



Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas

SINTESIS Y CARACTERIZACION OPTICA DE UNA MATRIZ
HIBRIDA DE SiO_2 -PMMA DOPADA CON MOLECULAS
DERIVADAS DE TRANS-ESTIRILPIRIDINAS Y
NANOPARTICULAS DE ORO

Tesis presentada al

Posgrado de Física Aplicada

como requisito parcial para la obtención del grado de

Maestro en Ciencias (Física Aplicada)

por

Juan De La Cruz Quiroga

asesorado por

Dr. Martin Rodolfo Palomino Merino

Dr. Maximino Luis Arroyo Carrasco

Puebla Pue.

Índice general

<u>Introducción.....</u>	<u>2</u>
0.1 Antecedentes.....	2
0.2 Objetivo general y particulares.....	5
0.3 Estructura de la tesis.....	5
<u>Capítulo 1 . Síntesis.....</u>	<u>6</u>
1.1 Introducción.....	6
1.2 Proceso Sol-Gel.....	7
1.3 PMMA.....	10
1.4 Materiales Híbridos.....	13
1.5 Películas delgadas.....	18
1.6 Desarrollo experimental y resultados.....	25
<u>Capítulo 2 . Caracterización por espectroscopía de UV-Vis y fluorescencia.....</u>	<u>35</u>
2.1 Introducción.....	35
2.2 Teoría electromagnética.....	36
2.3 Técnicas Espectroscópicas.....	40
2.4 Resultados experimentales.....	46
<u>Capítulo 3 . Óptica no lineal y Z-scan.....</u>	<u>58</u>
3.1 Introducción.....	58
3.2 Óptica no lineal y haz gaussiano.....	59
3.3 Técnica de barrido en Z o Z-scan.....	64
3.4 Desarrollo experimental.....	68
3.5 Curvas de barrido en Z.....	69
<u>Conclusiones.....</u>	<u>80</u>
<u>Apéndice.....</u>	<u>81</u>
<u>Bibliografía.....</u>	<u>82</u>

Resumen

En el presente trabajo de tesis, mediante el proceso sol-gel se sintetizó de forma simultánea dióxido de silicio (SiO_2) y polimetilmetacrilato (PMMA) para formar un material híbrido de SiO_2 -PMMA. A esta matriz híbrida se le incorporaron pigmentos orgánicos como azul de metileno y rodamina 6G, moléculas orgánicas derivadas de trans-estirilpiridinas y nanopartículas de Au. De tal forma que el material híbrido brindara soporte mecánico a estos dopantes, a su vez que estos conservan sus propiedades ópticas.

El material se caracterizó mediante distintas técnicas experimentales como espectroscopia de UV-Vis y fotoluminiscencia, también se utilizó la técnica de Z-scan para determinar la respuesta óptica no lineal del material.

Introducción

0.1 Antecedentes

En la ciencia la física es el estudio de las propiedades y comportamiento de los fenómenos naturales abarcando una multitud de fenómenos desde aquellos que suceden a escala astronómica hasta aquellos que se llevan a cabo en escalas atómicas.

Dentro de la física una de las áreas de investigación de mayor interés debido a sus múltiples aplicaciones tecnológicas es la de ciencia de materiales. Esta se suele definir como el campo de la ciencia que estudia la relación entre la estructura y las propiedades de los materiales, así como los procesos de síntesis de los mismos. En muchos casos se llega al diseño de materiales con propiedades específicas deseadas, es un área de gran interés para la investigación científica debido a la gran cantidad de aplicaciones que puede generar y al impacto que estas pueden tener en la tecnología. Históricamente incluso diversas etapas del desarrollo de la civilización están ligadas a los materiales que determinaron las tecnologías de la época como son la edad de piedra, la edad de bronce y la edad de hierro. Incluso tan recientemente como en el siglo XX el descubrimiento y aplicación del silicio como semiconductor para la creación de transistores permitió un enorme avance en el desarrollo de la electrónica y la computación modernas.

Con el avance tecnológico en los últimos años cada vez son requeridos nuevos materiales con propiedades muy específicas para una multitud de aplicaciones en distintas áreas del conocimiento, donde en muchos casos los materiales convencionales no logran satisfacer estas necesidades. Uno de los enfoques utilizados en la búsqueda de nuevos materiales es usar materiales compuestos los cuales están constituidos por diferentes elementos que mezclados logren obtener mejores características respecto a los materiales individuales. Un material compuesto ampliamente conocido es la "fibra de vidrio" donde se mezclan fibras inorgánicas de vidrio en una matriz de polímero obteniendo un material con mejores propiedades mecánicas que los compuestos individuales. Cuando estos materiales compuestos se unen a nivel microscópico se les denomina materiales híbridos, usualmente materiales de una sola fase formados por componentes orgánicos e inorgánicos unidos a nivel molecular ^[1].

Aunque la investigación sobre esta clase de materiales es novedosa son fácilmente encontrados en la naturaleza donde muchos materiales biológicos están formados por componentes orgánicos e inorgánicos. Un ejemplo es la concha nácar compuesta de placas de carbonato de calcio unidos por proteínas a nivel microscópico ^[2].

Uno de los primeros usos que la humanidad dio a estos materiales, aunque sin conocimiento de ello fue en pinturas. Un ejemplo notable es el azul maya donde el pigmento orgánico se une químicamente a la estructura de la arcilla inorgánica que la contiene obteniendo una pintura con mayor resistencia al desgaste, lo que ha permitido que las pinturas mayas perduren hasta nuestros días ¹³¹. Estos materiales también presentan numerosas ventajas desde el punto de vista de su síntesis, ya que las propiedades de los materiales pueden ser ajustadas alterando la proporción de los componentes. Debido a los componentes orgánicos usualmente estos materiales híbridos no requieren altas temperaturas, a diferencia de muchos óxidos y cerámicas inorgánicas.

Un área donde estos materiales han generado interés es en el área de óptica. La óptica es la rama de la física que se centra en el estudio de la luz y su interacción con la materia, sean estos fenómenos lineales o no lineales. La óptica no lineal específicamente es el estudio de los fenómenos que ocurren como consecuencia de las modificaciones de las propiedades ópticas de un medio debido a la presencia de la luz.¹⁴¹

Un área importante de investigación dentro de la óptica es la búsqueda y caracterización de nuevos materiales ópticos que presenten propiedades no lineales, para su aplicación en dispositivos optoelectrónicos y en fotónica. Los materiales híbridos tienen diversas aplicaciones en estas áreas debido a que se pueden obtener materiales transparentes y homogéneos, a su vez se puede alterar el índice de refracción modificando las proporciones de los componentes, o como en el caso de la concha nácar se pueden crear materiales con estructuras periódicas que pueden servir como cristales fotónicos, entre otras.

Para determinar las propiedades ópticas lineales y no lineales de un material existen diversas técnicas de caracterización.

Métodos ampliamente utilizados en la caracterización de materiales son las diversas técnicas de espectroscopía. La espectroscopía es el estudio de la interacción entre la radiación electromagnética y la materia, estudiando los mecanismos por los cuales la materia absorbe, emite o desvía la radiación electromagnética ¹⁵¹. Se denota como espectros a la distribución de intensidad luminosa en función de la frecuencia o longitud de onda. Este espectro se puede asociar a distintos fenómenos como la intensidad de luz absorbida, reflejada, transmitida o emitida por un material. El estudio de estos a su vez puede proporcionar información sobre el material estudiado, por ejemplo los espectros de absorción en el rango de la luz visible y ultravioleta de un material semiconductor pueden proporcionar información sobre el ancho de su banda prohibida ¹⁶¹. La espectroscopía infrarroja es ampliamente utilizada para caracterizar los estados vibracionales de un compuesto y en muchos casos para identificarlos ya que estas vibraciones suelen ser características de cada molécula ^{171, 181}. La espectroscopía de fluorescencia estudia la emisión de luz de un material cuando este es excitado con luz de distintas longitudes de onda y nos proporciona información de las transiciones electrónicas de un material.

Igualmente existen diversas técnicas experimentales para caracterizar la respuesta óptica no lineal de un material. Por ejemplo la interferencia no lineal ¹⁹¹, mezcla degenerada de tres y cuatro ondas ¹⁰¹, rotación elíptica¹¹¹ entre otras. Sin embargo estas técnicas requieren de arreglos experimentales complicados y láseres de muy alta potencia. En este trabajo se usará la técnica de barrido en Z o Z-scan

desarrollada en 1988 por M. Sheik-Bahae, A.A. Said y E.W. Van Stryland ^{[12], [13]}. Esto debido a su simplicidad y a que esta técnica es fácil de implementar y nos permite con mucha facilidad determinar si existe una respuesta óptica no lineal en el material y el signo del índice de refracción no lineal del mismo ^{[14], [15]}.

Otros trabajos han mostrado que se puede sintetizar una matriz híbrida de SiO₂-PMMA mediante método de sol-gel ^[1]. El método de sol-gel es un proceso de síntesis química en solución líquida usado para sintetizar dispersiones coloidales de materiales inorgánicos particularmente óxidos ^{[16], [17], [18]}. Esta técnica se desarrolló en 1930 como una forma de síntesis de dióxido de silicio a partir de alcóxidos de silicio. Es muy utilizada en la creación de materiales híbridos ya que la baja temperatura de síntesis permite agregar los componentes orgánicos durante la síntesis del componente inorgánico para así obtener un material híbrido ^{[19], [20]}.

Tanto el dióxido de silicio (SiO₂) o sílica como el PMMA son usados actualmente en una gran variedad de aplicaciones ópticas. El PMMA es un polímero resistente y flexible que es utilizado para distintas aplicaciones principalmente lentes y fibras ópticas de bajo costo. Sin embargo presenta la desventaja que su baja dureza y resistencia química y térmica limitan su uso en muchas áreas. El dióxido de silicio en forma cristalina forma lo que conocemos como cuarzo y es usado debido a su transparencia y dureza para fabricar una gran variedad de dispositivos como lentes y celdas. Sin embargo una desventaja es su elevado costo ya que su fabricación requiere de muy alta temperatura. La sílica fabricada por método sol-gel por otro lado es más económica sin embargo el proceso hace que el material tienda a agrietarse y limita su aplicación principalmente a recubrimientos y películas delgadas ^[21].

Este tipo de matrices híbridas ha generado grandes expectativas ya que al añadir el polímero al material inorgánico se mejoran sus propiedades mecánicas. También este tipo de matrices permiten introducir diferentes moléculas en su estructura las cuales mantienen sus propiedades luminiscentes ^[22], lo que permite aprovechar las propiedades de la matriz para generar películas delgadas o monolitos que de otra forma sería difícil con la molécula sola.

En este trabajo de tesis se propone sintetizar una matriz híbrida de SiO₂-PMMA mediante la técnica de sol-gel, que permita generar películas delgadas y monolitos transparentes para su uso en aplicaciones ópticas ^[23]. Dopar esta matriz con moléculas orgánicas derivadas de trans-estirilpiridinas, las cuales han sido sintetizadas recientemente en el Laboratorio de Polímeros del Centro de Química del ICUAP-BUAP, debido a su síntesis reciente, se desconocen las propiedades de las mismas aunque debido a estudios previos con moléculas similares ^{[24], [25], [26]}, se esperan propiedades luminiscentes para posibles aplicaciones en el desarrollo de diodos emisores de luz orgánicos y celdas solares basadas en moléculas orgánicas.

Los materiales obtenidos se analizarán mediante técnicas de espectroscopia UV-Vis y de fluorescencia para determinar sus espectros de absorción y emisión. Mediante la técnica de Z-scan se explorará si estos materiales presentan respuesta óptica no lineal, que de como resultado un cambio en el índice de refracción dependiente de la intensidad, con el fin de vislumbrar posibles aplicaciones para el material sintetizado.

0.2 Objetivo general y particulares

Sintetizar una matriz híbrida de SiO₂-PMMA con moléculas orgánicas derivadas de trans-estirilpiridinas (trans-ETPis), embebidas en su estructura y depositarla sobre un sustrato en forma de películas y monolitos. Caracterizar sus propiedades ópticas, lineales y no lineales, mediante distintas técnicas.

Objetivos particulares:

1. Sintetizar la matriz híbrida de SiO₂-PMMA.
2. Dopar la matriz híbrida con moléculas derivadas de trans-estirilpiridinas.
3. Dopar la matriz híbrida con nanopartículas de Au.
4. Depositar a matriz en forma de película delgada.
5. Caracterizar la matriz híbrida mediante espectroscopias ópticas (UV-VIS, IR y Fluorescencia) para obtener los espectros de emisión y absorción.
6. Caracterizar la matriz mediante la técnica de Z-scan para obtener el cambio del índice de refracción no lineal.

0.3 Estructura de la tesis

En el segundo capítulo de esta tesis de maestría se centra en el proceso de síntesis de la matriz híbrida. Abarcando el marco teórico necesario para entender el proceso de síntesis por sol-gel y lo que constituye un material híbrido entre otras cosas. También se hablara del desarrollo experimental de las técnicas utilizadas y los resultados obtenidos en cuestión de síntesis y preparación de las muestras.

En el tercer capítulo se hablara de la teoría respectiva a las técnicas espectroscópicas utilizadas para caracterizar las muestras. También se describen los métodos utilizados y los resultados obtenidos con las distintas técnicas.

En el cuarto capítulo nos centramos sobre la teoría respecto a óptica no lineal y la técnica de Z-scan. También se explican las condiciones experimentales utilizadas y los resultados obtenidos para las distintas muestras caracterizadas.

Finalmente en el quinto y último capítulo se dan las conclusiones finales de este trabajo de tesis, donde se comenta sobre los resultados obtenidos y perspectivas para futuros trabajos.

Capítulo 1 .

Síntesis

1.1 Introducción

Hoy en día, muchas tecnologías cotidianas se basan en fenómenos ópticos, desde televisiones, láser, DVD, etc. Una de las muchas áreas de interés son aquellos materiales con propiedades fotoluminiscentes por su aplicación en una gran variedad de dispositivos optoelectrónicos. Son de gran interés científico aquellos materiales con propiedades ópticas no lineales por su aplicación tecnológica en el área de la fotónica. Por esto es de gran la importancia de la caracterización de estos materiales, de ésta manera, en éste trabajo de tesis nos interesa contribuir con la búsqueda de nuevos materiales con dichas propiedades, fáciles de sintetizar y de bajo costo para impulsar el avance de la ciencia y la tecnología.

Esta búsqueda se realiza con base a los estudios teóricos, analíticos y experimentales, reportados por diversos trabajos publicados a lo largo de los años. Así para entender los procesos de síntesis y caracterización de los materiales es necesario hacer una revisión teórica de los principales conceptos involucrados en este tema de tesis.

Este capítulo se centra en el proceso de síntesis de una matriz híbrida transparente de SiO_2 -PMMA con el objetivo final de que se pueda dopar con distintos materiales orgánicos y así poder controlar sus propiedades ópticas.

1.2 Proceso Sol-Gel.

El proceso sol-gel es un proceso de síntesis químico en solución líquida usado para la síntesis de dispersiones coloidales de materiales inorgánicos o híbridos orgánico-inorgánico particularmente óxidos. Esta técnica se desarrolló en 1930 como una forma de síntesis de dióxido de silicio a partir de alcoxidos de silicio.

Este proceso tomó importancia debido a que éste permite formar óxidos inorgánicos y cerámicas de forma controlada y normalmente a temperatura ambiente, esto permite añadir componentes orgánicos, los que normalmente se descomponen a temperaturas altas usualmente requeridas para formar muchos de estos materiales inorgánicos de forma tradicional.

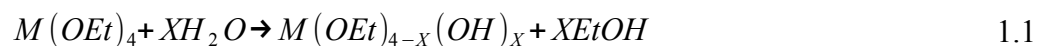
En la síntesis por sol-gel uno inicia con un precursor, normalmente un alcóxido metálico disuelto en un alcohol, idealmente el alcohol debe estar basado en el mismo grupo alquilo que el alcóxido. Típicamente se usan etanol o metanol aunque también se pueden usar solventes con tamaños moleculares más grandes.

Cuando se agrega agua a la solución ocurre una reacción de hidrólisis de los grupos alquilo del alcóxido. Estos compuestos hidrolizados a su vez reaccionan entre ellos en una reacción de condensación, formando partículas del óxido metálico. A esta solución de partículas coloidales de iones metálicos se le denomina Sol, esta al ser una solución coloidal no ocurre sedimentación, ya que el peso de las partículas es despreciable comparado con la fuerza browniana dentro del líquido. De tales dispersiones coloidales se pueden preparar polvos, fibras, películas delgadas y monolitos. Aunque la fabricación de cada uno de estos requiere de ciertas consideraciones específicas, el proceso general para la síntesis de la dispersión coloidal es la misma ^{[20], [17], [18]}.

El proceso sol-gel ofrece ciertas ventajas sobre otras formas de síntesis, el proceso se realiza a temperatura ambiente y permite alcanzar una gran homogeneidad a nivel molecular. El proceso sol-gel es particularmente útil en la síntesis de óxidos metálicos complejos, híbridos orgánicos-inorgánicos sensibles a la temperatura y materiales metaestables.

Como se mencionó el típico proceso Sol-Gel consiste de dos reacciones una reacción de hidrólisis y una reacción de condensación de los precursores utilizados. Estos pueden ser alcóxidos metálicos o sales orgánicas o inorgánicas. Solventes orgánicos o acuosos se utilizan para disolver los precursores y un catalizador usualmente es añadido para acelerar las reacciones.

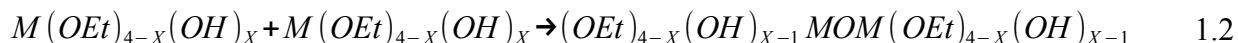
La reacción de hidrólisis se puede escribir de la siguiente manera:



M corresponde al átomo metálico, y OEt al grupo alquilo de nuestro alcoxido. Al finalizar la reacción

obtenemos como resultado que los grupos alquilo son sustituidos por radicales OH y como subproducto obtenemos una clase de alcohol. Conforme los precursores se hidrolizan también se lleva una reacción de condensación donde los alcóxidos hidratados reaccionan entre si en un polímero cuya estructura esta formada de cadenas de iones de metal y oxido alternados, esta red se forma a lo largo del liquido creando rigidez. A esta fase de una red porosa de cadenas poliméricas que se extiende a lo largo del solvente es a lo que llamamos gel.

La reacción de condensación puede escribirse de la siguiente forma:



Estas reacciones químicas son procesos de varios pasos ocurriendo secuencialmente y en paralelo.

La condensación resulta en la formación de grupos de óxidos o hidróxidos metálicos usualmente con grupos orgánicos adheridos a estos. El tamaño junto a la morfología de estos grupos puede ser alterada controlando la velocidad y las condiciones de las reacciones de hidrólisis y condensación. ^[21]

Una vez que la red cubre la totalidad del volumen de la solución este adquiere rigidez entonces el material entra en el proceso de envejecimiento y secado.

Envejecimiento: Un conjunto de procesos incluida la formación de más enlaces asociados al encogimiento del gel, dando a una evolución estructural con cambio en el tamaño de los poros y en la fuerza de las paredes de los poros.

Secado: Perdida del agua, alcohol y otros componentes volátiles, primero por expulsión del gel al encogerse este mismo, proceso denominado sinéresis, seguido por la evaporación del liquido a través de los poros esto se relaciona usualmente con la generación de tensión capilar entre los poros que lleva a la generación de fracturas.

Si la cantidad de solvente es muy grande el gel puede no abarcar todo el liquido formándose en su lugar nano y micropartículas. El gel al secarse suele formar un material poroso, con el tamaño de los poros dependiendo de las condiciones de la reacción. Dar un tratamiento térmico al material en esta etapa lleva al colapso de la estructura porosa y a la generación de una cerámica densa. En la síntesis de dióxido de silicio o silica a partir de TEOS se usan de catalizadores ácidos o alcalinos para modificar la velocidad de las reacciones de hidrólisis y condensación modificando las propiedades del producto final.

El método puede ser generalizado para usar más de un alcóxido u otras moléculas y así construir una estructura con diferentes iones por celda unitaria. Sin embargo en reacciones donde se busca obtener materiales con múltiples componentes surge la dificultad de mantener las reacciones homogéneas ya que los diversos componentes pueden tener distintas reactividades. Esto se controla agregando ligantes orgánicos a los precursores u otros compuestos para alterar su reactividad.

El proceso de Sol-Gel se puede llevar a cabo en etapas hidrolizando los precursores menos reactivos primero y los de mayor reactividad se hidrolizan posteriormente. Al incorporar componentes orgánicos

en un sistema de óxidos mediante Sol-gel es fácil crear híbridos orgánicos-inorgánicos donde ambos componentes están mezclados a nivel molecular o nanométrico.

Como se mencionó algo de suma importancia en la síntesis de un material por sol-gel es el uso de catalizadores para controlar las velocidades de las reacciones de hidrólisis y condensación.

Catalizador ácido: Se usa usualmente HCl y en general estos promueven la hidrólisis mediante reacciones electrofílicas. La razón de hidrólisis aumenta conforme el PH de la solución disminuye por debajo de un PH de 7. La reacción de condensación se desacelera conforme la hidrólisis se lleva a cabo haciendo que los grupos menos hidrolizados se condensen mas rápido que los grupos completamente hidrolizados. Como efecto neto se obtiene cadenas lineales y largas lo que hace que el tiempo de gelación sea grande y las cadenas al ser delgadas sufren se encogen mucho durante el secado produciendo materiales mas densos y uniformes.

Catalizador alcalino: Con un catalizador alcalino toma lugar en base a reacciones nucleofílicas la hidrólisis inicial ocurre mas lento aumentando en velocidad conforme se hidrolizan los grupos alquilo de los precursores, los grupos completamente hidrolizados sufren de una condensación mas rápida. El efecto neto es que en general se obtienen aglomeraciones que condensaron rápidamente conectados unos a otros por cadenas de condensación que se formaron posteriormente. El tiempo de gelación es menor y la red sufre menos contracción durante el secado que con un catalizador ácido, formando una red porosa. En soluciones muy diluidas no se logra crear las cadenas de interconexión entre las aglomeraciones iniciales y estas crecen aisladas obteniendo partículas individuales.

1.3 PMMA

Se denomina polímero a una molécula grande compuesta de numerosas subunidades repetidas las cuales se denominan monómero. Existen una inmensa variedad de polímeros tanto naturales como sintéticos y abarcan un gran número de aplicaciones como son los plásticos, resinas y proteínas.

Debido a su estructura suelen tener una alta flexibilidad combinados con una buena resistencia. También son más fáciles de moldear que los metales o cerámicas ya que al ser orgánicos requieren bajas temperaturas para su síntesis. También muchos de estos son termoplásticos, es decir se pueden moldear al aumentar su temperatura sin embargo estos los hace imprácticos para aplicaciones que requieran alta temperaturas.

Al sintetizar el material híbrido de SiO₂-PMMA lo que se busca es mejorar las propiedades mecánicas del SiO₂ con el polímero debido a su flexibilidad y resistencias mecánicas sin comprometer la resistencia química y térmica del SiO₂. Por lo que a continuación estudiaremos un poco de la teoría sobre la síntesis de distintos polímeros.

Normalmente la síntesis de polímeros largos como plásticos y resinas se hace mediante un proceso de polimerización. Este es un proceso químico donde los monómeros se hacen reaccionar y se unen químicamente formando cadenas o redes tridimensionales dependiendo de las condiciones de reacción. Una primera forma de clasificar los procesos de polimerización es por el medio en el que se llevan a cabo.

Polimerización en solución:

En este caso el monómero se disuelve en un solvente no reactivo que contiene al catalizador. El solvente absorbe el calor de la reacción y se reduce la velocidad de reacción y la viscosidad.

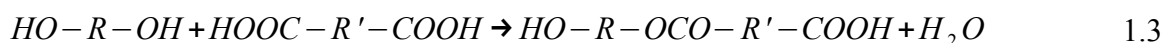
Polimerización en bruto:

Se hace añadiendo un iniciador soluble al monómero puro, la reacción puede ser iniciada calentando o exponiendo a radiación. Se usa normalmente por su simpleza y por obtenerse polímeros sólidos con la desventaja de que la reacción al ser exotérmica puede generar exceso de calor y dañar el material.

Polimerización en emulsión:

En este método se tiene monómero, iniciador y un medio de dispersión, también es posible que sea necesario un surfactante o emulsionante. Creando una mezcla inhomogénea de partículas en el medio dispersante creando así partículas coloidales del polímero suspendidas en el medio de dispersión. El surfactante normalmente se añade para evitar que las partículas se aglutinen y formen partículas más grandes.

La reacción de polimerización usualmente toma la forma general:



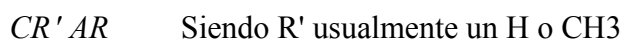
Ocurre en pasos entre dos especies moleculares (R y R') que deben contener al menos 2 grupos funcionales, al reaccionar estos compuestos se unen químicamente, del ejemplo anterior observamos que se tienen al finalizar dos grupos funcionales, estos a su vez pueden involucrarse en subsecuentes pasos de polimerización haciendo crecer la cadena del polímero.

En este trabajo de tesis se uso como parte orgánica del material híbrido el polímero PMMA o polimetilmetacrilato. Debido a que el PMMA es resistente y transparente en un rango de 400-2800nm absorbiendo el UV e infrarrojo con longitud de onda mayor a 2800nm y un índice de refracción de alrededor de 1.49 a 587.6nm

La síntesis del PMMA se hizo mediante la polimerización de su monómero el metilmetacrilato o MMA. Este forma cadenas polimetilmetacrilato el cual es un polímero atáctico y amorfo. Es decir que no hay un ordenamiento interno en la estructura del polímero. Se puede polimerizar el PMMA y otros polímeros en diversas formas de acuerdo al método en que se inicia la reacción de polimerización. Por ejemplo en la fotopolimerización se usa radiación electromagnética para iniciar la reacción química. Sin embargo una de las más usadas y que fue la usada en este trabajo es la polimerización por radicales libres ^{[27], [28]}. En este método se lleva a cabo la reacción de polimerización mediante el uso de radicales libres. Estos son átomos o moléculas con electrones libres que los hacen altamente reactivos. Lo mas común es utilizar algún tipo de catalizador. Esta técnica es altamente versátil ya que tanto el tipo como la cantidad de catalizador utilizado proporciona un gran control sobre la reacción de polimerización.

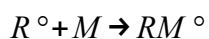
La polimerización por radicales libres se caracteriza por tres etapas: Iniciación, propagación y terminación.

En la reacción de iniciación la polimerización es iniciada mediante la creación de radicales libres a partir de una molécula del tipo



y siendo las características de R las que controlan si la iniciación produce un radical libre anión o un catión, dependiendo de si R toma o cede electrones. Así los radicales libres son grupos conteniendo un electrón libre no enlazado denotado por R° . Estos se crean por rompimiento térmico de una molécula, mediante el uso de iniciadores químicos, por reducción de un hidróxido o peróxido, entre muchas otras. La polimerización se lleva a cabo añadiendo un monómero a un sitio con radical que a su vez termina con un sitio activo permitiendo que la reacción continúe.

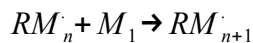
Así la reacción de iniciación (2.4) implica la reaccionan de radicales libres R° a partir de una molécula R-R, los cuales a su vez activan al monómero M.



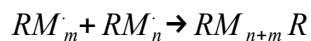
La reacción de propagación (2.5) es el proceso mediante el cual la cadena polimérica crece, en el cual nuevos monómero se van añadiendo sobre la cadena activa creciendo la molécula.



1.5

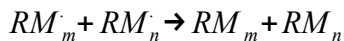


La etapa de terminación (2.6) es cuando la reacción de polimerización se detiene, la terminación de la polimerización sucede de dos formas, por la unión de dos cadenas distintas uniéndose por sus extremos o cuando una cadena creciente toma un hidrógeno de otra cadena efectivamente deteniendo al reacción en ambas cadenas ^[29].



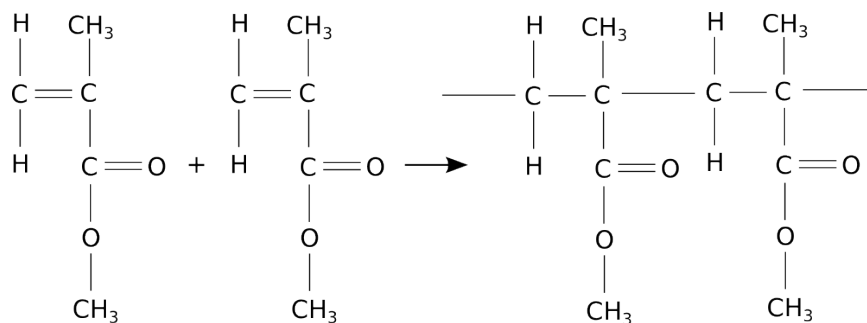
1.6

o



En este trabajo para la polimerización del polimetilmetacrilato (PMMA) se inicio con el monómero metil metacrilato (MMA) con composición $C_5H_8O_2$ y se uso como iniciador peróxido de benzoilo que al calentarlo por agitación térmica genera los radicales libres que inician la reacción de polimerización.

La reacción de polimerización se puede ver como



1.4 Materiales Híbridos.

El avance tecnológico en distintas ramas de la ciencia ha provocado una gran demanda de nuevos materiales con propiedades específicas, para diversas aplicaciones. En muchos casos los materiales convencionales no logran satisfacer estas características. Uno de los enfoques utilizados en la búsqueda de estos nuevos materiales es usar materiales compuestos por diferentes partes que mezclados logren obtener mejores características que los materiales individuales.

Un ejemplo comúnmente utilizado es el material conocido como “fibra de vidrio” donde se mezclan fibras inorgánicas de vidrio en una matriz de polímero obteniendo un material con mejores propiedades mecánicas que los componentes individuales. Cuando estos materiales compuestos se unen a nivel microscópico se les denomina híbridos. Estos son material de una sola fase donde las partes orgánicas e inorgánicas están enlazadas químicamente.

Algo que se ha observado en estos materiales es que aunque los constituyentes son limitados la estructura, ordenamiento y proporción de estos componentes pueden ser muy diversas obteniendo materiales con muy diferentes propiedades. Siendo un área importante de investigación ya que es posible obtener materiales con una amplia variedad de propiedades las cuales pueden ser ajustadas con relativa facilidad alterando las proporciones de los componentes.

Debido a la forma en que se realiza la síntesis a diferencia de muchos óxidos, cerámicas y otros materiales inorgánicos, los materiales híbridos usualmente no requieren de altas temperaturas para su síntesis y esta se realiza a bajas temperaturas y en condiciones similares a las que se usan para fabricar polímeros orgánicos. El método sol-gel es comúnmente utilizado para sintetizar materiales híbridos ya que permite combinar los componentes orgánicos e inorgánicos durante la fase del sol.

Una propiedad importante de los materiales creados por sol-gel es que estos presentan porosidad lo cual proporciona una gran área superficial, útil en catalizadores y otras aplicaciones químicas, estos poros influyen sobre la constante dieléctrica del material y su conductividad térmica. También permiten introducir moléculas dentro del material para distintas aplicaciones ^{[20], [19]}.

Es importante recordar que los materiales híbridos orgánico-inorgánico son aquellos donde los componentes orgánicos e inorgánicos se interrelacionan a escala nanométrica. Esta definición en si abarca una enorme variedad de materiales por lo que comúnmente estos se clasifican de distintas formas de acuerdo a la forma de la interacción que une los elementos orgánicos e inorgánicos.

Debido a su estructura se clasifican aquellos que usualmente se denominan como nanocompositos donde uno de los componentes está físicamente atrapado en una matriz orgánica o inorgánica según sea el caso, con los elementos entrelazados a nivel microscópico. Un ejemplo de esto podría ser un pigmento orgánico en un material inorgánico, otro caso común es el de micro o nanopartículas atrapadas en un polímero.

Una segunda clasificación y que son aquellos que se consideran como verdaderos híbridos son los materiales de redes entrelazadas (Interpenetrating Networks) donde las redes poliméricas orgánicas e inorgánicas están entrelazadas y unidas por enlaces químicos.

Los materiales híbridos también son clasificados comúnmente en distintas clases según la forma en la que los componente están unidos entre ellos.

Híbridos clase I

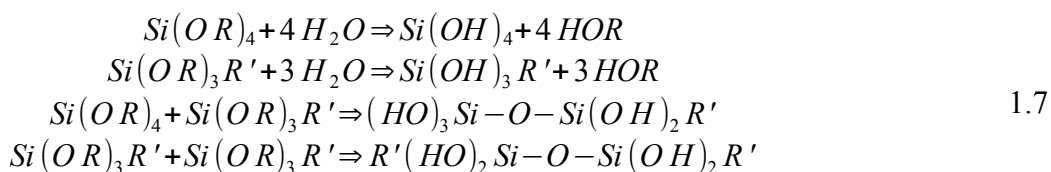
Estos híbridos donde la unión entre las partes orgánica e inorgánica es débil, unidos mediante enlaces de Van der Waals o de hidrógeno. En estos casos usualmente las moléculas orgánicas sean oligómeros o polímeros de bajo peso molecular quedan embebidos en la matriz inorgánica. Estos se pueden sintetizar mediante la hidrólisis y condensación de alcóxidos dentro de polímeros solubles mezclando ambos en un solvente común obteniendo así polímeros atrapados en la red porosa del gel inorgánico.

Híbridos clase II

Son híbridos donde la parte orgánica e inorgánica están fuertemente unidas químicamente por enlaces covalentes o parcialmente covalente. En general estos materiales se sintetizan mediante hidrólisis y polimerización de los precursores orgánicos e inorgánicos simultáneamente. Los precursores inorgánicos usualmente son sales inorgánicas o alcóxidos mientras estos sean hidrolizables como $Al(OR)_3$ con R un grupo alquilo

Los precursores orgánicos consisten de al menos un grupo no hidrolizable como $Si(OR)_3R'$ conocidos como organoalcóxidos donde R' es un grupo alquilo enlazado al Si mediante un enlace Si-C. Ya que los enlaces metal-carbón son muy estables durante el proceso sol-gel y estos no son hidrolizables los grupos orgánicos quedan incorporados a la red inorgánica del sol-gel

La típica reacción de formación de tales híbridos usualmente es de la forma:

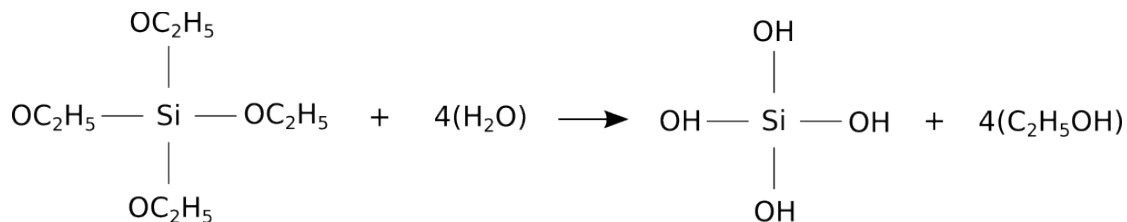


El principal problema en muchos casos para clasificar los híbridos es que la línea que separa unas clases de otras usualmente no está bien definida.

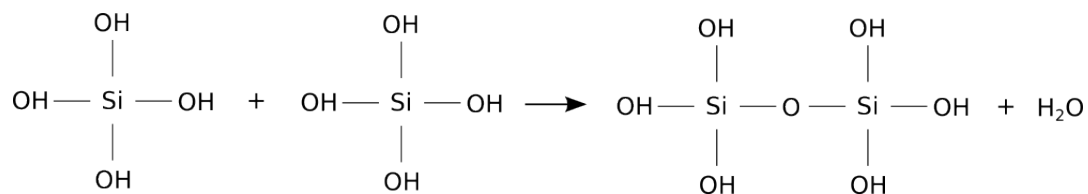
La incorporación de los componentes orgánicos en la matriz inorgánica independientemente del tipo de híbrido altera las propiedades del material como sus propiedades mecánicas y su microestructura. Sin embargo es importante considerar en la preparación de los materiales una posible separación de las fases si no se integran los materiales, lo que puede requerir un cambio en los precursores usados o en la velocidad de las reacciones químicas.

En este trabajo se utilizó un híbrido de SiO₂ con PMMA, el cual se obtiene sintetizando mediante sol-gel el SiO₂ mediante la hidrólisis y condensación de tetraetil ortosilicato (TEOS). Simultáneamente se polimeriza el PMMA mediante la polimerización por radicales libres del monomero MMA. Ambos procesos se llevan a cabo en un solvente común y se usa TMSPM (3-trimetoxisililpropil metacrilato) como acoplador para obtener un material híbrido.

Las reacciones de hidrólisis y condensación se pueden esquematizar de la siguiente forma.^[30]



La reacción de condensación



En condiciones normales el proceso sol gel genera un gel de SiO₂ como se ilustra a continuación en la figura 1.1

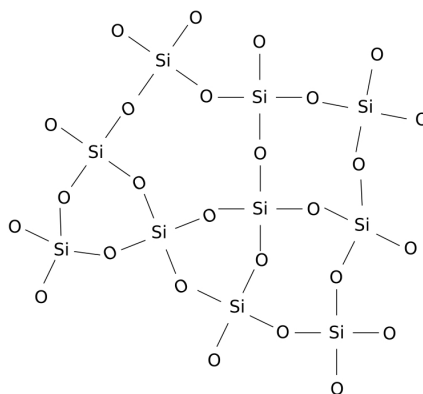
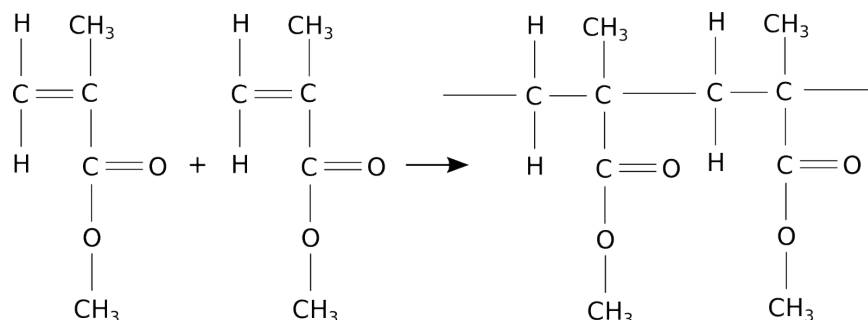


Figura 1.1: Esquema de la red molecular del SiO₂.

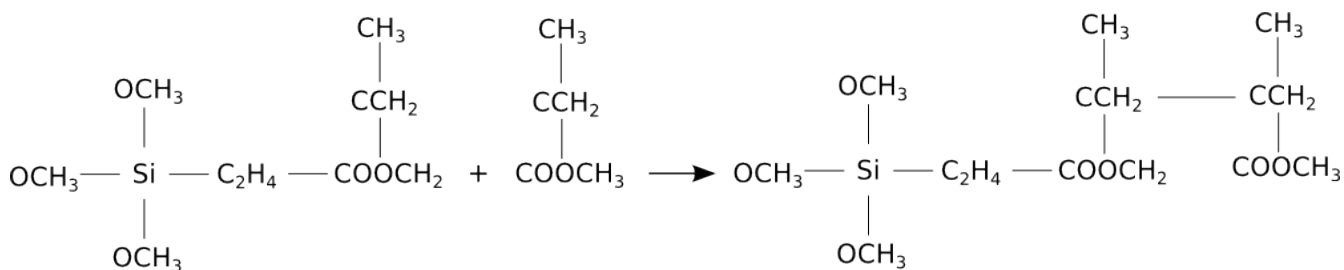
Para formar el híbrido se forma el PMMA al mismo tiempo que el dióxido de silicio, para esto se polimeriza MMA usando peróxido de benzoilo como catalizador.

La reacción de polimerización recordemos puede ilustrarse como

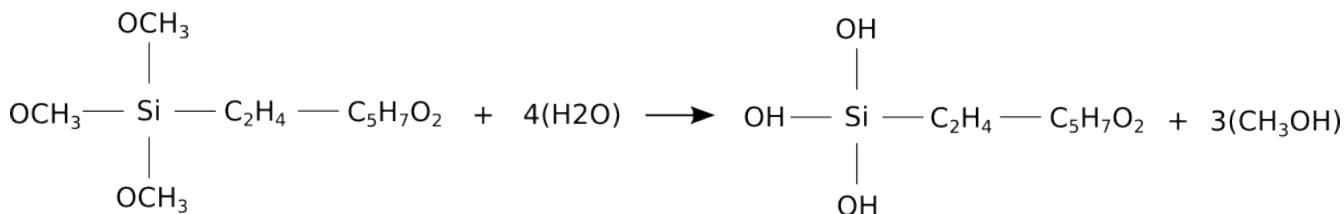


Se usa TMSPM (3-trimetoxisililpropil metacrilato) como acoplador. Este reacciona con las cadenas de PMMA y el SiO₂ funcionando como unión entre ambos materiales.

La reacción del TMSPM con el MMA se puede ver de la siguiente forma



Las reacciones de hidrólisis y condensación del TMSPM



Esperamos así una estructura como la mostrada en a figura con cadenas de PMMA entrelazadas con la red de SiO2 unidas químicamente gracias al acoplador.

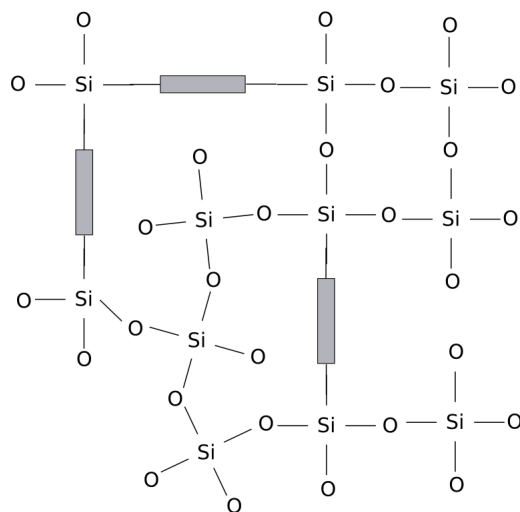


Figura 1.2: Esquema de la estructura molecular del híbrido.

1.5 Películas delgadas.

Uno de los objetivos buscados en este trabajo de tesis es que el híbrido de SiO₂-PMMA permitiera fabricar monolitos y películas delgadas para diversas posibles aplicaciones. Por lo cual se considera importante indagar un poco en la teoría de la formación de películas delgadas.

La deposición de películas delgadas a sido un tema objeto de amplio estudio por varias décadas, muchos métodos se han desarrollado y mejorado con el tiempo. Estos métodos se suelen dividir en dos clases. Crecimiento de la película por deposición de una fase de vapor, o crecimiento en base a una fase líquida. La primera incluye métodos como epitaxia de haz molecular, deposición química de vapor entre otras y consisten en métodos donde el material a depositar se transforma en gas o vapor y este se deposita sobre un sustrato. En el segundo caso existen métodos como la deposición electroquímica, método Lagmuir-Blodgett, por inmersión, etc. Este tipo de técnicas el material a depositar se encuentra en fase líquida.^[21]

Ya que el crecimiento de películas delgadas involucran procesos de nucleación y crecimiento sobre un sustrato. La nucleación en la formación de películas se denomina que es un proceso de nucleación heterogénea, ya que es la formación de una nueva fase sobre la superficie de otro material.

Asumiendo una superficie plana solida en contacto con una fase de vapor, el vapor inicia un crecimiento en la superficie y forma un núcleo sobre la superficie como se ilustra en la figura 1.3.

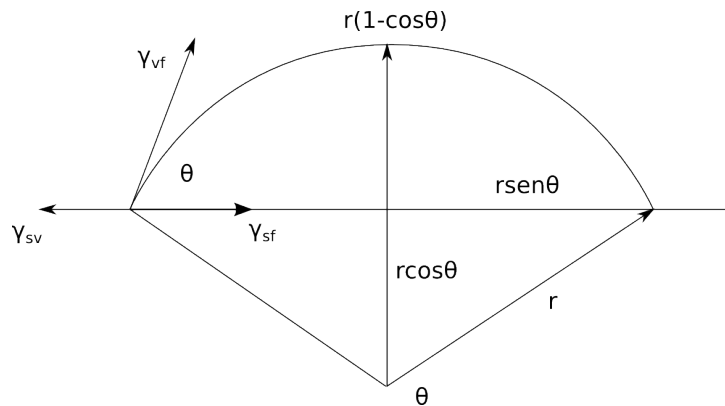


Figura 1.3: Esquema de la interfaz gota-superficie.

Hay una disminución en la energía libre de Gibbs y un incremento en la energía de superficie o interfase, el cambio total en la energía ΔG asociada con la formación del núcleo esta dada por:

$$\Delta G = a_3 r^3 \Delta \mu_v + a_1 r^2 \gamma_{vf} + a_2 r^2 \gamma_{fs} - a_2 r^2 \gamma_{sv} \quad 1.8$$

Donde r es el tamaño medio del núcleo

$\Delta\mu_v$ es el cambio en la energía libre de Gibbs por unidad de volumen

Υ_{vf} es la energía de interfase vapor-núcleo

Υ_{fs} es la energía de interfase núcleo-sustrato

Υ_{sv} es la energía de interfase sustrato-vapor

$$\begin{aligned} a_1 &= 2\pi(1 - \cos\theta) \\ a_2 &= \pi \text{sen}^2\theta \\ a_3 &= 3\pi(2 - 3\cos\theta + \cos^2\theta) \end{aligned} \quad 1.9$$

con θ el ángulo de contacto.

El ángulo de contacto es dependiente de las propiedades de la interfase y se define por la ecuación de Young.

$$\Upsilon_{sv} = \Upsilon_{fs} + \Upsilon_{vf} \cos\theta \quad 1.10$$

Esta resulta en una reducción de la energía libre de Gibbs pero un incremento en la energía total de superficie. El núcleo formado es estable solo cuando sus dimensiones exceden un tamaño crítico r^* , un núcleo de menor tamaño puede evaporarse o disolverse para reducir la energía libre promedio, mientras que un núcleo con un tamaño mayor a r^* continuara creciendo.

$$r^* = \frac{-2(a_1 \Upsilon_{vf} + a_2 \Upsilon_{fs} - a_2 \Upsilon_{sv})}{3 a_3 \Delta G_v} \quad 1.11$$

Se denomina energía de barrera a ΔG^* a la cual el proceso de nucleación debe superar para ser estable, siendo r^* el tamaño mínimo que deben tener los núcleos.

$$\Delta G^* = \frac{4(a_1 \Upsilon_{vf} + a_2 \Upsilon_{fs} - a_2 \Upsilon_{sv})^3}{27 a_3^2 \Delta G_v} \quad 1.12$$

Sustituimos las constantes geométricas a_1 , a_2 y a_3 y obtenemos.

$$r^* = \frac{2\pi \Upsilon_{vf}}{\Delta G_v} \left(\frac{\text{sen}^2\theta \cos\theta + 2\cos\theta - 2}{2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta} \right) \quad 1.13$$

$$\Delta G^* = \frac{16\pi \Upsilon_{vf}}{3 \Delta G_v^2} \left(\frac{2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta}{4} \right) \quad 1.14$$

Para el crecimiento de películas se consideran tres tipos de crecimiento

- Por islas o crecimiento Volmer-Weber.
- Por capas o crecimiento Frank-Van de Meruve.
- Por isla/capas o crecimiento Stranski-Krestonov.

El crecimiento por islas ocurre cuando el material a crecer se enlaza mas fuertemente uno a otro que con el sustrato conforme las islas crecen estas comienzan a fusionarse formando una película continua.

El crecimiento por capas es el caso opuesto, donde el material se enlaza mas fuertemente al sustrato que entre el mismo, provocando que se forme una monocapa completa antes de que comience a formarse la siguiente, y así sucesivamente.

En el tercer modo es un caso intermedio entre los dos anteriores usualmente involucra la tensión que se crea al formar la película.

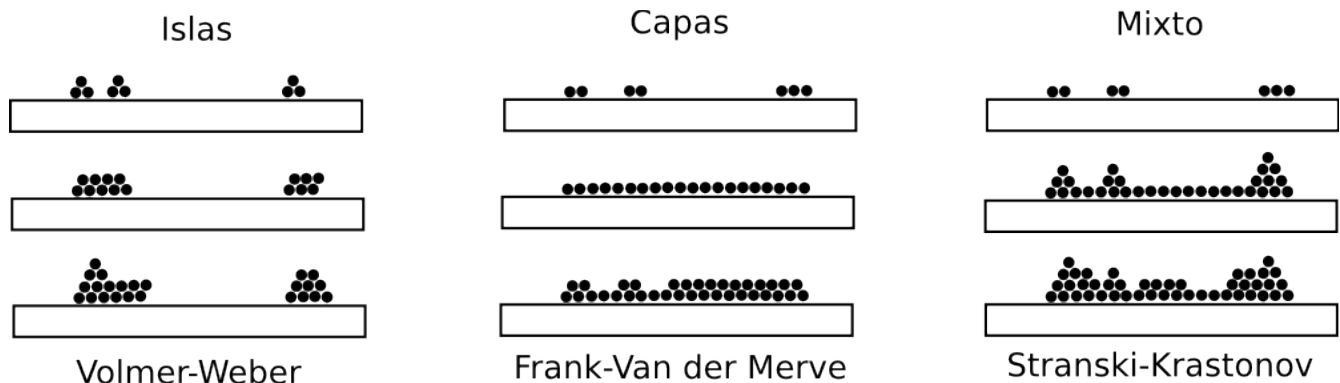


Figura 1.4: Diagrama ilustrando los distintos tipos de crecimiento de las películas delgadas.

Para el crecimiento por islas el ángulo de contacto debe ser mayor que cero, por lo tanto de la ecuación de Young tenemos que:

$$\gamma_{sv} < \gamma_{fs} + \gamma_{vf} \quad 1.15$$

Para el crecimiento por capas el material moja el sustrato completamente y el ángulo de contacto es ~ 0 siendo así:

$$\gamma_{sv} = \gamma_{fs} + \gamma_{vf} \quad 1.16$$

El caso del crecimiento isla-capas es mas complicado e involucra la presencia de estrés in situ, inicialmente la deposición procede siguiendo el modo de crecimiento por capas . Cuando el deposito comienza a sufrir de tensión por diversas causas, por ejemplo una mala unión entre el deposito y el sustrato, entonces se acumula la energía de tensión, con cada nueva capa añadiendo mas tensión, la cual es proporcional al volumen del deposito asumiendo que no haya relajación elástica. Entonces el cambio en la energía libre de Gibbs debe incluir la tensión del material ^[20].

$$\Delta G^* = \frac{16 \pi \Upsilon_{vf}}{3 (\Delta G_v + w)^2} \left(\frac{2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta}{4} \right) \quad 1.17$$

Con w la energía de tensión por unidad de volumen.

En este caso puede observarse que la energía de barrera para la nucleación se incrementa cuando el estrés crece por encima de un punto crítico. Esta energía se vuelve grande con respecto a Υ_{vf} permitiendo que se formen puntos de nucleación sobre las capas depositadas.

Así la energía de superficie del sustrato excede la combinación de la energía del deposito y la energía de interfase entre el sustrato y el deposito.

$$\Upsilon_{sv} > \Upsilon_{fs} + \Upsilon_{vf} \quad 1.18$$

Hay que notar que este modelo es muy simple y puede haber otras situaciones que generen cambio en la energía libre de Gibbs por ejemplo defectos o dislocaciones pueden hacer que se libere tensión.

En este trabajo el material híbrido se sintetizó por medio de la técnica de Sol-gel. Recordemos que en la fase del sol este es una solución de partículas nanométricas suspendidas en el solvente. Normalmente las películas delgadas fabricadas a partir de sol-gel se realizan cubriendo el sustrato con el sol.

Diversas técnicas existen, usualmente el método empleado depende de la viscosidad de la solución y el espesor de la película deseada. Los métodos más comúnmente utilizados son el de spin-coating y el método por inmersión (dip-coating). En el método de inmersión el sustrato es inmerso en la solución y retirado a una velocidad constante, conforme el sustrato es retirado a este se adhiere una capa de solución y la combinación de fuerzas de adherencia, viscosidad y gravedad determinan el espesor de la película.

$$H = C_1 \left(\frac{\eta V_o}{\rho g} \right)^{1/2} \quad 1.19$$

Donde los parámetros de la ecuación son:

η – viscosidad

V_o – velocidad del sustrato

ρ – densidad

C_1 – constante de proporcionalidad

Es importante considerar que la ecuación no toma en cuenta el proceso de evaporación del solvente ni la condensación de las partículas disueltas en el sol. Sin embargo la relación entre el espesor y las variables señaladas se mantiene y experimentalmente se ha visto que solo se modifica la constante de proporcionalidad C_1 .

El tamaño del poro formado depende de:

- estructura y composición
- velocidad de condensación y evaporación
- Presión capilar

La presión capilar se genera sobre la película en la parte final de secado conforme el menisco del liquido retrocede sobre la superficie del sustrato.

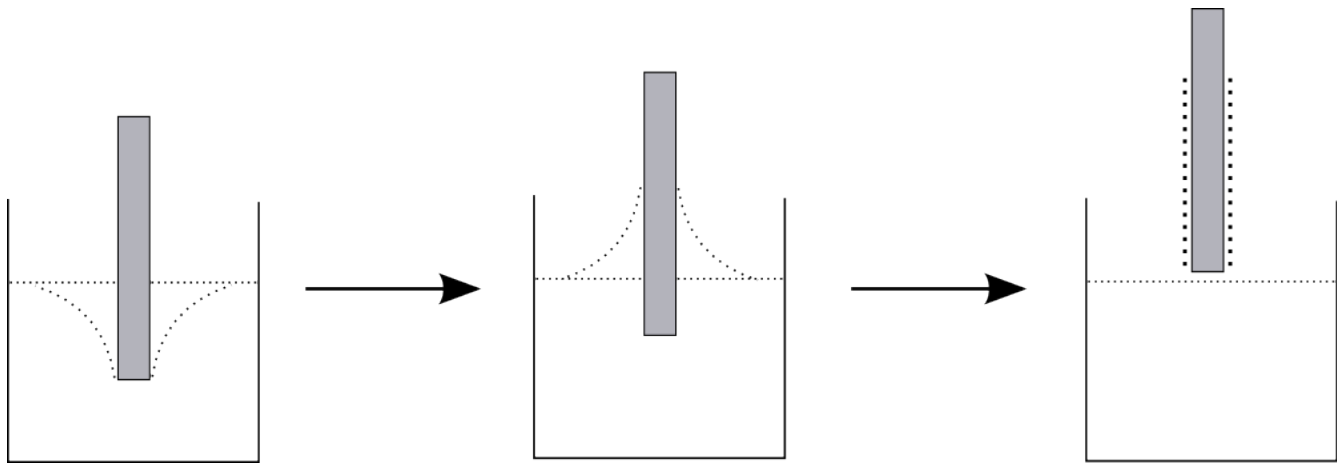


Figura 1.5: Proceso de deposición por inmersión.

Una película uniforme puede ser obtenida siempre y cuando el liquido sea newtoniano y la evaporación sea uniforme sobre todo el sustrato. ^[20]

El espesor esta dado por:

$$H = \left(1 - \frac{\rho_A^\circ}{\rho_A}\right) \left(\frac{3\eta e}{2\rho_A^\circ w^2}\right) \quad 1.20$$

Donde:

ρ_A – masa volátil de solvente por unidad de volumen

ρ_A° – volumen inicial

w – velocidad angular

η – viscosidad

e – razón de evaporación

Al depositar una película de sol-gel, la remoción del solvente o secado del material se lleva a cabo al mismo tiempo que la solidificación y condensación del gel. Estos procesos inducen tensión y presión capilar que colapsa la estructura porosa del gel, lo que puede provocar la formación de grietas en el material resultante.

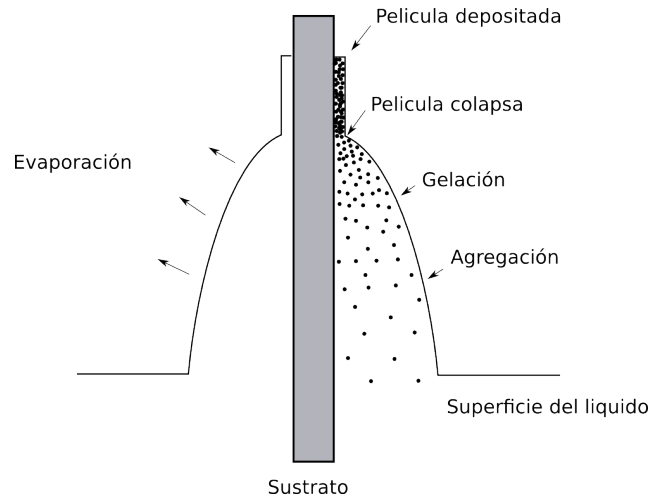


Figura 1.6: Proceso de secado y formación de la película delgada.

La razón de secado tiene un rol muy importante en la acumulación de tensión y la formación de grietas y depende la razón a la cual el solvente se difunde hacia la superficie libre del material y la razón a la cual el vapor se disipa en el aire. Durante el proceso se genera tensión con el encogimiento de la película delgada y a la pérdida de solvente debido al secado.

Esta tensión se puede definir como

$$\sigma = \frac{E(\sigma)(\phi_s - \phi_r)}{(1 - \nu)(1 - \phi_r)} \quad 1.21$$

Donde los parámetros de la ecuación se definen como:

$E(\sigma)$ - modulo elástico no lineal

ν - razón de Poisson de la película

ϕ_s - Fracción de volumen de solvente durante la solidificación

ϕ_r - Fracción de volumen residual después del secado

Así el contenido de solvente en la solidificación debe mantenerse pequeño para reducir la tensión, en sol-gel se logra controlando la reacción de condensación permitiendo movimiento molecular y que haya relajación de la red.

La deformación de la película está restringida por el espesor y la adherencia de esa al sustrato. Esto limita el espesor de la película usualmente a unas pocas micras con el espesor crítico determinado por

$$T_c = \frac{E G_c}{A \sigma^2} \quad 1.22$$

E – Modulo de Young de la película.

A – constante de proporcionalidad.

G_c – la energía necesaria para formar 2 nuevas superficies de una grieta.

Para espesores superiores a este espesor crítico suelen generarse grietas debido a las tensiones del secado. Si a la película se le da un tratamiento térmico las diferencias entre las propiedades de la película y el sustrato pueden ser otra fuente de tensión y de formación de grietas en la película.

1.6 Desarrollo experimental y resultados

Hasta el momento hemos hecho una revisión teórica del método de síntesis de materiales híbridos por sol-gel así como de la deposición de las películas delgadas. Como ya se comentó el híbrido de SiO₂-PMMA se hizo mediante la técnica de sol-gel mediante reacciones de polimerización e hidrólisis de sus precursores químicos.

El híbrido de SiO₂-PMMA se preparó mediante la técnica de sol-gel a partir de la reacción de precursores químicos. Para sintetizar el dióxido de silicio se hizo mediante una reacción de hidrólisis del alcóxido tetraetil ortosilicato (TEOS). El polimetil metacrilato (PMMA) se sintetizó mediante la polimerización por radicales libres a partir del monómero metil metacrilato (MMA) usando como catalizador peróxido de benzoilo (BPO). Para crear enlaces químicos entre la red inorgánica de dióxido de silicio y la red orgánica de PMMA se usó 3-trimetoxisililpropil metacrilato (TMSPM) como acoplador.

En esta sección se describirá con detalle los distintos materiales utilizados, la forma de sintetizar el material y las distintas formas en las que se prepararon las muestras para su subsecuente caracterización óptica.

Para preparar el híbrido SiO₂-PMMA en el laboratorio se realizó lo siguiente

Se usó:

2 vasos de precipitados
TEOS (Tetraetil ortosilicato)
TMSPM (3-trimetoxisililpropil metacrilato)
NaOH (hidróxido de sodio) en perlas
NaOH disuelto en agua
BPO (peróxido de Benzoico)
MMA (metil metacrilato)

Se utilizan las siguientes cantidades de reactivos para preparar un total de 30ml de sol.

MMA	4ml
NaOH	5 o 6 perlas
TEOS	9.14ml
TMSPM	2.41ml
Etanol	11.42ml
Agua	3.6ml

El MMA usado contiene monometil eter hidroquinona como inhibidor para evitar que el monomero polimerize espontáneamente y se solidifique. Para que el MMA reaccione se retira el inhibidor, para esto se colocan los 4ml de MMA en un vaso de precipitados y se agregan 5 perlas de NaOH. Se deja reaccionar el MMA con las perlas entre 15 y 20 minutos, se notara un leve cambio en la transparencia del MMA conforme se elimine el inhibidor.

En otro vaso de precipitados se colocan 9.14ml de TEOS, 2.4ml de TMSPM y 10.42ml de etanol. Una vez que se le ha quitado el inhibidor al MMA se retiran las perlas de NaOH y se agrega el MMA sin inhibidor al resto de los reactivos. Como catalizador de la reacción de polimerización se agregan 5mg de BPO disuelto en 1ml de agua para facilitar el mezclado y se calienta a 70°C agitando por 15 minutos para que se lleve a cabo la reacción.

Transcurrido el tiempo de agitado se agregan 3.6ml de agua para iniciar la reacción de hidrólisis en el TEOS y TSMPPM y se agita la solución otros 5 minutos a 70°C. Al terminar de mezclarse los precursores el sol del híbrido tiene un PH entre 6 y 7, y no gelara en varios días, para que acelerar el proceso de gelación se agrega NaOH disuelto en agua gota a gota hasta obtener un PH entre 9 y 10.

Para cambiar el PH del sol se uso una solución de 10.4mg/ml de NaOH en agua y se agrego 1ml de esta solución gota a gota. Si la solución no se agrega lentamente, el PH cambia demasiado rápido provocando que el material pierda transparencia. Se uso un PH entre 9 y 10 para que el material gele en pocas horas, valores mayores aceleran la reacción pudiendo ocurrir la gelación total del liquido en cuestión de minutos o incluso segundos dificultando trabajar con el material. Una vez que se tiene un PH entre 9 y 10 la solución del híbrido se puede dopar, depositar en una película delgada o colocar en algún contenedor para que gele.

Ya que se desconocían algunas de las características de las moléculas derivadas de trans-estirilpiridinas se decidió utilizar primero azul de metileno y rodamina 6G ya que son moléculas con espectros de luminiscencia conocidos y se sabe también que estas moléculas disueltas en alcohol presentan respuesta óptica no lineal.

Debido a las pequeñas cantidades de pigmento necesarias para alcanzar una alta absorción se decidió disolver primero los pigmentos en etanol y luego a su vez usar una cantidad determinada de esta solución para dopar el híbrido. Para preparar las muestras con azul de metileno se utilizo una solución en etanol con una concentración de 0.03 mg/ml y para las muestras con rodamina 6G se uso una solución del pigmento en etanol con una concentración de 0.01mg/ml

Las muestras se prepararon agregando 1ml de la solución de los pigmentos al sol del híbrido. Obteniendo así híbridos con concentraciones de 1.2×10^{-3} mg/ml de azul de metileno y una concentración de 3.33×10^{-4} mg/ml de rodamina 6G.

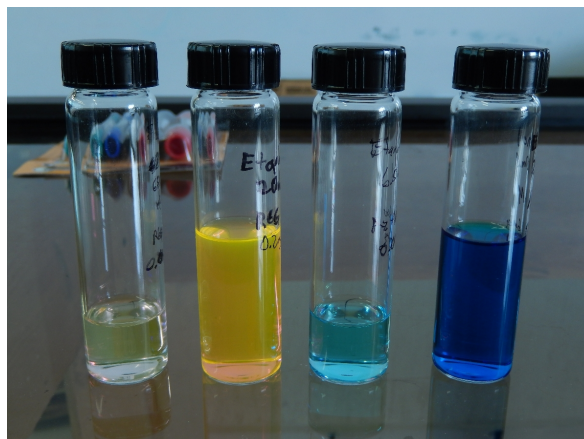


Figura 1.7: Soluciones de rodamina 6G y azul de metileno en etanol.

Se usaron cuatro compuestos derivados de trans-estirilpiridinas denominados 2PVB, 4PVB, O-2PVB y O-4PVB. Los compuestos 2PVB y 4PVB tiene la fórmula química $C_{14}H_{11}NO$ mientras que los compuestos O-2PVB y O-4PVB tienen la fórmula química $C_{14}H_{11}NO_2$. Estos compuestos fueron proporcionados por el Laboratorio de Polímeros del Centro de Química del ICUAP-BUAP en forma de polvos amarillos. Debido a la poca cantidad con la que se contaba (12mg del O-4PVB y 30mg de los demás compuestos) al igual que con los otros pigmentos se disolvieron estas moléculas en etanol para que fuera más fácil controlar la concentración de estos compuestos.

Las moléculas 2PVB y 4PVB se disolvieron en 10ml de etanol mientras que las moléculas O-2PVB y O-4PVB se disolvieron en 25ml de etanol ya que estas moléculas saturaban el solvente con mayor facilidad. Se obtuvieron soluciones con concentraciones de 0.3 mg/ml para el 2PVB y el 4PVB una solución con concentración de 0.12 mg/ml para el O-2PVB y una concentración de 0.048 mg/ml para el O-4PVB.

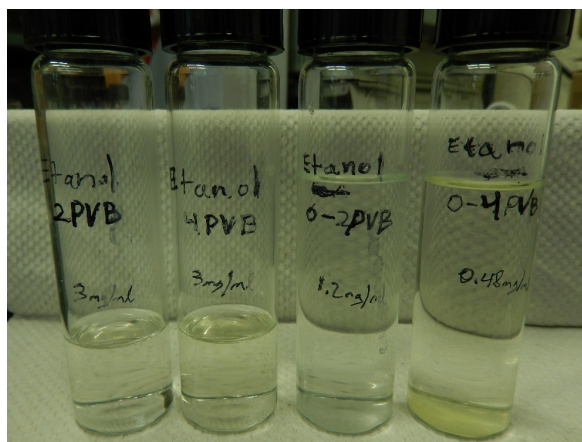


Figura 1.8: Moléculas derivadas de trans-estirilpiridinas disueltas en etanol.

Para realizar las mediciones de absorción y fluorescencia donde se requieren muestras pequeñas, se hicieron monolitos usando 5ml del híbrido dopado. Estos se hicieron colocando en híbrido en contenedores cilíndricos de plástico sellados (figura 1.9). A la tapa de los contenedores se les hace un pequeño agujero de aproximadamente 2mm de diámetro para que el solvente se evapore lentamente permitiendo que el material se seque lentamente evitando la formación de grietas.

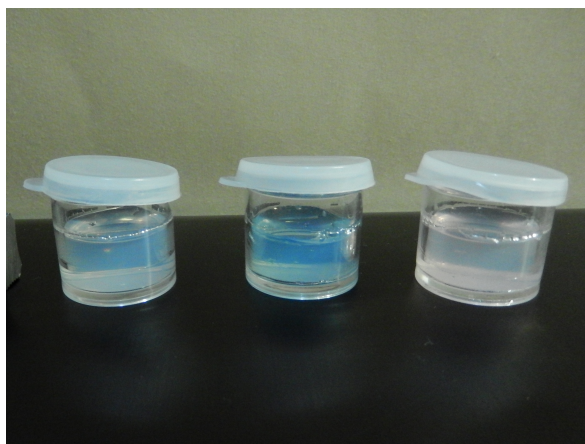


Figura 1.9: Sol del híbrido de SiO₂-PMMA en contenedores de plástico.

Así se obtuvieron múltiples monolitos cilíndricos de aproximadamente 1cm de diámetro como los que se muestran en la figura 1.10. Los cuales presentaron pocas grietas y secaron completamente en un tiempo aproximado de 2 semanas, dependiendo de la cantidad de híbrido, el PH de la solución y el tamaño del agujero que permitía al solvente evaporarse.

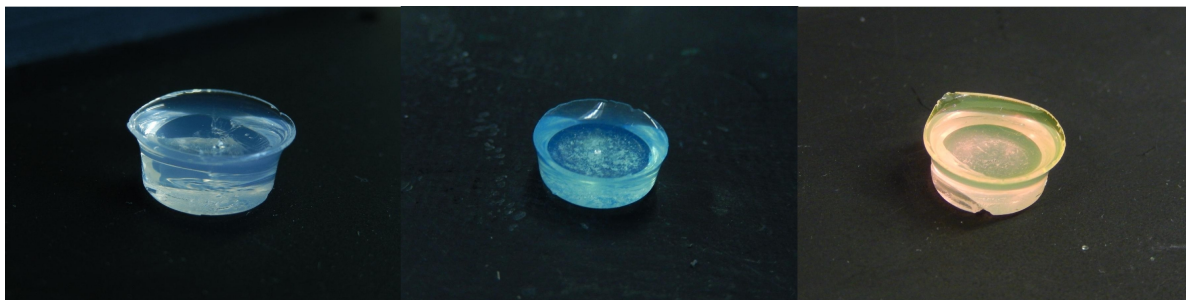


Figura 1.10: Monolito sin dopar (derecha), con azul de metileno (centro) y con rodamina 6G (izquierda).

El resto del material se colocó en viales de vidrio para que gelee y también pudiera ser utilizado como puede observarse en la figura 1.11.

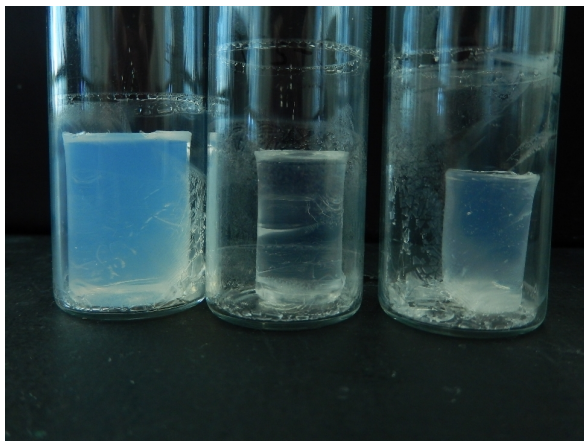


Figura 1.11: Monolitos en distintas etapas de secado.

El usar azul de metileno y rodamina 6G nos permitió observar que los pigmentos se distribuían homogéneamente en la matriz híbrida, como puede observarse en la figura 1.10. También que nos facilitó observar que las propiedades luminiscentes se mantenían como puede verse en la figura 1.12 donde un monolito de SiO₂-PMMA fluoresce claramente bajo luz ultravioleta cuando se le dopa con rodamina 6G.

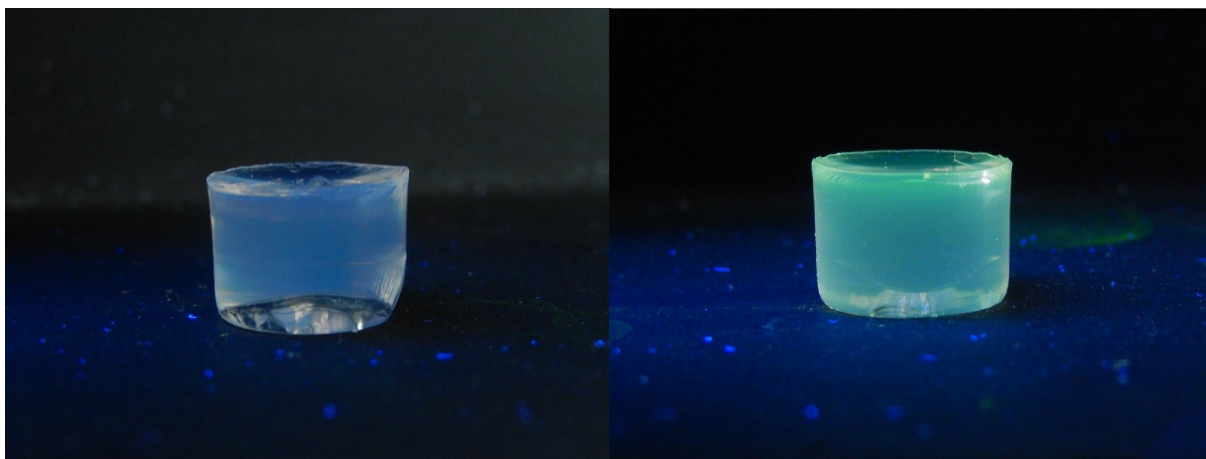


Figura 1.12: Híbrido puro y dopado con rodamina 6G iluminados con luz ultravioleta.

El híbrido se dopo también con nanopartículas de Au, estas se sintetizaron en el laboratorio mediante reacciones de óxido-reducción de tetra cloroaurato de hidrógeno, para la síntesis de las nanopartículas se uso:

Agua desionizada	60ml
tetracloroaurato (III) de hidrógeno	6.9mg
Citrato de Sodio	7.4mg

Se calienta el agua desionizada a 100°C y se agrega el tetracloroaurato de hidrógeno y mientras se agita vigorosamente, una vez disuelto y manteniendo la agitación se agregan los 7.4mg de citrato de sodio. Los reactivos al reaccionar hacen que cambie de color la solución adquiriendo un color rojizo indicando que las nanopartículas se están formando. Una vez que la solución deja de cambiar de color esto indica que la reacción se ha detenido obteniendo así una solución de nanopartículas en agua como la que se muestra en la figura 1.14.

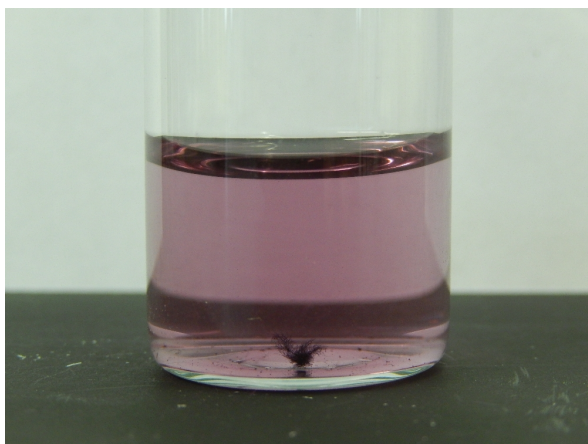


Figura 1.14: Nanopartículas de oro disueltas en agua.

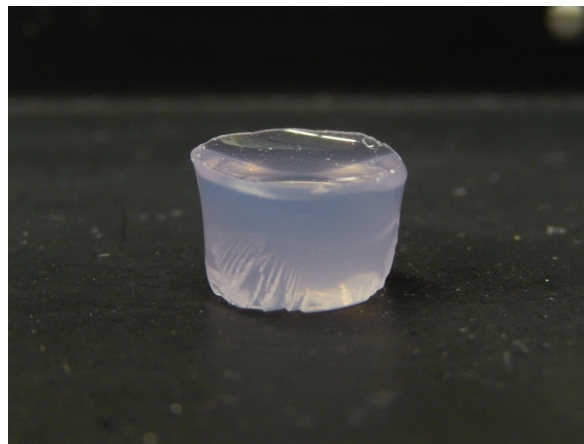


Figura 1.13: Híbrido dopado con nanopartículas de oro.

La preparación del híbrido dopado con nanopartículas se realizó agregando la solución de nanopartículas al híbrido en fase de sol, debido a la baja concentración de nanopartículas se agregaron 3.6ml de la solución de nanopartículas al híbrido sustituyendo a los 3.6ml de agua que normalmente se agregan para iniciar la reacción de hidrólisis. También debido a que el tetracloroaurato(III) de hidrógeno utilizado tiene una pequeña cantidad de ácido clorhídrico (HCl) se tuvo que utilizar 1.5ml de la solución de hidróxido de sodio (15.6mg de NaOH) para alcanzar un PH de 10 y que el material gelara correctamente. Una vez dopado el híbrido se hicieron varios monolitos para realizar las distintas pruebas de caracterización.

Al material híbrido durante su etapa de sol puede ser depositado en películas delgadas sobre distintos sustratos, esto se realizó usando la técnica de inmersión. Depositando las el material sobre sustratos de vidrio para lo cual se usaron portaobjetos.

Una vez preparado el sol del material híbrido y antes de que este se solidifique se deposita sobre el portaobjetos. Para esto se limpia un portaobjetos, se usaron dos técnicas, se uso solución piraña que es una mezcla de ácido sulfúrico y peróxido de hidrógeno para lavar los sustratos. También se utilizo un método de calcinación, calentando los sustratos a 400°C para calcinar cualquier contaminante orgánico en la superficie de estos. Ambos métodos probaron ser efectivos en limpiar los sustratos.

Para depositar las películas se uso una maquina de inmersiones la cual deposita las películas moviendo el sustrato a una velocidad de 1.66mm/s. Así se depositaron películas sobre portaobjetos como sustratos como puede verse en la figura 1.16. Las películas delgadas así obtenidas mostraron buena adherencia al sustrato.



Figura 1.15: Sistema de deposición de películas por inmersión.

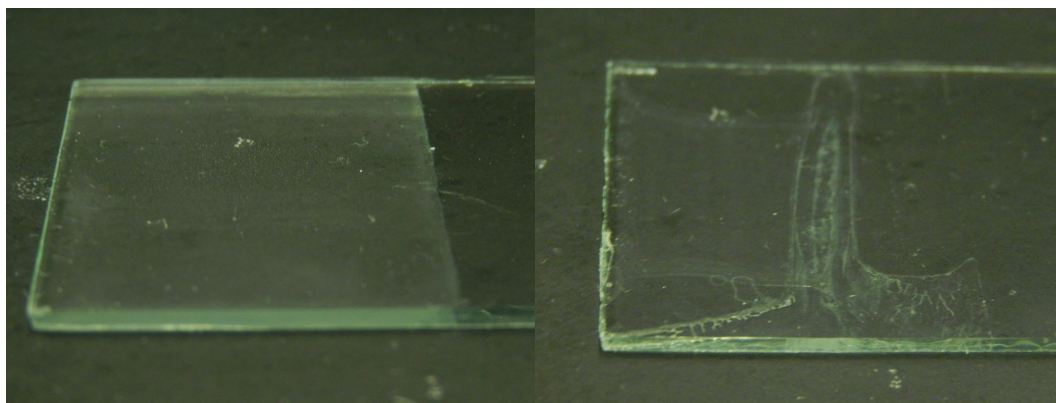


Figura 1.16: Películas delgadas de SiO₂-PMMA depositadas por inmersión sobre sustratos de vidrio.

Se encontró que las películas formadas de esta forma eran demasiado delgadas para ser usadas en la técnica de Z-scan para analizar la respuesta óptica no lineal de los materiales, esto debido a que los láser con los que se cuentan no tienen la suficiente potencia. Debido a esto se trato de hacer monolitos que fueran lo suficientemente delgados para trabajar dentro de las condiciones experimentales que

normalmente se usan en la técnica de barrido en Z, pero que también estos fueran lo suficientemente gruesos para funcionar con las potencias ópticas con las que se contaba.

Las muestras que normalmente se utilizan en laboratorio tienen un espesor de 1mm, también las celdas de cuarzo que se usaron para medir los pigmentos disueltos en etanol tienen 1mm de espesor. Por lo que se trató de hacer monolitos que fueran planos, transparentes y con espesor de aproximadamente 1mm. Esto se logró vertiendo el sol del híbrido en contenedores planos de tal forma que se obtuviera una superficie plana de área mucho más grande que el espesor de los monolitos, también se consideró el encogimiento que sufre el material debido al proceso de secado. Se observó que el tamaño final de los monolitos es un 30% de volumen de sol original. Así que se colocó un espesor de 3mm de líquido para obtener muestras sólidas de 1mm de espesor.

Debido a las fuerzas de tensión en el material las muestras se rompían, debido a su espesor las muestras se rompían debido a la tensión del secado pero las grietas se formaron perpendicularmente a la superficie del material, lo que nos dejó con superficies planas y pulidas como se muestra en las figuras 1.17, 1.18 y 1.19 las cuales se podían utilizar fácilmente en la técnica de Z-scan.

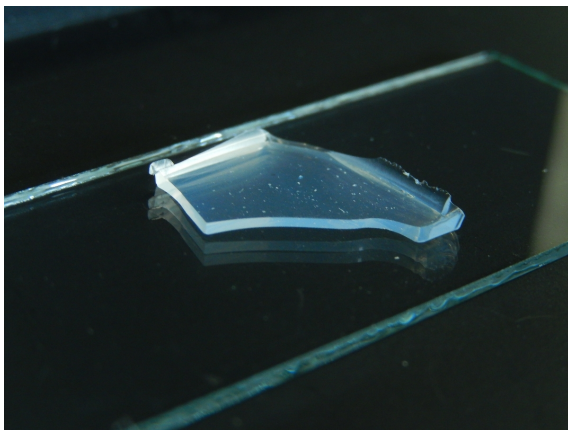


Figura 1.17: Monolito de 1mm de espesor fabricado de híbrido de SiO₂-PMMA.

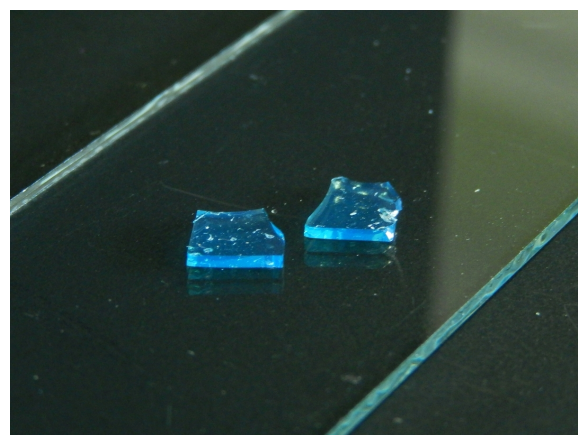


Figura 1.18: Monolitos delgados fabricados con híbrido dopado con azul de metileno.

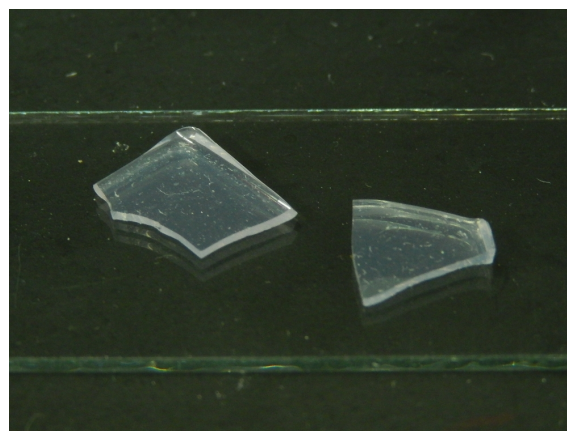


Figura 1.19: Monolitos delgados de híbrido dopado con nanopartículas de oro.

Normalmente para que los monolitos terminen de consolidarse se les aplica un tratamiento térmico. Esto elimina los restos de solvente y precursores que no hayan reaccionado, también cierra los poros en el material y ayuda a eliminar las fuerzas de tensión que se generan internamente en el material durante el proceso de secado.

Para reducir el ruido las mediciones de fluorescencia y Z-scan debido a residuos de solvente o de los precursores químicos, se decidió tratar térmicamente el material para reducir este factor. Sin embargo debido al componente orgánico del híbrido, se necesito probar distintas temperaturas para ver que temperatura máxima soporta el híbrido antes de que el PMMA se comience a degradar. Se probaron 1 temperaturas de 100, 180 y 220°C por un periodo de dos horas como se observa en la siguiente tabla.





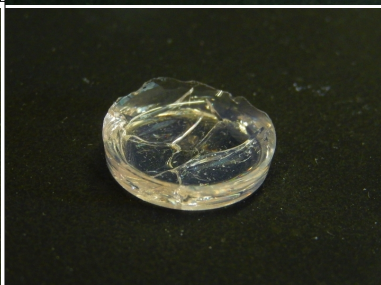

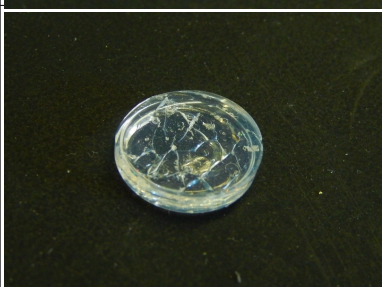


	100°C	180°C	220°C
SiO ₂ -PMMA			
Azul de metileno			
Rodamina 6G			

Tabla 1.1: Comparación de monolitos sujetos a tratamiento termico a distintas temperaturas.

Notamos de la tabla 1.1 que el material se mantiene estable al calentarlo hasta 100°C, es importante notar que a esta es la temperatura de fusión del azul de metileno y a la cual comienza a degradarse. Esto es importante porque muestra que el azul de metileno es estable dentro de la matriz híbrida. Al calentar hasta 180°C se observa que el híbrido sin dopar y con rodamina 6G permanecen sin cambios, sin embargo el azul de metileno se ha degradado. Es importante notar que el PMMA tiene un punto de fusión de 160°C sin embargo el material híbrido se mantiene estable. A una temperatura de 220°C el material híbrido se mantiene si modificaciones y en el caso del material dopado con azul de metileno, este ha terminado de degradarse y el material se volvió transparente.

De la información de moléculas derivadas de trans-estirilpiridinas que se nos proporciono sabemos que tienen un punto de fusión de entre 111°C y 220°C. Debido a esto combinado con las pruebas de temperatura se decidió tratar todas las muestras con una temperatura máxima de 100°C durante un periodo de 2 horas para evitar dañar los pigmentos. Esto se hizo siguiendo la curva de temperatura mostrada en la figura 1.20.

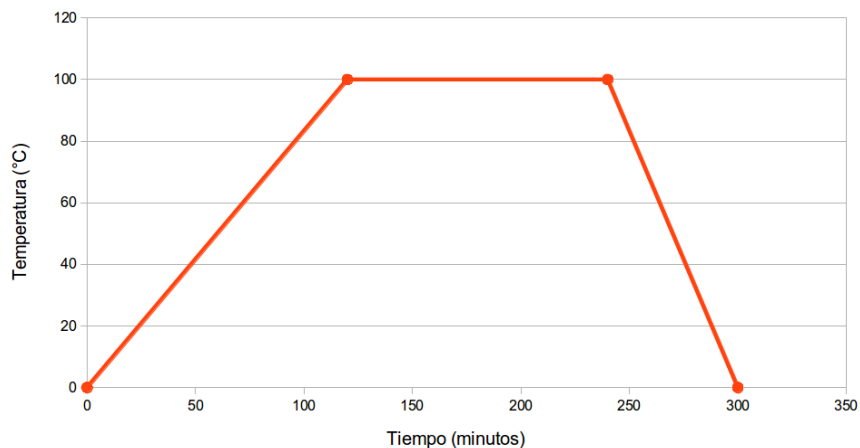


Figura 1.20: Curva de temperatura usada para realizar el tratamiento térmico de las muestras.

Capítulo 2 .

Caracterización por espectroscopía de UV-Vis y fluorescencia

2.1 Introducción

Nuestro interés en este trabajo de tesis es sintetizar un material híbrido que pueda tener aplicaciones ópticas ya al introducir distintos pigmentos en el material poder alterar sus propiedades ópticas. Por ejemplo materiales transparentes con índice de refracción controlado o con absorción en longitudes de onda específica para crear filtros. También se pueden obtener incorporar al material centros luminiscentes para su uso en dispositivo optoelectrónicos, entre muchas otras aplicaciones. la baja temperatura de síntesis permite el uso de distintos pigmentos orgánicos.

En el capítulo anterior nos centramos en la síntesis del híbrido de SiO₂-PMMA y en la preparación de las muestras. Por lo tanto una vez sintetizado nuestro material híbrido es de gran importancia caracterizarlo para determinar sus propiedades ópticas. En este capítulo nos centraremos en las distintas técnicas espectroscópicas usadas para caracterizar las propiedades ópticas el híbrido de SiO₂-PMMA que se sintetizo así como para determinar como se alteran sus propiedades ópticas al introducir distintos dopantes en su estructura.

Es importante recordar un poco de teoría electromagnética antes de aventurarnos en los detalles de las distintas técnicas espectroscópicas utilizadas como es la espectroscopia de absorción y fluorescencia. Y así al finalizar procederemos a hablar de los resultados experimentales obtenidos al caracterizar el material híbrido.

2.2 Teoría electromagnética

Recordemos que el comportamiento de los campos eléctricos y magnéticos están descritas pro las ecuaciones de Maxwell.

$$\nabla \cdot \vec{D} = \rho \quad \nabla \cdot \vec{B} = 0 \quad \nabla \times \vec{H} = \vec{J} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \quad \nabla \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad 2.1$$

Donde D esta dado por:

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad 2.2$$

Es el vector de desplazamiento eléctrico, y P es el vector de polarización dado por:

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi_e \vec{E} \quad 2.3$$

siendo la constante dieléctrica

$$\epsilon = \epsilon_0 (1 + \chi_e) = \epsilon_0 \epsilon_r \quad 2.4$$

El campo magnético es:

$$\vec{H} = \frac{1}{\mu_0} \vec{B} - \vec{M} \quad 2.5$$

con magnetización

$$\vec{M} = \chi_m \vec{H} \quad 2.6$$

Al resolver las ecuaciones de maxwell encontramos que predicen la existencia de las ondas electromagnéticas y describen su comportamiento. El casos más simple para ilustrar esto es recordar cuando se tiene un medio homogéneo, no conductor y carente de cargas eléctricas.^[31]

Donde tenemos que:

$$\nabla \cdot \vec{D} = 0 \quad \nabla \cdot \vec{B} = 0 \quad \nabla \times \vec{B} = \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \quad \nabla \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad 2.7$$

De las cuales obtenemos las ecuaciones de onda

$$\nabla^2 \vec{E} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = 0 \quad 2.8$$

$$\nabla^2 \vec{B} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{B}}{\partial t^2} = 0 \quad 2.9$$

Con c la velocidad de la luz, que es la velocidad de propagación de la onda y esta dada por.

$$c = \frac{c_0}{n} \quad 2.10$$

Donde $n = \sqrt{\epsilon\mu}$ es conocido como el índice de refracción de un medio. Una de las posibles soluciones a estas ecuaciones de onda son las ondas planas, así consideremos unas ondas planas y monocromáticas.

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}_0 e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r} - \omega t)} \quad 2.11$$

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}_0 e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r} - \omega t)} \quad 2.12$$

Reflexión y transmisión

Cuando se tienen ondas electromagnéticas planas al transmitirse de un material a otro, estas cambian su ángulo de propagación respecto a la dirección de incidencia respecto a la normal a la superficie. Este cambio se determina mediante el índice de refracción n , en su forma más simple esto se reduce a la ley de Snell que en una interfaz entre dos materiales distintos relaciona el ángulo de la onda incidente con el ángulo de la onda transmitida mediante el índice de refracción.

$$n_1 \text{ sen } \theta_1 = n_2 \text{ sen } \theta_2 \quad 2.13$$

Donde n_1 es el índice de refracción del primer material y θ_1 el ángulo de la onda incidente. A su vez n_2 es el índice de refracción del segundo material y θ_2 el ángulo de la onda transmitida a través de la interfaz entre los materiales. Sin embargo esta ecuación no toma en cuenta el porcentaje de luz reflejado y transmitido por el material.

Para un material isotrópico usando las ecuaciones de maxwell podemos calcular la reflectancia de una onda plana incidiendo sobre el material. Si tenemos una onda electromagnética plana viajando en un medio con constantes ópticas ϵ_1 y μ_1 y esta incide sobre un medio de constantes ϵ_2 y μ_2 . Los vectores de onda forman un ángulo θ con la normal de la superficie, con θ_1 para el medio 1 y θ_2 para el medio 2.

Se pueden considerar dos tipos de polarización, la polarización transversal eléctrica (TE) donde el campo eléctrico de la onda electromagnética es perpendicular al plano de incidencia y la TM o transversal magnética donde el campo magnético es perpendicular al plano de incidencia.

para el caso TE

$$R_{TE} = \left[\frac{\text{sen}(\theta_t - \theta_i)}{\text{sen}(\theta_t + \theta_i)} \right]^2 = \left[\frac{n_1 \cos \theta_i - n_2 \cos \theta_t}{n_1 \cos \theta_i + n_2 \cos \theta_t} \right]^2 \quad 2.14$$

para el caso TM

$$R_{TM} = \left[\frac{\tan(\theta_t - \theta_i)}{\tan(\theta_t + \theta_i)} \right]^2 = \left[\frac{n_1 \cos \theta_t - n_2 \cos \theta_i}{n_1 \cos \theta_t + n_2 \cos \theta_i} \right]^2 \quad 2.15$$

Recordemos también que la transmitancia esta determinada por:

$$T = 1 - R \quad 2.16$$

Una vez de dentro del material la propagación de la onda electromagnética se puede determinar con la matriz de transmisión. Este modelo se puede expandir a una mayor cantidad de capas para modelar un material más complejo.^{6f}

Absorción

Cuando la luz se propaga a través de un material una cierta cantidad de luz es absorbida por el material, transformándose mas comúnmente en energía térmica. La intensidad de luz absorbida en una distancia de propagación determinada suele representarse por la ley de Beer-Lambert.

$$I = I_o e^{-\alpha z} \quad 2.17$$

También mediante la misma ley se puede expresar el campo eléctrico en vez de la intensidad de la onda.

$$E(z) = E_o e^{i(kz - \omega t)} = E_o e^{i(k_{1z} - \omega t)} e^{-k_2 z} \quad 2.18$$

con el vector de onda expresado en sus partes reales e imaginarias.

El coeficiente de absorción se relaciona con la parte imaginaria del vector de onda y con la parte imaginaria del índice de refracción.

$$\alpha = 2 k_2 = 2n_2 \frac{\omega}{c} \quad 2.19$$

Así la luz transmitida por un material puede ser determinada en función de la cantidad de luz absorbida y reflejada por el mismo.

La absorción de luz por una muestra se expresa frecuentemente por la ley de Beer-Lambert. ^[32]

$$A_{\lambda} = \log(I_o/I_l) = \epsilon_{\lambda} C_{\beta} l \quad 2.20$$

donde A = absorbancia

I_o es la intensidad incidente

I_l es la intensidad a la distancia l transmitida por el materiales

l es el espesor de la material (normalmente dado en centímetros)

$$I_l = I_o e^{-\alpha_{\lambda} C_{\beta} l} \quad 2.21$$

2.3 Técnicas Espectroscópicas

Existen diversas técnicas experimentales que nos permiten determinar distintas características de un material y como interactúa con la radiación electromagnética. Determinando así parámetros como coeficientes de transmisión, reflexión y absorción. Un ejemplo son las distintas técnicas espectroscópicas como la espectroscopía de Uv-Vis usada para determinar el coeficiente de absorción de un material para distintas longitudes de onda en la region visible del espectro electromagnetico, o la espectroscopía de rayos X que es ampliamente usada en cristalografía para determinar la estructura de un material, la espectroscopia de fluorescencia, espectroscopia infrarroja entre muchas otras.

La espectroscopía es el estudio de la interacción entre la radiación electromagnética y la materia. Estudiando los mecanismos por los cuales la materia absorbe, emite o desvía la radiación electromagnética. Se denota como espectro a la distribución de intensidad luminosa en función de la frecuencia o de la longitud de onda. El espectro luminoso se puede asociar a distintos fenómenos como la intensidad de luz absorbida por un material, la intensidad reflejada, transmitida o emitida, etc.

Por ejemplo la serie de frecuencias absorbidas por un medio se denomina su espectro de absorción mientras que al conjunto de frecuencias emitidas por el medio constituyen el espectro de emisión. Estos pueden contener frecuencias discretas o ser continuos. Mediante el estudio de los espectros de emisión y absorción podemos encontrar entre otras cosas las estructuras moleculares y frecuencias moleculares de vibración, así como la composición de una muestra. Por ejemplo, las moléculas pueden emitir radiación electromagnética cuando al absorber un fotón se produce una transición de la molécula a un estado de energía superior n . Al caer de forma espontánea al estado inferior m se produce un fotón con energía $h\nu = E_n - E_m$. Al medir estos fotones emitidos podemos obtener información de los niveles atómicos que los emitieron.

La espectroscopia cubre áreas mas allá de la luz visible como puede ser la radiación infrarroja o la ultravioleta. Los estados electrónicos de una molécula están más esparcidos que sus estados vibracionales y estos a su vez más esparcidos que sus estados rotacionales por lo que reaccionan a distintas longitudes de onda.

Normalmente:

- Las transiciones entre estados electrónicos corresponden a absorción en regiones del ultravioleta.
- Las transiciones entre estados vibracionales corresponden a la absorción en regiones del infrarrojo.
- Las transiciones rotacionales corresponden a la absorción en la región de microondas.

Las técnicas para obtener espectros de absorción en ultravioleta, infrarrojo o microondas son similares. Se pasa un haz de luz que contiene un intervalo continuo de frecuencias a través de la muestra, se

dispersa la radiación usando un prisma o una rejilla de difracción en cada frecuencia se compara la intensidad de la luz transmitida con la intensidad de un haz de referencia que no pasa a través de la muestra.

Las constantes ópticas como el índice de refracción n , la constante dieléctrica ϵ , el coeficiente de absorción α , la conductividad óptica σ son cantidades físicas características relacionadas a las propiedades del material. Evaluar estas características es importante para un gran numero de aplicaciones ópticas de un material como por ejemplo en el uso de lentes, filtros ópticos, fibras y láseres entre otras. Por otro las constantes ópticas pueden proveer importante información acerca de la estructura atómica, molecular y electrónica de un material. Existen muchos métodos para evaluar experimentalmente las propiedades de un material. Estas usualmente se obtienen analizando los espectros ópticos del material en cuestión. ^[33]

Por ejemplo: los espectros de reflectancia y transmitancia para un material con índice de refracción complejo

$$n(\omega) = n_1(\omega) + i n_2(\omega)$$

están dados por

$$T = R - 1 = \frac{4 n_1}{(n_1 + 1)^2 + n_2^2} \quad 2.22$$

$$R = \frac{(n_1 - 1)^2 + n_2^2}{(n_1 + 1)^2 + n_2^2}$$

de esta forma si experimentalmente se determinan la reflectancia y transmitancia de un material uno puede determinar $n_1(\omega)$ y $n_2(\omega)$. Aunque este caso es sencillo sirve para ilustrar como a partir de obtener el espectro óptico de un material se pueden determinar algunas de sus características.

Las distintas técnicas de espectroscopia se diferencian usualmente por la longitud de onda de la radiación electromagnética que utilizan y el método usado para determinar las propiedades del material. Principalmente se usan dos configuraciones en espectroscopia óptica, incidencia cuasinormal y incidencia a ángulo rasante. La diferencia entre estas siendo la forma en la que se hace incidir la radiación electromagnética sobre la muestra.

La reflectancia obtenida se analiza mediante distintos métodos numéricos como el de Kramers-Krenig o el denominado ajuste espectral (spectral fitting). El método de incidencia normal es más simple en términos de instrumentación y de análisis de los datos, siempre que el material no sea altamente reflejante y este sea lo suficientemente grueso. El método de incidencia rasante es usado para técnicas de elipsometría donde la luz incide sobre el material al ángulo de Brewster luego se evalúa la razón de la reflectividad encontrada con polarización P y con polarización S.

Espectroscopia de absorción UV-vis

La evaluación de las constantes ópticas en la región de la luz visible y el ultravioleta nos proporciona información acerca de la estructura de bandas de un material, también el conocimiento de las propiedades ópticas en estas frecuencias es importante si se desea utilizar el material para aplicaciones ópticas.

Un espectrómetro común para medir el espectro en la región del visible y el UV consiste en una fuente de luz, un monocromador y un detector. Otros elementos como lentes o espejos se pueden usar para manipular la luz pero el sistema básico es el mismo.

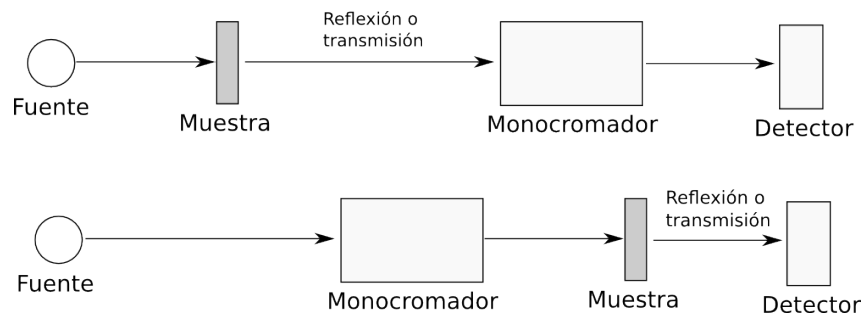


Figura 2.1: Esquema básico de un espectrómetro.

El monocromador es un instrumento que se usa para separar las distintas longitudes de onda que componen la luz emitida por la fuente y seleccionar una pequeña región de este espectro. La mayoría de los monocromadores modernos la dispersión de la luz se realiza mediante una rejilla de difracción. La fuente de luz usada debe tener un amplio espectro de emisión, las fuentes más utilizadas son las de halógeno ya que pueden cubrir la totalidad del espectro visible y parte del ultravioleta.

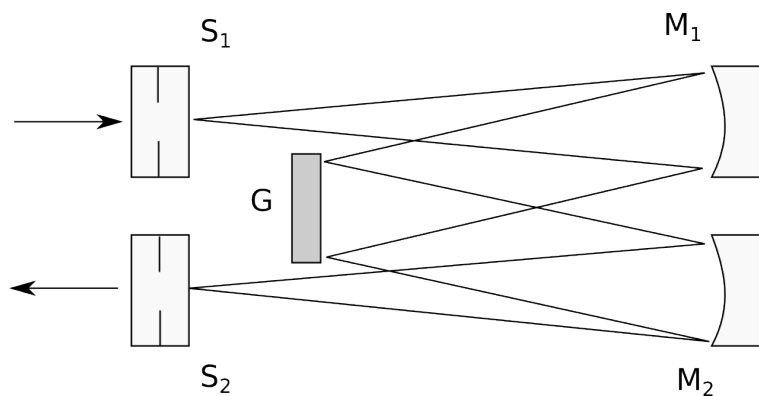


Figura 2.2: Diagrama básico de un monocromador.

Para reducir los errores en las mediciones el área de la muestra iluminada por la luz incidente debe ser pequeña y la resolución espectral del monocromador lo más estrecha posible. También en el caso de

usar espejos o lentes para direccional la luz , los espejos son preferibles ya que los lentes presentan aberraciones cromáticas al usarse un intervalo de longitud de onda amplio introduciendo errores en el espectro que se desea medir.

Espectroscopia infrarroja

Las propiedades ópticas de un material en la región infrarroja son importantes en muchos campos de investigación y la industria, ya que espectroscopía en la región del IR permite obtener información acerca de las vibraciones moleculares y los enlaces químicos de una sustancia. Esto debido a que espaciado entre líneas rotacionales de una banda de IR depende de los momentos de energía por lo que el análisis de la estructura de las bandas de vibración rotación permite determinar las estructuras moleculares. Esta técnica es también ampliamente utilizada en la identificación de químicos ya que muchos materiales presentan líneas de absorción distintivas en el infrarrojo. También se usa para estudiar varias excitaciones de baja energía relacionadas al ancho de banda de los semiconductores.^{18/}

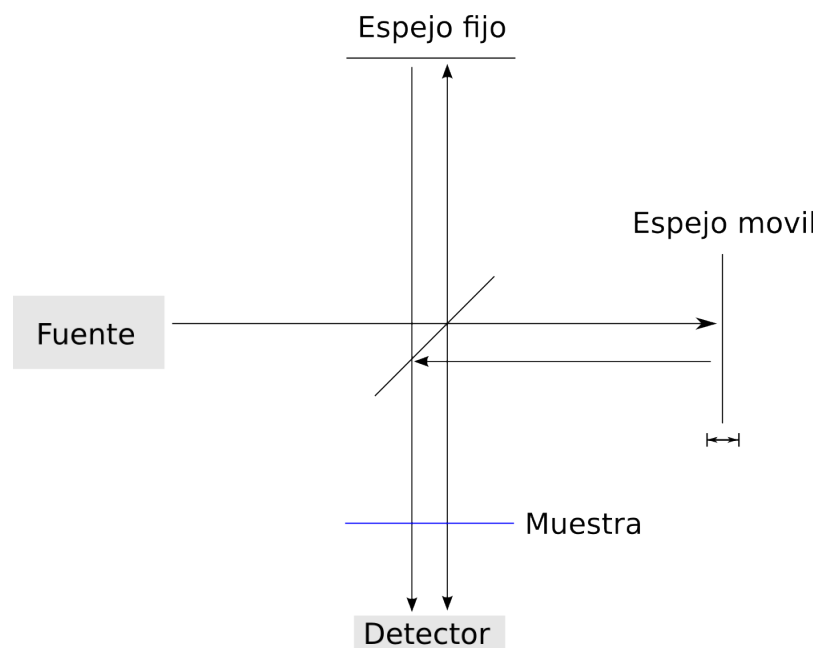


Figura 2.3: Esquema básico de un espectrómetro por transformada de Fourier.

La técnica más usada actualmente es al espectroscopia infrarroja por transformada de fourier (FT-IR) el cual usa un interferómetro en lugar de una rejilla de difracción en la adquisición de datos. El sistema experimental es como el mostrado en la figura 3.3, donde la luz de la fuente genera un patrón de interferencia el cual se mide y se obtiene una transformada de fourier para obtener el espectro de la misma $S(\lambda)$, la muestra se coloca usualmente entre el divisor de haz y el detector. Los espejos se mueven entre las posiciones 0 y $x/2$ creando un patrón de interferencia resultante $I(x)$.

Consideramos primero una fuente monocromática.

$$I(x) = I_o \left(1 + \cos \frac{2\pi}{\lambda_o} x \right) \quad 2.23$$

Si la fuente tiene un ancho de banda su espectro se considera como muchas componentes λ_k .

$$I(x) = \sum I_k \left(1 + \cos \frac{2\pi x}{\lambda_k} \right) \quad 2.24$$

Y se puede reescribir

$$I(x) \propto \sum S(\lambda_k) \left(1 + \cos \frac{2\pi}{\lambda_k} x \right) \propto \frac{1}{L} \int_0^{\infty} S(\lambda) \left(1 + \cos \frac{2\pi}{\lambda} x \right) d\lambda \quad 2.25$$

Este sistema interferométrico ofrece ciertas ventajas, por un lado el sistema detecta el espectro completo al mismo tiempo que con el monocromador solo se detecta un ancho espectral pequeño, haciendo a esta técnica mucho mas rápida. El FT-IR no requiere de calibración con una fuente estándar de referencia ya que la longitud de onda se determina mediante las posiciones de los espejos en el interferómetro, la cuales usualmente se determinan con gran precisión mediante el uso de un láser. ^{17, 18}

Espectroscopía de fluorescencia

Los materiales absorben parte de la radiación electromagnética incidente sobre ellos usualmente esta energía se transforma en calor interactuando con el ambiente hasta adquirir equilibrio térmico otra forma de liberar esta energía absorbida es mediante desexcitaciones radiativas. A este proceso de excitación por fotones de cierta energía seguida de la emisión de fotones de una energía diferente después de un tiempo característico es a lo que denominamos fotoluminiscencia.

La espectroscopía de fotoluminiscencia es el estudio del espectro de emisión luminosa de una material cuando es excitado con una onda electromagnética. Este tipo de análisis nos da información acerca de las transiciones electrónicas de un material. Todo material posee un espectro de absorción y de igual forma tienen un espectro de emisión. Sin embargo se consideran materiales ópticos activos aquellos materiales donde una transición de absorción esta relacionada con una transición de emisión sin que haya grandes perdidas de energía en forma de calor y que esto suceda en periodos cortos de tiempo.

Existen diversas técnicas para medir la luz absorbida y emitida por un material, así como las transiciones electrónicas involucradas y la eficiencia del proceso. ¹³⁴

Los tres principales métodos más usados.

Espectroscopía de excitación de fotoluminiscencia (PLE): En esta técnica se excita la muestra con un espectro de frecuencias y se mide la intensidad de emisión para una frecuencia específica.

Espectroscopía de fluorescencia (PL): En este método la muestra se excita con una única longitud de onda, usualmente por medio de un láser y se detecta la emisión de la muestra para distintas longitudes de onda.

Espectroscopía de fotocorriente (PC): En esta técnica la muestra es excitada con un espectro de frecuencia amplio pero en lugar de medir la emisión directamente se usa un amperímetro para medir la corriente eléctrica generada sobre la muestra. ^[33]

2.4 Resultados experimentales

En este trabajo nos centramos en el uso de espectroscopía de UV-vis para determinar el espectro de absorción de la matriz de SiO₂-PMMA, y espectroscopía de fluorescencia para observar la emisión de luz por el material sin dopar y como estos espectros cambian al agregar distintas moléculas fluorescentes y nanopartículas de Au.

Determinar las curvas de absorción fue necesario para conocer las longitudes de onda con las cuales interactúan las distintas muestras utilizadas. Esto es importante para la caracterización de Z-scan y de fluorescencia ya que nos brinda información de las longitudes de onda adecuadas para producir fotoluminiscencia y para la obtención de una respuesta óptica no lineal del medio. Las curvas se tomaron con un espectrofotómetro Uv-vis “Cary 100” el cual cuenta con dos lamparas una para luz visible y otra para ultravioleta, La lampara de luz ultravioleta trabaja en un rango de 190 a 400 nm, mientras que la lampara de luz visible trabaja entre 350nm y 900 nm. Esto permite medir las curvas de absorción entre los 200 nm y 900 nm. Es importante tomar en cuenta que al determinar los espectros de absorción el espectrofotómetro realiza el cambio de lampara en 350nm por lo que en algunas de las curvas se observa una discontinuidad en esta longitud de onda debido al cambio de lampara.

A continuación se muestran las curvas de absorción obtenida para los diferentes medios. Primero se determino el espectro de absorción del azul de metileno y la rodamina 6G como se muestra en las figuras 2.4 y 2.5.

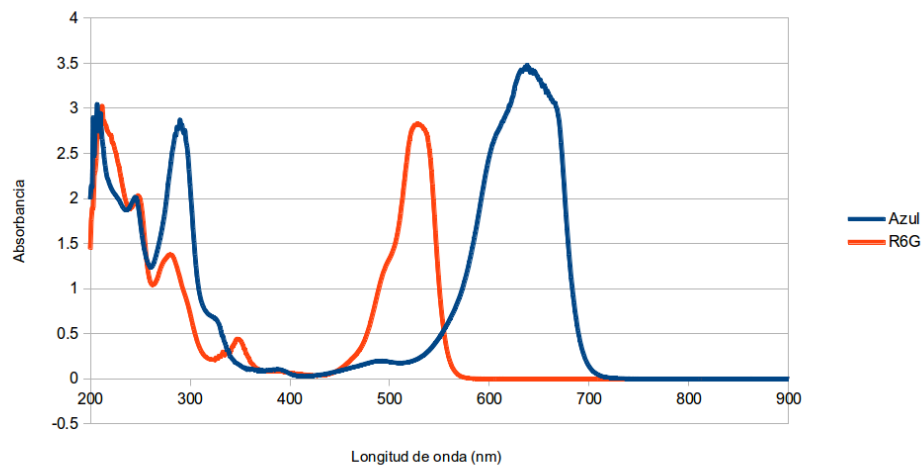


Figura 2.4: Curvas de absorción para el azul de metileno y rodamina 6G disueltas en etanol.

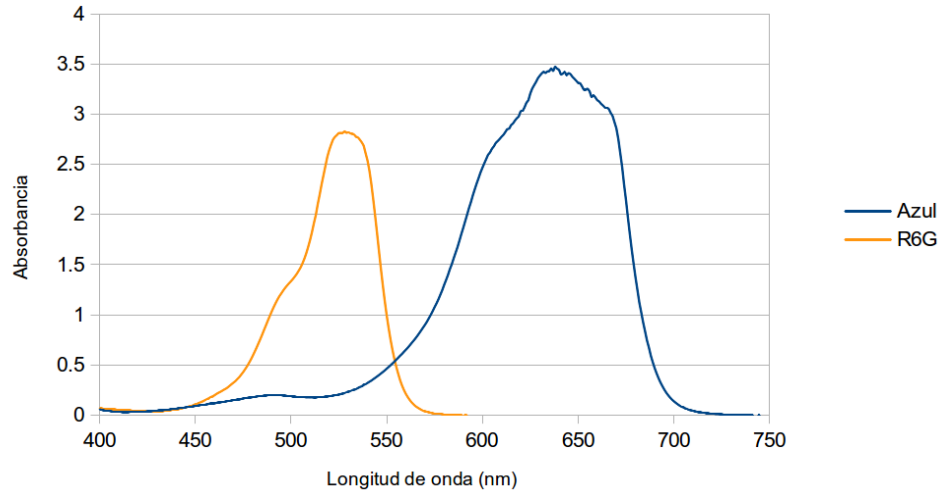


Figura 2.5: Curvas de absorción para el azul de metileno y rodamina 6G disueltas en etanol.

En la figura 2.6 observamos las curvas de absorción obtenidas para el híbrido solo, dopado con azul de metileno y dopado con rodamina 6G para la totalidad del espectro. En la figura 3.7 se puede observar el espectro de absorción para la región visible del espectro, se observa que el híbrido tiene buena transparencia con una absorbancia menor a 0.3 en la mayoría de región visible del espectro aumentando su absorción al disminuir la longitud de onda. Notamos que los picos de absorción de los pigmentos en la región visible del espectro se conservan al introducirse estos en la matriz híbrida.

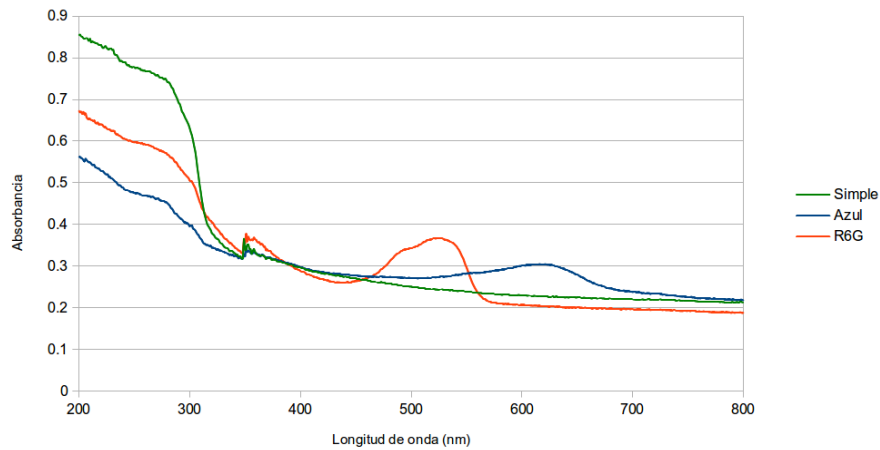


Figura 2.6: Espectros de absorción para el híbrido sin dopar y dopado con azul de metileno y rodamina 6G.

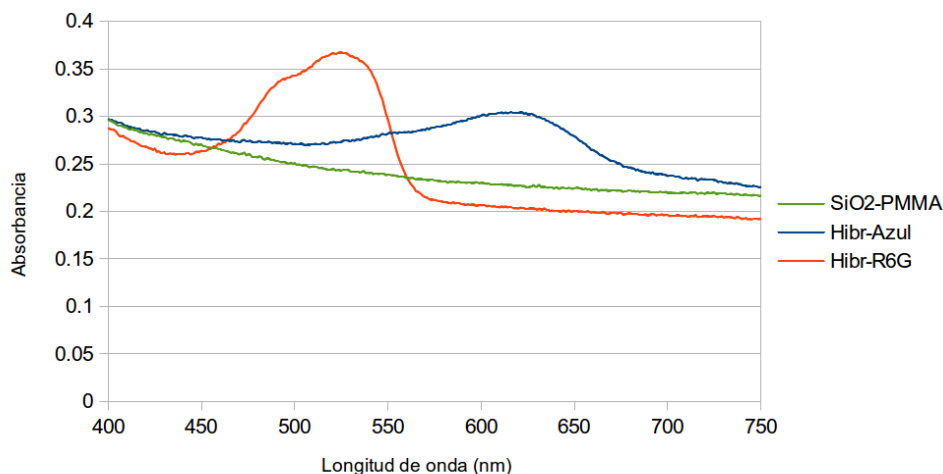


Figura 2.7: Espectros de absorción para el híbrido sin dopar y dopado con azul de metileno y rodamina 6G.

De igual forma se midió absorción de las moléculas derivadas de transestiril-piridinas inmersas en la matriz híbrida. En la figura 2.8 observamos el espectro de absorción para la totalidad del espectro y notamos que la mayor absorción se da en el ultravioleta. Al ver la absorción en la región visible mostrada en la figura 2.9 notamos que la absorción de las moléculas en el área del visible del espectro es pequeña con una absorbancia menor a 0.2 aumentando solo a longitudes de onda menores a 450 nm para las moléculas 4PVB y O-4PVB.

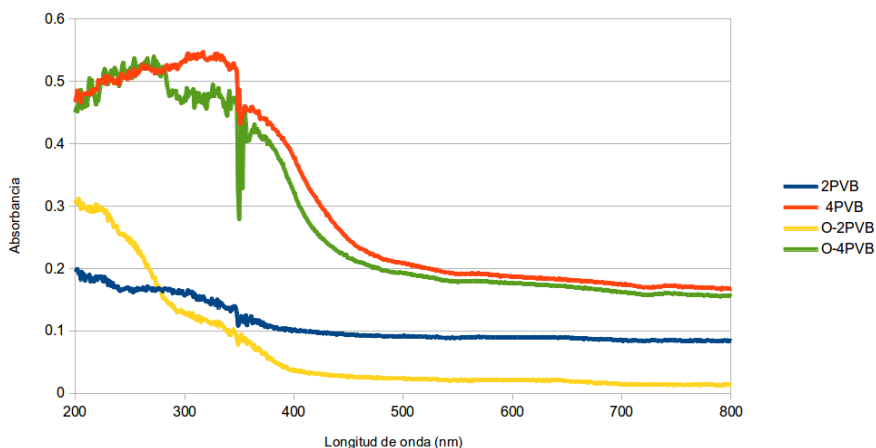


Figura 2.8: Espectro de absorción para el híbrido dopado con las moléculas derivadas de trans-estirilpiridinas.

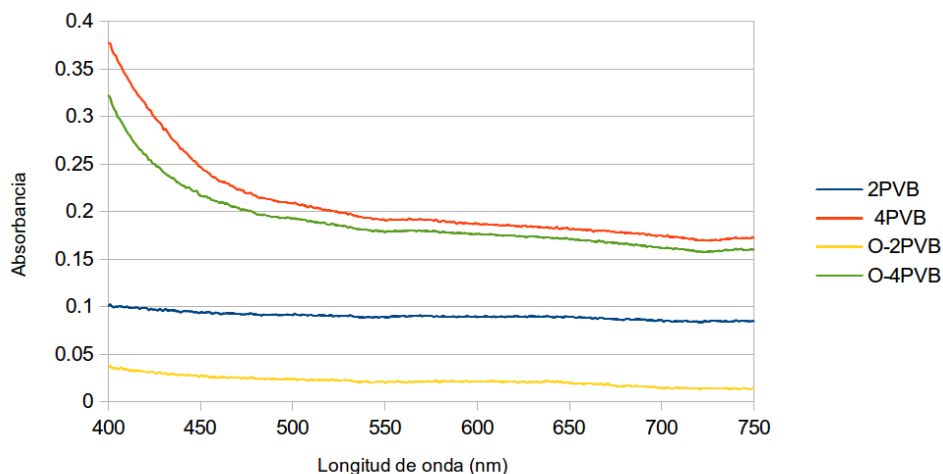


Figura 2.9: Espectro de absorción para el híbrido dopado con las moléculas derivadas de *trans-estirilpiridinas*.

Los espectros de absorción también se midieron para las nanopartículas, para determinar donde se encuentra la máxima absorción de las nanopartículas. Las nanopartículas de oro, al ser metálicas deberían presentar un pico en la absorción debido que este tipo de partículas presentan un de plasmón de superficie que es la oscilación colectiva de los electrones en la superficie de la nanopartícula. Este pico de absorción puede observarse en la figura 2.10 lo que nos indica la presencia de nanopartículas tanto en la solución como en el híbrido. Se observa además que la mayor absorción se da en el ultravioleta.

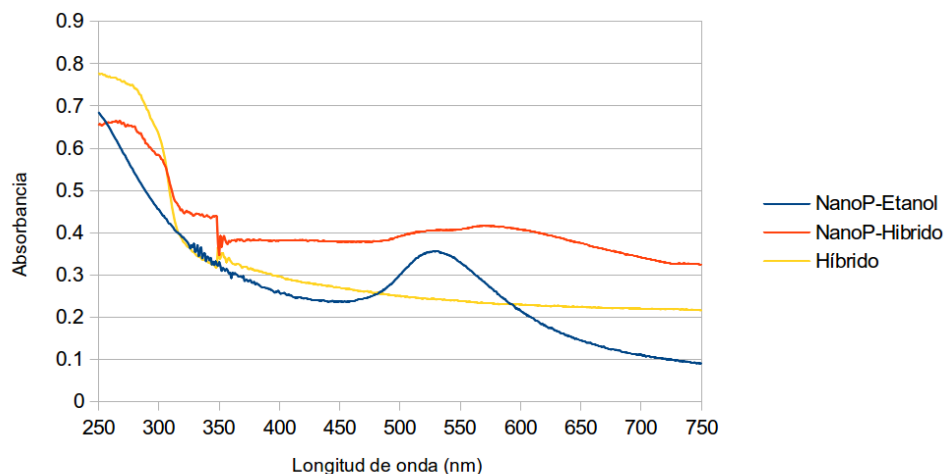


Figura 2.10: Espectro de absorción para el híbrido, las nanopartículas y el híbrido dopado con nanopartículas de oro.

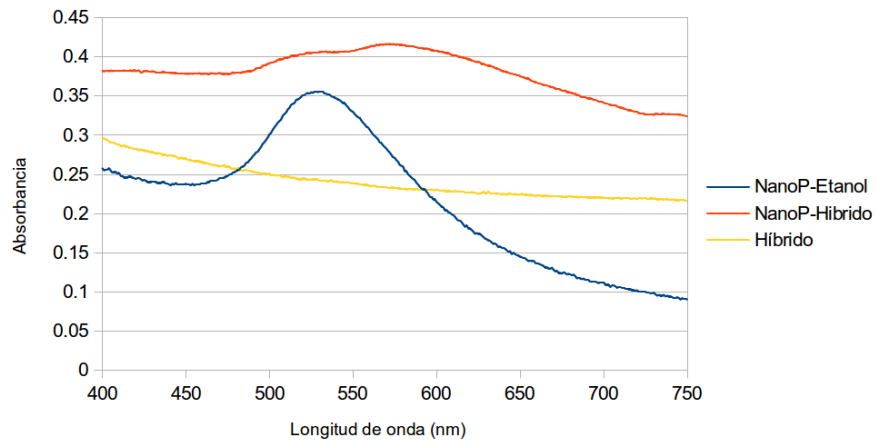


Figura 2.11: Espectro de absorción para el híbrido, las nanopartículas y el híbrido dopado con nanopartículas de oro.

En la figura 2.11 observamos el espectro de absorción para la luz visible y notamos que el pico absorción de las nanopartículas se ensancha al introducir las nanopartículas en la matriz híbrida y que se forma un segundo pico de absorción. El pico de absorción está alrededor de los 530 nm lo cual es útil para nuestros propósitos ya que uno de los láseres con los que se cuenta es de una longitud de onda de 514 nm que se encuentra en la región del espectro donde absorben las nanopartículas.

Para medir los espectros de fotoluminiscencia de los distintos materiales se utilizo un espectrómetro Varian Cary Eclipse. Primero se midieron los espectros de fluorescencia del etanol y el híbrido, para identificar sus picos de emisión y lograr distinguirlos de los picos de emisión de nuestros dopantes (figuras 2.12 y 2.13).

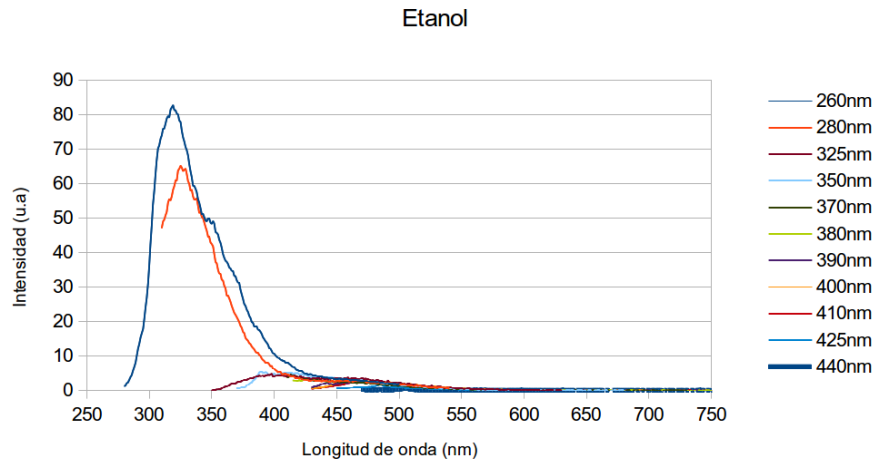


Figura 2.12: Espectro de fluorescencia del etanol.

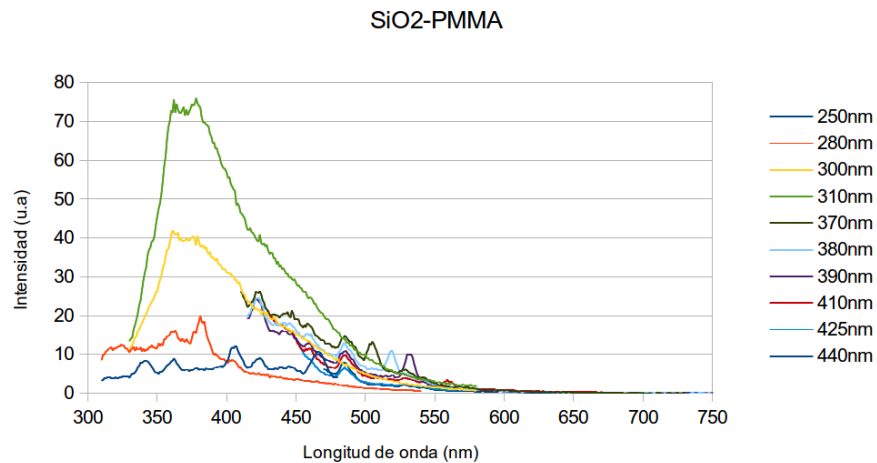


Figura 2.13: Espectro de fluorescencia del híbrido.

Se puede observar que los picos de mayor emisión para el etanol se encuentra en los 320 nm y que para el híbrido la longitud de onda de mayor emisión se encuentra entre 360 nm y 380 nm.

En la figura 2.14 observamos el espectro de fluorescencia para el azul de metileno disuelto en etanol y este mismo colorante embebido en la matriz híbrida. Observamos que para la molécula disuelta se tienen picos de emisión alrededor de 690 nm y 485 nm.

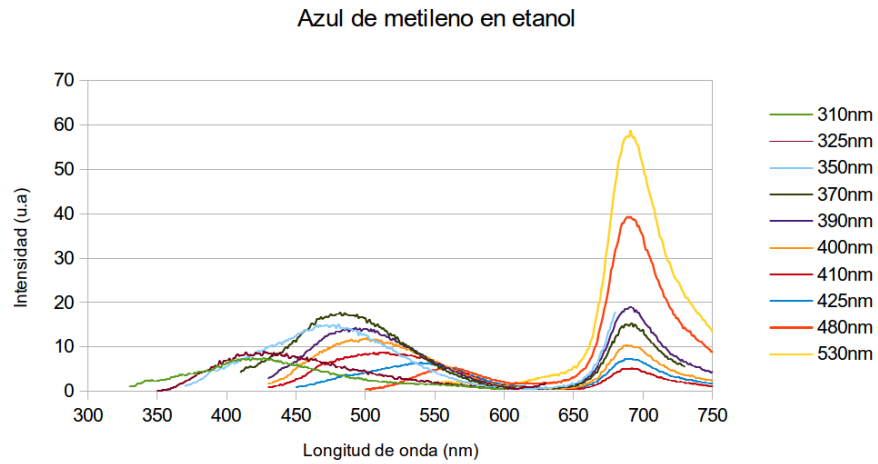


Figura 2.14: Espectro de fluorescencia del azul de metileno disuelto en etanol.

Observamos en la figura 2.15 que al introducir el azul de metileno en la matriz híbrida la emisión alrededor de los 485 nm se conserva, sin embargo el pico en 690 nm se recorrió hasta los 635 nm.

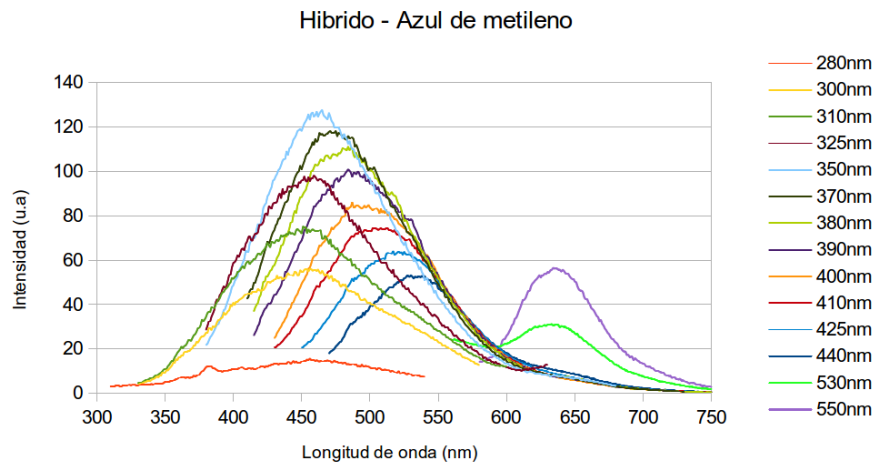


Figura 2.15: Espectro de fluorescencia del híbrido dopado con azul de metileno.

En la figura 2.16 se muestran los espectros de fluorescencia para la rodamina 6G disuelta en etanol, notamos hay un único pico muy intenso en 553nm.

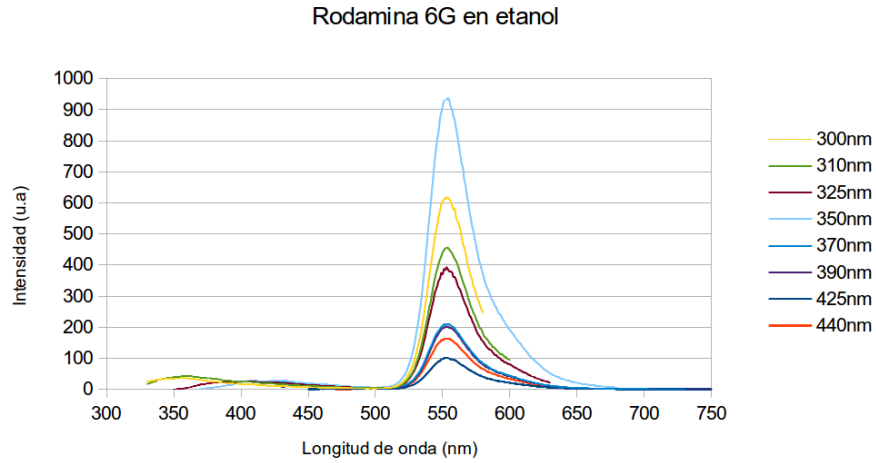


Figura 2.16: Espectro de fluorescencia de la rodamina 6G disuelta en etanol.

Al introducir la molécula dentro de la matriz de SiO₂-PMMA el pico de emisión se conserva aunque se recorre encontrándose ahora en 541 nm como se observa en la figura 2.17.

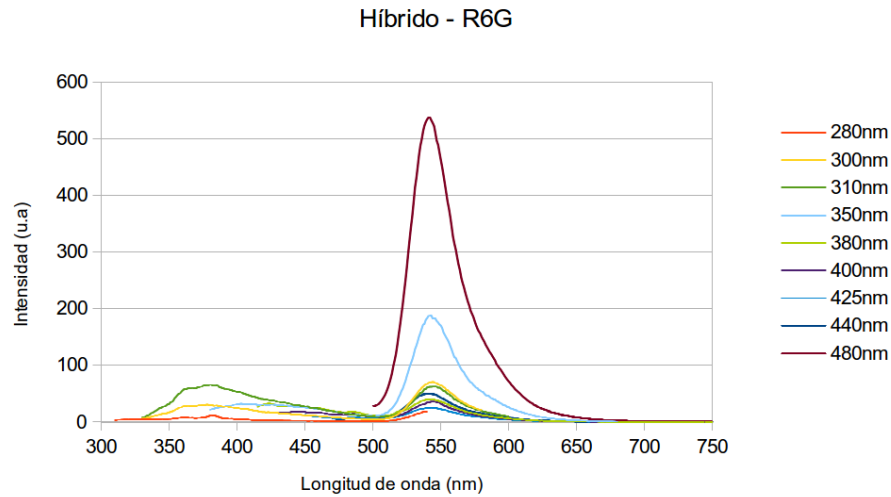


Figura 2.17: Espectro de fluorescencia del híbrido dopado con rodamina 6G.

Para la molécula 2PVB disuelta en etanol puede observarse en la figura 2.18 que hay un pico de emisión alrededor de 415nm cuando se excita con longitudes de 350 nm y menores. Otro pico de emisión se encuentra en 470 nm con la mayor emisión se observa al excitar con 410nm.

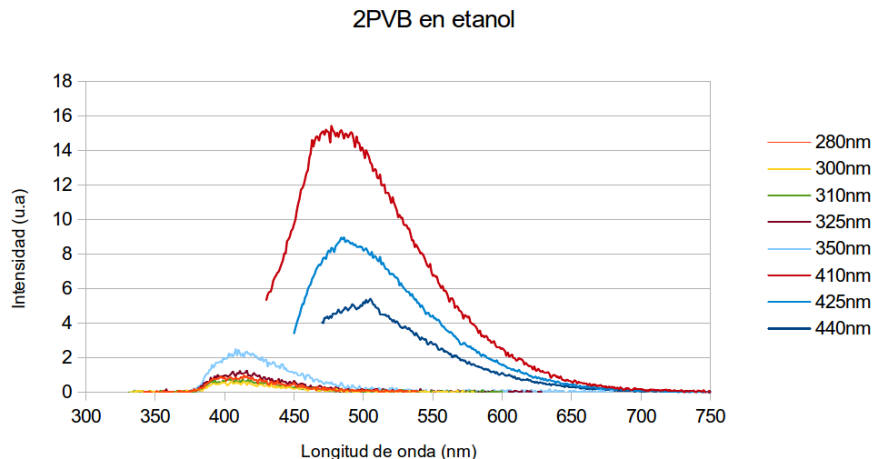


Figura 2.18: Espectro de fluorescencia de la molécula 2PVB disuelta en etanol.

Al introducir la molécula 2PVB en la matriz híbrida se puede observar en la figura 2.19 que el pico en 415 nm se conserva, también es importante notar que la emisión se incrementa para otras longitudes de excitación. La emisión en 470 nm también se reduce en comparación con las demás longitudes de onda emitidas.

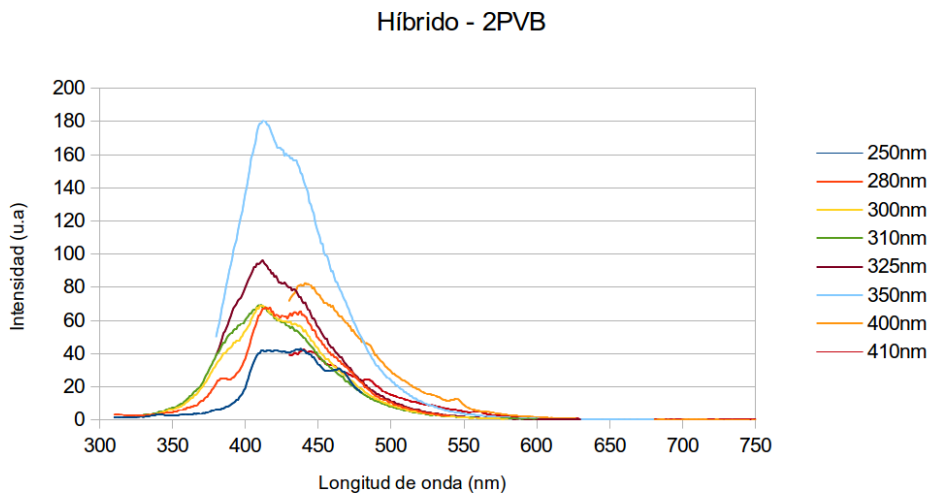


Figura 2.19: Espectro de fluorescencia del híbrido dopado con la molécula 2PVB.

Para la molécula 4PVB observamos en la figura 2.20 que hay un pico de emisión alrededor de los 477 nm principalmente cuando se excita con 410 y 425nm.

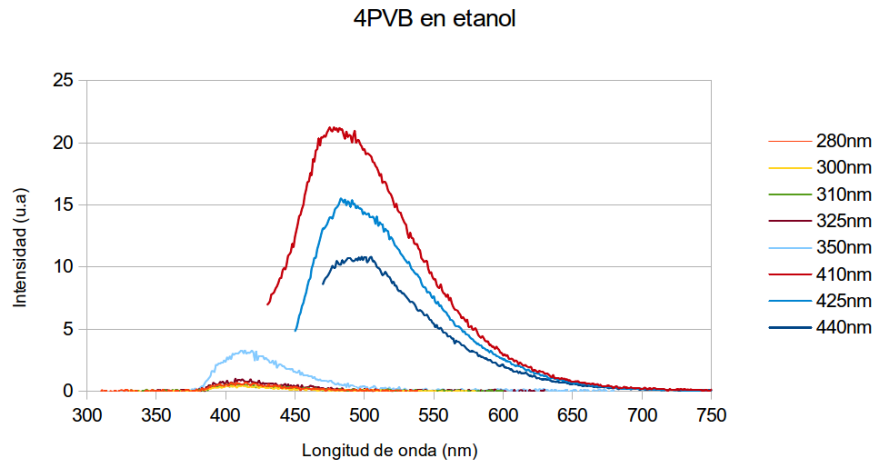


Figura 2.20: Espectro de fluorescencia de la molécula 4PVB.

Al introducir la molécula 4PVB en la matriz híbrida se observa que el pico de mayor emisión se encuentra alrededor de 477nm. La emisión se produce para mas líneas de excitación como puede observarse en la figura 2.21 donde la emisión aumento al excitar con longitudes de onda menores a 410 nm.

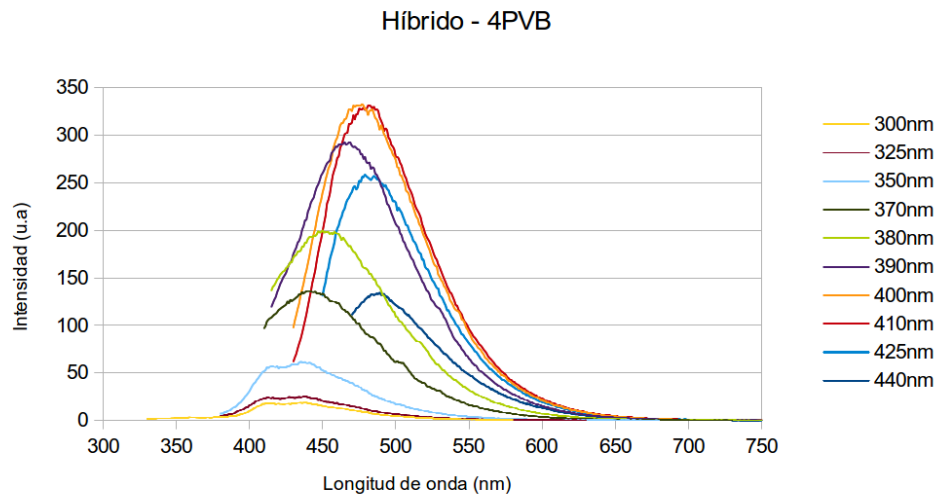


Figura 2.21: Espectro de fluorescencia de la molécula 4PVB dentro de la matriz híbrida.

Para la molécula O-2PVB existen dos picos de emisión en 415 y 477 nm cuando se excita con 350 y 410 nm como puede verse en la figura 2.22

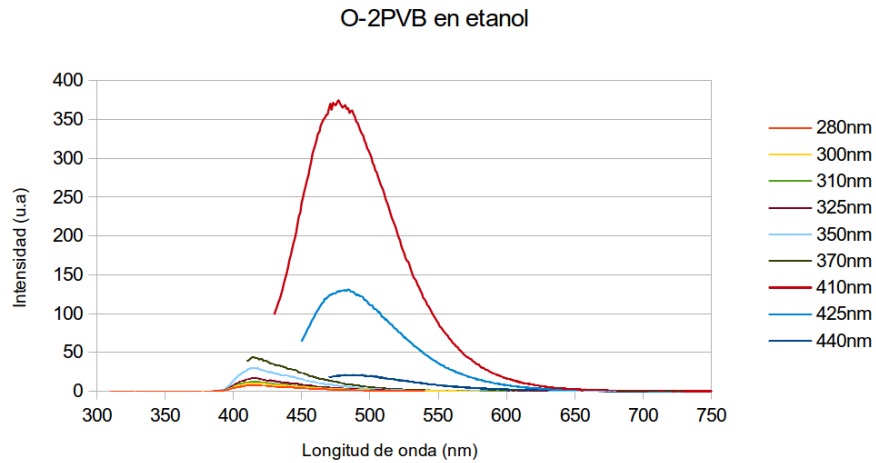


Figura 2.22: Espectro de fluorescencia de la molécula O-2PVB disuelta en etanol.

Al introducir la molécula en la matriz híbrida se observa que los picos antes mencionados en 413 nm y 477 nm se mantienen pero estos se recorren a los 420 y 460 nm respectivamente. Notamos que al introducir la molécula en la matriz la emisión del pico alrededor de 420 se incrementa en relación con la emisión en 460 nm.

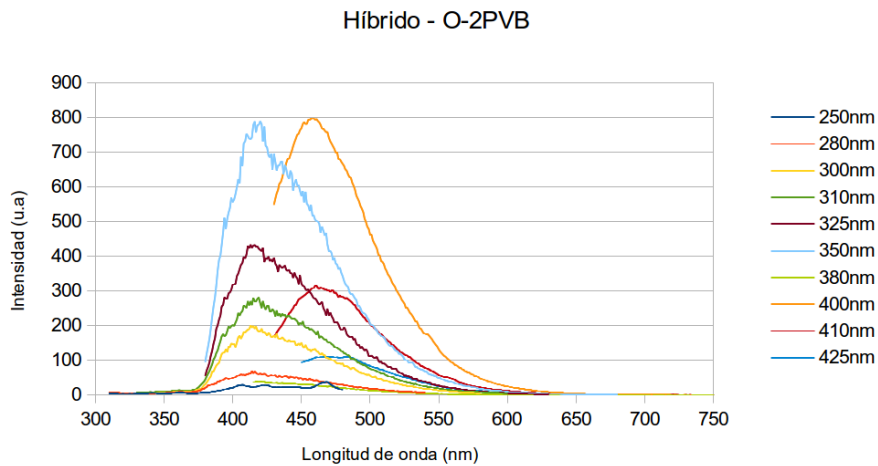


Figura 2.23: Espectro de fluorescencia del híbrido dopado con la molécula O-2PVB.

Se muestra en la figura 2.24 el espectro de fluorescencia de la molécula O-4PVB, al estar disuelta en etanol esta molécula presenta un pico de emisión en 415 nm cuando la molécula se excita con 350 nm.

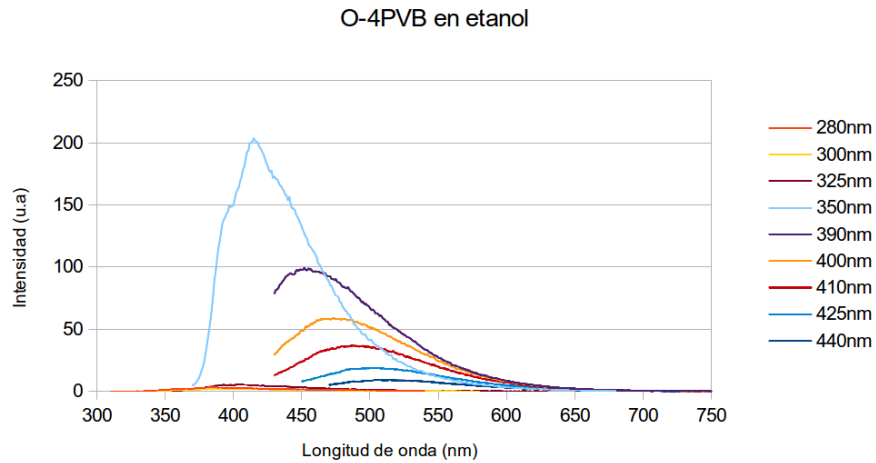


Figura 2.24: Espectro de fluorescencia de la molécula O-4PVB.

Al introducir la molécula en al matriz híbrida el pico de emisión se ensancha y se recorre el máximo de la emisión encontrándose ahora en 455 nm como puede verse en la figura 2.25.

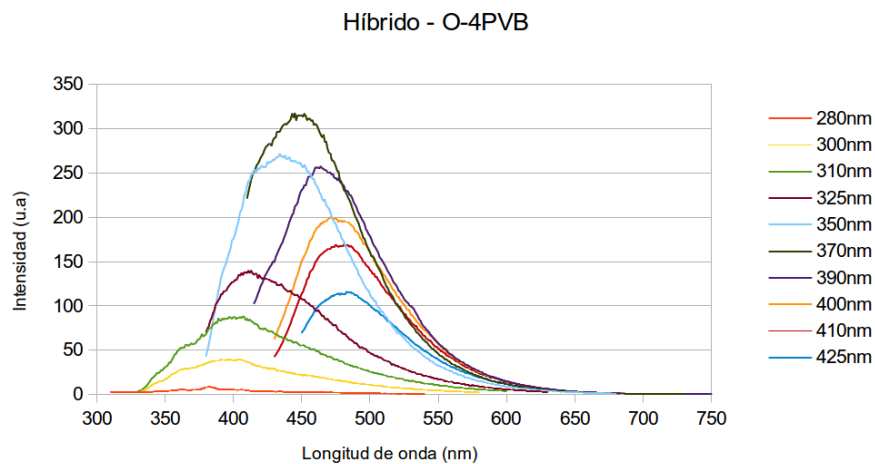


Figura 2.25: Espectro de fluorescencia de la molécula O-4PVB dentro de la matriz híbrida.

Capítulo 3 .

Óptica no lineal y Z-scan

3.1 Introducción

Un área importante de la investigación científica actualmente se gira alrededor de la óptica no lineal y la fotónica. La óptica no lineal es el estudio de fenómenos que ocurren como una consecuencia de las modificaciones de las propiedades ópticas de los medios, debido a la presencia de la luz . Este interés surge en gran medida en la posibilidad de desarrollar dispositivos que puedan funcionar a partir del uso y control de la luz para diversas aplicaciones como comunicaciones ópticas, óptica cuántica, electrónica cuántica y optoelectrónica entre otras. A parte de las dificultades teóricas y matemáticas de estudiar estos fenómenos no lineales, otro obstáculo a sido encontrar materiales con propiedades ópticas no lineales que sean baratos y fáciles de producir.

Existen diversas técnicas para determinar si un material es lineal o no lineal, en este trabajo se uso la técnica de barrido en Z, debido a la simplicidad del arreglo experimental y que es fácil de implementar. Bajo ciertas condiciones también nos permite determinar con relativa facilidad el coeficiente del índice de refracción no lineal. Incluso con el uso de modelos matemáticos los datos obtenidos permiten obtener información de la naturaleza del índice de refracción no lineal.

En este capítulo hablaremos un poco del marco teórico de la óptica no lineal, para así entender mejor algunos conceptos. También se explicará a detalle la técnica de barrido en Z o Z-scan. Finalizaremos mostrando los resultados experimentales obtenidos del análisis de la matriz de SiO₂-PMMA dopada con los diversos materiales usados.

3.2 Óptica no lineal y haz gaussiano

Un medio presenta una respuesta óptica no lineal cuando sus propiedades tales como el índice de refracción, el principio de superposición y la frecuencia se ven afectadas ante la presencia de la luz.

Para un medio dieléctrico lineal la relación entre la densidad de polarización y el campo eléctrico esta dada por

$$P = \epsilon_0 \chi^{(1)} E \quad 3.1$$

Donde ϵ_0 es la permitividad del vacío y $\chi^{(1)}$ es un escalar.

Por otro lado, para un dieléctrico no lineal ésta relación esta dada por

$$P = \epsilon_0 \chi^{(2)} : EE + \epsilon_0 \chi^{(3)} : EEE + \dots \quad 3.2$$

Donde $\chi^{(1)}$, $\chi^{(2)}$, $\chi^{(3)}$, etc. son las susceptibilidades del material (tensor de susceptibilidad de n-esimo orden) y E es el campo eléctrico. Para un campo eléctrico pequeño solo la componente lineal ($\chi^{(1)}$) presenta un efecto significativo (caso lineal), los ordenes mayores son tan pequeños que se desprecian. Sin embargo cuando el campo eléctrico es grande las componentes de segundo y tercer orden llegan a ser significativos (caso no lineal). Esto ocurre por ejemplo cuando un material se ilumina con luz láser, aquí la intensidad del campo eléctrico de la onda electromagnética es comparable a los campos eléctricos interatómicos del material y se pueden manifestar los efectos no lineales del material. ^[4]

Uno de los fenómenos en estudio dentro de la óptica no lineal es el cambio del índice de refracción de un material en función de la intensidad de la luz incidente sobre él, definido como índice de refracción no lineal (Δn) . Donde el índice de refracción neto, es la suma del índice de refracción lineal o constante (n_0) y la contribución no lineal (Δn).

$$n = n_0 + \Delta n \quad 3.3$$

La magnitud del índice de refracción no lineal depende del tipo de fenómeno óptico generado dentro del material. El índice de refracción puede ser dependiente de cambios en la temperatura denominado efecto térmico, variaciones en la tensión dentro del material denominado efectos acusto-ópticos o más comúnmente puede ser susceptible a cambios ocasionados por un campo eléctrico, denominado efecto electro-óptico.

El efecto electro-óptico es uno de los fenómenos ópticos más estudiados en la óptica no lineal, el cual da origen a dos fenómenos: el efecto Kerr y el efecto Pockels. Estos surgen al considerar una dependencia del índice de refracción en función de la presencia de un campo eléctrico, matemáticamente esta dependencia se suele expresar como una serie de Taylor.

$$n(E) = n_o + a_1 E + \frac{1}{2} a_2 E^2 + \frac{1}{6} a_3 E^3 + \dots \quad 3.4$$

Donde los coeficientes están dados por $a_1 = (dn/dE)|_{E=0}$, $a_2 = (d^2n/dE^2)|_{E=0}$, $a_3 = (d^3n/dE^3)|_{E=0}$, etc.

Efecto Kerr:

Es el cambio del índice de refracción de un material en respuesta a un campo eléctrico incidente de una onda electromagnética, éste se caracteriza por que el cambio en el índice de refracción es proporcional al cuadrado del campo eléctrico.

$$n(E) = n_o - \frac{1}{2} \zeta n^3 E^2 \quad 3.5$$

Donde n_o es el coeficiente del índice de refracción del material cuando el campo eléctrico aplicado E es cero y a ζ se le denomina el coeficiente electro-óptico cuadrático o coeficiente Kerr.

Efecto Pockels:

Es el cambio en el índice de refracción en respuesta a la luz incidente, en este efecto el cambio es linealmente proporcional al campo aplicado, es importante mencionar que este efecto solo se produce en materiales que carecen de inversión de simetría es decir que son no centrosimétricos.

$$n(E) = n_o - \frac{1}{2} \tau n^3 E \quad 3.6$$

A τ se le denomina el coeficiente electro-óptico lineal o coeficiente Pockels.

El cambio en el índice de refracción generado por estos fenómenos producen a su vez un fenómeno dentro del material denominado autoenfocamiento o autodesenfocamiento, en este caso los cambios locales en el índice de refracción hacen que el medio actúe como una lente cuando una onda electromagnética presenta un gradiente en su distribución de intensidad, por ejemplo en el caso de un haz gaussiano, dependiendo del signo del índice de refracción no lineal en el material éste puede actuar como una lente positiva o negativa, enfocando o desenfocando la luz respectivamente.

Uno de los efectos ópticos no lineales es el efecto térmico, se denomina así al fenómeno en el cual se induce un cambio en el índice de refracción de un medio óptico debido a un cambio en la temperatura, usualmente asociado a la dilatación del material. Este fenómeno puede producirse al hacer incidir la luz de un láser sobre un material óptico, debido a que la energía absorbida por el material se transforma en calor induciendo un cambio en la temperatura y así un cambio en el índice de refracción. De esta manera se define el cambio en el índice de refracción en función del cambio en la temperatura (ΔT) y un coeficiente de proporcionalidad denominado el coeficiente termo-óptico (α).

$$n(\Delta T) = n_o + \alpha \Delta T. \quad 3.7$$

Este efecto térmico no es instantáneo y toma un tiempo del orden de unos cuantos segundos para estabilizarse, dependiendo de las características propias del material. En el caso de un láser con cierta

simetría como es el caso de un haz gaussiano al tener un gradiente en la intensidad de la radiación, se obtiene un gradiente en el índice de refracción generando una lente inducida y dando lugar a fenómenos de autoenfocamiento o autodesenfocamiento.

La técnica de barrido en Z esta basada en el uso de un haz gaussiano, por lo tanto es importante describir primero las características de este tipo de haz. El haz gaussiano es una solución a la ecuación de Helmholtz paraxial, donde se considera la aproximación paraxial cuando los vectores normales a los frentes de onda del haz forman ángulos pequeños respecto al eje de propagación del haz y pueden aproximarse a un frente de onda plano ideal.

El campo eléctrico del haz Gaussiano al propagarse a lo largo del eje Z esta descrito por:

$$E(r,z) = E_o \frac{W_o}{W(z)} \exp\left(-\frac{r^2}{W(z)^2}\right) \exp\left[-i\left(kz - \arctan \frac{z}{z_o} + \frac{kr^2}{2R(z)}\right)\right]. \quad 3.8$$

Donde E_o es el campo eléctrico en el punto donde $r = 0$ y $z = 0$ con z la posición sobre el eje de propagación y r es la posición radial sobre el plano transversal al eje de propagación. $W(z)$ es el radio del haz en función de z , W_o es el radio mínimo del haz y $R(z)$ es el radio de curvatura del frente de onda del haz, z_o es la distancia de Rayleigh.

El haz gaussiano se caracteriza por tener una simetría circular y la intensidad luminosa se encuentra restringida a un cilindro alrededor del eje de propagación del haz. Una característica determinante del haz gaussiano es que la intensidad del campo disminuye radialmente siguiendo el comportamiento de una curva de gauss, donde el perfil transversal de intensidades puede describirse por la siguiente ecuación ^[35]:

$$I(r,z) = I_o \frac{W_o}{W(z)^2} \exp\left[-2\frac{r^2}{W(z)^2}\right] \quad 3.9$$

Los parámetros que caracterizan a un haz gaussiano son su radio $W(z)$, radio mínimo (W_o) y la longitud de Rayleigh (z_o) entre otros.

El radio de curvatura del frente de onda del haz propagándose se puede definir como:

$$R(z) = z \left[1 + \left(\frac{z_o}{z}\right)^2 \right]. \quad 3.10$$

La longitud de Rayleigh es la distancia antes y después del radio mínimo en la cual se puede considerar que el haz como un frente de onda plano.

$$z_o = \frac{\pi W_o^2}{\lambda}. \quad 3.11$$

Donde λ es la longitud de onda.

Considerando que la función gaussiana del haz se extiende por todo el espacio, por convención se define el ancho de un haz gaussiano $2W(z)$ como el ancho al cual la intensidad del haz ha disminuido por $1/e^2$ (aproximadamente 0.135), dentro de este ancho se encuentra el 86% de la energía del haz. El radio del haz matemáticamente se expresa en función de la posición sobre el eje Z de propagación, de la siguiente forma.

$$W(z) = W_o \left[1 + \left(\frac{z}{z_o} \right)^2 \right]^{1/2} . \quad 3.12$$

W_o es el radio más pequeño que alcanza el haz al propagarse y en estas ecuaciones se asume que su posición es en $Z=0$. A partir de este punto el radio del haz comienza a crecer, a distancias mayores que z_o se puede considerar que se expande linealmente, de tal forma que se puede considerar que los rayos del haz se encuentran dentro de un cono, cuyo eje coincide con el eje de propagación y con un ángulo determinado. A este ángulo se le denomina el ángulo de divergencia del haz.

$$\theta_o = \frac{\lambda}{\pi W_o} . \quad 3.13$$

Cuando un haz gaussiano centrado en $z = 0$ y radio mínimo W_o se transmite a través de una lente delgada colocada a una distancia z , el haz resultante también es gaussiano con un radio mínimo W' , situado a una distancia z' de la lente. Los parámetros de este nuevo haz están relacionados matemáticamente con el haz gaussiano original.

$$r = \frac{z_o}{z - f} , \quad 3.14$$

$$M_r = \left| \frac{f}{z - f} \right| , \quad 3.15$$

$$M = \frac{M_r}{(1 + r^2)^{1/2}} . \quad 3.16$$

Al parámetro M se le denomina la amplificación del sistema y relaciona las características del haz incidente con el haz transmitido por la lente, y f es la longitud focal de la lente a través de la cual se transmite el haz. Se puede observar en la figura 3.1 un diagrama del haz al transmitirse a través de una lente. ^[35]

$$W'_o = M W_o , \quad 3.17$$

$$2z'_o = M^2 (2z_o) , \quad 3.18$$

$$(z' - f) = M^2(z - f), \quad 3.19$$

$$\theta'_o = \frac{\theta_o}{M}. \quad 3.20$$

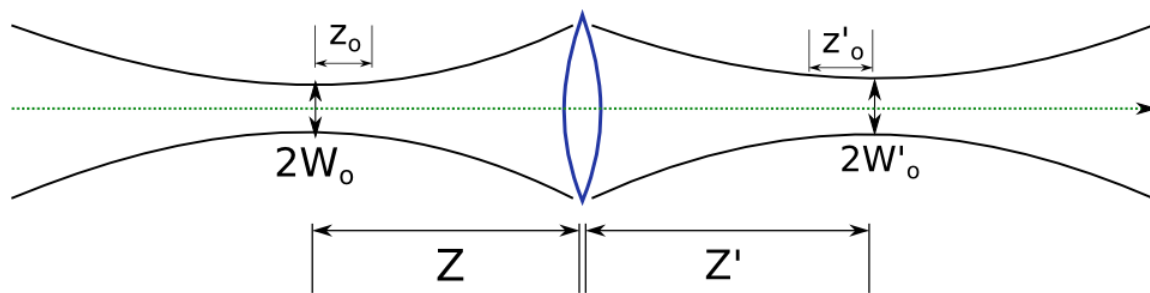


Figura 3.1: Transmisión de un haz gaussiano a través de una lente delgada.

3.3 Técnica de barrido en Z o Z-scan

La técnica de barrido en Z o Z-scan es un método experimental usado para medir la magnitud y el signo del índice de refracción no lineal de un material óptico, desarrollada por M. Sheik-Bahae, A.A. Said y E. W. Van Stryland. Esta técnica experimental es útil para caracterizar materiales ópticos debido a la simplicidad del arreglo experimental.

El método consiste en realizar un barrido sobre el eje z moviendo una muestra delgada alrededor de la cintura de un haz gaussiano y midiendo con un detector de potencia los cambios de la intensidad del haz alrededor del eje óptico a campo lejano ^{[12],[13]}. Estos cambios se generan debido a los comportamientos ópticos no lineales en el material cuando se le hace incidir luz láser. Sobre el detector se coloca una abertura circular pequeña, para medir las variaciones sobre el eje óptico, para un haz gaussiano en esta región se tiene la mayor intensidad y se puede esperar que también se de la mayor variación en el índice de refracción, sin embargo pueden hacerse modificaciones dependiendo de las condiciones experimentales.

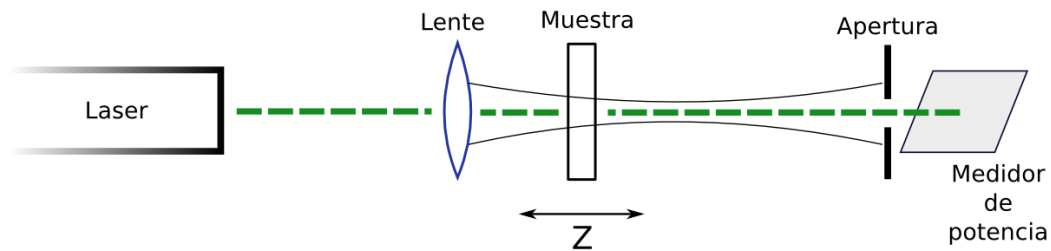


Figura 3.2: diagrama del sistema experimental de la técnica de barrido en Z.

Las gráficas de la técnica de barrido en Z se normalizan de tal forma que la transmitancia sea la unidad para puntos donde la no linealidad sea despreciable, usualmente se usan los puntos más alejados de la cintura mínima. Estas curvas típicamente presentan un pico seguido de un valle o un valle seguido de un pico, la forma de la curva nos permite determinar el signo del coeficiente del índice de refracción no lineal (ver figura 3.3). De esta forma si en la curva, respecto a la posición sobre el eje Z se encuentra antes el valle de la curva y después el pico, el signo del índice de refracción no lineal es positivo, por el contrario si se encuentra primero el pico y luego el valle el índice de refracción es negativo.

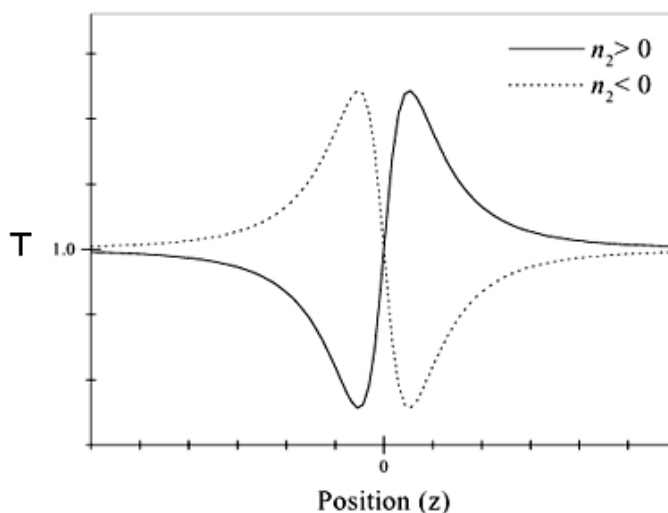


Figura 3.3: Curvas típicas para la técnica de barrido en Z, con la transmitancia normalizada en el eje Y.

Para entender esto, matemáticamente primero hay que considerar el índice de refracción de la muestra, que a partir de la ecuación 3.3 podemos reescribirlo en función del campo eléctrico como

$$n = n_0 + \frac{n_2}{2} |E|^2 \quad 3.21$$

A partir de la ecuación 3.8 se toma el campo eléctrico del haz gaussiano incidente, si la muestra es lo suficientemente delgada los cambios en el ancho del haz dentro de la muestra debido a efectos de difracción y refracción no lineal son muy pequeños y se pueden despreciar. También si el cambio de fase $\Delta\phi(r)$ es pequeño podemos usar la aproximación de envolvente lentamente variable. Así la amplitud y la fase se pueden escribir en función de un par de ecuaciones como.

$$\frac{d\Delta\phi}{dz} = \frac{2\pi}{\lambda} \Delta n \quad 3.22$$

$$\frac{d|E|}{dz} = \frac{-\alpha}{2} |E| \quad 3.23$$

Donde α es el coeficiente de absorción de la muestra. Ahora estas ecuaciones se pueden reescribir en función de z' que es la distancia de propagación en la muestra, obteniendo.

$$\frac{d\Delta\phi}{dz'} = \Delta n(I) k \quad 3.24$$

$$\frac{dI}{dz'} = -\alpha I \quad 3.25$$

Al resolver estas ecuaciones diferenciales obtenemos el cambio en la fase a la salida de la muestra dado por la ecuación:

$$\Delta \phi(z, r, t) = \frac{\Delta \Phi_0}{1 + z^2/z_o^2} \exp\left[\frac{-2r^2}{W(z)^2}\right] \quad 3.26$$

donde

$$\Delta \Phi(t)_o = \frac{2\pi}{\lambda} \Delta n_0(t) \frac{1 - e^{-\alpha L}}{\alpha} \quad 3.27$$

Con L la longitud de la muestra y $\Delta n_0 = n_2 I_0$ es el cambio en el índice de refracción en el eje del haz.

Así se puede calcular el campo al final de la muestra tomando en cuenta la distorsión de fase no lineal

$$E_e(r, z, t) = E(r, z, t) \exp(-\alpha L/2) \exp[i \Delta \phi(r, z, t)] \quad 3.28$$

Ahora se puede calcular el campo eléctrico a grandes distancias o normalmente denominado como campo lejano, esto se puede hacer de diversas formas como mediante transformaciones de Hankel, otro método común es usar el método de descomposición gaussiana.

El siguiente paso es determinar la transmitancia de la apertura colocada frente al detector, así obtenemos a transmitancia normalizada

$$T(z, t) = \frac{\int_0^{r_a} |E_a(\Delta \Phi_0, r, z, t)|^2 r dr}{S \int_0^\infty |E_a(\Delta \Phi_0, r, z, t)|^2 r dr} \quad 3.29$$

Donde r_a es el radio de la apertura y S es la transmitancia de la apertura cuando el medio se comporta de forma lineal.

Observamos que la curva de transmitancia no depende de la longitud de onda sin embargo depende altamente del tamaño de la apertura S que afecta la precisión de las mediciones. Eliminandose cualquier efecto para una apertura grande (S=1).

Es importante recordar que la técnica de barrido en Z es sensible a los cambios en el índice de refracción debido a fenómenos no lineales sin embargo no proporciona de forma directa información

respecto a la naturaleza o mecanismo que da origen a estos cambios en el índice de refracción. Para esto es requerido el uso de modelos teóricos para analizar las curvas experimentales. También observamos que un parámetro importante al realizar la técnica de barrido en Z y poder determinar el índice de refracción no lineal, es el coeficiente de absorción del material. Típicamente la absorción se considera constante siendo independiente de la intensidad luminosa, sin embargo puede suceder que para ciertos materiales a intensidades muy altas se den comportamientos no lineales en la absorción del material. Cuando un material presenta absorción no lineal se pueden observar modificaciones en las mediciones realizadas a través de la técnica de barrido en Z. Para determinar estos cambios en el índice de refracción se puede emplear la misma técnica únicamente retirando la obstrucción sobre el detector.

3.4 Desarrollo experimental

Para armar el arreglo experimental de Z-scan se usaron como fuentes dos láseres, uno de He-Ne con longitud de onda de 633nm y potencia máxima de 11.5mW y un laser de argón multilinea con tres longitudes de onda de 514nm, 488nm y 457nm. De las cuales solo se uso la linea de 514nm que tiene una potencia máxima de alrededor de 40mW.

Las muestras líquidas se colocaron dentro de celdas de cuarzo de 1mm de espesor las cuales se colocaron sobre el eje de propagación del haz. Los monolitos delgados se colocaron sobre el eje del haz sujetas por una montura. Para enfocar el haz láser se uso una lente convergente con distancia focal de 3.5cm colocada a 45cm de la salida del láser, como se ilustra en la figura 3.4.

Para medir la potencia a campo lejano se uso un medidor de potencia Thorlabs PM300 y se usaron sensores Thorlabs S120B y S121B los cuales son sensores de semiconductor de silicio que trabajan en longitudes de onda entre 200nm y 1100nm, el sensor es circular con un área de 1cm^2 y con una precisión de 5%. El S120B mide potencias de hasta 50mW y fue usado para medir la intensidad a campo lejano mientras que el sensor S121B soporta una potencia de hasta 500mW y fue usado para medir la intensidad incidente sobre la muestra.

Para realizar los barridos sobre el eje Z se uso una montura milimétrica y un actuador lineal con precisión máxima de 0.5 micras. Esta se uso para mover la muestra a lo largo de la dirección de propagación, se uso un programa computacional para mover la muestra a intervalos programados y tomar datos de potencia al mismo tiempo. Las muestras se movieron una distancia total de 4cm a intervalos de 500 micras tomando muestras de 10 puntos por cada posición. Para controlar la potencia incidente sobre las muestras se uso un par de polarizadores para modular la intensidad del haz, estos se colocaron antes de la lente convergente con el polarizador de salida fijo para mantener la polarizacion constante mientras que el primer polarizador se giraba para cambiar la intensidad de salida del haz.

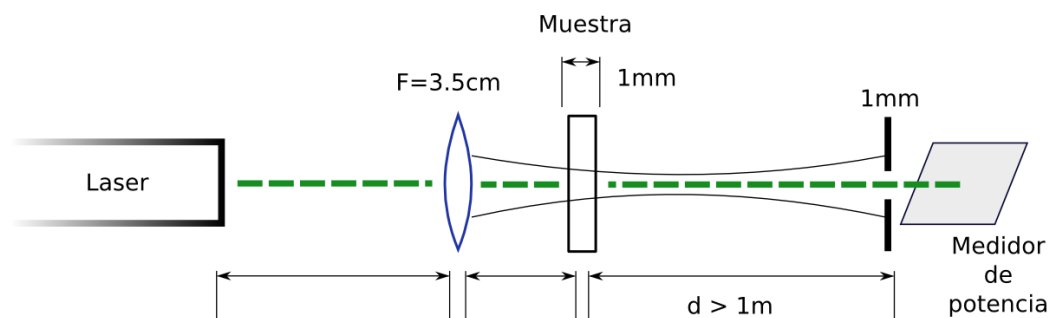


Figura 3.4: Arreglo experimental de la técnica de barrido en Z.

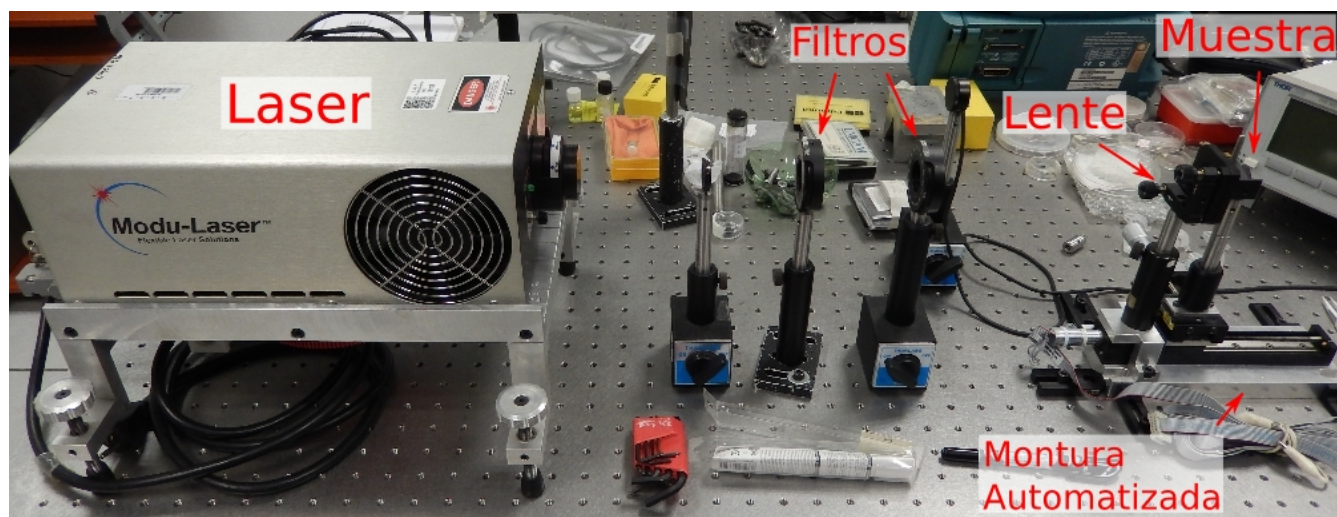


Figura 3.5: Fotografía del arreglo experimental de la técnica de Z-scan.

3.5 Curvas de barrido en Z

Mediante la técnica de barrido en Z se obtuvieron curvas experimentales para distintas muestras de híbrido y los distintos dopantes. Se midieron primero curvas de Z-scan del azul de metileno y la rodamina 6G disueltos en etanol para comprobar que estos tienen respuesta óptica no lineal.

El láser de helio-neon con una potencia máxima de 11.5mW y emisión en 633nm se usó para caracterizar el azul de metileno, y para la rodamina 6G se usó un láser de argón multilinea del cual se usó la línea de longitud de onda de 514nm y una potencia máxima de 30mW. Las curvas para el azul de metileno y la rodamina 6G se normalizaron tomando el primer punto de la gráfica ya que se aproximan a la curva de Z-scan estándar que se muestra usualmente en la bibliografía. Para el azul de metileno como se observa en la figura 3.6, este presenta respuesta óptica no lineal a 633nm irradiando con una potencia de 11.5mW. Podemos observar por la forma de la curva que el azul de metileno presenta una respuesta no lineal negativa.

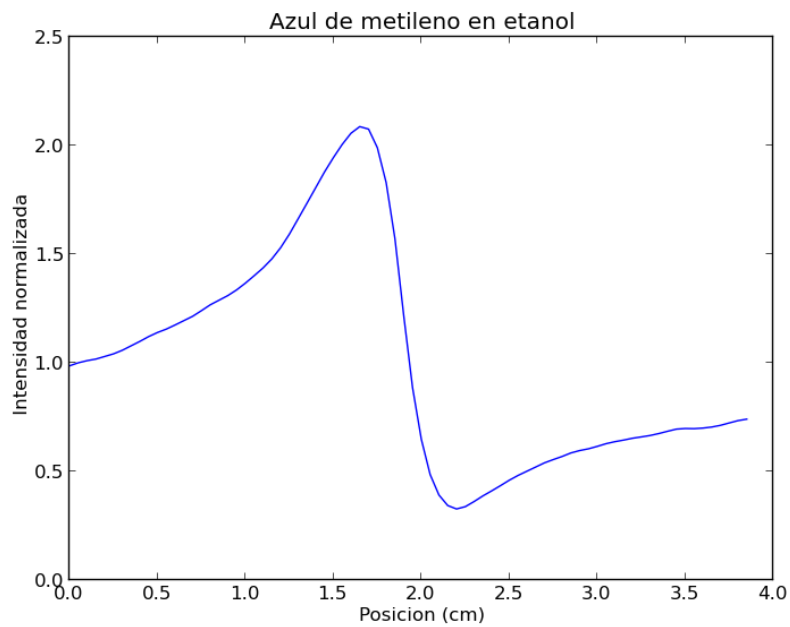


Figura 3.6: Curva de Z-scan para el azul de metileno disuelto en etanol a 633nm y 11mW de potencia.

En el caso de la rodamina 6G esta presenta respuesta óptica no lineal con una longitud de onda de 514nm y se uso una potencia de 10 y 20mw. Se puede notar en la figura 3.7 que la respuesta no lineal de la rodamina es menor que la obtenida con el azul de metileno.

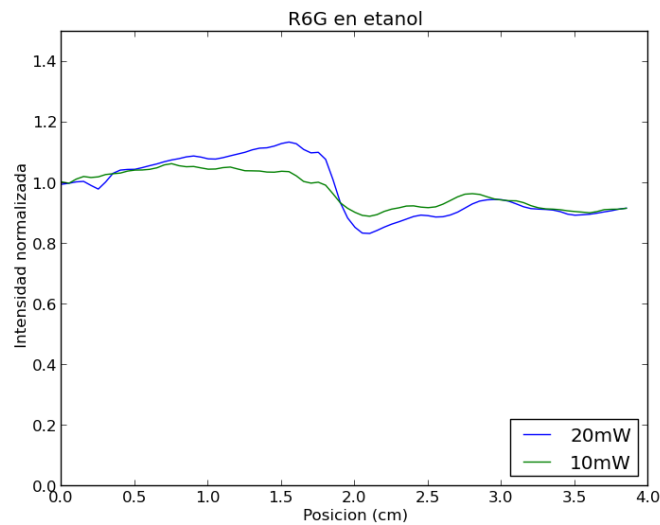


Figura 3.7: Curva de Z-scan para la rodamina 6G disuelta en etanol a 514nm y 10mW de potencia.

En la figura 3.8 se muestra la una versión ampliada de la figura 3.7, donde podemos observar con más claridad la respuesta no lineal de la rodamina, puede observarse que al usar 10mW el pico y el valle son poco pronunciados, pero se vuelven más marcados al incrementar la potencia hasta 20mW.

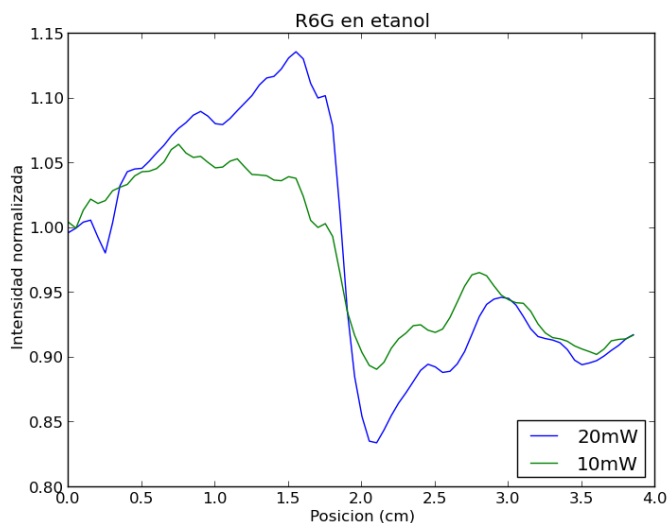


Figura 3.8: Curva de Z-scan para las moléculas derivadas de trans-estirilpiridinas a 633nm.

En la figura 3.9 se muestran las curvas de Z-scan obtenidas para las moléculas derivadas de trans-estirilpiridinas usando una longitud de onda de 633nm y una potencia de 11.5mW. Estas curvas se traficaron junto con la curva del etanol puro, puede observarse que no hay variación entre las curvas de las trans-estirilpiridinas y el etanol por lo tanto estas no presentan respuesta óptica no lineal. Para observar mejor esto se muestra en la figura 3.10 una versión ampliada de la misma gráfica, donde puede observarse que no hay estructura en las variaciones de las curvas lo que indica que estas son debidas a variaciones estadísticas en la potencia del láser y no a una respuesta no lineal de los materiales.

Esto se puede atribuir a la baja absorción que tienen estos compuestos en el área visible del espectro electromagnético, por lo mismo se decidió no realizar más mediciones con las moléculas derivadas de trans-estirilpiridinas.

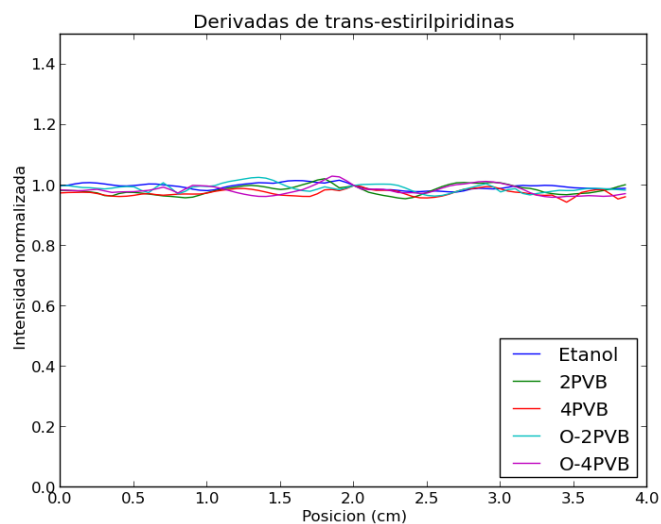


Figura 3.9: Curva de Z-scan para las moléculas derivadas de trans-estirilpiridinas a 633nm.

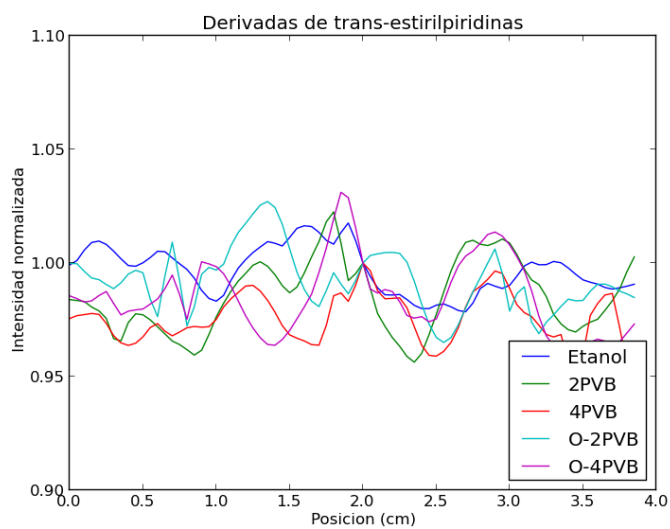


Figura 3.10: Curva de Z-scan para las moléculas derivadas de trans-estirilpiridinas a 633nm.

Se prosiguió a medir las curvas de Z-scan para el híbrido sin dopar. En la figura 3.11 se muestran las curvas de Z-scan del híbrido usando una longitud de onda de 514 nm. Se puede notar que hay un comportamiento descendente en la transmitancia normalizada, esto se observó en todas curvas medidas y este comportamiento es independiente de la potencia óptica utilizada así que no se debe un efecto óptico no lineal.

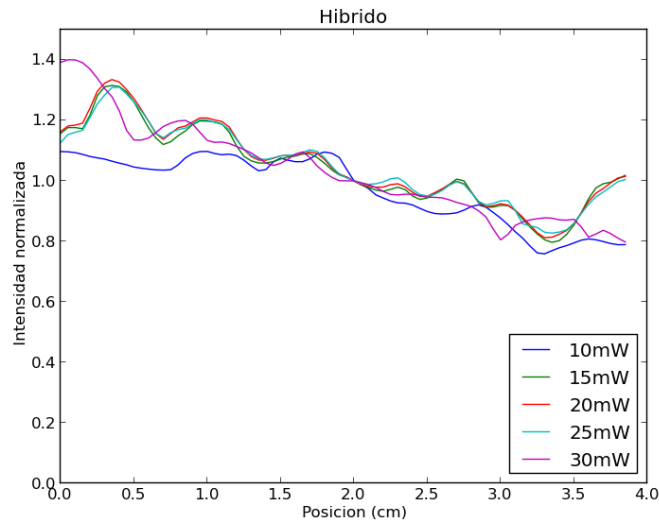


Figura 3.11: Curvas de Z-scan del híbrido usando 514nm.

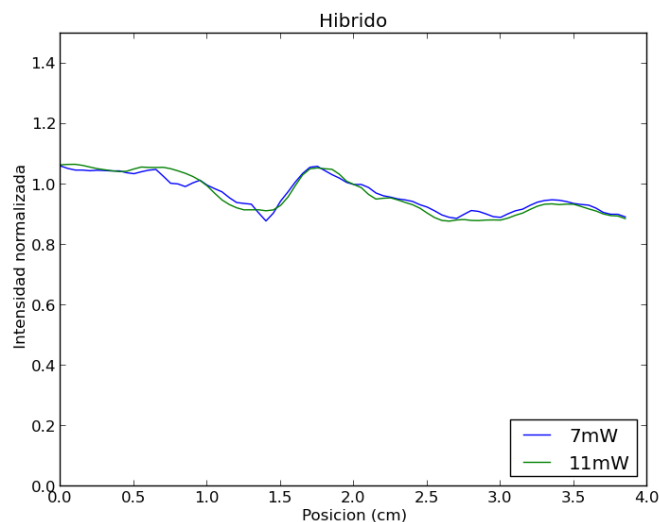


Figura 3.12: Curvas de Z-scan del híbrido usando 633nm.

En la figura 3.12 se muestran las curvas de Z-scan obtenidas para el híbrido usando una longitud de onda de 633nm. Pueden observarse algunas variaciones en la gráfica sin embargo estas no cambian al aumentar la potencia, por lo que no son debidas a una respuesta no lineal del material.

Una vez caracterizados los pigmentos, se decidió incorporar estos al material híbrido empezando con azul de metileno y rodamina 6G. Las curvas de Z-scan de estas muestras se observan en las figuras 3.13 y 3.14. Sin embargo observamos que estos pigmentos no presentan respuesta óptica no lineal al encontrarse dentro de la matriz híbrida.

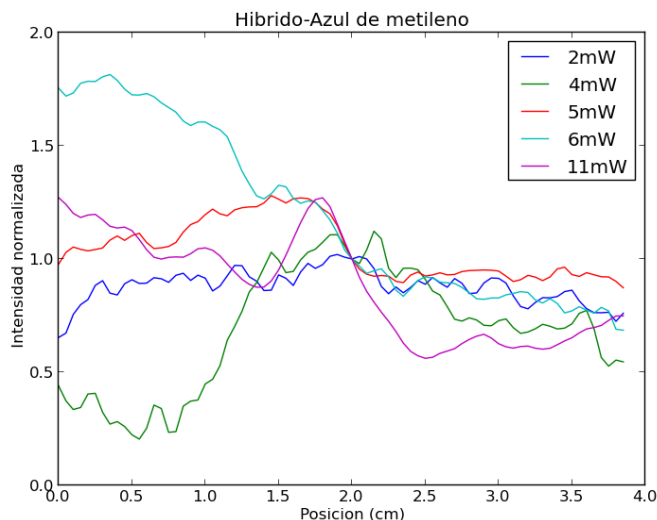


Figura 3.13: Curvas de Z-scan para el híbrido dopado con azul de metileno usando 633nm.

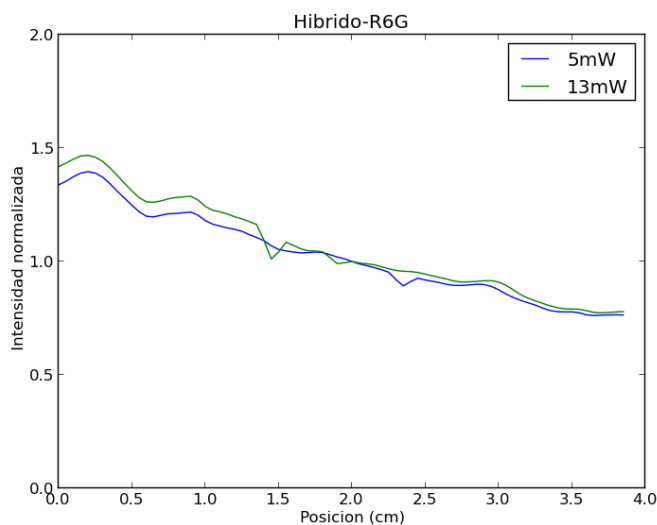


Figura 3.14: Curvas de Z-scan del híbrido dopado con rodamina 6G usando 514nm.

Se puede notar que las curvas para el híbrido con azul de metileno presentan una gran cantidad de variaciones, esto se debe a que el azul de metileno una vez dentro la matriz híbrida se degradaba cuando se hacía incidir el láser de 633nm.

Para el híbrido con rodamina 6G medido con una longitud de onda de 514 nm, se observa el mismo comportamiento en la transmitancia que en el híbrido sin dopar donde esta disminuye de forma general conforme se mueve la muestra sobre el eje del haz. De igual forma este fenómeno no parece alterarse al variar la potencia por lo que no se pueden atribuir a fenómenos ópticos no lineales.

Se prosiguió a utilizar nanopartículas de oro para alterar las propiedades ópticas no lineales de la matriz. Debido a que son partículas inorgánicas estas no se degradaron como sucedió con el azul de metileno y permitió utilizar potencias ópticas mayores.

Las nanopartículas de oro se sintetizaron como se menciona en el primer capítulo obteniendo una solución de nanopartículas de oro disueltas en agua. Terminado el proceso de síntesis se prosiguió a caracterizar esta solución por medio de la técnica de Z-scan. Para esto se usaron longitudes de onda de 514nm y 633nm a distintas potencias.

En la figura 3.15 pueden observarse las curvas para distintas potencias usando una longitud de onda de 514nm. Puede observarse que se presentan un pico y un valle y estos crecen al aumentar la potencia, mostrando que la solución de nanopartículas en agua presentan una respuesta óptica no lineal negativa.

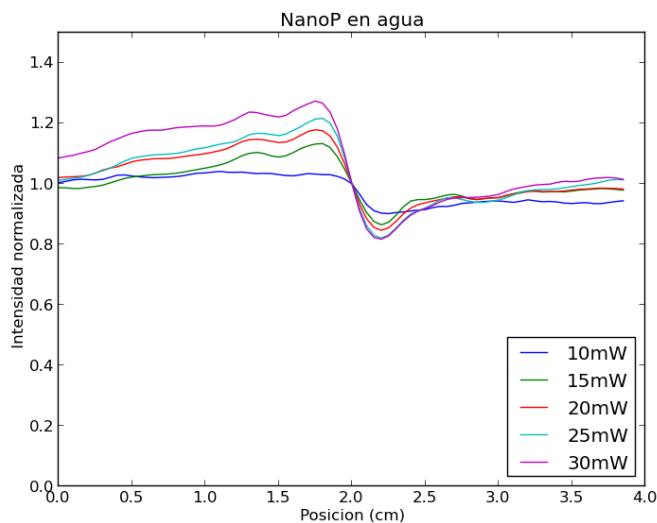


Figura 3.15: Curvas de Z-scan para las nanopartículas de oro disueltas en agua usando 514nm.

Para ilustrar mejor la forma del pico y el valle en las curvas en la figura 3.16 se muestra una versión ampliada de las curvas, donde puede observarse de mejor manera la respuesta óptica no lineal.

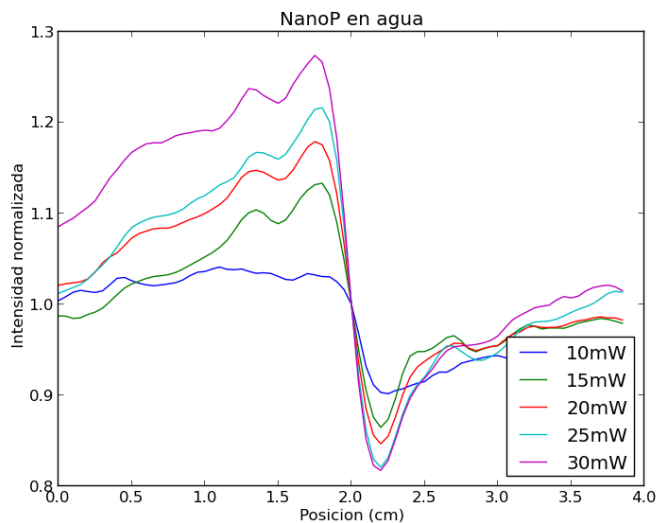


Figura 3.16: Curva de Z-scan para las moléculas derivadas de trans-estirilpiridinas a 633nm.

En la figura 3.17 se observan las curvas obtenidas para las nanopartículas usando una longitud de onda de 633nm. Puede observarse que en esta longitud de onda la respuesta de las nanopartículas parece ser lineal. Sin embargo se logra observar que hay una pequeña variación al usar la máxima potencia de 11mW. Esto se puede observar mejor en la figura 3.18 que muestra una ampliación de las curvas, debido a que este pico podría ser debido a una respuesta óptica no lineal se decidió también probar los monolitos dopados con nanopartículas usando la longitud de onda de 633 nm.

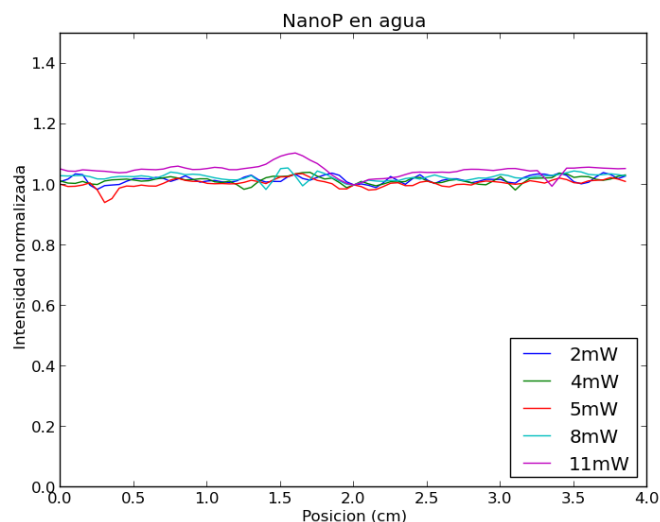


Figura 3.17: Curvas de Z-scan para las nanopartículas de oro disueltas en agua usando 633nm.

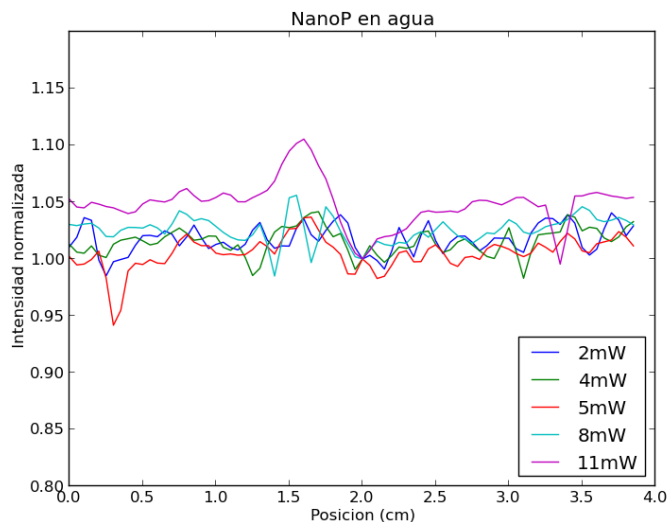


Figura 3.18: Curva de Z-scan para las moléculas derivadas de trans-estirilpiridinas a 633nm.

A continuación se incorporaron las nanopartículas a la matriz híbrida y se prepararon monolitos de 1mm de espesor como ya se menciono con anterioridad. Observamos en la figura 3.19 las curvas obtenidas para estas muestras usando una longitud de onda de 514 nm.

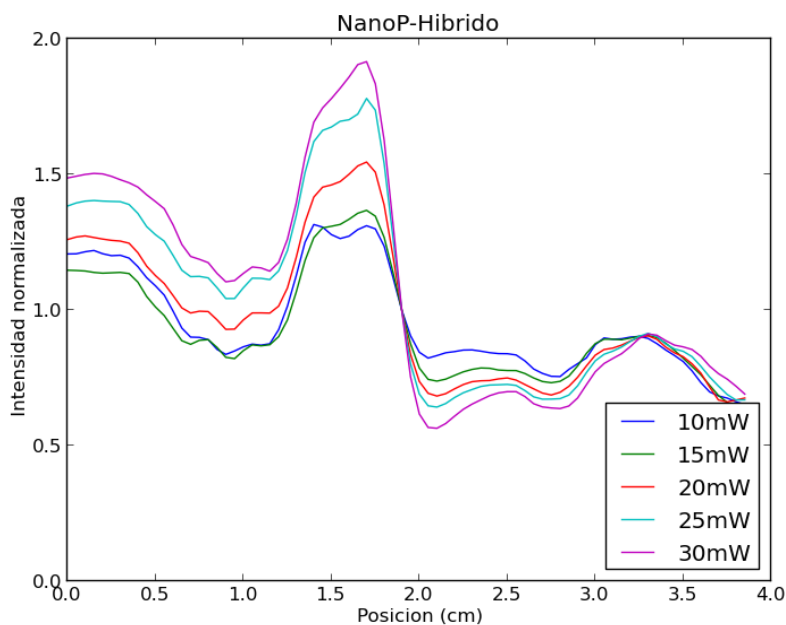


Figura 3.19: Curvas de Z-scan para el híbrido dopado con nanopartículas de oro usando 514nm.

Podemos observar en las curvas un pico seguido de un valle como en la figura 3.15, indicando que la respuesta no lineal de las nanopartículas se conserva al introducirlas en la matriz híbrida. Sin embargo puede observarse que las curvas tienen un comportamiento más complejo que el observado en la figura 3.15. Indicando que hay interacciones entre las nanopartículas y la matriz híbrida lo que altera la forma de las curvas, también se observa que la intensidad de las distintas curvas es menor a los 4cm de distancia que al inicio en 0cm, mostrando que el comportamiento observado en el híbrido puro también se mantiene.

A continuación se muestran las curvas de Z-scan para el híbrido dopado con nanopartículas usando una longitud de onda de 633 nm. Se puede observar en la figura 3.20 que el híbrido dopado presenta respuesta no lineal ya que la curva presenta un pico y un valle cuya separación crece conforme aumentamos la intensidad luminosa. Sin embargo se puede observar que hay un segundo pico alrededor de los 0.7cm.

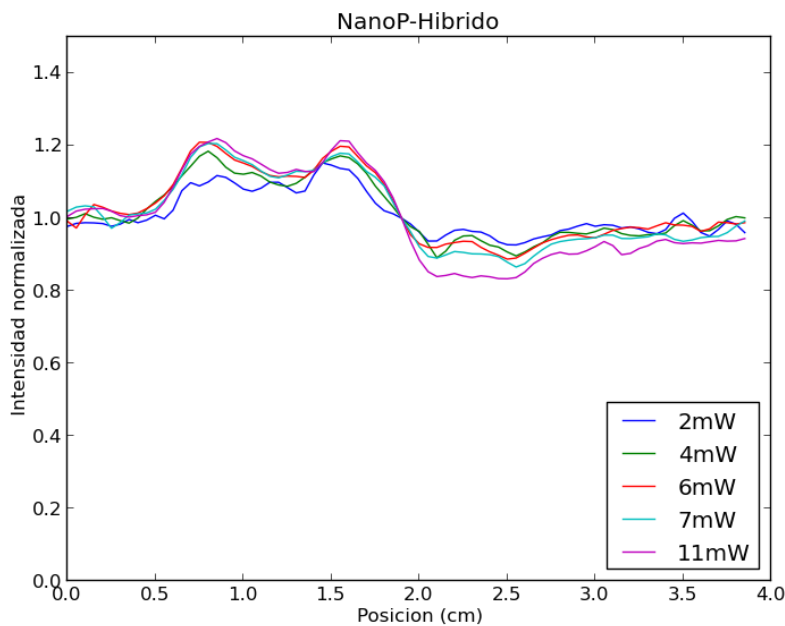


Figura 3.20: Curvas de Z-scan para el híbrido dopado con nanopartículas de oro usando 633nm.

En la figura 3.21 se muestra una versión ampliada de las curvas de la figura 3.20, donde se puede observar más claramente el pico y el valle de las curvas y como estos se vuelven más marcados al aumentar la intensidad lo que nos indica que existe una respuesta óptica no lineal.

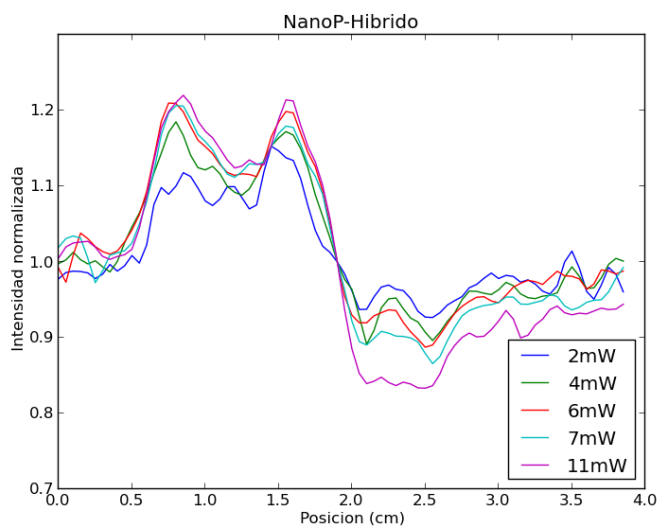


Figura 3.21: Curva de Z-scan para las moléculas derivadas de trans-estirilpiridinas a 633nm.

Conclusiones

El objetivo principal de este trabajo de tesis era obtener un material que fuera sencillo de sintetizar y que sirviera como una matriz para aplicaciones ópticas, donde se pudieran embeber otros materiales y que estos conservaran sus propiedades ópticas.

El híbrido de SiO_2 -PMMA mostró ser útil para este objetivo ya que presenta poca absorción en la región visible del espectro electromagnético (figura 2.6) y tampoco presentó fotoluminiscencia o respuesta no lineal (figura 3.11). También los pigmentos, las moléculas derivadas trans-estirilpiridinas y las nanopartículas de oro se integraron correctamente a la matriz híbrida. Esto permitió incorporarlos al híbrido sin que estos se descompusieran durante el proceso de síntesis y permitió fabricar distintos monolitos y depositar el material en forma de película delgada como se mostró en la sección 1.6.

Al caracterizar las distintas muestras por espectroscopía de fluorescencia se encontró que el azul de metileno, la rodamina 6G y las trans-estirilpiridinas conservaron sus propiedades fotoluminiscentes al ser incorporadas a la matriz híbrida como se observó en los espectros de fluorescencia mostrados en las figuras 2.15 y 2.17. En el caso de algunas trans-estirilpiridinas como en las moléculas O-2PVB y O-4PVB incluso se observó un incremento en la emisión para ciertas longitudes de onda respecto a la molécula disuelta en etanol. Esto puede ser debido a las interacciones de la matriz con los dopantes, ya que de igual forma se observó un corrimiento en algunos de los picos de emisión para las moléculas orgánicas siendo esto más notable en el azul de metileno.

Al caracterizar las muestras mediante la técnica de Z-scan se encontró que el híbrido no presenta respuesta no lineal en 514 nm y 633 nm. Aunque en 514 nm se observó un cambio en la transmitancia dependiente de la posición del cual se desconoce su causa aunque podría ser debido a efectos dispersivos en el material causado por defectos o inhomogeneidades en el material producto del proceso de síntesis. Al incorporar azul de metileno y rodamina 6G a la matriz híbrida se encontró que la respuesta de ambos pigmentos desaparecía. Sin embargo al incorporar nanopartículas de oro al híbrido estas mostraron respuesta óptica no lineal. Como se observó en las figuras 3.19 y 3.21 la respuesta de las nanopartículas aumentó al introducirlas en la matriz aunque las curvas obtenidas son más complejas que las de las nanopartículas disueltas en etanol, probablemente debido a las interacciones del material híbrido con las nanopartículas.

Finalmente el híbrido de SiO_2 -PMMA mostró resultados prometedores como matriz óptica en el cual se pueden incorporar pigmentos y materiales fotoluminiscentes conservando sus propiedades ópticas. Por otro lado aunque la respuesta óptica no lineal de las nanopartículas está presente al introducirlas en el material híbrido, la interacción de estas con la matriz altera la respuesta obtenida. Lo que podría hacer de la matriz menos útil en este ámbito.

Apéndice

Parte de este trabajo de tesis fue presentado en el XXIV International Materials Research Congress 2015, llevado a cabo en Cancun Mexico. En el Symposium 6E Luminescent Materials: Basic Phenomena and Applications (in Celebration of the International Year of Light) , bajo el titulo de:

LUMINESCENT PROPERTIES OF A SiO₂-PMMA HYBRID MATRIX DYED WITH ORGANIC MOLECULES

Abstract

The synthesis of hybrid materials by sol-gel technique have created interest for different applications because it allows to create custom made materials with specific properties. We propose to synthesize a transparent organic-inorganic SiO₂-PMMA matrix dyed with luminescent molecules like using a sol-gel process.

The sol-gel method was used because it's simplicity as it allow us to work at room temperature and easily create monoliths by casting the material or thin films by dip coating. It also allows to easily insert different organic molecules into the material during the sol phase. Obtaining an homogeneous material once the material has solidified while retaining the optical properties of the organic molecules used. As the material properties can be changed depending on the molecules used it could be used in different application like a gain medium for laser construction, sensors and others.

Bibliografía

- 1 : G. Kickelbick. Hybrid Materials: Synthesis, Characterization and Applications. Wiley-VCH. 2007.
- 2 : Katti, Kalpana S.; Katti, Dinesh R.; Pradhan, Shashindra M.; Bhosle, Arundhati (2005). Platelet interlocks are the key to toughness and strength in nacre. *Journal of Materials Research* 20 (5): 1097.
- 3 : Chiari, Giacomo; Giustetto R.; Carson, D. (enero-abril de 2008). Azul maya: una maravillosa nanotecnología precolombina. *Boletín de monumentos históricos (México, D.F.: Coordinación Nacional de Monumentos Históricos)*.
- 4 : Boyd, Robert. Nonlinear Optics. Academic Press, 3^oed, 2008.
- 5 : J. R. Lakowicz, Principles of Spectroscopy, Springer (2006).
- 6 : Rohit F. Pransankumar, Antoniette J. Taylor. Optical techniques for solid-state materials characterization. CRC press, 2012.
- 7 : N.B. Colthup, L.H. Daly, S.E. Wilberley. Introduction to infrared and Raman spectroscopy. Academic Press, 3^o ed.
- 8 : Geoffrey Duxbury. Infrared vibration-rotation spectroscopy, from free radicals to the infrared sky. Ed. Wiley.
- 9 : M.J. Weber, D. Milam, and W.L. Smith. Nonlinear refractive index of glasses and crystals. *Opt. Eng.* 17 (1978) 463.
- 10 : R. Adair, L. L. Chose, and S. A. Payne. Nonlinear refractive-index measurements of glasses using three-wave frequency mixing. *J. Opt. Soc. Am. B4* (1973) 875.
- 11 : A. Owyong: Ellipse rotation studies in laser host materials. *IEEE J. Quantum Electron.* QE-9 (1973) 1064.
- 12 : M. Sheik-Bahae, A.A. Said, T.H. Wei, D.J. Hagan and E.W. Van Stryland. Sensitive Measurement of optical Nonlinearities using a single beam. *IEEE J. Quant. Elec.*, 26 (4), 760 (1990).
- 13 : M. Sheik-Bahae, A. A. Said, and E. W, Van Stryland. High-sensitivity, single-beam n_2 measurements. *Opt. Lett.* 14 (17), 955 (1989).
- 14 : E.V. García Ramírez, M.L. Arroyo Carrasco, M.M. Méndez Otero, S. Chavez Cerda, M.D. Iturbe Castillo. Far field intensity distributions due to spatial self phase modulation of a Gaussian beam by a

thin nonlocal nonlinear media. *Opt. Express*, 18(21), 22067-22079 (2010).

15 : E.V. Garcia Ramirez, M.L. Arroyo Carrasco, M.M. Mendez Otero, E. Reynoso Lara, S. Chavez Cerda and M.D. Iturbe Castillo. Z-scan and spatial self-phase modulation of a Gaussian beam in a thin nonlocal nonlinear media. *J. Opt.*, 13, 085203 (10PP) (2011).

16 : Brinker, C. J. *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. Academic Press. 1990.

17 : John D. Wright, Nico A.S.M. Sommerdijk. *Sol-Gel materials, chemistry and applications*. Edit Taylor & Francis, london, 2001.

18 : Alain C. Pierre. *Introduction to Sol-Gel Processing*. Kluwer Academic Publishers. 2° ed. 2002.

19 : Pedro Gomez Romero, Clement Sanchez. *Funcional hybrid materials*. Wiley-VCH.

20 : Nanostructures and nanomaterials, synthesis, properties and applications. Guozhong Cao. Imperial college press (ICP). 2004

21 : Lisa C. Klein. *Sol-Gel technology for thin films, fibers, preforms, electronics and specialty shapes*. Noyes Publications, New Jersey, 1988.

22 : J. Lima-Gutiérrez, R. Palomino-Merino, M. L. Arroyo Carrasco, E. Rubio Rosas, and V. M. Castaño. Nonlinear Optical Properties of a MMA-Silica Nanohybrid Material Doped with Rhodamine 6G . *Journal of Nanomaterials*. Hindawi Publishing Corporation, Volume 2013 (2013), Article, ID 374185.

23 : Brinker J. C., Frye G. C. Hurd A. J. y Ashley C. S.; *Fundamentals of sol-gel coating*, *Thin Solid Films*, 201(1), pp 97-108 (1991).

24 : R. Palomino-Merino, M. Judith Percino, Victor M. Chapela, R. Lozada-Morales, J. Martínez-Juárez, G. Juárez-Díaz, G. Beltrán-Pérez, S. A. Tomas, V.M. Castaño. Luminescence of 2,6-distyrylpyridine-doped Titania nanostructured monoliths. *Journal of Electronic Materials*. Vol. 40, No. 12, 2011, pp 2388-2391.

25 : V. M. Chapela, M. J. Percino and C. Rodríguez-Barbarín. *J. Chem. Crystallography*, 33, 77, 2003.

26 : L. Giglio, U. Mazzucato, G. Musumarra and A. Spalletti, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2, 4005 (2000).

27 : Gert Strobl. *The physics of polymers, concepts for understanding their structure and behavior*. Springer, 3 ed., 2007, Alemania.

28 : Ian W. Hemleg. *Introduction to soft matter*. Edit John Wiley & sons, 2007.

- 29 : M. Daud, C.E. Williams. Soft Matter Physics. Springer, 1999, Alemania.
- 30 : Larry L. Hench. Sol-Gel silica. Noyes Publications, New Jersey. 1988.
- 31 : Mark A. Heald, Jerry B. Marion. Classical electromagnetic radiation. 3° ed. Saunders College Publishing, 1995.
- 32 : J. Michael Hollas. Modern Spectroscopy. John Wiley & sons, 4° Ed, 2004.
- 33 : Daniela Dragoman, M. Dragoman. Optical Characterization of Solids. Edit. Springer, Germany, 2002
- 34 : A.H. Kitai. Solid state Luminescence, theory, materials and devices. Ed. Springer, 1993
- 35 : Saleh, B. E. A. Teich, M. C. Fundamentals of Photonics. New York. John Wiley & Sons (1991).