejemplo, en un proceso en el cual están involucrados dos fotones (uno que incide y otro que se esparce) se tiene $N_f+1=2$, por lo que resulta conveniente definir una cantidad M que representa los fotones esparcidos; este ejemplo describe el esparcimiento *Rayleigh*. La tabla 2 muestra los distintos procesos de esparcimiento *Rayleigh* y dispersión *Raman*.

Tabla 2. Transferencia de energía en los procesos de esparcimiento *Rayleigh*, *Raman*, *Hiper-Rayleigh*, *Hiper-Raman*, *Hiper-Rayleigh* e *Hiper-Raman* de segundo orden

N_f, M	Estado de energía inicial		Estado de energía final		Frecuencia Esparcida	Diagrama Energético	nombre del proceso
	Fotones	Molécula	Fotones	Molécula			
$N_f=1$ $M=1$	$n_j \hbar \omega_j$	E_i	$(n_j - 1) \hbar \omega_j + \hbar \omega_s$	$E_f = E_i$	$\omega_s = \omega_j$		<i>Rayleigh</i>
$N_f=1$ $M=1$	$n_j \hbar \omega_j$	E_i	$(n_j - 1) \hbar \omega_j + \hbar \omega_s$	$E_f = E_i + \hbar \omega_{fi}$	$\omega_s = \omega_j - \omega_{fi}$		<i>Raman Stokes</i>
$N_f=2$ $M=1$	$n_j \hbar \omega_j$	E_i	$(n_j - 2) \hbar \omega_j + \hbar \omega_s$	$E_f = E_i$	$\omega_s = 2\omega_j$		<i>Hiper-Rayleigh</i>
$N_f=2$ $M=1$	$n_j \hbar \omega_j$	E_i	$(n_j - 2) \hbar \omega_j + \hbar \omega_s$	$E_f = E_i + \hbar \omega_{fi}$	$\omega_s = 2\omega_j - \omega_{fi}$		<i>Hiper-Raman Stokes</i>
$N_f=3$ $M=1$	$n_j \hbar \omega_j$	E_i	$(n_j - 3) \hbar \omega_j + \hbar \omega_s$	$E_f = E_i$	$\omega_s = 3\omega_j$		<i>Hiper-Rayleigh segundo orden</i>
$N_f=3$ $M=1$	$n_j \hbar \omega_j$	E_i	$(n_j - 3) \hbar \omega_j + \hbar \omega_s$	$E_f = E_i + \hbar \omega_{fi}$	$\omega_s = 3\omega_j - \omega_{fi}$		<i>Hiper-Raman segundo orden</i>

La figura 2 muestra un diagrama espectral para los esparcimientos *Rayleigh*, *Raman* y *Brillouin*. [18 – 20]

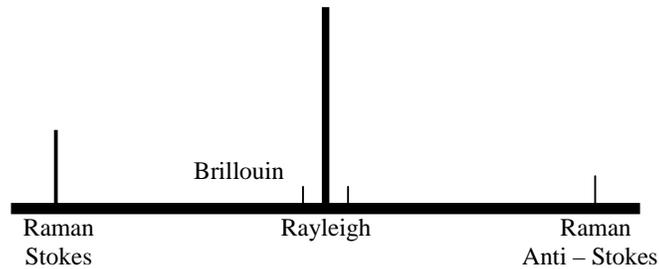


Figura 2. Diagrama espectral para el esparcimiento *Rayleigh*, Dispersión *Raman* y *Brillouin*.

2.2 ESPARCIMIENTO HIPER-RAYLEIGH

2.2.1 Introducción

El esparcimiento *hiper-Rayleigh* es un proceso de esparcimiento inelástico del segundo armónico óptico. El fenómeno no lineal de segundo orden fue observado por primera vez en 1965 por *Terhune, Maker y Savage* en el laboratorio científico de *Ford Motor Company* en Michigan. En aquella ocasión se reportó que alrededor de 10^{-13} del total de la intensidad de un láser de Rubí pulsado fue detectada en una frecuencia igual al doble de la frecuencia del haz incidente y mostrando una variación cuadrática respecto a la intensidad del haz. Esta radiación fue observada únicamente cerca del haz enfocado sobre una solución. En consecuencia este tipo de fenómeno se asocia con un efecto óptico no lineal de segundo orden y se describe teóricamente a nivel molecular por medio de la hiperpolarizabilidad β . [21]

Por otra parte, se sabe que a un nivel macroscópico la susceptibilidad no lineal de segundo orden ($\chi^{(2)}$) es igual a cero para materiales centrosimétricos, Por este motivo las primeras mediciones para la susceptibilidad no lineal de segundo orden ($\chi^{(2)}$) se realizaron únicamente sobre cristales no centrosimétricos. A un nivel microscópico (molecular), sin embargo, las moléculas orgánicas poseen un valor de β diferente de cero aun y cuando a nivel macroscópico formen materiales centrosimétricos. Desde el punto de vista experimental, la técnica EFISH era la única que permitía una medición de β en soluciones de moléculas con propiedades ópticas no lineales, una vez que la simetría de una solución isotrópica podía romperse aplicando un campo eléctrico externo, pero esto estaba restringido a moléculas que tuvieran una naturaleza dipolar. En este caso la cantidad medida mediante EFISH tiene la forma:

$$\gamma + \frac{\mu\beta}{5KT} \quad (1)$$

En donde β es la primera hiperpolarizabilidad, γ la segunda hiperpolarizabilidad, μ el momento dipolar y KT representa el factor de corrección para el campo local. Desafortunadamente, para determinar la hiperpolarizabilidad de primer orden β se requiere conocer tanto el momento dipolar μ , la tercera hiperpolarizabilidad γ y el factor de corrección para el campo local.

Aunque la generación del segundo armónico coherente no puede tener lugar en bulto en materiales isotrópicos por razones de centrosimetría, la luz esparcida incoherentemente a nivel molecular del segundo armónico se puede lograr incluso para algunas moléculas centrosimétricas o materiales de bulto centrosimétricos, como se discute en la siguiente sección.

2.2.2 Análisis matemático del esparcimiento *hiper-Rayleigh*.

Cuando un medio es iluminado mediante radiación electromagnética monocromática a una frecuencia ω , la radiación esparcida tendrá las componentes ω (esparcimiento *Rayleigh*) y 2ω (esparcimiento *hiper-Rayleigh*). En este sentido, la tabla 2 muestra el diagrama energético para el esparcimiento *Rayleigh* e *hiper-Rayleigh* denotando con línea punteada los niveles virtuales de energía y con línea sólida los niveles electrónicos. Por su parte, la figura 3-a denota la eficiencia entre los procesos de esparcimiento *Rayleigh* (≈ 1) (flecha color rojo) e *hiper-Rayleigh* ($\approx 10^{-13}$) (flecha color verde). Finalmente, la figura 3-b muestra un esquema para la generación del segundo armónico (SHG) cuya eficiencia puede alcanzar hasta el 100% mediante técnicas de acoplamiento de fase entre la ondas ω y 2ω .

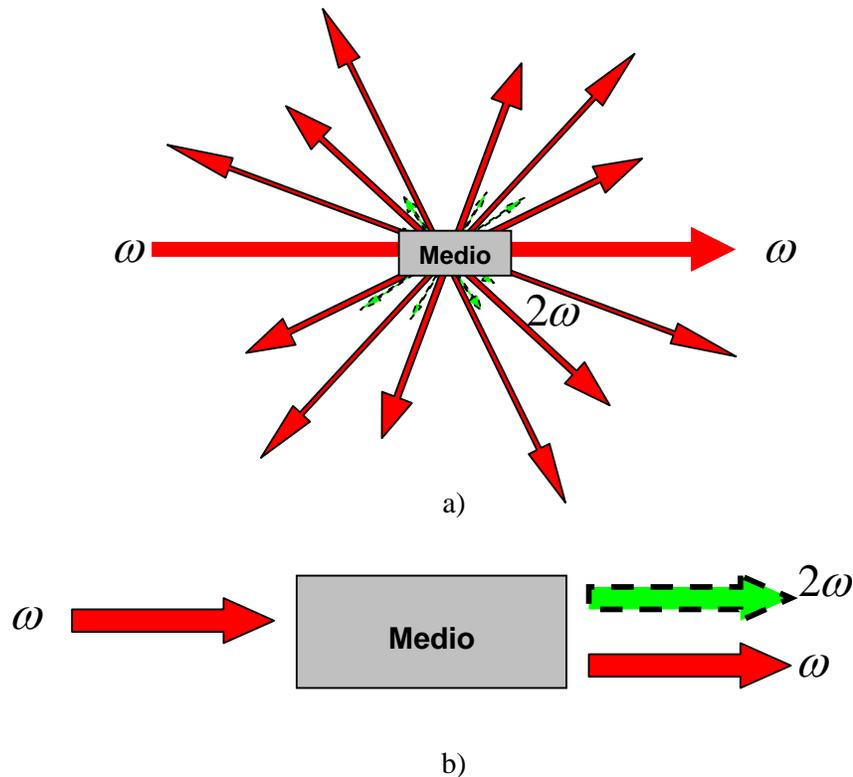


Figura 3. a) Esquema de eficiencia entre el esparcimiento *Rayleigh* e *hiper-Rayleigh* y b) esquema para la generación del segundo armónico (SHG).

Tratándose de medios centrosimétricos el esparcimiento *hiper-Rayleigh* es debido a fluctuaciones locales espontáneas ocasionadas por un campo eléctrico externo que rompe la simetría del medio a un nivel local debido a una reorientación de los dipolos eléctricos, provocando una radiación esparcida en todas las direcciones posibles y debido a esto la intensidad y la polarización dependen de la dirección de observación. Matemáticamente, esto se interpreta como:

$$P(t) = P(0) + \alpha \cdot E(t) + \frac{\beta}{2} : E(t)E(t) + \dots \quad (2)$$

Donde $P(0)$ representa la polarización en función de los dipolos estáticos, α corresponde a la polarizabilidad, β a la primer hiperpolarizabilidad y $E(t)$ representa la intensidad del campo eléctrico externo incidente. Si asumimos un campo eléctrico de la forma:

$$E(\bar{r}, t) = E_0(\bar{r}) \sin \omega t \quad (3)$$

En donde ω representa la frecuencia óptica y $E_0(r)$ la amplitud del campo incidente.

Si se considera que los términos correspondientes a la polarizabilidad del material pueden ser modulados por movimientos vibratoriales dentro del material, es posible plantear una expansión para los coeficientes de las distintas hiperpolarizabilidades de la manera siguiente:

$$\alpha = \alpha_0 \sin \omega_m t + \alpha_1 \sin \omega_m t + \dots \quad (4)$$

Para esto es necesario asumir que los términos de mayor orden son mucho más pequeños y no contribuyen, aquí ω_m representa la frecuencia vibracional o rotacional del

medio. Por su parte los términos $\alpha_0, \alpha_1, \dots$, son las componentes para la hiperpolarizabilidad α contribuyendo con cada uno de los armónicos de frecuencia ω_m dentro del medio. En este caso se pueden escribir los distintos términos para la polarización de la siguiente forma:

$$P(1) = \alpha_0 E_0 \sin \omega t \sin \omega_m t \quad (5-a)$$

$$P(2) = \frac{\beta_0}{2} : E_0 E_0 \sin^2 \omega t \sin \omega_m t \quad (5-b)$$

En la ecuación 5-a el esparcimiento *Rayleigh* corresponde al término:

$$\alpha_0 E_0 \sin \omega t \quad (6)$$

Así mismo, el término para el esparcimiento *hiper-Rayleigh* en la ecuación 5-b corresponde al término:

$$\frac{\beta_0}{2} : E_0 E_0 \sin 2\omega_m t \quad (7)$$

El esparcimiento *hiper-Rayleigh* es espontáneo, de intensidad débil, no coherente, espontáneo y originado por dipolos inducidos mediante una interacción no lineal entre un medio y un campo eléctrico externo. Debido a esto, no es posible observar efectos asociados con fenómenos de segundo orden como el acoplamiento de fase, por lo que la eficiencia de HRS es mucho menor respecto a SHG. [22 – 24]

2.2.3 Esparcimiento *hiper-Rayleigh* en solución

Una medición experimental para el esparcimiento *hiper-Rayleigh* mediante la intensidad de luz esparcida incoherentemente en la longitud de onda del segundo armónico es generada mediante la interacción de un haz intenso y un medio isotrópico en solución. En este caso la intensidad de la luz esparcida del segundo armónico en una sola molécula se puede expresar en términos del promedio de la hiperpolarizabilidad β de la siguiente forma: [25]

$$I(2\omega) = \frac{32\pi^2}{c\epsilon_0^3\lambda^4 r^2} \langle \beta_{HRS}^2 \rangle I^2(\omega) \quad (8)$$

En donde $I(2\omega)$ representa la intensidad esparcida por el segundo armónico, λ la longitud de onda, $\langle \beta_{HRS}^2 \rangle$ el promedio de la hiperpolarizabilidad β , $I(\omega)$ la intensidad de bombeo y r la distancia a la molécula. Como en el caso del esparcimiento Rayleigh, la intensidad del armónico es inversamente proporcional a λ^4 y r^2 . La relación que existe entre el promedio $\langle \beta_{HRS}^2 \rangle$ y las componentes del tensor de hiperpolarizabilidad molecular dependen del estado de polarización de los haces fundamental y del armónico, el arreglo experimental y la simetría molecular. Si la molécula no presenta absorción en cualquiera de las longitudes de onda: fundamental o del armónico, entonces las componentes del tensor de hiperpolarizabilidad son reales.

Si las frecuencias fundamental y del armónico, se encuentran lejos de las frecuencias de resonancia del material es posible aplicar las condiciones de simetría de *Kleinman* ($\beta_{ijk} = \beta_{kij} = \beta_{jki}$) y simetría de generación del segundo armónico ($\beta_{ijk} = \beta_{ikj}$), en este

caso es posible reducir el análisis de las componentes del tensor de hiperpolarizabilidad. Si consideramos la incidencia del haz fundamental polarizado en la dirección Z, los promedios para las hiperpolarizabilidades están dados por: [25]

$$\langle \beta_{zzz}^2 \rangle = \frac{1}{7} \sum_i \beta_{iii}^2 + \frac{6}{35} \sum_{i \neq j} \beta_{iii} \beta_{ijj} + \frac{9}{35} \sum_{i \neq j} \beta_{ijj}^2 + \frac{6}{35} \sum_{ijk} \beta_{ijj} \beta_{jkk} + \frac{12}{35} \beta_{ijk}^2 \quad (9)$$

$$\langle \beta_{zzz}^2 \rangle = \frac{1}{35} \sum_i \beta_{iii}^2 - \frac{2}{105} \sum_{i \neq j} \beta_{iii} \beta_{ijj} + \frac{11}{105} \sum_{i \neq j} \beta_{ijj}^2 - \frac{2}{105} \sum_{ijk} \beta_{ijj} \beta_{jkk} + \frac{8}{35} \beta_{ijk}^2 \quad (10)$$

En este caso el promedio de hiperpolarizabilidad para el esparcimiento *hiper-Rayleigh* está dada de la siguiente forma:

$$\langle \beta_{HRS}^2 \rangle = \langle \beta_{zzz}^2 \rangle + \langle \beta_{xzz}^2 \rangle \quad (11)$$

Las ecuaciones (9) y (10) son válidas si la luz esparcida por el segundo armónico es colectada a un ángulo de 90° respecto al haz de incidencia.

Por otra parte, si la molécula muestra absorción en la longitud de onda fundamental o del armónico, las componentes del tensor de hiperpolarizabilidad se expresan como cantidades complejas y, en este caso, es necesario considerar las geometrías del esparcimiento en ángulos diferentes a 90°. Una solución isotrópica consiste en un gran número de moléculas arbitrariamente orientadas. La intensidad del esparcimiento se puede calcular asumiendo la pequeña contribución del campo eléctrico debido a cada molécula por unidad de volumen; en base a esto, la intensidad total del campo esparcido consistirá en la suma de todos los campos por unidad de volumen de la forma:

$$I_s(2\omega) = BNf(\omega)^4 f(2\omega)^2 \langle \beta_{HRS}^2 \rangle I^2(\omega) \quad (12)$$

En donde B es una constante, N representa la concentración de la solución y $f(\omega)$ y $f(2\omega)$ representan los campos locales para la frecuencia fundamental y del segundo armónico, respectivamente:

$$f(\omega) = \frac{n(\omega)^2 + 2}{3} \quad (13)$$

$$f(2\omega) = \frac{n(2\omega)^2 + 2}{3} \quad (14)$$

Las mediciones recientes de HRS han mostrado una evidencia acerca de la importancia considerable de estos términos para soluciones de cromóforos dipolares y octopolares.

[25]

3. DERIVADOS DE BORONATOS CON PROPIEDADES NO LINEALES

3.1 INTRODUCCIÓN

Actualmente se ha incrementado el interés en los materiales con respuesta no lineal y se han analizado desde distintos puntos de vista, tanto tecnológicos como científicos. Los materiales inorgánicos cristalinos, por ejemplo el niobato de litio (LiNbO_3) y el fosfato de potasio monobásico (KH_2PO_4), entre otros, siguen predominando en la mayoría de aplicaciones que involucran fenómenos no lineales cuadráticos; esto debido, a que han sido catalogados como aquellos materiales que poseen mayores características no lineales así como una respuesta rápida en el régimen temporal. [26 – 29]

Sobre la línea de investigación en efectos no lineales, recientemente se han considerado el uso de moléculas orgánicas en lugar de cristales inorgánicos. Entre las moléculas estudiadas se incluyen: colorantes, polímeros con estructura π -conjugada, dipolares, dendrímeros, compuestos organometálicos, nanoestructuras, entre otros. [30 – 32] Por su parte, algunas moléculas orgánicas derivadas de boro son un tipo de familia que recientemente han sido desarrolladas para aplicaciones no lineales, tales como fotorrefractividad, EFISH, entre otros [9, 10].

3.2 ANTECEDENTES DE ESTUDIOS EN BORONATOS

Se han realizado estudios sobre nitratos de Boro en fase cúbica (cBN), obteniéndose una especie de cristal artificial sintetizado a alta temperatura y alta presión; generalmente es

utilizado por sus características abrasivas y como herramienta para realizar cortes. Sobre el estudio de las no linealidades en los cristales de nitrato de boro se han utilizado técnicas como Z-scan, SHG, OR (por sus siglas en inglés, *Optical Rectification*) y electro-ópticas. [33 – 35] En conjunto con esto, se han realizado estudios sobre efecto fotorefractivo en cromóforos de boro, y en particular para la holografía dinámica se ha observado una buena respuesta temporal e imágenes de buena calidad. [8, 9]

En el diseño y síntesis de moléculas no lineales, el Boro se ha utilizado en tres diferentes formas: (1) Dímeros a base de boro, (2) sistema *zwiterionic*, (3) ácidos o bases con BF_3 y $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$. Estos compuestos de Boro se muestran en la figura 4.

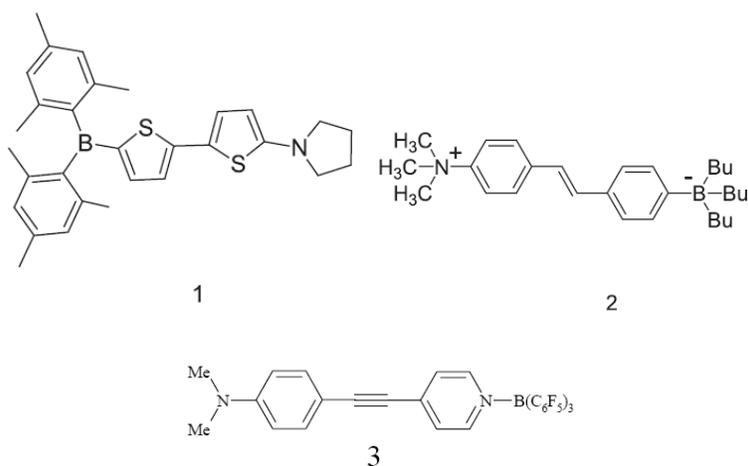


Figura 4. Esquemas para las distintas moléculas de Boro, (1) Dímeros de Boro, (2) sistema *zwiteirionic*, (3) Ácidos o Bases con $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$.

Correspondiente a los dímeros a base de boro (esquema 1, figura 4), la no linealidad radica en el hecho de la formación de un par electrónico en el orbital p provocando un enlace del tipo π – conjugado a lo largo de la molécula, mediante una excitación externa. Mientras que, para el sistema Zwitterionic (esquema 2, figura 4) el átomo de

boro posee una carga negativa y el nitrógeno es una sal de amonio; este tipo de sistema muestra un momento dipolar grande en el estado base y se espera un momento dipolar pequeño en el estado excitado; lo anterior conduce a una mayor movilidad dentro de la molécula y, en consecuencia, un aumento en la no linealidad. Finalmente, para ácidos y bases de boro (esquema 3, figura 4) las propiedades ópticas no lineales de segundo orden son debidas a la formación de un piridil de boro (enlace de un átomo de boro con un átomo de nitrógeno en una arista de un anillo heterocíclico), formando un sistema del tipo *push-pull* en la molécula.

3.2.1 Estudios previos de no linealidades en boronatos derivados de salicilideniminofenoles

Para el estudio de las propiedades ópticas no lineales se ha sintetizado una familia de cromóforos de boro del tipo “*push – pull*”, con una estructura de estilbeno unida a un conjunto de boronatos con diferentes grupos donadores y puentes de conjugación; el esquema de este tipo de estructura se muestra en la figura 5.

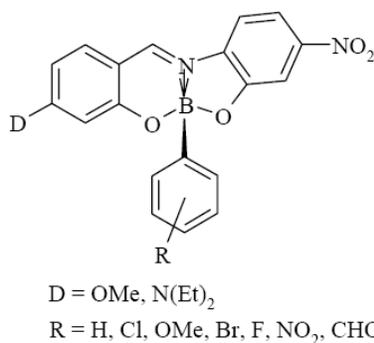
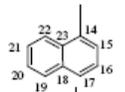
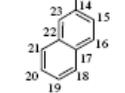
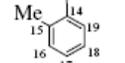


Figura 5. Estructura de un cromóforo de boro con una estructura de estilbeno.

Esta estructura de boro mostró una facilidad para la construcción de películas de polímeros dopadas con los boronatos, así como una buena solubilidad en etanol y cloroformo. Sin embargo para la realización del presente trabajo de tesis se sintetizaron cromóforos de boro con un doble anillo aromático (figura 6), con lo cual se pretende tener una molécula mayormente plana con el objetivo de aumentar sus propiedades no lineales respecto a las moléculas de la Fig. 5. Nótese que cuando las estructuras moleculares están contenidas en un plano se facilita la deslocalización electrónica a lo largo de la molécula y en consecuencia se espera una respuesta no lineal mayor. Para la realización de la caracterización no lineal sobre los cromóforos de boro, las moléculas se han agrupado de acuerdo a su grupo donador ($D = 1,2,3$) y su puente de conjugación ($R = a,b,c$) como se muestra en la tabla 2.

Tabla 2. Agrupación para los cromóforos de boro utilizados, R representa al puente de conjugación y D el grupo donador.

R \ D	H	OMe	N(Et) ₂
	1a	2a	3a
	1b	2b	3b
	1c	2c	3c

Además de esto, la fórmula condensada y el peso molecular así como la estructura química de los boronatos sintetizados se muestran en la tabla 3 y la figura 6 respectivamente. [33 – 36]

Tabla 3. Fórmula condensada y peso molecular de los boronatos sintetizados.

<i>Fórmula condensada</i>	<i>Peso Molecular [g / Mol]</i>
1a: C ₂₃ H ₁₅ O ₄ N ₂ B	394.1956
1b: C ₂₃ H ₁₅ O ₄ N ₂ B	394.1956
1c: C ₂₀ H ₁₅ O ₄ N ₂ B	358.1626
2a: C ₂₄ H ₁₇ O ₅ N ₂ B	424.195
2b: C ₂₄ H ₁₇ O ₅ N ₂ B	424.195
2c: C ₂₁ H ₁₇ O ₅ N ₂ B	387.979
3a: C ₂₇ H ₂₄ O ₄ N ₃ B	465.3186
3b: C ₂₇ H ₁₅ O ₄ N ₃ B	465.3186
3c: C ₂₄ H ₂₄ O ₄ N ₃ B	429.2856

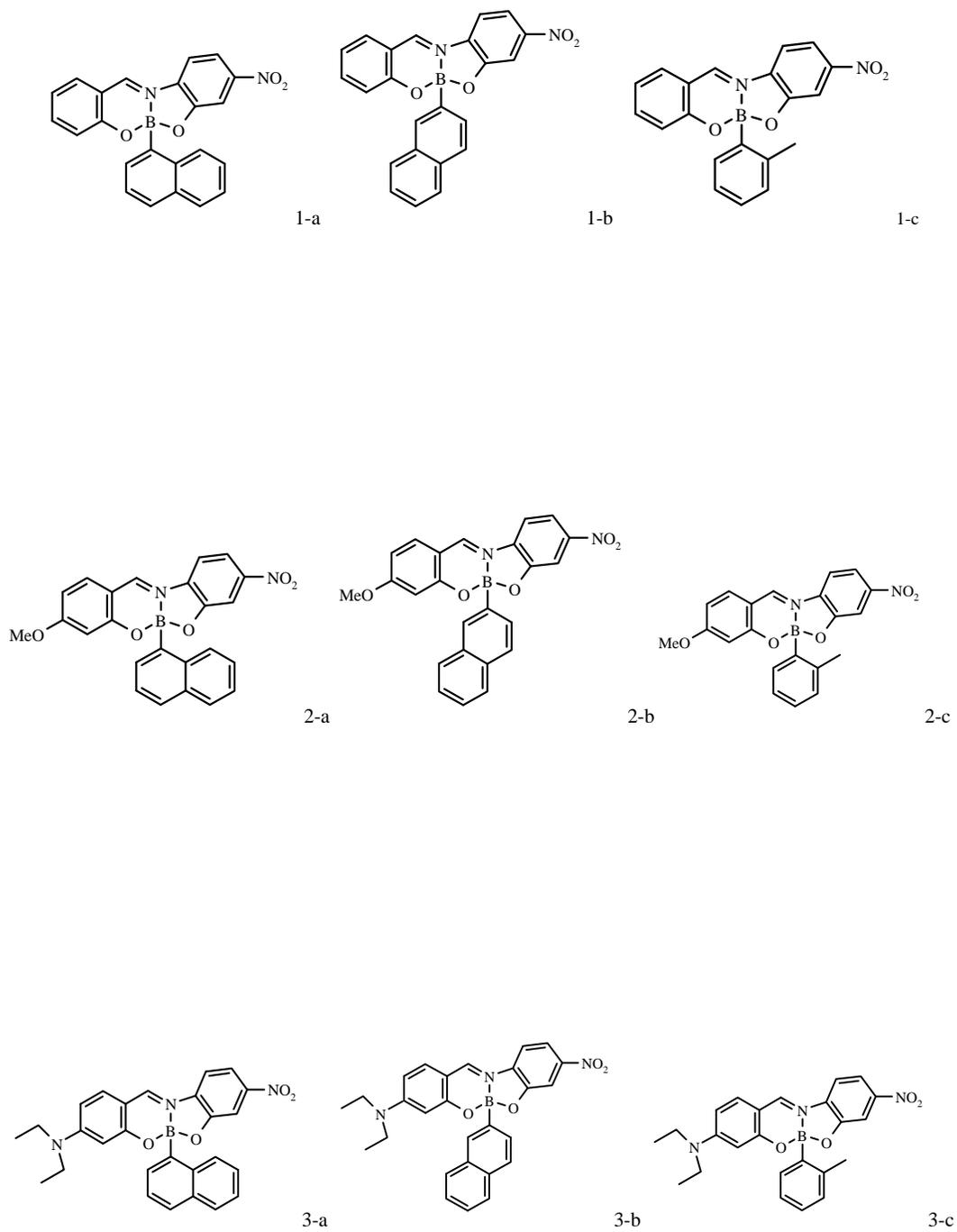


Figura 6. Estructura química de los boronatos sintetizados.

Utilizando las técnicas EFISH y THG se han realizado estudios previos para caracterizar las propiedades ópticas no lineales de una familia de boronatos similar a esta [35]; considerando estos estudios como una base, la Tabla 4 muestra los resultados obtenidos a través de las técnicas EFISH y THG.

Tabla 4. Resultados obtenidos para los boronatos sintetizados mediante EFISH y THG. [10]

Molécula	EFISH	Valor teórico	Valor teórico	THG
	$\beta \times \mu$ ($10^{-30} \text{cm}^5 \text{esu}^{-1} \text{D}$)	β (10^{-30}esu)	μ (D)	$\chi^{(3)}$ (10^{-12}esu)
1-a	87	10	12	1.55
1-b	92	-----	-----	1.58
1-c	-----	-----	-----	1.42
2-b	59	-----	-----	-----
2-c	137	-----	11	1.1
3-a	485	-----	-----	4
3-b	535	14	18	5
3-c	497	-----	-----	5

En la Tabla 4 se observan valores experimentales para el producto $\beta \times \mu$, sin embargo los valores de β y μ , por separado, son calculados teóricamente para dos moléculas a partir de un modelo de dos niveles [36] en el cual β tiene la forma:

$$\beta_{1 \rightarrow 2} = \frac{3e^2 f_{1 \rightarrow 2} \Delta \mu_{1 \rightarrow 2}}{2mE_{1 \rightarrow 2}^3} \times \frac{E_{1 \rightarrow 2}^4}{(E_{1 \rightarrow 2}^2 - (2\hbar\omega)^2)(E_{1 \rightarrow 2}^2 - (\hbar\omega)^2)} \quad (15)$$

En donde $E_{1\rightarrow 2}$ representa la energía de transición entre el estado fundamental y el primer estado excitado, $f_{1\rightarrow 2}$ la probabilidad de transición y $\Delta\mu_{1\rightarrow 2}$ el cambio en el momento dipolar durante la transición de estados. Al incrementar la intensidad de transferencia de carga, regularmente se observa un aumento en f y $\Delta\mu$ así como una reducción en la energía de transición; con lo cual se produce una buena respuesta no lineal y en consecuencia un aumento en el valor de β .

Para realizar el cálculo teórico de β se utilizó un método semi-empírico conocido como ZINDO el cual emplea el método computacional que calcula las transiciones electrónicas mediante el análisis de las transferencias de carga a un nivel atómico (*INDO* por sus siglas en inglés *Intermediate Neglected of Differential Overlap*). [37]

Los valores obtenidos mediante EFISH para el producto $\beta \times \mu$ son de magnitud grande en comparación con la molécula de referencia utilizada (*para-Nitroanilina* (p-NA), $\beta=16 \times 10^{-30}$ esu), convirtiendo a estas moléculas de boronato como prometedoras para dispositivos ópticos no lineales. No obstante, en la realización del presente trabajo de tesis se pretende medir directamente los valores de β utilizando la técnica HRS y comparar los resultados obtenidos con los mostrados en la Tabla 4. Es importante destacar que EFISH solo proporciona una medida del producto $\beta \times \mu$, en tanto que HRS determina directamente el valor de β .

4. DESARROLLO EXPERIMENTAL

4.1 PREPARACIÓN DE MUESTRAS

Para efectuar la caracterización no lineal de los boronatos descritos en el capítulo 3 se requieren soluciones a distintas concentraciones para cada molécula; comenzando a partir de una concentración elevada (≈ 30 micro Molar) y a partir de ésta se realizan las disoluciones necesarias. La preparación de una concentración elevada se realiza de la siguiente forma:

$$N = \frac{m}{P_m V} \quad (16)$$

En donde N representa la concentración Molar, m la masa, P_m el peso molecular y V el volumen de la solución.

Por su parte, la realización de las disoluciones se lleva a cabo de la forma:

$$N_1 V_1 = N_2 V_2 \quad (17)$$

Finalmente, las soluciones de boronatos son filtradas (filtro de 0.2 micras PTFE ACRODISC CR) para evitar moléculas o burbujas de aire no disueltas en la solución, puesto que ellas provocan rompimiento óptico (Fenómeno por el cual el campo de la onda de radiación rompe la rigidez dieléctrica del medio).

4.2 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL PARA EL DESARROLLO DE LA TÉCNICA DE ESPARCIMIENTO HIPER – RAYLEIGH

4.2.1 Equipo Utilizado para implementar la técnica de Esparcimiento *Hiper – Rayleigh*

Para la realización del presente trabajo de tesis se contó con el siguiente equipo de laboratorio:

- Láser de Nd:YAG (marca Spectra Physics modelo Quanta Ray, energía por pulso 1500 mJ a $\lambda=1064$ nm, duración del pulso 8ns, frecuencia de repetición 10 Hz)
- L_1 – Lente Biconvexa ($f = 150$ mm)
- Celda de Cuarzo (medidas: 40 mm largo, 10 mm ancho, y 40 mm alto)
- E_1 – Espejo parabólico ($f=17$ mm, $R=34$ mm)
- L_2 – Lente plano convexa ($f=29.5$ mm)
- F_1 – Filtro Pasabajos marca SCHOTT modelo KG5 (O.D. 5)
- L_3 – Lente positiva biconvexa ($f= 50$ mm)
- Compartimiento oscuro herméticamente construido (medidas: 600 mm largo, 300 mm ancho y 300 mm alto)
- Tubo Foto Multiplicador (PMT, por sus siglas en inglés *Photomultiplier Tube*), para conteo de fotones (impedancia 50 ohms en DC)
- F_2 - Filtro interferométrico marca semrock modelo LL01-532-25 ($\lambda=532$ nm, O.D. 5.5, ancho espectral 3nm)

-
-
- Amplificador SRS (modelo SR445 con una entrada de señal de 50 ohm en DC, utilizando 2 canales en cascada de amplificación, generando una ganancia de 25 para una entrada de máximo 40 mV.
 - Osciloscopio *Tektronics* de 500 MHz de ancho de banda.

4.2.2 Arreglo experimental utilizado para la técnica de esparcimiento *hiper-Rayleigh*

El arreglo experimental para la técnica HRS se muestra en la Figura 7, y consiste de un láser de Nd:YAG ($\lambda=1064$ nm) que incide enfocado mediante una lente biconvexa (L_1) sobre e interior de una celda de cuarzo, con una energía entre 1 y 3 mJ y un *spot* de aproximadamente un milímetro. La incidencia del haz láser enfocado en el centro de la celda de cuarzo provoca esparcimiento de la solución depositada en la celda en todas las posibles direcciones; este esparcimiento es colectado eficientemente por una cavidad formada de un espejo parabólico (E_1) y una lente plano convexa (L_2). A la salida de la cavidad colectora de luz un par de filtros pasabajas (F_1) son colocados con la finalidad de bloquear el haz infrarrojo (bombeo) esparcido del láser de Nd:YAG al incidir sobre la celda y la solución. Por lo tanto, la luz esparcida correspondiente al segundo armónico ($\lambda= 532$ nm) incide en un compartimiento oscuro herméticamente construido en donde es colectada y enfocada nuevamente mediante una lente positiva biconvexa (L_3) en la abertura de un tubo fotomultiplicador (PMT), incidiendo previamente sobre un filtro interferométrico (F_2) colocado sobre la abertura del PMT y cuya finalidad es bloquear una posible señal remanente de la radiación proveniente de la luz esparcida por el láser de Nd:YAG al incidir sobre la celda y la solución.

La señal correspondiente al segundo armónico que ha sido colectada sobre el PMT es amplificada, y posteriormente analizada mediante un osciloscopio, a una impedancia de 50 ohms en DC; lo anterior, para determinar la amplitud de la señal correspondiente a la no linealidad cuadrática de la solución bajo estudio. Lo anterior debido a la baja eficiencia de la dispersión *hiper-Rayleigh* ($\approx 10^{-13}$).

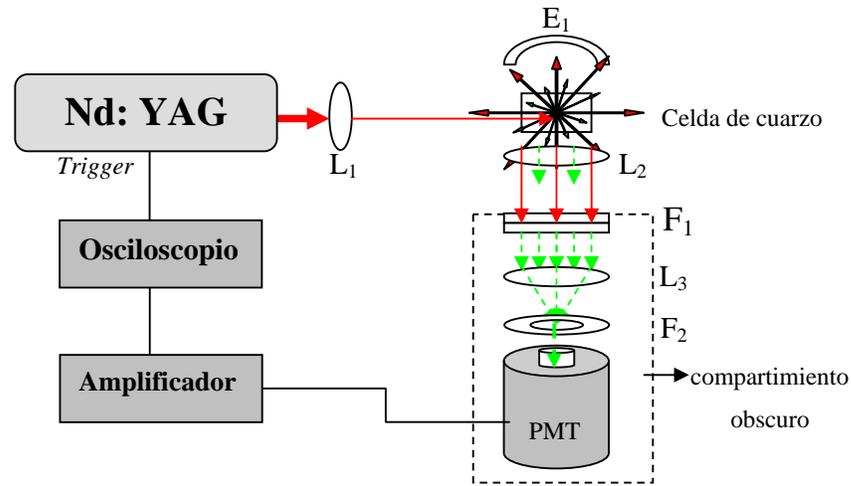


Figura 7. Arreglo experimental para la técnica de esparcimiento *hiper-Rayleigh*.

Es importante mencionar que el voltaje DC de alimentación suministrado al PMT fue de 1.5 kV durante las mediciones de cada una de las soluciones de boronato; además, la energía del láser se varió utilizando distintos arreglos de filtros con diferentes densidades ópticas para atenuar la energía y evitar rompimiento óptico. Las energías típicas utilizadas para estos experimentos mostraron una variación en la energía entre 2 y 3%. Finalmente, se registra una señal de referencia (*trigger*) proveniente del láser de Nd:YAG para sincronizar (amarrar) la detección de la señal de esparcimiento de segundo armónico. Tanto la señal de *trigger* y la señal proveniente del segundo armónico son analizadas en un osciloscopio.

4.2.3 Detalles técnicos

Cavidad colectora de la luz esparcida por la celda

Debido a la baja eficiencia en el proceso de esparcimiento *hiper – Rayleigh* es necesario construir una cavidad colectora de la luz, con la finalidad de hacer incidir la mayor cantidad de luz esparcida *hiper – Rayleigh* sobre el PMT a un ángulo de 90° , respecto al haz de incidencia. Para esto, se coloca un espejo parabólico (E_1) y una lente plano convexa (L_1) como se muestra en la Figura 8.

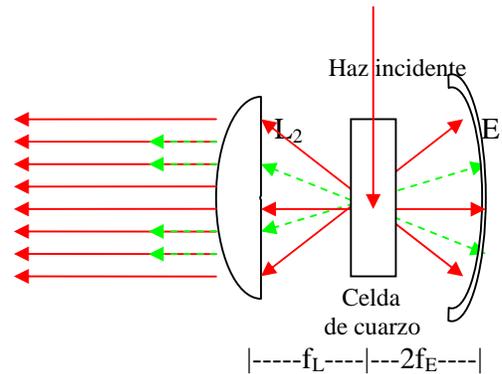


Figura 8. Esquema para la cavidad colectora del esparcimiento en la técnica de esparcimiento *hiper – Rayleigh*, denotando por flechas rojas el esparcimiento *Rayleigh* y por flechas verdes el esparcimiento *hiper – Rayleigh*.

De acuerdo con la Figura 8 la lente plano convexa (L_2) es alineada con el espejo parabólico y, al mismo tiempo, con el centro de la celda. La lente es colocada a su distancia focal ($f_L=29.5\text{mm}$), mientras que el espejo se coloca a una distancia igual al doble de la distancia focal del espejo ($d=2f_E=34\text{mm}$) medida a partir del centro de la celda. El colocar ambas componentes ópticas bajo esta configuración garantiza un haz colimado que incide de manera normal sobre los filtros pasabajas (F_1) mostrados en el arreglo de la Figura 7.

La baja eficiencia del esparcimiento *hiper - Rayleigh* hace que sea prácticamente imposible observar a simple vista la señal de segundo armónico, ya que esta es extremadamente tenue; por este motivo, para alinear el sistema se utiliza un material altamente fluorescente en la longitud de onda de bombeo ($\lambda=1064$ nm); para este caso en particular se utilizó un colorante llamado Rodamina 6G cuya fluorescencia inducida por absorción de dos fotones se da a una longitud de onda entre $\lambda=569 - 635$ nm bajo una excitación de $\lambda=1064$ nm. El espectro de fluorescencia del colorante Rodamina 6G se muestra en la Figura 9.

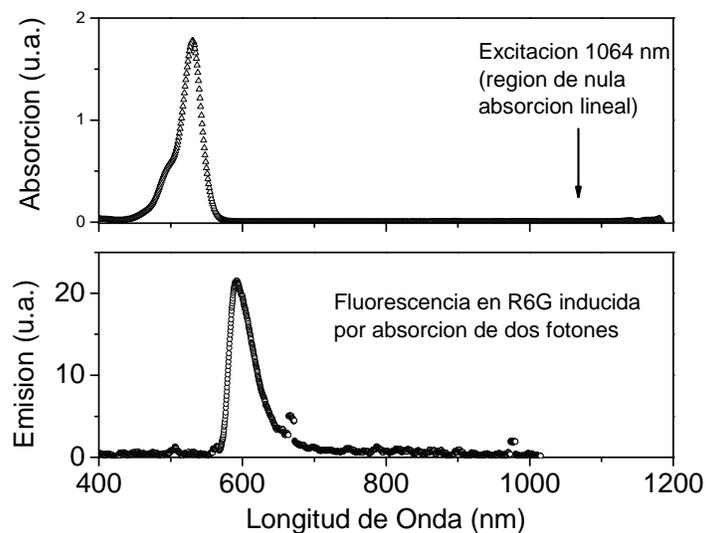


Figura 9. Espectros de absorción y fluorescencia para el colorante Rodamina 6G.

A partir de la Figura 9 se observa que el colorante Rodamina 6G exhibe una fluorescencia inducida por absorción de dos fotones en una banda centrada cerca de los 600 nm; lo anterior debido a que a 1064 nm la absorción lineal es nula.

En conclusión, la alineación de la cavidad consiste en la superposición de las imágenes formadas por el espejo parabólico (E_1) y la lente plano convexa (L_2) a partir de la luz esparcida por la solución.

Filtros pasabajas

Los filtros pasabajas (F_1) utilizados en el arreglo experimental para la técnica de esparcimiento *hiper-Rayleigh* se encargan de bloquear la señal correspondiente al esparcimiento *Rayleigh* ($\lambda=1064$ nm) proveniente de la cavidad. La gráfica de transmitancia para los filtros pasabajas proporcionada por el fabricante se muestra en la figura 10.

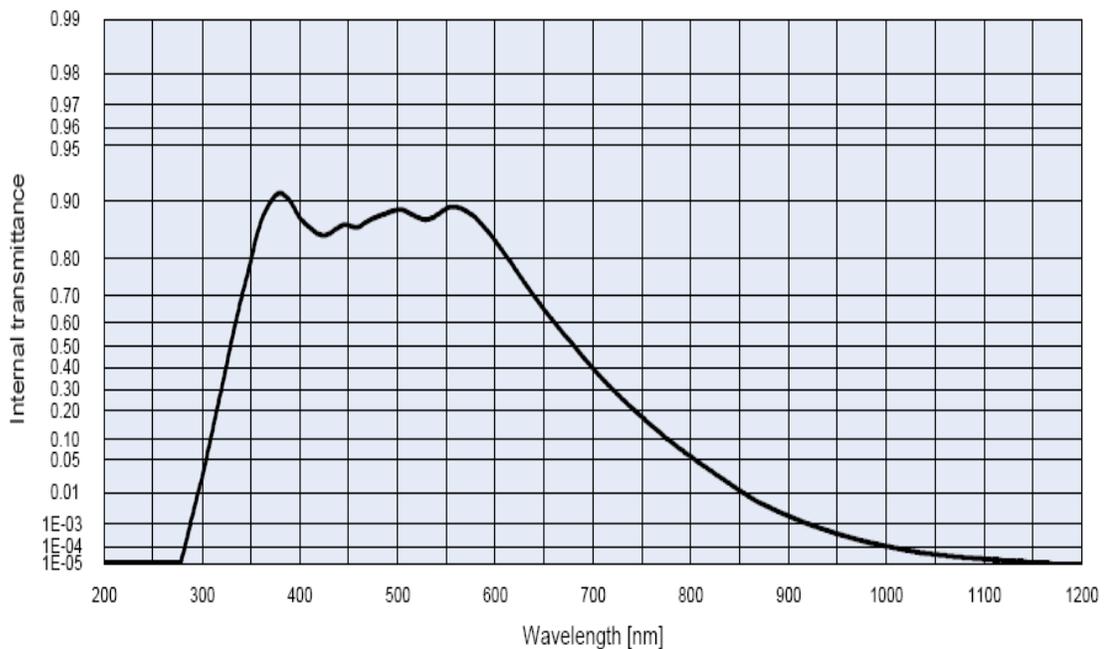


Figura 10. Gráfica para la transmitancia de los filtros pasabajas modelo KG5 en función de la longitud de onda utilizados para la técnica de esparcimiento Hiper – *Rayleigh*.

A partir de la gráfica mostrada en la figura 10 se puede observar una buena transmitancia ($\approx 90\%$) en la longitud de onda de la señal esparcida por el segundo

armónico ($\lambda=532\text{nm}$). Al utilizar ambos filtros la transmitancia de la señal *Rayleigh* ($\lambda=1064\text{nm}$) es alrededor de $\approx 10^{-10}\%$.

Compartimiento oscuro herméticamente construido

El compartimiento oscuro representa un elemento fundamental para la implementación de la técnica HRS, una vez que es el encargado de aislar completamente al PMT de cualquier luz exterior; lo anterior debido a la alta sensibilidad del PMT puesto que se trabajó en modo de conteo de fotones, prevenir un posible daño en el PMT o detectar señales espurias. El compartimiento oscuro garantiza que solamente la señal correspondiente al segundo armónico sea captada por el PMT.

Sin embargo, aislar completamente de luz al compartimiento es complicado por lo que se debe escoger un material no poroso, oscuro y no reflector previo a su construcción; esto aunado a un sistema que confine el esparcimiento de segundo armónico directamente en la zona de detección del PMT evitando así la existencia de esparcimiento *Rayleigh* ocasionado por la interacción con las componentes ópticas.

Filtro interferométrico

Independientemente de la alta eficiencia en el bloqueo de la señal *Rayleigh* por parte del par de filtros pasabajas, aun se mantiene un pequeño remanente que entra en el compartimiento oscuro; en base a esto, se coloca un filtro interferométrico (F_2) para bloquear completamente la señal *Rayleigh*. La Figura 11 muestra la gráfica de

transmitancia en función de la longitud de onda para el filtro interferométrico utilizado, proporcionada por el fabricante.

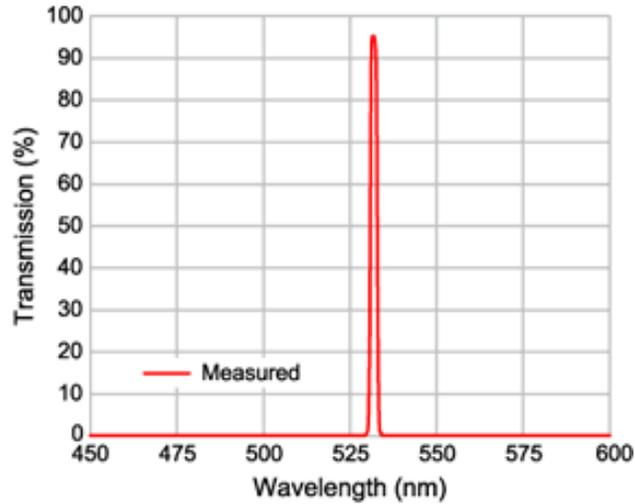


Figura 11. Gráfica de transmitancia en función de la longitud de onda para el filtro interferométrico (F_2) utilizado en el arreglo para la técnica de esparcimiento hiper – *Rayleigh*

A partir de la Figura 11 se puede observar una transmitancia alta ($\approx 95\%$) en la longitud de onda correspondiente al segundo armónico ($\lambda=532$ nm) y nula para cualquier otra longitud de onda, con un ancho de banda de 3nm.

Tubo Fotomultiplicador (PMT)

Un factor que se debe considerar para evitar posibles errores en la medición consiste en analizar la respuesta en intensidad de señal para el PMT dentro del rango en el que se efectuaran las mediciones para el esparcimiento *hiper – Rayleigh*; es por esto que la Figura 12 muestra el esparcimiento *Rayleigh* en función del bombeo para el PMT.

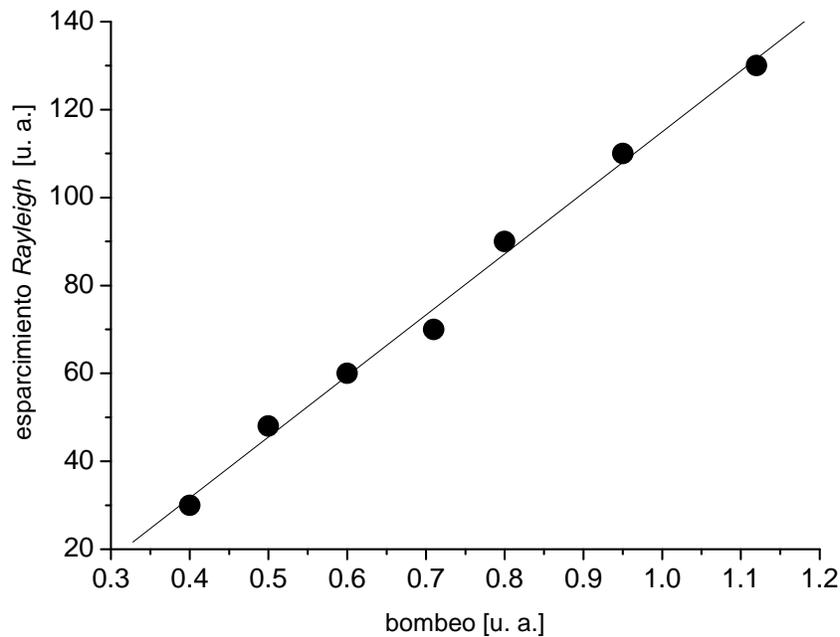


Figura 12. Variación del esparcimiento *Rayleigh* en función del bombeo detectado por el PMT.

A partir de la figura 12 se puede observar un comportamiento lineal del PMT bajo detección *Rayleigh* ($\lambda=1064$ nm), por lo que la variación de esparcimiento respecto al bombeo mantiene el mismo comportamiento en la longitud de onda del segundo armónico ($\lambda=532$ nm), lo anterior debido al rango dinámico del PMT. El comportamiento lineal que presenta el PMT en función del bombeo evita una posible alteración en las mediciones de HRS. En conjunto con lo anterior, es posible determinar el factor de ruido de fondo provocado por el PMT y aislarlo de las mediciones de HRS.

4.3 TÉCNICA DE ESPARCIMIENTO HIPER – RAYLEIGH

Dado que existe una dependencia cuadrática de la señal esparcida de la solución correspondiente al segundo armónico ($I_s(2\omega)$) respecto al haz de bombeo $I(\omega)$ es

posible construir una relación empírica para lograr la detección experimental del segundo armónico reescribiendo la ecuación (12) de la forma [25, 38]:

$$I_s(2\omega) = G \left[N_s \langle \beta_{HRS}^2 \rangle_s + N_m \langle \beta_{HRS}^2 \rangle_m \right] I^2(\omega) \quad (18)$$

En donde el subíndice S corresponde al solvente y el subíndice M corresponde a la molécula utilizada; por su parte, N representa la concentración de la solución en Mol / cm^3 y G representa una constante de proporcionalidad, que incluye parámetros tales como factores de los campos locales y factores geométricos y electrónicos propios del arreglo experimental y de los equipos utilizados.

4.3.1 Método de referencia interna para el cálculo de β

El método de referencia interna (IRM, por sus siglas en inglés *Internal Reference Method*) es generalmente utilizado para determinar el valor de la constante G . Esto se logra utilizando una molécula de referencia y su solvente mediante la siguiente relación [25, 38]:

$$G = \frac{1}{N_s \langle \beta_{HRS}^2 \rangle_s} \left| \frac{I_s(2\omega)}{I_\omega^2} \right|_{N_m=0} \quad (19)$$

Experimentalmente se realiza la curva de HRS en función de la concentración para una molécula de referencia de manera que mediante un ajuste lineal se localice el punto $N_m=0$ y se determine el valor de G .

4.3.2 Método de referencia externa para el cálculo de β

El Método de referencia Externa (ERM, por sus siglas en inglés *External Reference Method*) consiste en la medición del factor $\langle \beta_{HRS}^2 \rangle_M$ utilizando otra molécula previamente caracterizada como referencia, ambas preparadas con el mismo solvente.

El procedimiento es el siguiente:

- Se realiza la gráfica de HRS en función de la concentración para cada molécula.
- Se realiza un ajuste lineal sobre la gráfica, identificando aquella región en la cual no se presenten efectos por absorción en la molécula. Precisamente en esta región, ambas pendientes son proporcionales y se expresan, a partir de la ecuación (18), de la siguiente manera:

Para la molécula de referencia

$$I_{REF}(2\omega) = G \left[N_{REF} \langle \beta_{HRS}^2 \rangle_{REF} \right] I^2(\omega) \quad (20)$$

Para la molécula que se desea determinar

$$I_M(2\omega) = G \left[N_M \langle \beta_{HRS}^2 \rangle_M \right] I^2(\omega) \quad (21)$$

- Realizando la razón entre las pendientes (m) de ambas rectas obtenemos:

$$\frac{m_M}{m_{REF}} = \frac{\langle \beta_{HRS}^2 \rangle_M}{\langle \beta_{HRS}^2 \rangle_{REF}} \quad (22)$$

Con esto, es posible determinar el factor $\langle \beta_{HRS}^2 \rangle_M$ en términos de la molécula de referencia utilizada. [25, 38]

5. RESULTADOS

5.1 INTRODUCCIÓN

De acuerdo con la ecuación (21) descrita en el capítulo 4, la señal proveniente del segundo armónico debe tener una variación cuadrática respecto al bombeo, y en base a esto la Figura 13 muestra la gráfica de HRS en función del bombeo para la molécula de referencia utilizada (p-NA, para-Nitroanilina) a una concentración de 100 micro molar (μM).

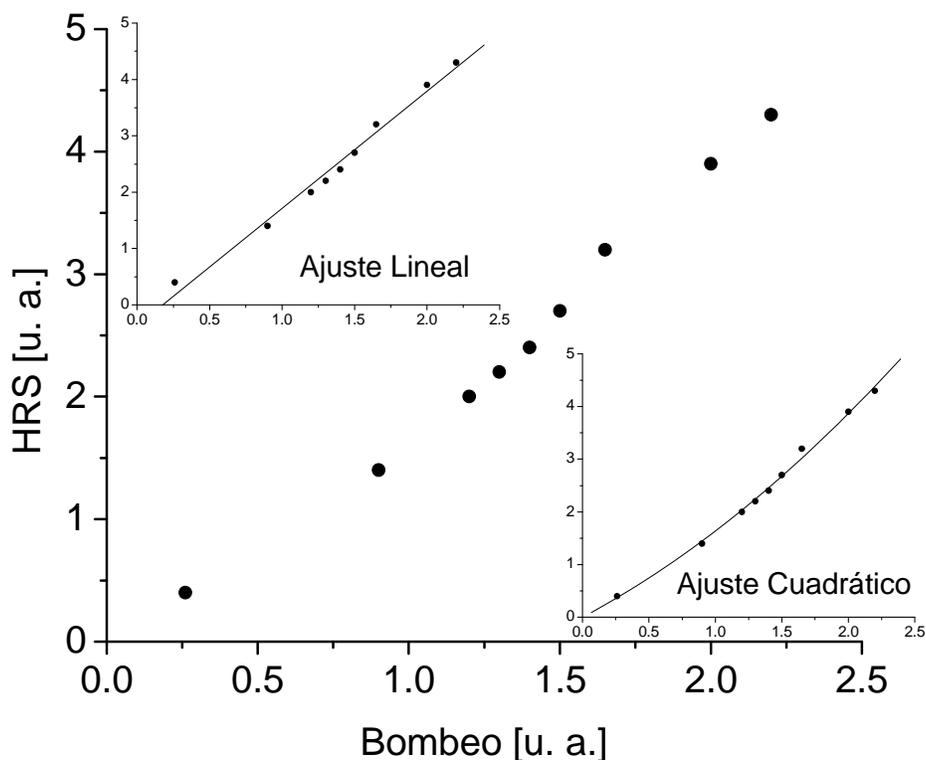


Figura 13. Gráfica de HRS en función del bombeo para p-NA a una concentración de 100 micro molar (μM), realizando ajuste de puntos lineal y Cuadrático.

En la gráfica mostrada en la Figura 13 se observan una serie de puntos cuyos ajuste corresponde a una variación cuadrática entre la intensidad de esparcimiento de segundo

armónico y la intensidad de bombeo; de lo anterior, cabe mencionar que se realizaron ajustes lineales y cuadráticos cuyos valores se muestran en la Tabla 5. En conclusión, el mejor ajuste se da en una aproximación cuadrática.

Tabla 5. Valores numéricos para el ajuste de la intensidad HRS en función del bombeo.

Linear Regression: $Y = A + B * X$			
Parameter	Value	Error	R
A	-0.36777	0.13695	0.99317
B	2.07977	0.09238	

Polynomial Regression: $Y = A + B1*X + B2*X^2$			
Parameter	Value	Error	R-Square
A	-0.00278	0.13223	0.99563
B1	1.34673	0.21314	
B2	0.29383	0.08238	

5.2 MOLÉCULA DE REFERENCIA

Para moléculas con simetría dipolar se ha mostrado que la componente principal del tensor de hiperpolarizabilidad es β_{zzz} y se encuentra en la misma dirección que el momento dipolar de la molécula. En consecuencia, la magnitud del tensor de hiperpolarizabilidad β pueden ser estimado a partir del análisis de la luz esparcida por el segundo armónico. Para el desarrollo de esta tesis se utilizó la molécula dipolar *p*-NA como referencia. En esta molécula se ha determinado que la magnitud de la primer hiperpolarizabilidad es $\beta \approx 16 \times 10^{-30} \text{ esu}$ [25]. La Figura 14 muestra la estructura química de *p*-NA.

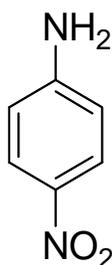


Figura 14. Estructura Química de la molécula p-NA utilizada como referencia.

De acuerdo con la sección 2.2.3 de capítulo 2, tanto la frecuencia de bombeo (1064 nm) como el haz esparcido por el segundo armónico (532 nm) deben estar fuera de resonancia y en este sentido la Figura 15 muestra el espectro de absorción para la molécula p-NA, a una concentración molar de 0.15.

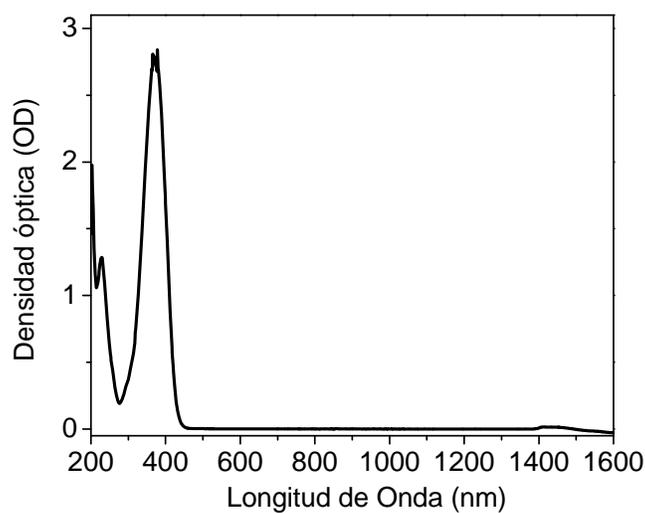


Figura 15. Espectro de absorción para p-NA a una concentración de 0.15 molar.

Por otra parte, la figura 16-a muestra la gráfica de HRS en función de la concentración para p-NA, mientras que la figura 16-b muestra la gráfica correspondiente a la región lineal de HRS en función de la concentración.

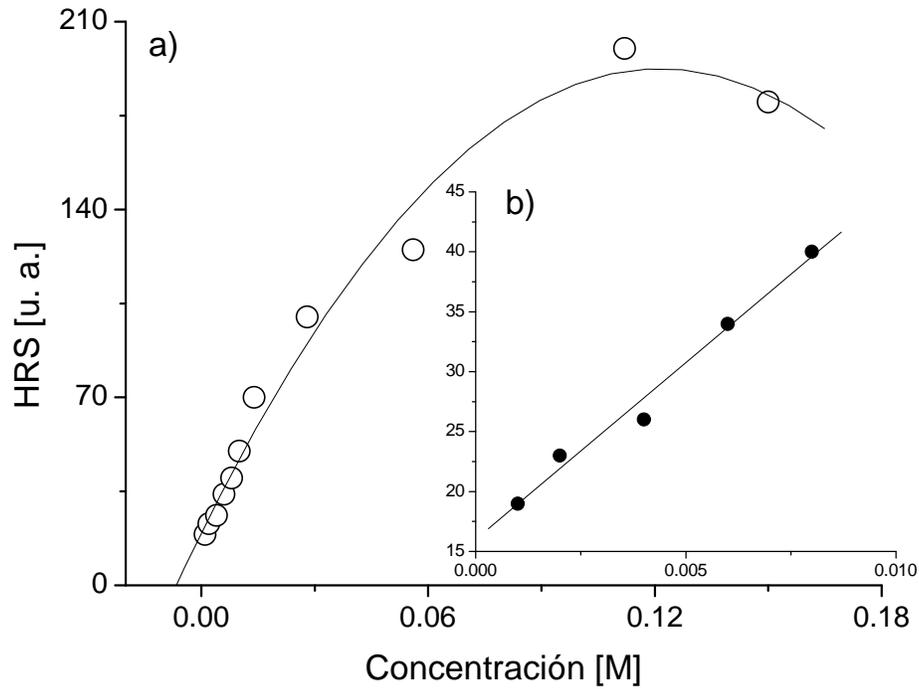


Figura 16. a) Gráfica de HRS en función de la concentración para pNA, b) Gráfica de la dependencia lineal entre HRS y la concentración para pNA.

En la Figura 16-a se observa que al incrementar la concentración de las moléculas de p-NA el efecto de HRS empieza a disminuir debido a una saturación. A partir de la figura 16-b es posible utilizar p-NA para determinar β en otras moléculas mediante el método de referencia externa (ecuación (22), sección 4.3.2).

5.3 MOLÉCULA OCTOPOLAR CRISTAL VIOLETA (CV)

Para calibrar el arreglo experimental se empleo el método de referencia externa para medir β en una molécula previamente estudiada y reportada usando como referencia p-NA. En este trabajo se seleccionó un derivado de trifenilmetano, conocido como cristal violeta (CV). Esta molécula, a diferencia de p-NA, tiene una respuesta no lineal originada por un comportamiento octopolar. En las moléculas octopolares la repuesta óptica no lineal ocurre con la transferencia de carga debida a la fotoexcitación a lo largo de tres diferentes direcciones, en contraste con la excitación unidireccional que se da en las moléculas dipolares. Estas moléculas poseen dos estructuras generales para los grupos aceptor – donador electrónico, las cuales se muestran en la figura 17-a); mientras que la figura 17-b), muestra como un ejemplo particular de molécula octopolar la estructura química del colorante orgánico cristal violeta. [37]

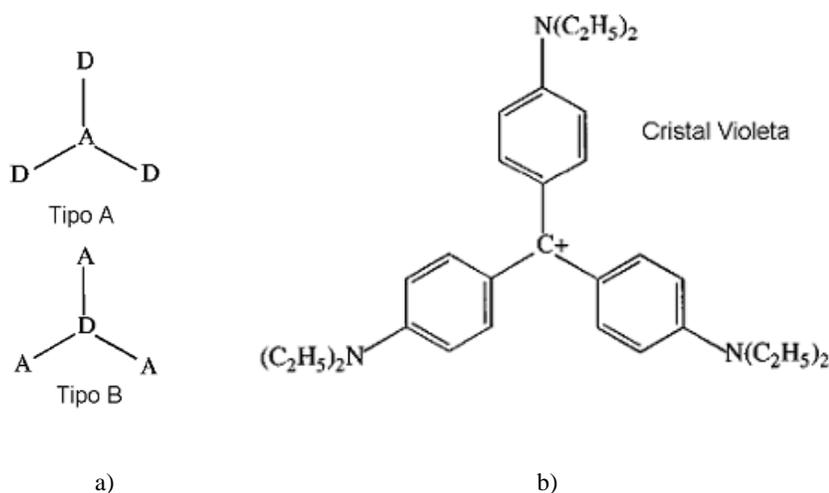


Figura 17 a) Estructura general de una molécula octopolar, donde A corresponde al grupo aceptor y D corresponde al grupo Donador, b) Estructura particular octopolar tipo A correspondiente a la molécula cristal violeta $(C_2H_5)_2N$.

Si aplicamos las simetrías de *Kleinman* sobre el tensor de hiperpolarizabilidad β es posible expresarlo en dos componentes fundamentales: un vector dipolar y una contribución octopolar. Sin embargo, en las moléculas octopolares todas las contribuciones dipolares desaparecen, incluso el momento dipolar del estado fundamental, y, en consecuencia, el término octopolar representa la única contribución para el tensor de hiperpolarizabilidad β . Debido a esto, la técnica EFISH no es aplicable en este tipo de moléculas y por lo tanto la técnica de esparcimiento *hiper-Rayleigh* debe ser utilizada para determinar el valor de β . En conjunto con esto las componentes diferentes de cero para el tensor β son: [24, 37]

$$\beta_{zzz} = -\beta_{zxx} = -\beta_{zxz} = -\beta_{xxz} \quad (23)$$

Finalmente:

$$\langle \beta_{zzz}^2 \rangle = \frac{24}{105} \beta_{zzz}^2 \quad (24)$$

$$\langle \beta_{xxz}^2 \rangle = \frac{16}{105} \beta_{zzz}^2 \quad (25)$$

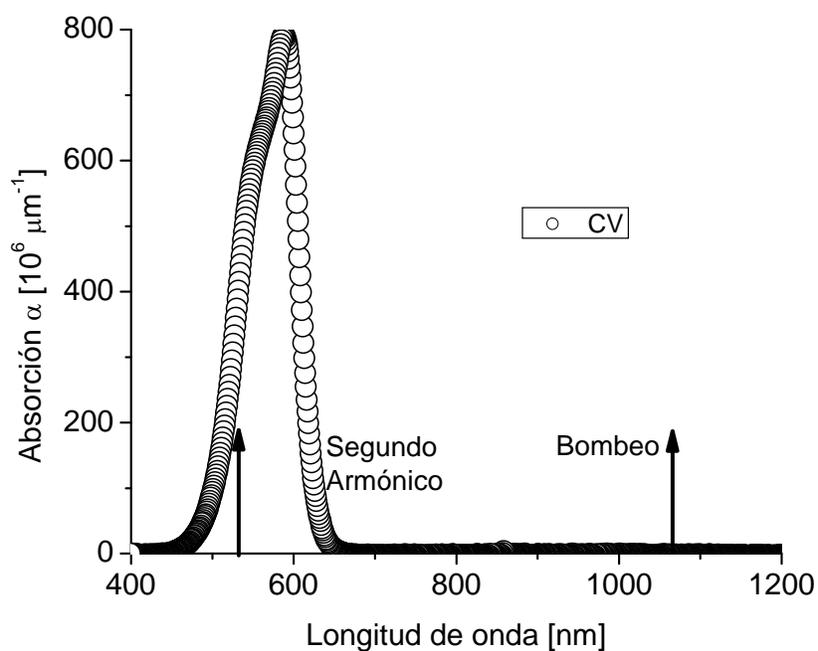


Figura 18. Coeficiente de absorción lineal para la molécula octopolar cristal violeta a una concentración de 30 micro molar.

Para el cálculo de β en la molécula de CV, la figura 18 muestra el espectro de absorción a una concentración de 30 micro molar. Por su parte, la figura 19–a muestra la gráfica de HRS en función de la concentración; mientras que la figura 19–b muestra la dependencia lineal en la gráfica de HRS en función de la concentración para cristal violeta.

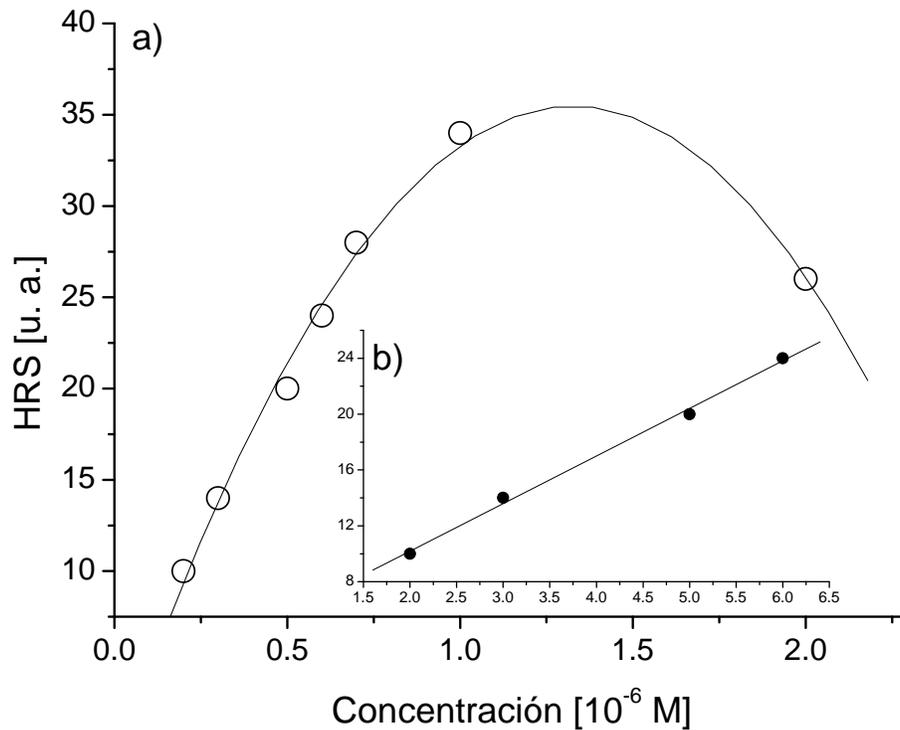


Figura 19. a) HRS en función de la concentración para CV, b) dependencia lineal de HRS en función de la concentración para CV.

En este caso, la Fig. 19a muestra saturación del efecto de HRS debido a alta concentración molecular, en adición se observa una disminución de la señal a altas concentraciones debido a la existencia de absorción residual a la longitud del segundo armónico, como lo muestra la Figura 18. Utilizando el método de referencia externa para el cálculo de β , mediante el uso de la ecuación (22) descrita en el capítulo 4, apoyándose en las gráficas de la región lineal de HRS en función de la concentración tomadas en la misma corrida, y considerando como referencia pNA ($\beta=16 \times 10^{-30}$ esu.) se obtiene un valor de β para CV de 1747×10^{-30} esu, de la siguiente manera:

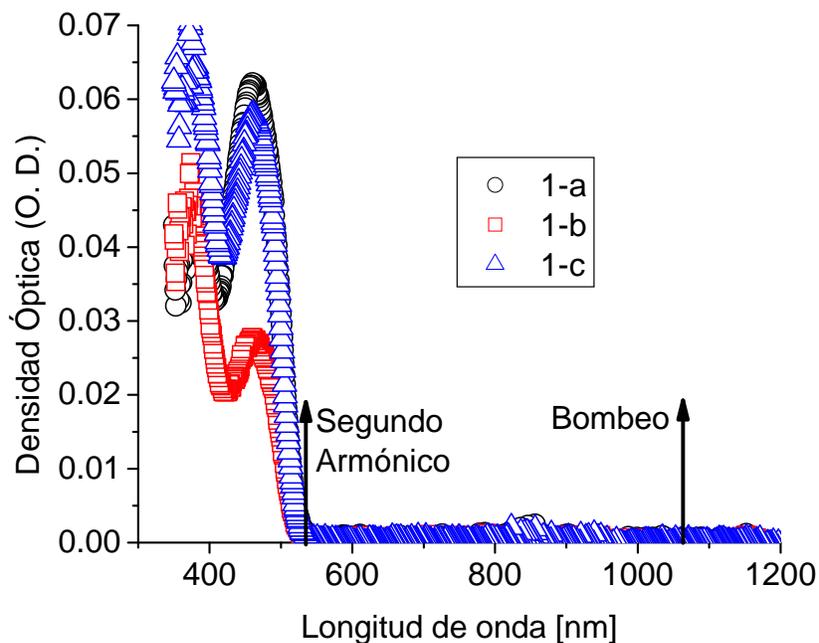
$$\frac{m_{CV}}{m_{pNA}} = \frac{\beta_{CV}^2}{\beta_{pNA}^2} \quad (26)$$

En donde $m_{CV} = 3.51163 \times 10^7$ y $m_{pNA} = 2945.12$.

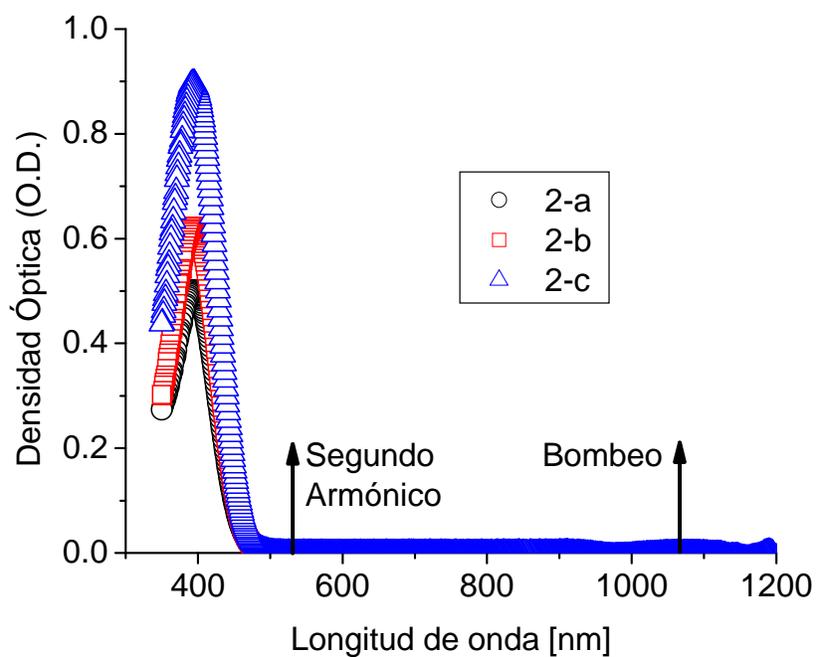
El valor de β calculado para CV concuerda con los valores típicos reportados en la literatura [38], y por lo tanto la calibración del arreglo utilizado para la técnica HRS es correcta.

5.4 MOLÉCULAS DE BORONATO ESTUDIADAS

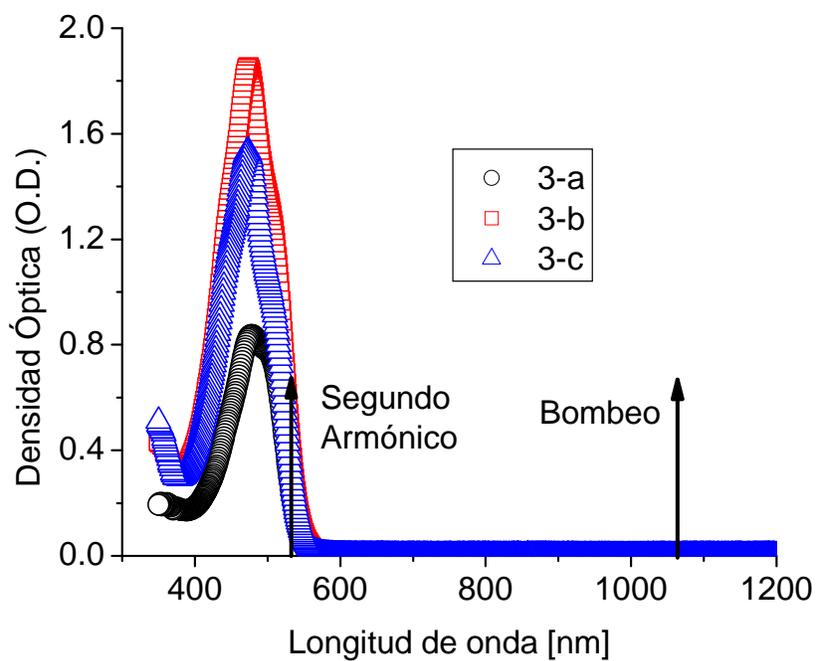
De acuerdo con la descripción realizada en el capítulo 3, las moléculas de boronato sintetizadas se han agrupado de acuerdo a su grupo donador ($D = 1,2,3$) y su puente de conjugación ($R = a,b,c$). Las figuras 20-a, 20-b y 20-c, muestran los espectros de absorción para las soluciones de boronato de los grupos 1, 2 y 3, respectivamente, a una concentración de 30 micro molar.



a)



b)



c)

Figura 20. a) Espectro de absorción para boronatos a) 1-R, b) 2-R, y c) 3-R a una concentración de 30 micro molar.

A partir de las gráficas mostradas en la figura 20 se observa una baja absorción en las longitudes de onda del haz de bombeo (1064 nm) y del haz esparcido por el segundo armónico (532 nm) para los grupos 1 y 2 de la familia de boronato bajo estudio, sin embargo el grupo 3 muestra absorción en la longitud de onda del segundo armónico. Para realizar el cálculo de β se utiliza el método de referencia externa descrito en el capítulo 4, bajo un procedimiento análogo al mostrado para CV. Como un ejemplo particular las figuras 21-a y 21-b muestran las gráficas de HRS en función de la concentración así como la región lineal de HRS en función de la concentración para el caso del boronato 2-b.

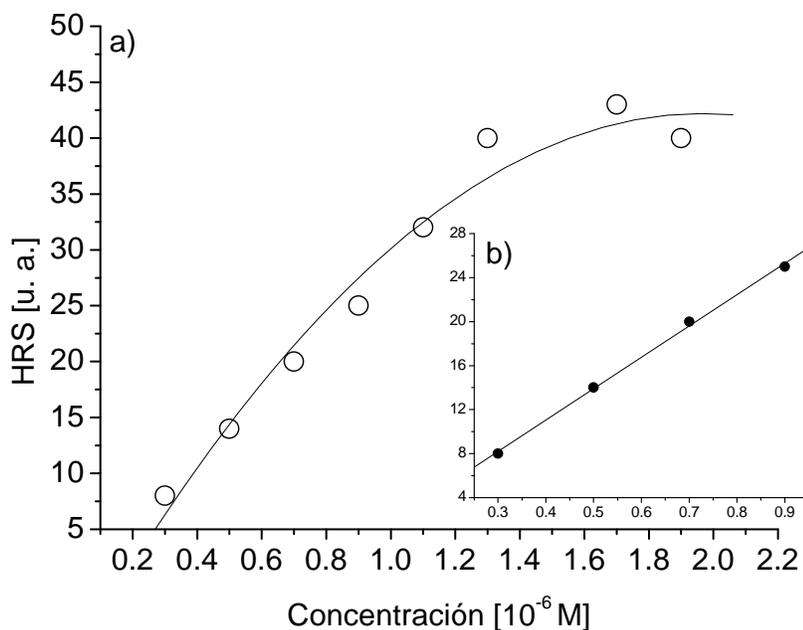


Figura 21. a) Intensidad de esparcimiento de segundo armónico en función de la concentración para la molécula de boronato 2-b, del grupo 2, b) dependencia lineal de la intensidad de esparcimiento de segundo armónico y concentración para la molécula de boronato 2-b, del grupo 2.

Nuevamente, se toman los valores para las pendientes de las gráficas de HRS en la región lineal, tomadas en la misma corrida, y se asume $\beta = 16 \times 10^{-30} \text{ esu}$ para p-NA realizando el cálculo de β de la siguiente manera:

$$\frac{m_{2b}}{m_{pNA}} = \frac{\beta_{2b}^2}{\beta_{pNA}^2} \quad (27)$$

De lo anterior se obtiene un valor $\beta_{2b} = 338 \times 10^{-30} \text{ esu}$ para el boronato 2-b. Finalmente, se determina β para la familia de boronatos bajo estudio mediante un procedimiento análogo al mostrado para 2-b. La Tabla 6 muestra el valor de β para la familia de boronatos.

Tabla 6. Resultados obtenidos para β en las moléculas de la familia de boronato bajo estudio.

	$\beta [10^{-30} \text{ esu}]$
Boronatos:	
1-a	22
1-b	35
1-c	-----
2-a	270
2-b	338
2-c	382
3-a	855
3-b	1068
3-c	1326

6. DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

6.1 HIPERPOLARIZABILIDAD β EN LAS SOLUCIONES ESTUDIADAS

De acuerdo a su estructura química es posible inferir, en una primera aproximación, la magnitud de la no linealidad en las moléculas utilizadas analizando los grupos donador – aceptor. Para esto, el poder relativo de los grupos donadores y aceptores electrónicos se muestra en la Tabla 7. [39]

Tabla 7. Poder relativo de los grupos donador – aceptor.

Donadores fuertes NH ₂ , NHR, NR ₂ , OH	Donadores Moderados OCH ₃ , (OC ₂ H ₅ , ...), NHCOCH ₃
Donadores débiles CH ₃ , (C ₂ H ₅ , ...)	
Aceptores fuertes NO ₂ , (CH ₃) ₃ ⁺ , CN, COOH, COOR, SO ₃ H, CHO, COR	Aceptores débiles F, Cl, Br, I

R – Corresponde a algún radical.

A partir de la Tabla 7 se observa que las moléculas de boro sintetizadas poseen un grupo aceptor fuerte (NO₂), sin embargo los grupos donadores varían de la siguiente manera:

1-R, donador débil (H)

2-R, donador moderado (OCH₃)

3-R, donador fuerte (N(Et)₂)

Como consecuencia de esto se deduce que la variación en la respuesta no lineal para las moléculas de boro incrementa conforme a los grupos de la siguiente forma:

$$1-R < 2-R < 3-R$$

No obstante, existe una variación angular en la orientación relativa de la estructura molecular para los radicales a y b, lo cual incrementa la respuesta no lineal de la molécula. Esta variación angular provoca un grado de libertad en el orbital *p* del anillo, ocasionando mayor deslocalización electrónica en la estructura molecular. Debido a esto la respuesta no lineal es diferente para estos radicales, siendo mayor para el radical b. Por su parte, en la estructura para el radical c es posible la incorporación de otro radical, lo cual maximiza la respuesta no lineal de la molécula ocasionando un incremento en β . En base a lo anterior se deduce que:

$$1-a < 1-b < 1-c < 2-a < 2-b < 2-c < 3-a < 3-b < 3-c$$

Considerando la Tabla 3 para los resultados obtenidos por EFISH y THG se observó la siguiente variación en los valores de $\beta \times \mu$ y $\chi^{(3)}$, respectivamente:

$$\beta \times \mu$$

$$2 - b < 1 - a < 1 - b < 2 - c < 3 - a < 3 - c < 3 - b$$

$$\chi^{(3)}$$

$$2 - c < 1 - c < 1 - a < 1 - b < 3 - a < 3 - c < 3 - b$$

Estos resultados muestran a los boronatos 3-R como aquellos con no linealidad mayor. Por otra parte, los resultados obtenidos para los boronatos 1-R y 2-R no muestran una tendencia general, sin embargo, en particular 1-a es menor que 1-b, conforme lo plantea la predicción teórica realizada en esta tesis.

6.2 COMPARACIÓN CON RESULTADOS OBTENIDOS MEDIANTE EFISH

En la Tabla 8 se muestran los resultados obtenidos tanto para el producto de $\beta \times \mu$ determinado experimentalmente utilizando EFISH y el valor experimental de β determinado mediante HRS. También se presentan los valores teóricos para β y μ determinados por separado [10].

Tabla 8. Comparación de resultados obtenidos para los boronatos mediante EFISH y HRS

Molécula	EFISH	HRS	Valor teórico	Valor teórico
	$\beta \times \mu$ ($10^{-30} \text{cm}^5 \text{esu}^{-1} \text{D}$)	β (10^{-30}esu)	B	μ
1-a	87	22	10	12
1-b	92	35	-----	-----
1-c	-----	-----	-----	-----
2-a	-----	270	-----	-----
2-b	59	338	-----	-----
2-c	137	382	-----	11
3-a	485	855	-----	-----
3-b	535	1068	14	18
3-c	497	1326	-----	-----

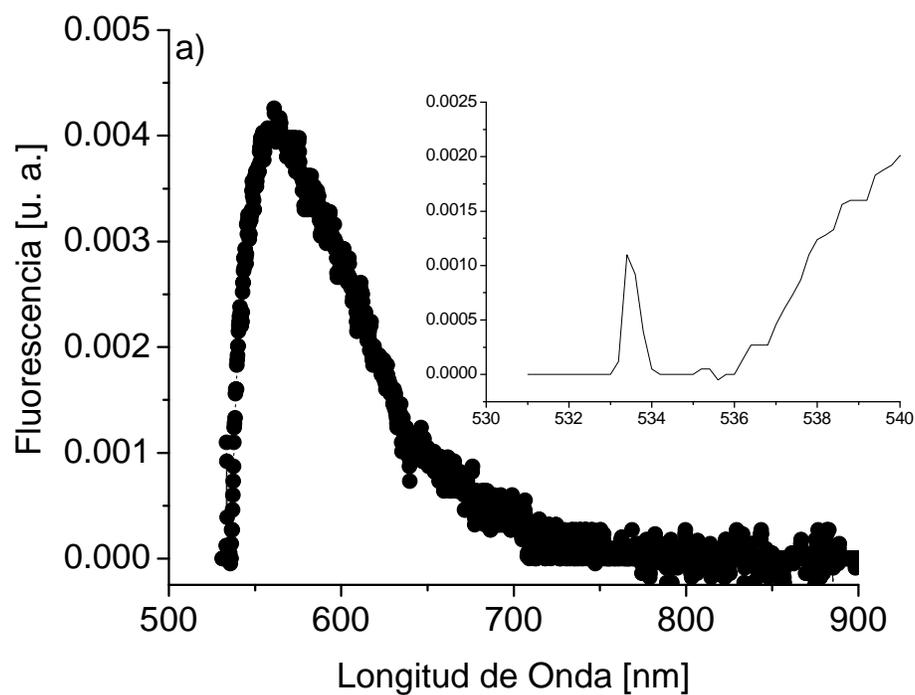
En la Tabla 8 se muestran los valores teóricos para β en los boronatos 1-a y 3-b, y para μ en los boronatos 1-a, 2-c, 3-b. Considerando los valores teóricos calculados para β y μ se observa una variación con respecto a los resultados obtenidos para el producto $\beta \times \mu$ mediante EFISH. De la literatura sabemos que el valor para el momento dipolar μ se encuentra regularmente entre 5 y 10 D, por lo que en la Tabla 9 se realiza una predicción teórica de β basada en estos valores sobre el producto $\beta \times \mu$ determinado mediante EFISH.

Tabla 9. Predicción de β considerando el valor típico de μ entre 5 y 10 D.

Molécula	EFISH $\beta \times \mu$ ($10^{-30} \text{cm}^5 \text{esu}^{-1} \text{D}$)	HRS β (10^{-30}esu)	EFISH β (10^{-30}esu) $\mu = 5 \text{ D}$	EFISH β (10^{-30}esu) $\mu = 10 \text{ D}$
1-a	87	22	17	8
1-b	92	35	18	9
1-c	-----	-----	-----	-----
2-a	-----	270	-----	-----
2-b	59	338	11	6
2-c	137	382	27	13
3-a	485	855	97	48
3-b	535	1068	107	53
3-c	497	1326	99	49

A partir de la tabla 9 se pueden observar las variaciones de β considerando los valores típicos de μ (1-a: $8.8 \leq \beta \leq 17.6$). Los valores de β obtenidos por EFISH y HRS para los boronatos 1-a y 1-b resultan similares; sin embargo, existe una variación aproximadamente de un orden de magnitud en los boronatos 2-R y 3-R. Como hipótesis, en esta tesis se considera que la discrepancia entre los resultados de EFISH y HRS puede deberse a un fenómeno de fluorescencia inducida por absorción de dos

fotones (TPA, por sus siglas en inglés *two photon absorption*). El fenómeno de absorción de dos fotones (TPA) consiste en la excitación de una molécula de su estado base a un estado excitado mediante la absorción de dos fotones simultáneamente.[40] Para corroborar la hipótesis planteada en esta tesis se tomaron los espectros de fluorescencia para los boronatos 3-a y 3-b utilizando una excitación a 532 nm, mostrados en la figura 22.



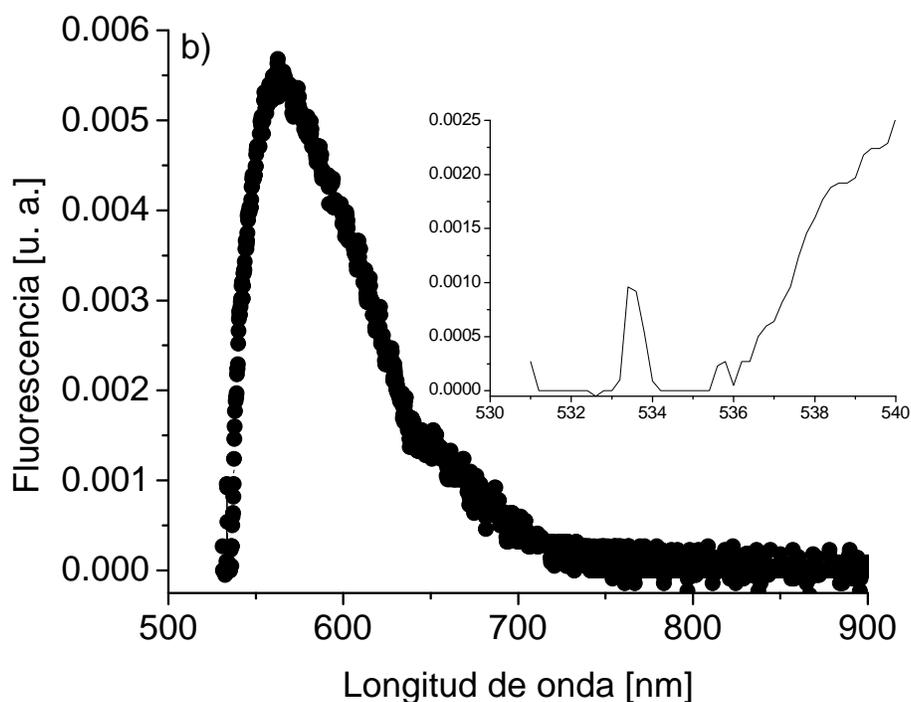


Figura 22. Espectro de fluorescencia para los boronatos a) 3-a y b) 3-b, bajo excitación de 532 nm, mostrando una ventana en 530 – 540 nm.

A partir de la Figura 22 se observa que la banda de emisión de las moléculas 3-a y 3-b tiene un máximo alrededor de los 560 nm cuando se excita con 532 nm. Se observa también que el ancho medio de la banda es de 100 nm (FWHM), y que la emisión se extiende hasta los 700 nm; para longitudes de onda mas cortas, la emisión cae mas rápidamente, como era de esperarse, siendo la emisión muy pequeña para longitudes de onda menores que 536 nm, como se observa en el recuadro de la figura. El pico entre 533 y 534 es resultado de la respuesta de transmisión del filtro Notch utilizado en este experimento; dicho pico pudiese contener radiación espuria de la excitación a 532 nm así como señal de fluorescencia. Se deduce entonces, que la molécula puede estar fluoresciendo a 532, y en consecuencia, cuando se excita a 1064 la misma fluorescencia pudiese ser inducida por absorción de dos fotones. Como un ejemplo particular del

efecto descrito, la Figura 9 (capítulo 4) muestra que al excitar el colorante Rodamina 6G en una región de absorción nula ($\lambda=1064$ nm) es posible tener fluorescencia de la molécula debido a una absorción simultánea de dos fotones, lo cual sería equivalente a excitar la molécula con un solo fotón cuya energía es igual a la de los dos fotones juntos; en la figura 9 esto equivaldría a excitar a $\lambda=532$ nm. Como consecuencia de esto, la molécula flúorese en la forma característica en que lo hacen los materiales orgánicos, siendo esta una banda ancha de emisión.

En nuestro caso, las diferencias entre los valores de β medidos por EFISH y HRS puede deberse a un proceso de fluorescencia inducida por absorción de dos fotones. Es importante considerar que tanto HRS como TPA tienen una dependencia cuadrática por lo que generalmente se traslapan haciendo difícil distinguir un proceso de otro. De acuerdo con la descripción realizada en el capítulo 2 la eficiencia de HRS es alrededor de 10^{-13} , por lo que aún y cuando la fluorescencia en $\lambda=532$ nm es pequeña, puede ocasionar un incremento artificial hasta en un factor de 5 en los valores de β medidos con HRS. [38]

Nótese que la energía correspondiente a la absorción de dos fotones utilizando $\lambda=1064$ nm como bombeo equivale a un fotón cuya longitud de onda $\lambda_{TPA}=532$ nm y se encuentra sobre la región de absorción mínima para las moléculas 1-R y 2-R y sobre la pendiente para las moléculas 3-R, como se observa en la Figura 20. En consecuencia, se esperaría que la absorción no lineal de dos fotones y la subsecuente fluorescencia inducida, en caso de existir, fuera moderada para los boronatos 1-R y 2-R; en contraste con esto, el fenómeno de TPA se maximizaría para los boronatos 3-R, pues dicha longitud de onda se encuentra en resonancia parcial respecto a la absorción lineal. De

esta manera, TPA incrementará la señal de HRS en las mediciones, provocando una alteración en el valor de β respecto a los valores típicos considerados mediante EFISH.

Por otra parte, otra hipótesis para explicar las diferencias observadas en la medición de β entre EFISH y HRS se basa en el hecho de que ambas técnicas utilizan diferentes longitudes de onda de excitación. Cabe resaltar que las mediciones realizadas con EFISH fueron a $\lambda=1907$ nm para el bombeo y $\lambda=953.5$ nm para el segundo armónico. Debido a esto, las mediciones realizadas mediante EFISH se encontraron lejos de la región de absorción para las moléculas estudiadas. En contraste, en nuestro caso se utilizó una longitud de onda $\lambda=1064$ nm (lejos de resonancia) correspondiendo a una longitud de onda $\lambda=532$ nm para el segundo armónico, esta última en resonancia parcial de dos fotones, e incluso de un solo fotón. Para dar una idea clara del realce en el valor de β es necesario considerar el modelo de dos niveles para moléculas dipolares (ecuación (15)), en donde se observa resonancia cuando la energía del fotón absorbido es del orden de la energía de transición entre el estado base y el estado excitado de la molécula; lo anterior ocurre cuando el fotón se encuentra en la región de absorción. En particular para los boronatos 3-R el fotón correspondiente al segundo armónico se encuentra en la región de absorción, por lo que es factible que exista resonancia de dos fotones.

Finalmente, la diferencia entre los valores de β tomados con EFISH y HRS puede deberse a una detección de fluorescencia inducida por TPA y un realce por resonancia fotónica.

6.3 ATZQ

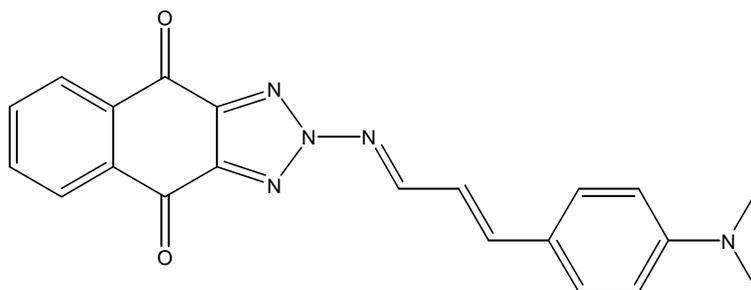


Figura 23. Estructura química de ATZQ.

En el presente trabajo de tesis se consideró otra molécula cuya característica es la ausencia de fluorescencia, siendo esta un derivado de triazol-quinona (ATZQ) cuya estructura química se muestra en la Figura 23; por su parte, la Figura 24 muestra la gráfica de intensidad de segundo armónico en función de la concentración para esta molécula.

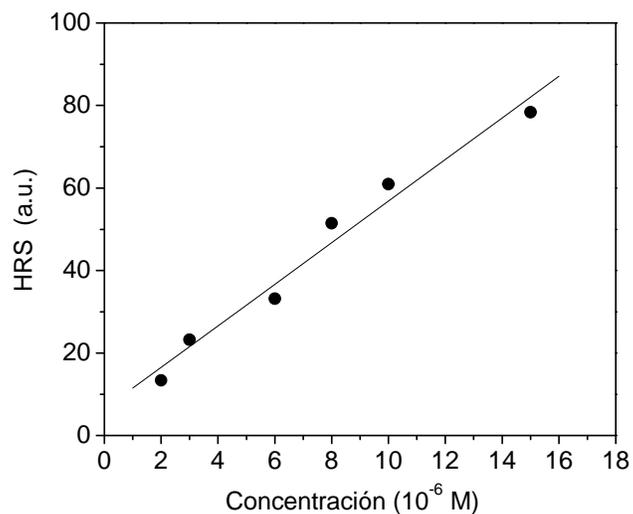


Figura 24. Intensidad de segundo armónico en función de la concentración para la molécula ATZQ

Mediante el método de referencia externa (ecuación (22)) descrito en el capítulo 5 se obtiene el valor $\beta_{ATZQ} = 834 \times 10^{-30} \text{ esu}$, utilizando nuevamente p-NA como referencia. Para verificar que esta medición no ha sido afectada por fluorescencia inducida por TPA, se detectó el espectro de fluorescencia utilizando una excitación de 532 nm con pulsos de 8 ns. Esta fluorescencia fue analizada mediante un monocromador y un PMT; a la entrada del PMT se le colocó un filtro tipo notch para eliminar la radiación esparcida por la intensidad de bombeo. En conclusión no se observó fluorescencia significativa en ninguna longitud de onda.

6.4 HRS BAJO UN PULSO DE EXCITACION DE FEMTOSEGUNDOS

Una manera que existe para hacer una distinción entre la señal HRS y la señal de fluorescencia inducida consiste en el análisis de las diferencias temporales que existen entre esparcimiento y fluorescencia. En este sentido, la fluorescencia se caracteriza por una serie de fotones emitidos en un tiempo determinado al realizarse una transición electrónica desde el estado excitado al estado base, después de interactuar con un pulso de excitación; mientras que el esparcimiento es un proceso instantáneo y ocurre mientras se encuentra presente el pulso de excitación. En base a esto se sabe que los tiempo de vida de fluorescencia oscilan en el régimen temporal de los nanosegundos, y como consecuencia un láser cuya resolución temporal esta en el régimen de nanosegundos no es capaz de discriminar entre esparcimiento y fluorescencia. En contraste, un láser con resolución temporal de femtosegundos será capaz de realizar mediciones directas y estables sobre el pico de generación de esparcimiento hiper-*Rayleigh* evitando el traslape entre HRS y fluorescencia inducida por TPA, así como el

rompimiento óptico. Sin embargo, para tener resolución temporal se requiere de un láser de fs y un sincronizador para el sistema de detección. [24]

Al realizar una medición con la molécula ATZQ se observó una fuerte señal de segundo armónico bajo excitación con pulsos de femtosegundos; lo anterior se consiguió utilizando un tren de pulsos de 100 fs a una longitud de onda $\lambda=800$ nm con 7nJ de energía por pulso y una repetición de 80MHz, como bombeo, mediante un láser de titanio – zafiro modelo Tsunami 3941 – M1S Spectra Physics. La Figura 25 muestra la gráfica de respuesta para la molécula ATZQ bajo este tipo de excitación.

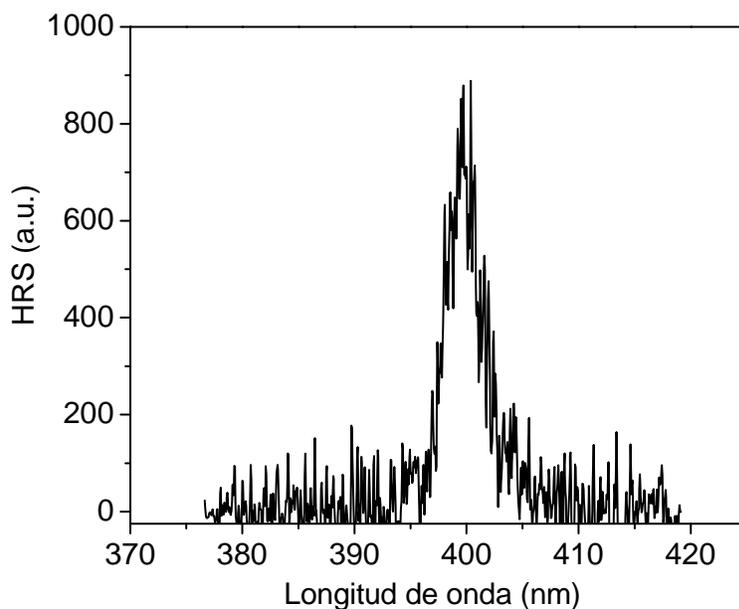


Figura 25. Gráfica de intensidad de segundo armónico en función de la longitud de onda para la molécula ATZQ bajo una excitación de 800 nm.

Este espectro fue detectado mediante un monocromador y un PMT. La alta tasa de repetición (80 MHz) y la intensidad de señal del segundo armónico hacen sencilla la

detección de la señal utilizando un Amplificador de tipo Lock-in. En la figura 25 se observa el espectro de intensidad centrado en una longitud de $\lambda=400$ nm, la cual corresponde al segundo armónico bajo una excitación de $\lambda=800$ nm, mostrando una clara evidencia del efecto de esparcimiento hiper-Rayleigh. Debido al pico alto de intensidad HRS se deduce que la molécula ATZQ exhibe un valor de β relativamente grande, sin embargo no fue posible la medición de β bajo esta excitación debido a la falta de un dispositivo para la detección sobre p-NA. En el caso de CV se encontró que exhibe fluorescencia a la longitud de onda del segundo armónico ($\lambda=400$ nm), lo cual ha sido reportado anteriormente [38] y verificado en el presente trabajo de tesis, y por ello no se pudo utilizar como molécula de referencia. Finalmente, estos resultados han sido reportados [43].

6.4 CONCLUSIÓN

El arreglo experimental para HRS se calibró correctamente utilizando p-NA como molécula de referencia y CV como molécula previamente estudiada, determinando valores para esta última que se encuentran dentro del rango reportado en la literatura.

Los valores medidos para β en las soluciones de moléculas de Boro se determinaron sobre la región lineal de HRS en función de la concentración presentando alta transmitancia en la longitud de onda correspondiente al segundo armónico ($\lambda=532$ nm).

Se observó un decaimiento en la señal correspondiente al esparcimiento del segundo armónico producto de una saturación ocasionada por la interacción entre moléculas a altas concentraciones y, en algunos casos también debido a fenómenos de absorción en el medio.

Se determinó experimentalmente que la no linealidad de cada molécula aumenta en función de los parámetros del grupo donador (D) y del puente de conjugación (R), encontrándose la siguiente dependencia en los valores para β de las moléculas estudiadas:

$$PNA < 1-a < 1-b < 2-a < 2-b < 2-c < 3-a < 3-b < 3-c < CV$$

Cuyo orden corresponden al comportamiento teórico basado en los grupos donadores y en los radicales para cada molécula, sin embargo estos datos no resultan enteramente certeros debido a la influencia de TPA.

Se realizó la comparación con mediciones realizadas mediante la técnica EFISH mostrando un incremento en las medidas de β , esto puede ser producto de varios factores como fluorescencia inducida por TPA, resonancia fotónica y longitud de onda de bombeo (EFISH $\lambda=1907$, HRS $\lambda=1064$); de lo anterior se observó que los boronatos 3- R resultaron más afectados por estos factores.

Se discutieron las ventajas de utilizar el arreglo de HRS utilizando un láser con resolución temporal de femtosegundos, siendo una de las más importantes la posibilidad de diferenciar entre HRS y fluorescencia inducida por TPA.

HRS presenta una gran ventaja sobre EFISH que consiste en la medición de β de moléculas dipolares, octopolares e incluso aquellas moléculas en las que el momento dipolar μ y la hiperpolarizabilidad β no se encuentran en la misma dirección angular.

En relación con la posible utilidad de estas moléculas de boronato como materiales no lineales se observó que las soluciones no sufrieron degradación ni daño durante la producción de esparcimiento de segundo armónico.

Finalmente, un trabajo futuro utilizando la técnica de esparcimiento hiper-Rayleigh, implementada en el presente trabajo de tesis, consiste en el estudio y caracterización de

una serie de moléculas nuevas sintetizadas (dendrímeros, ferrocenos y algunas moléculas utilizadas para estudios mediante el efecto fotorrefractivo).

De acuerdo con las ventajas planteadas utilizando un láser de femtosegundos, otro trabajo futuro consiste en implementar y calibrar el arreglo para HRS bajo pulsos de femtosegundos para determinar β separando HRS de fluorescencia inducida por TPA, comparando estos valores con EFISH.

7. REFERENCIAS

- [1] Robert W. Boyd, *Nonlinear Optics, second edition Academic Press 2003.*
- [2] Harper, Wherrett, *Nonlinear Optics, Academic Press 1977.*
- [3] Agrawal, W. Boyd. *Contemporary Nonlinear Optics, Academic Press 1992.*
- [4] Musikant, *Optical Materials, Dekker 1985.*
- [5] P. N. Prasad, D.J. Williams, *Introduction to nonlinear effects in molecules and polymers, Wiley Inc. 1991.*
- [6] Hans Kuhn, Jean Robillard, *nonlinear optical materials, 1992.*
- [7] Anderson, *ciencia de los materiales, segunda edición 2000.*
- [8] J. L. Maldonado, G. Ramos – Ortíz, O. Barbosa – García, M. A. Meneses – Nava, L. Márquez and M. Olmos – Lopez, *Dynamic holographic Imaging using photorefractive polymers based on a boronate – derivative nonlinear chromophore, International Journal of Modern Physics B, Vol. 21, No. 15 , 2625 – 2634, 2007.*
- [9] J. L. Maldonado, G. Ramos-Ortiz, O. Barbosa-Garcia, M.A. Meneses-Nava, M. Olmos-Lopez, D. Rodríguez, H. Reyes, B. Muñoz and N. Farfán. *Photorefractive Organic Polymer System Functionalized whit a Nonlinear Optical Chromophore Boronate Derivative, Journal of Materials, Vol.1 Nov. 2005.*
- [10] Blanca M. Muñoz, Rosa Santillan, Mario Rodriguez, José Manuel Mendez, Margarita Romero, Norberto Farfan, Pascal G. Lacroix, Keitaro Nakatani, Gabriel Ramos-Ortíz, José-Luis Maldonado, *Synthesis, crystal structure and nonlinear optical properties of boronate derivatives of salicylideniminophenols, Journal of Organometallic Chemistry no. 693, 1321–1334 2008.*

-
-
- [11] V. Ostroverkhov, R.G. Petschek and K. D. Singer, *Measurements of the hyperpolarizability tensor by means of hyper – Rayleigh scattering*, *J. Opt. Soc. Am. B.* Vol 17, No. 9, Sept 2000.
- [12] Jisoo Hwang, Byoungchoo, H. J. Chang and J. W. Wu, *Unique determination of the hyperpolarizability tensor ratio through depolarized hyper – Rayleigh scattering under external electric field*, *J. Opt. Soc. Am. B.* Vol. 19, No. 7, Jul 2002.
- [13] T. Verbiest, K. Clays and A. Persoons, *Determination of the hyperpolarizability of an octopolar molecular ion by hyper – Rayleigh scattering*, *Optics Letters*, Vol 18, No. 7 Apr 1993.
- [14] Grant R. Fowles, *Introduction to Modern Optics, Second Edition* Dover Publications INC 1989.
- [15] John C. Stover, *Optical Scattering Measurement and Analysis, Second Edition* SPIE Optical Engineering Press 1995.
- [16] Fabelinskii, *Molecular Scattering of light*, Plenum Press 1972.
- [17] J. C. Kamesvara Rav, *The molecular scattering of light in liquid mixtures*, *Phys. Rev* Vol. 22, 78-84, 1923.
- [18] Benjamin Chu, *Laser Light Scattering*, Academic Press 1974
- [19] Joseph H. Simmons, *Optical Materials*, Academic Press 2000
- [20] G. Mie, “*Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen,*” *Leipzig, Ann. Phys.* 330, 377–445 (1908).
- [21] R. W. Terhune, P. D. Maker, and C. M. Savage, *Measurements of nonlinear light scattering*, *Phys. Rev. Lett.* Vol. 14, 17, 681 – 684, 1965.
- [22] David B. Hollis, *Review of Hyper – Rayleigh and Second – Harmonic scattering in minerals and other inorganic solids*, *American Mineralogist*, Volume 73, 701-706 1988

-
-
- [23] G. J. T. Heesink, A. G. T. Ruiter, N. F. Van Hulst, B. Bölger, *Determination of hiperpolarizability tensor component by depolarized hiper – Rayleigh scattering*, *Phys. Rev. Lett.* Vol. 71, 7, 999-1002, 1993.
- [24] Chris Xu, Jason B. Shear, Watt W. Webb, *Hyper – Rayleigh and hyper – Raman scattering background of liquid water in two-photon excited fluorescence detection*, *anal. Chem.* Vol. 69, 1285,1287, 1997.
- [25] Eric Hendrickx, Koen Clays, and André Persoons, *Hyper – Rayleigh scattering in isotropic solution*, *Acc. Chem. Res.* 31, 675 – 683, 1998.
- [26] C. Chen et al., *New nonlinear-optical crystal: LiB₃O₅*, *J. Opt. Soc. Am. B* Vol. 6 No.4, 616, 1989.
- [27] R. C. Eckardt et al., *Absolute and relative nonlinear optical coefficients of KDP, KD*P, BaB₂O₄, LiIO₃, MgO:LiNbO₃, and KTP measured by phase-matched second-harmonic generation*, *IEEE J. Quantum Electron.* Vol. 26 No. 5, 922, 1990.
- [28] D. N. Nikogosyan, *Beta barium borate (BBO), a review of its properties and applications*, *Appl. Phys. A*, Vol. 52, 359, 1991.
- [29] M. Ghotbi and M. Ebrahim-Zadeh, *Optical second harmonic generation properties of BiB₃O₆*, *Opt. Express* Vol. 12 No. 24, 6002, 2004.
- [30] Ofra Kalisky, *Nonlinear optical materials and applications, electronics, ca. 2005*
- [31] Bosshard, *Organic Nonlinear Optical Materials, Lasers and electro – optics Europe*, 124, 1998.
- [32] Seth R. Marder, *Organic Nonlinear Materials: where have been and where we are going*, *Ga. Inst. Technol, Sch Chem Biochem, Atlanta Ga.*
- [33] Horacio Reyes, Ma. Concepción García, Blanca M. Flores, Héctor López rebolledo, Rosa Santilán, Norberto Farfán, *Síntesis, NMR and X-RAY Difraccion*

Análisis of Boron Complexes Derived From Hydroxychalcones, Journal of the Mexican Chemical Society, Vol 50 No. 003, 2006.

[34] Victor Barba, Rosa Santilán, Norberto Farfán, *Dimeric Boronates Derived From The Reaction of Schiff Bases and Boronic Acids, Revista de la Sociedad Química de México, Vol 49 No. 002, 2005.*

[35] Zhanguo Chen, Gang Jia, Qingping Duo, Haitao Ma, Tiechen Zhang, *Studies of the second-order nonlinear optical properties of cubic boron nitride, Appl. Phys. B Vol. 88, 569-573, 2007.*

[36] (a) J.L. Oudar, J. Chemla, *J. Chem. Phys.* 66 (1977) 2664; (b) J.L. Oudar, *J. Chem. Phys.* Vol. 67, 446, 1977.

[37] (a) M.C. Zerner, G. Loew, R. Kirchner, U. Mueller-Westerhoff, *J. Am. Chem. Soc.* Vol. 102, 589, 1980; (b) W.P. Anderson, D. Edwards, M.C. Zerner, *Inorg. Chem.* Vol. 25, 2728, 1986.

[38] Koen Clays, André Persoons, *Hyper – Rayleigh scattering in solution, Phys. Rev Lett.* Vol. 66, 23, 2980-2983, 1991.

[39] Minhaeng Cho, Hyun-soo Kim, and Seung-joon Jeon, *an elementary description of nonlinear optical properties of octupolar molecules: four-state model for guanidinium-type molecules, journal of chemical physics, Vol. 108, No. 17, 7114, 1998.*

[40] T. W. Chui and K. Y. Wong, *Study of hyper – Rayleigh scattering and two photon absorption induced fluorescence form crystal violet, Journal of Chemical Physics, Vol. 109, No. 4, 1391 – 1396, 1998.*

[41] J. McMurry, *Organic Chemistry, Cole publishing company 1992.*

[42] I. Perez-Arjona, G. J. de Valcárcel, Eugenio Roldán, *Two-photon absorption, Revista Mexicana de Física. No. 49, 91-100, 2003.*

[43] Gabriel Ramos-Ortiz, Sergio Romero-Servin, José L. Maldonado, Marco A. Meneses-Nava, Oracio Barbosa-García, *Synthesis, crystal structure and second and third-order optical nonlinearities in a 2-amino-1,2,3-triazolquinone derivative* (enviado para ser publicado).