

Universidad Central de Venezuela
Facultad de Ciencias
Postgrado en Química



**CONTRIBUCIÓN AL ESTUDIO DE LAS
PROPIEDADES ÓPTICAS NO LINEALES DE
MOLÉCULAS ORGÁNICAS ADSORBIDAS EN
INTERFACES LÍQUIDAS**

TESIS DOCTORAL presentada ante la ilustre
Universidad Central de Venezuela, por el MSc.
Héctor Gutiérrez para optar al título de Doctor en
Ciencias Mención Química.
Tutor Dr. Manuel Caetano

CARACAS, JULIO 2006

*A quien me ha amado con toda su alma, como nadie lo había
hecho antes.*

Agradecimientos

- Al CDCH de la UCV por el financiamiento de gran parte de este trabajo a través del proyecto PG-03-12-4546-1999, mediante el cual se adquirieron algunos de los instrumentos esenciales para la realización de los experimentos.
- Al FONACIT y al Dr. Arístides Marcano por hacer posible, mediante el programa PCP, la pasantía en el Laboratorio POMA de la Universidad de Angers, Francia, donde se realizó parte de esta tesis.
- A los Profesores Jean-Michel Nunzi, Mamadou Syllas y Xuan Nguyen Phu por su colaboración durante mi pasantía en el Laboratorio POMA.
- Al Postgrado en Química por el apoyo prestado en las diversas actividades académicas complementarias.
- A los miembros del Grupo de Físico-Química (actuales y anteriores) por el apoyo prestado a lo largo de todo el trabajo y la paciencia que me han tenido hasta ahora. En especial al Prof. Manuel Caetano por su tutoría.
- Y especialmente a Denys por su paciencia, cariño y apoyo incondicional en la última etapa de la tesis ... este trabajo esta dedicado a ti amor mío.

Resumen

La generación de segundos armónicos (GSA) se ha desarrollado en la dos últimas década como técnicas poderosísimas para el estudio de interfaces. Esta técnica espectroscópica proporciona información al nivel más fundamental. Dado que esta técnica es de naturaleza óptica puede tener acceso a interfaces embebidas si uno de los medios es transparente. Además esta técnica tiene la ventaja de ser no-invasiva (no requiere contacto físico con la interfaz) y permite sondear *in situ* los procesos que ocurren en la interfaz.

Una descripción microscópica de los procesos en la interfaz, tanto dinámicos como de equilibrio, requiere el conocimiento de las moléculas en la interfaz, su estructura orientacional, la energética que promueve los procesos físicos y químicos, la escala de tiempo del movimiento molecular y los procesos de relajación. Las técnica de GSA ha hecho posible sondear selectivamente la química, la física e incluso la biología de las interfaces gas/líquido, líquido/líquido, gas/sólido y sólido/sólido al nivel molecular.

En este trabajo nos hemos planteado como objetivo el desarrollo de la técnica de GSA en el Laboratorio de Espectroscopía Láser del Centro de Físico-Química de la Escuela de Química de la UCV, y su aplicación al estudio de las propiedades de moléculas anfifílicas adsorbidas en la interfaces líquidas. En tal sentido hemos estudiado la estructura orientacional y las propiedades espectroscópicas de una molécula

anfílica compuesta de una cadena alifática de 16 carbonos atada a un cromóforo derivado de la fluoresceína (5-Hexadecanoilaminofluoresceína) adsorbida en la interfaz agua/heptano y en la formación de películas de LANGMUIR en la interfaz aire/agua. Además, hemos aplicado esta técnica para la caracterización de películas autoensambladas de polielectrolitos realizadas con la técnica de ensamblaje *layer by layer*.

Este manuscrito se estructura en 7 capítulos, en el primero presentamos una introducción general sobre el tema de la GSA. En el capítulo 2 presentamos la descripción teórica del fenómeno de la generación de segundos armónicos y su aplicación a interfaces. El capítulo 3 describe el montaje experimental desarrollado y su calibración y caracterización. El capítulo 4 presenta una descripción espectroscópica de la molécula modelo utilizada (5-Hexadecanoilaminofluoresceína) así como el cálculo teórico de la hiperpolarizabilidad de la misma. En el capítulo 5 presentamos los resultados de los experimentos de GSA en la interfaz agua/heptano. El capítulo 6 está dedicado a la descripción de las películas de LANGMUIR, su caracterización y la utilización de la GSA para el estudio de los cambios estructurales que sufre la monocapa como consecuencia de la compresión. El capítulo 7 presenta la aplicación de la GSA para la caracterización de películas delgadas autoensambladas de polielectrolitos.

Índice general

1. Introducción General	5
1.1. Reseña histórica	5
1.2. La GSA en Interfaces	8
1.2.1. Espectroscopía de GSA	11
2. Teoría Fenomenológica de la Generación de Segundos Armónicos en Interfaces	13
2.1. Polarización no lineal	13
2.1.1. Generación de Segundos Armónicos	16
2.1.2. Propiedades de la susceptibilidad no lineal $\chi^{(2)}$	17
2.2. GSA en interfaces	22
2.2.1. Película delgada	26
2.2.1.1. Polarización no lineal de la interfaz	28
2.2.1.2. Análisis de la polarización	30
2.2.1.3. Simetría de la Interfaz	31
3. Montaje experimental para la medición de segundos armónicos en interfaces	33
3.1. Sistema de detección	35
3.2. Calibración del sistema de medición	37
3.2.1. Calibración del fotodiodo	37
3.2.2. Calibración del fotomultiplicador	39

3.3.	Tiempo de respuesta del sistema	42
3.4.	Caracterización de la radiación detectada	42
3.4.1.	Condiciones experimentales	46
3.4.1.1.	Perfil temporal del láser y la radiación de SA	46
3.4.2.	Análisis de la polarización	49
3.4.2.1.	Lámina de retardo de media onda	50
3.4.2.2.	Lámina de retardo de cuarto de onda	51
3.4.2.3.	Análisis de FOURIER	53
4.	Propiedades de la molécula estudiada	55
4.1.	Características físico-química de la 5-HFLC	56
4.1.1.	Propiedades espectroscópicas	56
4.2.	Cálculo de la hiperpolarizabilidad β	58
4.2.1.	Método de la suma sobre estados (SOS)	60
4.2.2.	Procedimiento para el cálculo de β	61
4.2.3.	Resultados del cálculo semi-empírico	62
4.3.	Transformación al sistema del laboratorio	63
4.4.	Conclusiones	66
5.	Medición de GSA en interfaces líquido/líquido	68
5.1.	Parte experimental	68
5.1.1.	Espectros de polarización	68
5.2.	Resultados y discusiones	71
5.2.1.	Cálculo de la susceptibilidad	71
5.2.2.	Estudio de la adsorción	74
5.2.2.1.	Indicio de agregación molecular	80
5.2.3.	Ángulo medio de orientación molecular	82

5.2.4.	Espectro de GSA y agregación	87
5.3.	Conclusiones	93
6.	Medición de GSA en monocapas de Langmuir en la interfaz aire/agua	96
6.1.	Monocapas de Langmuir	97
6.1.1.	Tensión superficial	98
6.1.2.	Presión superficial	99
6.1.3.	Isoterma área - presión superficial [94, 81, 100]	100
6.1.4.	Monocapas de LANGMUIR y GSA	101
6.2.	Parte experimental	102
6.2.1.	Preparación de la monocapa de 5-HFLC	102
6.2.2.	Medición de la señal de GSA en la monocapa	104
6.3.	Resultados y discusiones	104
6.3.1.	Isoterma $\Pi - A$ de la monocapa	104
6.3.2.	Medición de GSA en la monocapa de 5-HFLC	106
6.3.2.1.	Análisis de las curvas	107
6.3.2.2.	Espectros de polarización y cálculo de $\chi^{(2)}$	112
6.3.2.3.	Determinación de la orientación molecular	113
6.4.	Conclusiones	117
7.	Caracterización de películas delgadas por medio de la GSA	119
7.1.	Introducción sobre la técnica LBL	120
7.2.	Parte experimental	122
7.2.1.	Síntesis del copolímero funcionalizado	122
7.2.2.	Preparación de la película	124
7.2.3.	Medidas de GSA	124
7.3.	Resultados y discusiones	126

7.3.1. Ajuste de la data	127
7.4. Conclusiones	133
A. Balanza óptica	135

Capítulo 1

Introducción General

La óptica no lineal es el estudio de los fenómenos que ocurren como consecuencia de la modificación de las propiedades ópticas de un sistema material por la presencia de luz. En general sólo la luz generada por un láser es lo suficientemente intensa para modificar las propiedades ópticas de un material. Los fenómenos de la óptica no lineal son “no lineales” en el sentido que ellos ocurren cuando la respuesta de un medio material a un campo aplicado depende de una forma no lineal de la intensidad de dicho campo. Por ejemplo, la Generación de Segundos Armónicos (GSA) ocurre como resultado de que parte de la respuesta de un sistema atómico o molecular depende cuadráticamente de la intensidad del campo aplicado.

1.1. Reseña histórica

La óptica no lineal, como una nueva rama de la física, nació en 1961 cuando FRENKEL et al. [1] demostraron por primera vez la Generación de Segundos Harmónicos (GSA) en un cristal de cuarzo. Desde entonces se han descubierto numerosos fenómenos ópticos no lineales. Con el progreso de la tecnología del láser la óptica no lineal ha adquirido más madurez y se han escrito varios textos comprensivos sobre la materia [2, 3, 4, 5]. Dentro de la vasta área de la óptica no lineal, la GSA, es decir la duplicación de la frecuencia de la luz, juega un

papel esencial.

En 1962 ARMSTRONG et al. [6] y BLOEMBERGER et al. [7], mediante la resolución de las ecuaciones de MAXWELL, realizaron investigaciones teóricas sobre el comportamiento de ondas de luz en un medio dieléctrico no lineal, y en la frontera entre dos medios no lineales respectivamente. Las leyes clásicas de la reflexión y refracción fueron generalizadas para tratar la respuesta óptica no lineal. DUCUING et al. [8] verificaron las predicciones teóricas sobre la ley de reflexión no lineal, y CHANG et al. [9] midieron tanto la parte real como la parte imaginaria de la susceptibilidad no lineal definida en las teorías propuestas.

La GSA en un medio con simetría de inversión fue observada por primera vez por TERHUNE et al. en calcita [10]. Ellos introdujeron un término no lineal de origen cuadrupolar en la forma de una polarización proporcional al producto del campo fundamental con su gradiente. La observación más acuciosa del efecto cuadrupolar en la propagación en un cristal de calcita en la geometría “phase matched” fue realizada por BJORKHOLM y SIEGMAN [11]. En medios cúbicos y/o isotrópicos con simetría de inversión el término cuadrupolar no produce GSA ya que la fuente de polarización de origen cuadrupolar sólo tiene una componente longitudinal.

Experimentos iniciales en materiales cúbicos centrosimétricos, en particular Si y Ge, fueron realizados por BLOEMBERGER et al. [12]. Al principio se pensó que la señal de GSA resultante se originaba solamente del término de fuente cuadrupolar e independiente de las condiciones de la superficie. Más aun, se encontró que la señal era independiente de la orientación del corte de la superficie con respecto a los ejes cristalográficos. WANG, infiriendo de estudios de la interfaz aire/líquido, propuso por primera vez que la GSA en medios isotrópicos se originaba en una capa dipolar superficial [13]. La existencia de una capa dipolar en la interfaz responsable de la señal de GSA observada implicaba la especial especificidad de esta técnica a la superficie. Esta especificidad a las superficies y/o interfaces fue demostrada por BROWN y MATSOUKA en 1969 [14] y por CHEN et al. en 1975 [15] mediante la observación

de cambios dramáticos en la señal de GSA al hacer modificaciones a la superficie.

El desarrollo de la óptica no lineal durante la década de los sesenta fue seguido por una década de relativa inactividad. Desde 1980 el área ha experimentado un período continuo crecimiento. Tal como lo describe BLOEMBERGER en una revisión histórica [16], en este tópico se puede designar los años sesenta como el período de “la antigüedad clásica”, los setentas como “la edad media”, con el renacimiento comenzando en 1980. DOWNER describe que hoy en día la óptica no lineal esta probablemente en un nuevo periodo de bajo perfil y una nueva era esta a punto de comenzar [17].

El potencial de la GSA como una herramienta específica para el estudio de superficies no fue explotado completamente sino hasta la década de los ochenta. SHEN [18, 19] y RICHMOND et al. [20] han revisado el progreso de la GSA en interfaces entre medios con simetría de inversión durante los ochenta. La GSA como una sonda para el estudio de superficies ha recibido mucha atención debido a su simplicidad, especificidad, y versatilidad. En 1983 el potencial de la GSA como herramienta espectroscópica para superficies fue demostrado [21], así como su habilidad para medir la orientación de adsorbatos en la superficie [22]. El descubrimiento de la dependencia de la GSA en la orientación del cristal por GUIDOTTI [23], ha mostrado sin embargo que la GSA tiene una contribución del medio y no solo de su superficie. Se observó una señal de GSA anisotrópica en Si y Ge al medir la señal reflejada de estas superficies mientras se rotaba el sustrato azimutalmente. La anisotropía de la GSA fue atribuida al momento dipolar del medio a través de un mecanismo de ruptura de la simetría de inversión producido por una alta densidad de portadores de carga foto-inducidos. La GSA con asimetría rotacional de la superficie de Si fue demostrada también por TOM et al. [24], pero la asimetría fue atribuida al momento cuadrupolar del medio. La explicación de LITWIN [25] concuerda más con esta hipótesis y ha sido generalmente aceptada desde entonces.

Si se pretende usar la GSA como una técnica para estudiar superficies e interfaces, se debe ser capaz de distinguir la contribución tanto de la interfaz como del medio (o los medios).

GUYOT-SIONNEST et al. [26] han discutido varias condiciones bajo las cuales se espera que la contribución superficial sea grande en relación con la contribución del medio. SIPE et al. [27] desarrolló una teoría fenomenológica para cristales cúbicos centro-simétricos y ha discutido la posibilidad de la discriminación de ambas contribuciones. Se ha mostrado que la separación de ambas contribuciones puede ser un problema fundamental en el uso de la GSA como una técnica estrictamente de superficies [28]. Sin embargo, en la mayoría de los casos la separación estricta de ambas contribuciones no es necesario debido a que la contribución de la superficie o interfaz domina grandemente la contribución del medio.

En los últimos años la GSA se ha convertido en una técnica versátil y poderosa para el estudio de las propiedades electrónicas y estructurales de superficies e interfaces, tal como se describe en varias revisiones excelentes [29, 30, 31]. Con la llegada de los láseres de Ti:zafiro [32] y los osciladores ópticos paramétricos (OPO) sintonizables, se han podido llevar a cabo estudios espectroscópicos en un amplio rango de longitudes de onda en una gran gama de sistemas moleculares y en semiconductores. La demostración del reforzamiento de la GSA por resonancia en la interfaz Si – SiO₂ proporcionó información sobre la estructura electrónica de la interfaz [33]. Se han propuesto algunas teorías para explicar y predecir los espectros de GSA [34, 35].

1.2. La GSA en Interfaces

La generación de segundos armónicos, así como la generación de suma de frecuencias (GSF) se han desarrollado en la dos últimas década como técnicas poderosísimas para el estudio de interfaces. Estas técnicas espectroscópicas proporcionan información al nivel más fundamental [18, 20, 29, 36, 37]. Dado que estas técnicas son de naturaleza óptica pueden tener acceso a interfaces embebidas si uno de los medios es transparente. Además estas técnicas tienen la ventaja de ser no-invasivas (no requieren contacto físico con la interfaz) y

permiten sondear *in situ* los procesos que ocurren en la interfaz.

Una descripción microscópica de los procesos en la interfaz, tanto dinámicos como de equilibrio, requiere el conocimiento de las moléculas en la interfaz, su estructura orientacional, la energética que promueve los procesos físicos y químicos, la escala de tiempo del movimiento molecular y los procesos de relajación. Las técnicas de GSA y GSF han hecho posible sondear selectivamente la química, la física e incluso la biología de las interfaces gas/líquido, líquido/líquido, gas/sólido y sólido/sólido al nivel molecular.

Las propiedades especiales de las interfaces, responsables de su importancia e interés generalizado, se deben a la asimetría en fuerzas que experimentan las especies atómicas y moleculares que allí se encuentran. Esta asimetría inherente a las interfaces junto con sus dimensiones de escala molecular son los factores que determinan la composición química, la estructura, propiedades dieléctricas y de transporte de una interfaz, todas las cuales difieren marcadamente de aquellas de los medios que la limitan.

Debido a estas propiedades físicas y químicas únicas de las interfaces, existe un enorme interés en ellas tanto en las ciencias básicas como en medicina (membranas celulares), ingeniería (lubricación, fabricación de circuitos integrados) estudios ambientales, etc [36]. A pesar de la reconocida importancia de las interfaces, tradicionalmente ha sido extremadamente difícil aplicar los poderosos métodos de la espectroscopía a los sistemas interfaciales. La dificultad principal siempre ha sido que los métodos tradicionales de la espectroscopía tales como la absorción, emisión, y dispersión RAMAN, en general no son capaces de distinguir las señales ópticas provenientes de las especies en la interfaz de aquellas provenientes de los medios que la limitan. Si las especies de interés están presente tanto en la interfaz como en alguno de los medios, entonces la señal óptica debida a la absorción, fluorescencia o dispersión RAMAN casi siempre estará dominada por la contribución mucho mayor de las especies en el medio y no en la interfaz.

La razón de que la GSA puede sondear selectivamente la interfaz sin ser abrumada por

la respuesta de las especies en los medios que la limitan es que, como ya hemos mencionado, estos procesos al ser de segundo orden están prohibidos en medios isotrópicos. En consecuencia tanto líquidos, gases y materiales amorfos, como cristales centrosimétricos, no producen GSA. Por el contrario, en la interfaz entre este tipo de medios (por ejemplo interfaz líquido/líquido) las especies atómicas y moleculares experimentan interacciones diferentes en cada lado de la misma, por lo tanto la simetría de inversión, que está presente en los medios, se rompe en la interfaz.

La generación de radiación de segundos armónicos, que hace posible sondear selectivamente a las interfaces, puede ser descrita en términos de la polarización inducida en la interfaz por la radiación fundamental incidente a frecuencia ω . La polarización inducida que conduce a la generación de segundos armónicos es la polarización no lineal de segundo orden $\mathbf{P}^{(2)}$ [3, 5]. Es proporcional al cuadrado del campo incidente y por lo tanto oscila al doble de la frecuencia. La radiación de segundo armónico surge de la polarización no lineal oscilante a 2ω

$$\mathbf{P}_{2\omega}^{(2)} = \chi_{2\omega}^{(2)} \mathbf{E}_\omega \mathbf{E}_\omega \quad (1.1)$$

donde \mathbf{E}_ω es el campo eléctrico incidente y $\chi_{2\omega}^{(2)}$ se conoce como la susceptibilidad eléctrica no lineal de segundo orden, la cual contiene toda la información sobre las especies químicas que comprenden la interfaz. Para analizar la señal de GSA se debe establecer las contribuciones de las diferentes especies presentes en la interfaz a la susceptibilidad $\chi^{(2)}$. En forma general $\chi^{(2)}$ se puede expresar como la suma de las susceptibilidades $\chi_i^{(2)}$ de las diferentes especies en la interfaz. En muchos casos las moléculas de interés, a menudo llamadas adsorbato, hacen la contribución dominante a $\chi^{(2)}$ debido a su mayor no linealidad intrínseca a la frecuencia de la radiación fundamental y/o segundo armónico seleccionada en el experimento.

Para relacionar la cantidad macroscópica $\chi^{(2)}$ con las moléculas que forman la interfaz a

menudo se hace una aproximación de interacciones débiles entre éstas de modo que[38]:

$$\chi^{(2)} = N_s \langle \beta \rangle_{\text{av}} \quad (1.2)$$

donde N_s es el número de moléculas adsorbidas en la interfaz por unidad de superficie y β es la polarizabilidad molecular de segundo orden, a menudo llamada primera hiperpolarizabilidad. Los corchetes $\langle \rangle_{\text{av}}$ indican un promedio sobre todas las orientaciones de las moléculas en la interfaz.

1.2.1. Espectroscopía de GSA

En el estudio espectroscópico de la interfaz la radiación de segundo armónico generada en la misma se puede analizar en términos de los siguientes factores:

- **La intensidad de la señal.** Proporciona información sobre la población de moléculas adsorbidas.
- **La dependencia en frecuencia de la señal óptica.** Proporciona información sobre los niveles de energía electrónicos y vibracionales de las moléculas en la interfaz.
- **La dirección de polarización del campo de la radiación generada.** Proporciona información sobre la orientación molecular en la interfaz.
- **La fase del campo EM generado.** Proporciona información sobre sobre la orientación absoluta de las moléculas (alineamiento polar).
- **El cambio de todas estas magnitudes con el tiempo.** Proporciona información sobre los procesos dinámicos intra e intermoleculares.

El arreglo geométrico de las moléculas en la interfaz, o estructura orientacional como se le suele denominar, es una clave importante para cualquier descripción microscópica de las

propiedades físicas, químicas y biológicas de las interfaces. La estructura de la interfaz viene determinada por las fuerzas intermoleculares entre las moléculas adsorbidas y las moléculas en las fases adyacentes. Las fuerzas que determinan la orientación molecular van desde fuerzas electrostáticas hasta repulsiones hidrofóbicas, pasando por enlaces de hidrógeno y solvatación hidrofílica. La información orientacional de la interfaz esta contenida en la relación entre los elementos de $\chi^{(2)}$, los cuales son medidos en los experimentos de GSA, y la hiperpolarizabilidad molecular β [38]. A manera de ejemplo consideremos una señal de GSA que esta dominada por la contribución de un solo elemento de la hiperpolarizabilidad, β_{zzz} donde z' es un eje molecular. Dos de los tres únicos elementos permitidos de $\chi^{(2)}$ en una interfaz de este tipo son:

$$\chi_{zzz}^{(2)} = N_s \beta_{z'z'z'} \langle \cos^3 \theta \rangle_{\text{av}} \quad (1.3)$$

$$\chi_{yzy}^{(2)} = \frac{1}{2} N_s \beta_{z'z'z'} \langle \cos \theta \sin^2 \theta \rangle \quad (1.4)$$

donde θ es el ángulo entre el eje z' molecular y la normal a la interfaz (eje z). Vemos así que la medición de estos elementos o algún cociente de los mismos proporciona una expresión en términos del ángulo de orientación θ .

Capítulo 2

Teoría Fenomenológica de la Generación de Segundos Armónicos en Interfaces

2.1. Polarización no lineal

Cualquier discusión sobre la propagación de ondas electromagnéticas en la materia debe comenzar a partir de las ecuaciones de MAXWELL:

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = 4\pi\rho \quad \nabla \times \mathbf{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad (2.1)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad \nabla \times \mathbf{H} = \frac{4\pi}{c} \mathbf{J} + \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} \quad (2.2)$$

donde $\{\mathbf{E}, \mathbf{B}\}$ es el campo electromagnético, y $\{\mathbf{D}, \mathbf{H}\}$ son los campos auxiliares, y las relaciones constitutivas de los campos:

$$\mathbf{H} = \mathbf{B} - 4\pi\mathbf{M} \quad (2.3)$$

$$\mathbf{D} = \mathbf{E} + 4\pi\mathbf{P} \quad (2.4)$$

donde \mathbf{M} y \mathbf{P} son la magnetización y la polarización del medio respectivamente.

El procedimiento más común para describir los fenómenos ópticos no lineales se basa en expresar la polarización del medio \mathbf{P} en términos del campo eléctrico aplicado \mathbf{E} . La razón de por qué la polarización juega un papel primordial en dicha descripción es que una polarización que varía en el tiempo puede actuar como una fuente de nuevas componentes del campo electromagnético. Por ejemplo, la ecuación de ondas en un medio no lineal tiene la forma [5]:

$$\nabla^2 \mathbf{E} - \frac{n^2}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} = \frac{4\pi}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{P}}{\partial t^2} \quad (2.5)$$

Para describir más precisamente lo que se quiere denotar por “no linealidad óptica”, consideremos como el momento dipolar por unidad de volumen o polarización del medio, $\mathbf{P}(r, t)$, depende de la magnitud de un campo óptico en forma de onda plana:

$$\tilde{\mathbf{E}}(\mathbf{r}, t) = 2\mathcal{E} \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t) = \mathbf{E}(\omega) e^{-i\omega t} + \mathbf{E}^*(\omega) e^{i\omega t} \quad (2.6)$$

donde $\mathbf{E}(\omega) = \mathbf{A}(\omega) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$

En el caso de la óptica convencional (lineal) la polarización inducida depende linealmente de $\tilde{\mathbf{E}}(\mathbf{r}, t)$ en una forma que se puede describir por la relación:

$$\tilde{\mathbf{P}}(\mathbf{r}, t) = \chi^{(1)}(\omega) \cdot \mathbf{E}_\omega e^{-i\omega t} + c.c = \mathbf{P}(\omega) e^{-i\omega t} + \mathbf{P}(-\omega) e^{i\omega t} \quad (2.7)$$

donde la constante de proporcionalidad $\chi^{(1)}$ se conoce como la susceptibilidad lineal, y es en general una magnitud tensorial de rango 2. Además $\mathbf{P}(\omega) = \chi^{(1)}(\omega) \cdot \mathbf{E}_\omega$. En tal caso las componentes cartesianas del vector $\mathbf{P}(\omega)$ se pueden escribir como:

$$P_i(\omega) = \sum_j \chi_{ij}(\omega) E_j \quad (2.8)$$

donde $i, j = 1, 2, 3$, siendo además $1, 2, 3 = x, y, z$ respectivamente.

En los fenómenos de óptica no lineal la respuesta óptica del medio depende de la magnitud del campo aplicado y se describe a menudo generalizando la ec.(2.7) de la siguiente forma:

$$\tilde{\mathbf{P}} = \chi(\tilde{\mathbf{E}})\tilde{\mathbf{E}} \quad (2.9)$$

y al expresar la susceptibilidad $\chi(\tilde{\mathbf{E}})$ como una serie de potencia del campo se obtiene:

$$\begin{aligned} \tilde{\mathbf{P}} &= \chi^{(1)}(\omega) \cdot \tilde{\mathbf{E}} + \chi^{(2)}(\omega) : \tilde{\mathbf{E}}\tilde{\mathbf{E}} + \chi^{(3)}(\omega) : \tilde{\mathbf{E}}\tilde{\mathbf{E}}\tilde{\mathbf{E}} + \dots \\ &\equiv \tilde{\mathbf{P}}^{(1)} + \tilde{\mathbf{P}}^{(2)} + \tilde{\mathbf{P}}^{(3)} + \dots \end{aligned} \quad (2.10)$$

Las magnitud $\chi^{(2)}$ es un tensor de rango 3 y se conoce como la susceptibilidad no lineal de segundo orden. Esta magnitud determina completamente la respuesta óptica de segundo orden del medio en cuestión, y con ella se describen los fenómenos ópticos no lineales tales como la GSA, GSF, etc. La magnitud $\chi^{(3)}$ es un tensor de rango 4 y se conoce como la susceptibilidad no lineal de tercer orden. Al ser $\chi^{(2)}$ un tensor de rango 3 se necesitan 27 componentes para especificarlo completamente. Sin embargo para el caso de la GSA el número de componentes independientes se reduce a 18 y este número se puede reducir aún más dependiendo de la simetría del material. En el caso general de materiales con pérdidas y dispersión la susceptibilidad no lineal se vuelve una magnitud compleja.

De la misma manera nos referimos a $\tilde{\mathbf{P}}^{(2)} = \chi^{(2)}(\omega) : \tilde{\mathbf{E}}\tilde{\mathbf{E}}$ como la polarización no lineal de segundo orden y a $\tilde{\mathbf{P}}^{(3)} = \chi^{(3)}(\omega) : \tilde{\mathbf{E}}\tilde{\mathbf{E}}\tilde{\mathbf{E}}$ como la polarización no lineal de tercer orden, etc. Los procesos físicos que ocurren como resultado de la polarización no lineal de segundo orden $\tilde{\mathbf{P}}^{(2)}$ son diferentes de aquellos que ocurren como resultado de la polarización no lineal de tercer orden $\tilde{\mathbf{P}}^{(3)}$. Dentro de estos últimos tenemos la mezcla de cuatro ondas, la saturación óptica, el autoenfocamiento, etc. Mientras que dentro de los procesos de segundo orden tenemos la rectificación óptica, la generación de suma de frecuencias y la generación de segundos armónicos, que es objeto de estudio en este trabajo.

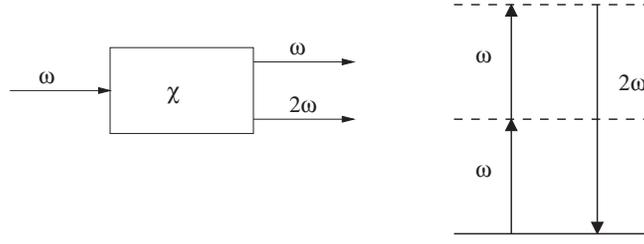


Figura 2.1: Esquema de la GSA

2.1.1. Generación de Segundos Armónicos

En la figura (2.1) se muestra esquemáticamente el proceso de GSA. Allí un haz de láser monocromático cuyo campo se representa como:

$$\tilde{\mathbf{E}}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}(\omega)e^{-i\omega t} + c.c. \quad (2.11)$$

donde $\mathbf{E}(\omega) = \mathbf{A}(\omega)e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$, incide sobre un material cuya susceptibilidad de segundo orden $\chi^{(2)}$ es no nula. La polarización no lineal que se crea en el medio viene dada, de acuerdo a la ec.(2.10) por:

$$\tilde{\mathbf{P}}^{(2)}(\mathbf{r}, t) = \chi^{(2)}(2\omega) : \tilde{\mathbf{E}}\tilde{\mathbf{E}} \quad (2.12)$$

y para un campo monocromático como el incidente se tiene:

$$\tilde{\mathbf{P}}^{(2)}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{P}(0) + \mathbf{P}(2\omega)e^{-i2\omega t} + \mathbf{P}(-2\omega)e^{i2\omega t} \quad (2.13)$$

donde

$$\mathbf{P}^{(2)}(0) = 2\chi^{(2)}\mathbf{E}(\omega)\mathbf{E}^*(\omega) \quad (2.14)$$

$$\mathbf{P}(2\omega) = \chi^{(2)}(2\omega)\mathbf{E}(\omega)\mathbf{E}(\omega)e^{-i2\omega t} \quad (2.15)$$

$$\mathbf{P}(-2\omega) = \chi^{(2)}(-2\omega)\mathbf{E}^*(\omega)\mathbf{E}^*(\omega)e^{i2\omega t}$$

Vemos que la polarización no lineal consiste de una contribución a frecuencia cero (el primer término), que corresponde al fenómeno de rectificación óptica y contribuciones a la frecuencia 2ω . Son estos términos los responsables de la generación en el material de una radiación al doble de la frecuencia de la radiación incidente (el segundo armónico).

En términos de sus componentes cartesianas la polarización no lineal se escribe como:

$$P_i^{(2)}(2\omega) = \sum_{jk} \chi_{ijk}(2\omega) E_j(\omega) E_k(\omega) \quad (ijk = xyz) \quad (2.16)$$

En la literatura se suele usar una notación en la que se indica explícitamente la dependencia de $\chi^{(2)}$ con la frecuencia del campo incidente. En tal caso la polarización no lineal se representa como

$$P_i^{(2)} = \sum_{jk} \chi_{ijk}(2\omega = \omega + \omega) E_j(\omega) E_k(\omega) \quad (2.17)$$

2.1.2. Propiedades de la susceptibilidad no lineal $\chi^{(2)}$

Al ser un tensor de rango 3, $\chi^{(2)}$ posee un total de $3^3 = 27$ componentes, sin embargo no todas estas componentes son independientes ya que la susceptibilidad de segundo orden posee ciertas propiedades de simetría que relacionan varias de sus componentes entre si. Entre dichas propiedades de simetría, las más relevantes para el estudio de la GSA son:

Realidad de los campos

Tal como se ha indicado arriba, la polarización no lineal que describe la GSA se representa como:

$$\tilde{P}_i(\mathbf{r}, t) = P_i(2\omega)e^{-i2\omega t} + P_i(-2\omega)e^{i2\omega t}$$

Dado que $\tilde{P}_i(\mathbf{r}, t)$ es una cantidad físicamente medible, debe ser puramente real y por lo tanto el término de frecuencias positiva y el de frecuencia negativa deben estar relacionados

por:

$$P_i(-2\omega) = P_i^*(2\omega)$$

El campo eléctrico también debe ser real, por lo tanto sus componentes de frecuencias positiva y negativa deben obedecer relaciones similares:

$$E_j(-2\omega) = E_j^*(2\omega)$$

y dado que las componentes del campo y la polarización están relacionados mediante la ec. (2.17) concluimos que las componentes de frecuencias positivas y negativas de la susceptibilidad no lineal deben estar relacionadas de acuerdo a:

$$\chi_{ijk}(-2\omega) = \chi_{ijk}^*(2\omega) \quad (2.18)$$

Simetría de permutación intrínseca

De acuerdo a la definición de la susceptibilidad no lineal siempre se cumple la siguiente relación :

$$\chi_{ijk}^{(2)}(\omega_n + \omega_m, \omega_n, \omega_m) = \chi_{ikj}^{(2)}(\omega_n + \omega_m, \omega_m, \omega_n) \quad (2.19)$$

Esta propiedad se aplica en general para todos los procesos de segundo orden en los cuales hay varios campos incidentes de diferentes frecuencias. En el caso de la GSA donde sólo hay un campo incidente $\omega_n = \omega_m = \omega$ y desde luego $\omega_n + \omega_n = 2\omega$ en consecuencia esta simetría implica que $\chi_{ijk}^{(2)}$ es simétrica con respecto al segundo y tercer índice, es decir:

$$\chi_{ijk}^{(2)} = \chi_{ikj}^{(2)} \quad (2.20)$$

Simetría para medios sin absorción

Dos simetrías adicionales de la susceptibilidad no lineal ocurren para el caso de un medio no lineal sin pérdidas, es decir un medio que no absorba la radiación incidente.

La primera de estas condiciones postula que para un medio sin pérdidas todas las componentes de $\chi^{(2)}$ son reales. La prueba de este enunciado se obtiene verificando que la expresión mecánico-cuántica para $\chi^{(2)}$ es solamente real en el límite en el que la frecuencia del campo incidente es muy diferente de la frecuencia de resonancia del medio [5].

La segunda de estas simetrías es la *simetría de permutación completa*. Esta condición enuncia que todas los argumentos de frecuencia de la susceptibilidad no lineal se pueden intercambiar libremente siempre y cuando se intercambien simultáneamente los índices cartesianos correspondientes. Al permutar las frecuencias se debe recordar que el primer argumento de frecuencia es siempre la suma de los dos restantes, y por lo tanto el signo de las frecuencias se debe invertir cuando la primera frecuencia es intercambiada con las dos últimas. Esta simetría implica por ejemplo que:

$$\chi_{ijk}(\omega_3 = \omega_1 + \omega_2) = \chi_{jki}(-\omega_1 = \omega_2 - \omega_3)$$

Sin embargo, de acuerdo a la ec. (2.18) el lado derecho de esta ecuación es igual a $\chi_{jki}^*(\omega_1 = -\omega_2 + \omega_3)$ lo cual, debido a que $\chi^{(2)}$ es real para un medio sin pérdidas, resulta entonces igual a $\chi_{jki}(\omega_1 = -\omega_2 + \omega_3)$. Por lo tanto se concluye que:

$$\chi_{ijk}(\omega_3 = \omega_1 + \omega_2) = \chi_{jki}(\omega_1 = -\omega_2 + \omega_3) \quad (2.21)$$

mediante un procedimiento análogo se puede mostrar que:

$$\chi_{ijk}(\omega_3 = \omega_1 + \omega_2) = \chi_{kij}(\omega_2 = \omega_3 - \omega_1) \quad (2.22)$$

Simetría de KLEINMAN

Muy a menudo los procesos ópticos no lineales involucran ondas cuyas frecuencias son mucho menores que la frecuencia de resonancia más baja del material. Bajo estas condiciones $\chi^{(2)}$ es esencialmente independiente de la frecuencia. Además, bajo la condición de excitación a bajas frecuencias el medio responde esencialmente en forma instantánea al campo aplicado, y en tales condiciones la polarización no lineal se puede describir en el dominio temporal mediante la relación:

$$P(t) = \chi^{(2)} E(t)^2$$

donde $\chi^{(2)}$ se considera constante.

Dado que el medio es necesariamente un medio sin pérdidas (sin absorción) cuando la frecuencia del campo aplicado ω es mucho menor que la frecuencia de resonancia el mismo ω_0 , la condición para la *simetría de permutación completa* se satisface. Tal como se discutió arriba, esta simetría se expresa en las ecs. (2.21 y 2.22), sin embargo bajo la presente condición $\chi^{(2)}$ no depende de la frecuencia por que se pueden permutar los índices sin permutar las frecuencias, lo cual conduce a:

$$\begin{aligned}\chi_{ijk}(2\omega = \omega + \omega) &= \chi_{jki}(2\omega = \omega + \omega) = \chi_{kij}(2\omega = \omega + \omega) \\ &= \chi_{ikj}(2\omega = \omega + \omega) = \chi_{jik}(2\omega = \omega + \omega) \\ &= \chi_{kji}(2\omega = \omega + \omega)\end{aligned}$$

por lo tanto cuando un material posee simetría de Kleinman los índices de $\chi^{(2)}$ se pueden permutar libremente.

Simetría de inversión

La simetría de inversión es más una propiedad del medio que de la susceptibilidad, pero determina en que materiales se pueden producir los fenómenos ópticos no lineales de segundo orden.

Sabiendo ya que la polarización no lineal viene dada por

$$\mathbf{P}^{(2)} = \chi^{(2)} \mathbf{E} \mathbf{E} \quad (2.23)$$

si se cambia el signo del campo eléctrico aplicado, el signo de la polarización no lineal del medio centro-simétrico debe cambiar también, es decir que:

$$-\mathbf{P}^{(2)} = \chi^{(2)} (-\mathbf{E})(-\mathbf{E})$$

lo cual demuestra que:

$$-\mathbf{P}^{(2)} = \chi^{(2)} \mathbf{E} \mathbf{E}$$

y vemos que $\mathbf{P}^{(2)}$ debe ser igual a $-\mathbf{P}^{(2)}$ lo cual sólo puede ocurrir si $\mathbf{P}^{(2)}$ se anula idénticamente, y dado que el campo eléctrico aplicado es arbitrario eso sólo será posible si:

$$\chi^{(2)} \equiv 0$$

Y así obtenemos el resultado de que en un material con simetría de inversión, cualquiera que sea su composición, no se producen fenómenos ópticos no lineales de segundo orden. Aquí se incluyen los medios isotrópicos tales como líquidos, gases, sólidos amorfos, así como la clase de los cristales centro-simétricos.

Notación Reducida

Ya que en la GSA $\chi^{(2)}$ es simétrica en sus dos últimos índices, sólo 18 de los 27 elementos de $\chi^{(2)}$ son independiente. Por lo que se suele simplificar la notación al introducir la matriz contraída d_{il} de acuerdo a la prescripción:

$$\begin{array}{l} \text{jk: } 11 \quad 22 \quad 33 \quad 23,32 \quad 31,13 \quad 12,21 \\ \text{l: } 1 \quad 2 \quad 3 \quad 4 \quad 5 \quad 6 \end{array}$$

De esta forma el tensor $\chi^{(2)}$ puede ser representado por una matriz 3×6

$$d_{il} = \begin{bmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & d_{14} & d_{15} & d_{16} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} & d_{24} & d_{25} & d_{26} \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & d_{34} & d_{35} & d_{36} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \chi_{111} & \chi_{122} & \chi_{133} & \chi_{123} & \chi_{113} & \chi_{112} \\ \chi_{211} & \chi_{222} & \chi_{233} & \chi_{223} & \chi_{213} & \chi_{212} \\ \chi_{311} & \chi_{322} & \chi_{333} & \chi_{323} & \chi_{313} & \chi_{312} \end{bmatrix}$$

Ahora podemos describir la polarización no lineal que produce la GSA en términos de d_{il} por medio de la ecuación matricial

$$\begin{bmatrix} P_x(2\omega) \\ P_y(2\omega) \\ P_z(2\omega) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & d_{14} & d_{15} & d_{16} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} & d_{24} & d_{25} & d_{26} \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & d_{34} & d_{35} & d_{36} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x^2(\omega) \\ E_y^2(\omega) \\ E_z^2(\omega) \\ 2E_y(\omega)E_z(\omega) \\ 2E_x(\omega)E_z(\omega) \\ 2E_x(\omega)E_y(\omega) \end{bmatrix} \quad (2.24)$$

2.2. GSA en interfaces

La radiación de segundos armónicos, $E'(2\omega)$, generada por una película delgada adsorbida en una interfaz entre dos medios homogéneos, se puede considerar como proveniente de una lámina de polarización en la interfaz creada por la interacción no lineal de la radiación

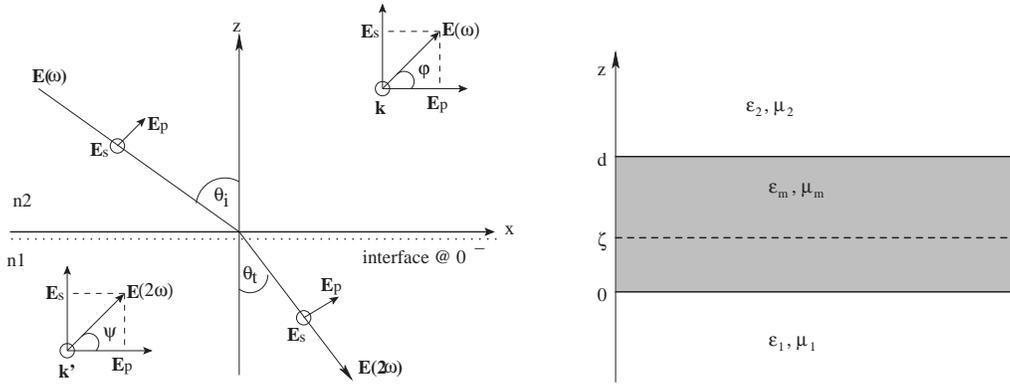


Figura 2.2: Geometría usada en la descripción teórica de la GSA en una interfaz

fundamental incidente, $\mathbf{E}^{(inc)}(\omega)$, con las moléculas que componen la película adsorbida en la misma (ec. 2.15):

$$\mathbf{P}^{(2)}(\mathbf{r}, 2\omega) = \chi_{ef}^{(2)} : \mathbf{E}^{(inc)}(\omega) \mathbf{E}^{(inc)}(\omega)$$

donde $\chi_{ef}^{(2)}$ es la susceptibilidad efectiva de la interfaz.

Si suponemos que la radiación incidente es una onda plana y el plano de incidencia es el plano xz , tal como se indica en la fig. (2.2), el campo incidente es

$$\mathbf{E}^{(inc)}(\omega) = \mathbf{E}_0(\omega) \exp i(px + qz) e^{-i\omega t} \quad (2.25)$$

donde p y q son las componentes del vector de onda, es decir $\mathbf{k} = p\hat{\mathbf{x}} + q\hat{\mathbf{z}}$.

Si además suponemos que la interfaz coincide con el plano $z = \zeta$ la polarización no lineal inducida se representa por:

$$\mathbf{P}^{(2)}(\mathbf{r}, 2\omega) = \mathbf{P}^S(x, 2\omega) \delta(z - \zeta) \quad (2.26)$$

con la polarización superficial:

$$\mathbf{P}^S(x, 2\omega) = \mathbf{P}^s(2\omega) \exp(2ipx) \quad (2.27)$$

Para cubrir varias geometrías posibles, supondremos que la lámina de polarización esta embebida en un medio de propiedades dieléctricas comprendidas en un índice de refracción $n_m = \sqrt{\epsilon_m \mu_m}$ el cual a su vez está limitado en $z < 0$ por un medio con índice de refracción $n_1 = \sqrt{\epsilon_1 \mu_1}$ y en $z = d$ por un medio con índice de refracción $n_2 = \sqrt{\epsilon_2 \mu_2}$, tal como se ve en la fig. (2.2). Dado que no consideraremos materiales con propiedades magnéticas, supondremos de aquí en adelante que $\mu_1 = \mu_2 = \mu_m = 1$.

Para hallar la onda de segundo armónico generada por la hoja de polarización no lineal debemos resolver la ecuación de ondas (ec. 2.5) con dicha polarización como fuente. Dado que ésta tiene comportamiento de onda plana oscilando a la frecuencia 2ω y vector de onda $\mathbf{k}' = (p', 0, q')$ es de esperar que las soluciones sean de la forma:

$$\begin{aligned}
E'_\sigma(x) &= a_- e^{-iq'_1 z} e^{ip'x}, \quad z < 0 \\
&= (\tilde{a}_+ e^{iq'_m z} + \tilde{a}_- e^{-iq'_m z}) e^{ip'x}, \quad 0 < z < \zeta \\
&= (\tilde{b}_+ e^{iq'_m z} + \tilde{b}_- e^{-iq'_m z}) e^{ip'x}, \quad \zeta < z < d \\
&= b_+ e^{iq'_2 z} e^{ip'x}, \quad d < z
\end{aligned} \tag{2.28}$$

aquí $\sigma = x$ para polarización p y $\sigma = y$ para polarización s. La componente x del vector de onda viene dada por $p' = 2p$ mientras que la componente z es:

$$q'_j = \sqrt{n_j^2 k'^2 - p'^2}, \quad k' = 2k \tag{2.29}$$

donde $k = \frac{\omega}{c}$ es el vector de onda de la radiación fundamental en el vacío y el índice j indica el medio correspondiente.

Para la polarización p se puede obtener la componente z del campo eléctrico de la ecuación de MAXWELL $\nabla \cdot \mathbf{E}' = 0$.

Es conveniente distinguir entre las ondas x, y y z correspondientes a las componentes de

la polarización $\mathbf{P}^{(2)}$ que genera dichas ondas. La componente x tiene polarización p , y tiene las amplitudes:

$$\begin{aligned} a_-^x &= e^{iq_2 d} \frac{T'}{t_{2m}} (r_{m2} e^{iq'_m(d-\zeta)} + e^{-iq'_m(d-\zeta)}) 2\pi i \frac{q'_m}{\epsilon_m} P_x^S \\ b_+^x &= \frac{T}{t_{1m}} (r_{m1} e^{iq'_m \zeta} + e^{-iq'_m \zeta}) 2\pi i \frac{q'_m}{\epsilon_m} P_x^S \end{aligned} \quad (2.30)$$

donde T y T' son los coeficientes de transmisión para ondas incidentes desde arriba y desde abajo de la interfaz. Estas vienen dadas por:

$$\begin{aligned} T &= e^{-i(q'_2 - q'_m)d} \frac{t_{1m} t_{m2}}{1 + r_{1m} r_{m2} e^{2iq'_m d}} \\ T' &= \frac{t_{2m} t_{m1}}{t_{1m} t_{m2}} T \end{aligned} \quad (2.31)$$

donde t_{ij} y r_{ij} son los coeficientes lineales de FRESNEL para las interfaces entre los medios i y j .

La componente y de la onda tiene polarización s y sus amplitudes son:

$$\begin{aligned} a_-^y &= e^{iq_2 d} \frac{T'}{t_{2m}} (r_{m2} e^{iq'_m(d-\zeta)} + e^{-iq'_m(d-\zeta)}) 2\pi i k'^2 \frac{1}{q'_m} P_y^S \\ b_+^y &= \frac{T}{t_{1m}} (r_{m1} e^{iq'_m \zeta} + e^{-iq'_m \zeta}) 2\pi i k'^2 \frac{1}{q'_m} P_y^S \end{aligned} \quad (2.32)$$

La componente z tiene polarización p y sus amplitudes son

$$\begin{aligned} a_-^z &= -e^{iq_2 d} \frac{T'}{t_{2m}} (r_{m2} e^{iq'_m(d-\zeta)} - e^{-iq'_m(d-\zeta)}) 2\pi i \frac{p'}{\epsilon_m} P_z^S \\ b_+^z &= \frac{T}{t_{1m}} (r_{m1} e^{iq'_m \zeta} - e^{-iq'_m \zeta}) 2\pi i \frac{p'}{\epsilon_m} P_z^S \end{aligned} \quad (2.33)$$

2.2.1. Película delgada

Para el caso de películas muy delgadas (ejem. moléculas adsorbidas en una interfaz) podemos reemplazar ζ y d por cero en las expresiones anteriores. Los coeficientes de transmisión T y T' se reducen entonces a t_{12} y t_{21} respectivamente. Las amplitudes a_- y b_+ se pueden simplificar aun más usando las propiedades de los coeficientes de FRESNEL. Para la componente x tenemos

$$a_-^x = b_+^x = 2\pi i \frac{q_1'}{\epsilon_1} t_{12}^{(p)} P_x^S \quad (2.34)$$

para la componente y

$$a_-^y = b_+^y = 2\pi i k^2 \frac{1}{q_1'} t_{12}^{(s)} P_x^S \quad (2.35)$$

y para la componente z

$$a_-^z = 2\pi i \frac{p'}{\epsilon_m} t_{21}^{(p)} P_z^S, \quad b_+^z = -2\pi i \frac{p'}{\epsilon_m} t_{12}^{(p)} P_z^S \quad (2.36)$$

A partir de las amplitudes anteriores y la ec. (2.28) podemos calcular el campo eléctrico de la onda de segundo armónico generada por la hoja de polarización:

$$\begin{aligned} \mathbf{E}'(x, z) &= 4\pi i \left[\left(F_x P_x^S(2\omega) + \frac{\epsilon_2}{\epsilon_m} F_z P_z^S(2\omega) \right) (q_1' \hat{\mathbf{e}}_x + p' \hat{\mathbf{e}}_z) \right. \\ &+ \left. F_y P_y^S k' \hat{\mathbf{e}}_y \right] e^{i(p'x - q_1'z)}, \quad z < 0 \\ &= 4\pi i \left[\left(\frac{q_1'}{q_2'} F_x P_x^S(2\omega) - \frac{\epsilon_1}{\epsilon_m} F_z P_z^S(2\omega) \right) (q_2' \hat{\mathbf{e}}_x - p' \hat{\mathbf{e}}_z) \right. \\ &+ \left. F_y P_y^S(2\omega) k' \hat{\mathbf{e}}_y \right] e^{i(p'x + q_2'z)}, \quad z > 0 \end{aligned} \quad (2.37)$$

donde

$$\begin{aligned}
 F_x &= \frac{t_{12}^{(p)}}{2\epsilon_1} = \frac{q'_2}{\epsilon_1 q'_2 + \epsilon_2 q'_1} \\
 F_y &= \frac{k}{2q_1} t_{12}^{(s)} = \frac{k'}{q'_2 + q'_1} \\
 F_z &= \frac{p'}{\epsilon_1 q'_2 + \epsilon_2 q'_1}
 \end{aligned} \tag{2.38}$$

Ahora podemos calcular el valor medio temporal del vector de POYNTING en cada medio a partir de la expresión

$$\mathbf{S} = \frac{c}{8\pi} \Re\{\mathbf{E}' \times \mathbf{H}'^*\} = \frac{c}{8\pi} \sqrt{\epsilon} |\mathbf{E}'|^2 \hat{\mathbf{e}}_{k'} \tag{2.39}$$

La intensidad de la radiación de segundo armónico generada será entonces, para el medio 1 y polarización p:

$$I_1^{(p)} = |\mathbf{S}_p| = 2\pi c k'^2 \epsilon_1 \sqrt{\epsilon_1} \left| F_x P_x^S + \frac{\epsilon_2}{\epsilon_m} F_z P_z^S \right|^2 \tag{2.40}$$

y para polarización s:

$$I_1^{(s)} = |\mathbf{S}_s| = 2\pi c k'^2 \sqrt{\epsilon_1} |F_y P_y^S|^2 \tag{2.41}$$

Similarmente, para la intensidad en el medio 2 con polarización p:

$$I_2^{(p)} = 2\pi c k'^2 \epsilon_2 \sqrt{\epsilon_2} \left| \frac{q'_1}{q'_2} F_x P_x^S - \frac{\epsilon_1}{\epsilon_m} F_z P_z^S \right|^2 \tag{2.42}$$

y para la polarización s:

$$I_2^{(s)} = 2\pi c k'^2 \sqrt{\epsilon_2} |F_y P_y^S|^2 \tag{2.43}$$

Es evidente de las ecuaciones (2.40) y (2.42) que para la polarización p la intensidad depende de la constante dieléctrica de la hoja de polarización (ϵ_m). Además para una monocapa de moléculas adsorbida en una interfaz podemos considerar 2 casos:

1. La monocapa está embebida en el medio 1. En este caso hablamos de una hoja de

polarización en 0^- .

2. Alternativamente la película puede estar embebida en el medio 2. En este caso hablamos de una hoja de polarización en 0^+ .

En el cálculo de $\chi^{(2)}$ de interfaz se suele tomar ϵ_m como igual a la constante dieléctrica del medio en el que esta embebida la película adsorbida [3, 26]. Sin embargo, una de las aplicaciones más importante de la GSA en interfaces, como lo es la estimación del ángulo medio de orientación de las moléculas adsorbidas en la interfaz, depende de manera muy crítica del valor que se le asigne a ϵ_m [39]. Por lo tanto en ese caso se suele obtener el valor de ϵ_m , simultaneamente con el valor de $\chi^{(2)}$, del ajuste de la data experimental.

2.2.1.1. Polarización no lineal de la interfaz

Debido a las condiciones experimentales usadas en este trabajo (que se discutirán en los próximos capítulos) nos conviene considerar la situación correspondiente al caso (1) mencionado arriba: una monocapa embebida en el medio 1 con la radiación fundamental incidiendo desde el medio 2.

Si suponemos que la monocapa en la interfaz es “débil” en términos de sus propiedades ópticas lineales, entonces el campo eléctrico es continuo a través de la interfaz. En tal caso el campo que siente la monocapa es:

$$\tilde{\mathbf{E}}(x) = t_{21}^{(p)} \mathbf{E}_p^{(inc)} + t_{21}^{(s)} \mathbf{E}_s^{(inc)}$$

donde $t_{21}^{(p)}$ y $t_{21}^{(s)}$ son los factores de Fresnel para la interfaz y $\mathbf{E}_p^{(inc)}$ y $\mathbf{E}_s^{(inc)}$ son las componentes del campo incidente paralela y normal al plano de incidencia respectivamente. Debe notarse que dichos factores de FRESNEL están evaluados a la frecuencia del campo incidente, ω .

Sin embargo, para el cálculo de la orientación molecular media resulta necesario tomar en cuenta la influencia de la monocapa sobre el campo incidente. En tal caso, para el modelo de 3 capas [3] el campo que siente la monocapa es:

$$\tilde{E}_i = L_{ii} E_i^{(inc)}$$

donde los L_{ii} son los factores de FRESNEL modificados:

$$\begin{aligned} L_{xx}(\omega) &= \frac{2n_2 \cos \theta_t}{n_2 \cos \theta_t + n_1 \cos \theta_i} \\ L_{yy}(\omega) &= \frac{2n_2 \cos \theta_i}{n_2 \cos \theta_i + n_1 \cos \theta_t} \\ L_{zz}(\omega) &= \left(\frac{n_2}{n_m} \right)^2 \frac{2n_1 \cos \theta_i}{n_2 \cos \theta_t + n_1 \cos \theta_i} \end{aligned}$$

Entonces las componentes de $\mathbf{P}^S(2\omega)$ vienen dadas por:

$$\begin{aligned} P_i^S(2\omega) &= \sum_{jk} \chi_{ijk}^{(2)} \tilde{E}_{0j}(\omega) \tilde{E}_{0k}(\omega) \\ &= \sum_{jk} \chi_{ijk}^{(2)} L_{jj}(\omega) L_{kk}(\omega) E_j^{(inc)}(\omega) E_k^{(inc)}(\omega) \end{aligned} \quad (2.44)$$

En términos de las polarizaciones p y s del campo incidente P_i^S es:

$$\begin{aligned} P_i^S(2\omega) &= (\chi_{ixx} L_{xx}^2 \cos^2(\theta_i) + \chi_{izz} L_{zz}^2 \sin^2(\theta_i) + 2\chi_{ixz} L_{xx} L_{zz} \sin(\theta_i) \cos(\theta_i)) E_{0p}^2 \\ &+ 2(\chi_{ixy} L_{xx} L_{yy} \cos(\theta_i) + \chi_{iyz} L_{yy} L_{zz} \sin(\theta_i)) E_{0s} E_{0p} \\ &+ \chi_{iyy} L_{yy}^2 E_{0s}^2 \end{aligned} \quad (2.45)$$

donde θ_i es el ángulo de incidencia con respecto a la normal a la interfaz.

2.2.1.2. Análisis de la polarización

De acuerdo a la expresión (2.37) para la amplitud del campo de la radiación de segundo armónico, sus componentes paralela y normal al plano de incidencia son:

$$\begin{aligned}
 E_p(2\omega) &= 8\pi ik \left(F_x P_x^S + \frac{\epsilon_2}{\epsilon_m} F_z P_z^S \right) \quad (\text{onda reflejada}) \\
 E_p(2\omega) &= 8\pi ik \left(\frac{q_1'}{q_2'} F_x P_x^S - \frac{\epsilon_1}{\epsilon_m} F_z P_z^S \right) \quad (\text{onda transmitida}) \\
 E_s(2\omega) &= 8\pi ik F_y P_y^S
 \end{aligned} \tag{2.46}$$

Sustituyendo la ecuación (2.45) para expresar dichas componentes en función del campo incidente obtenemos:

$$\begin{aligned}
 E_p(2\omega) &= a_{ppp} E_{0p}^2 + a_{pss} E_{0s}^2 + a_{pps} E_{0p} E_{0s} \\
 E_s(2\omega) &= a_{spp} E_{0p}^2 + a_{sss} E_{0s}^2 + a_{sps} E_{0p} E_{0s}
 \end{aligned} \tag{2.47}$$

donde los coeficiente a 's vienen dados por:

$$\begin{aligned}
 a_{ppp} &= 8\pi ik \left\{ F_x \left[\chi_{xxx} L_{xx}^2 \cos^2 \theta_i + 2\chi_{xzx} L_{zz} L_{xx} \cos \theta_i \sin \theta_i + \chi_{xzz} L_{zz}^2 \sin^2 \theta_i \right] \right. \\
 &\quad \left. + F_z \left[\chi_{zxx} L_{xx}^2 \cos^2 \theta_i + 2\chi_{zxx} L_{xx} L_{zz} \sin \theta_i \cos \theta_i + \chi_{zzz} L_{zz}^2 \sin^2 \theta_i \right] \right\} \\
 a_{pss} &= 8\pi ik (F_x \chi_{xyy} + F_z \chi_{zyy}) L_{yy}^2 \\
 a_{pps} &= 16\pi ik [F_x (\chi_{xxy} L_{xx} \cos \theta_i + \chi_{xzy} L_{zz} \sin \theta_i) L_{yy} \\
 &\quad + F_z (\chi_{zxy} L_{xx} \cos \theta_i + \chi_{zzy} L_{zz} \sin \theta_i) L_{yy}]
 \end{aligned} \tag{2.48}$$

$$\begin{aligned}
 a_{spp} &= 8\pi ik F_y (\chi_{yxx} L_{xx}^2 \cos^2 \theta_i + 2\chi_{yxx} L_{xx} L_{zz} \sin \theta_i \cos \theta_i + \chi_{yzz} L_{zz}^2 \sin^2 \theta_i) \\
 a_{sss} &= 8\pi ik F_y \chi_{yyy} L_{yy}^2 \\
 a_{sps} &= 16\pi ik F_y (\chi_{yxy} L_{xx} \cos \theta_i + \chi_{yzy} L_{zz} \sin \theta_i) L_{yy}
 \end{aligned} \tag{2.49}$$

2.2.1.3. Simetría de la Interfaz

Aunque las expresiones anteriores puedan parecer muy complicadas, cuando se trata de películas delgadas adsorbidas en una interfaz (sobre todo en interfaces líquido/líquido) la geometría restringida del sistema 2-D impone propiedades de simetría que reduce considerablemente el número de componentes no nulas de $\chi^{(2)}$.

Interfaz isotrópica (simetría $C_{\infty v}$)

El caso más simple y el que ocurre con mayor frecuencia es el de una interfaz isotrópica. En ese caso las 27 componentes de $\chi^{(2)}$ se reducen a 3 componentes independientes. Si suponemos que el plano de la interfaz coincide con el plano xy , el tensor de susceptibilidad se reduce a [40]:

$$\chi = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & \chi_{xzx} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \chi_{yzy} & 0 & 0 \\ \chi_{zxx} & \chi_{zyy} & \chi_{zzz} & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

donde además $\chi_{zxx} = \chi_{zyy}$ y $\chi_{yzy} = \chi_{xzx}$. Estas 3 componentes independientes se reducen a 2 cuando es válida la simetría de KLEINMAN ya que en tal caso $\chi_{xzx} = \chi_{zxx} = \chi_{zyy} = \chi_{yzy}$.

Por lo tanto de las ec. (2.49) se encuentra que para este tipo de simetría $a_{pps} = a_{spp} = a_{sss} = 0$, mientras que los otros coeficientes se reducen a:

$$\begin{aligned} a_{ppp} &= 8\pi ik [2F_x \chi_{xzx} L_{zz} L_{xx} \cos \theta_i \sin \theta_i + F_z (\chi_{zxx} L_{xx}^2 \cos^2 \theta_i + \chi_{zzz} L_{zz}^2 \sin^2 \theta_i)] \\ a_{pss} &= 8\pi ik F_z \chi_{zyy} L_{yy}^2 \\ a_{sps} &= 16\pi ik F_y \chi_{yzy} L_{zz} L_{yy} \sin \theta_i \end{aligned} \quad (2.50)$$

Interfaz con simetría C_{2v}

Otro tipo de simetría interesante para una película adsorbida en una interfaz entre dos medios homogéneos, y que resulta relevante para este trabajo, es la simetría C_{2v} . Este tipo de simetría ocurre cuando las moléculas que forman la película se alinean preferencialmente a lo largo de una dirección en el plano de la misma. En este caso $\chi^{(2)}$ se reduce a [5]:

$$\chi = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & \chi_{xzx} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \chi_{yzy} & 0 & 0 \\ \chi_{zxx} & \chi_{zyy} & \chi_{zzz} & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

muy parecida al caso de la interfaz con simetría $C_{\infty v}$ salvo que en este caso $\chi_{zxx} \neq \chi_{zyy}$ y $\chi_{xzx} \neq \chi_{yzy}$. Por lo tanto se tienen 4 componentes independientes, que se reducen a 3 cuando es válida la simetría de KLEINMAN.

Al igual que en caso anterior $a_{pps} = a_{spp} = a_{sss} = 0$, por lo tanto, desde el punto de vista experimental, es difícil distinguir ambos casos a partir de las mediciones de GSA.

Capítulo 3

Montaje experimental para la medición de segundos armónicos en interfaces

La GSA en interfaces es un proceso muy débil, con una eficiencia que puede ser tan baja como 10^{-14} , por lo tanto su medición es una empresa muy difícil y delicada que exige una alineación cuidadosa del montaje óptico, una planeación meticulosa de los experimentos y una atención rigurosa a todos los detalles que puedan afectar la sensibilidad del sistema. En ese sentido, luego de múltiples ensayos con diferentes montajes, la mayoría infructuosos, se llegó al arreglo experimental mostrado en la figura (3.1).

La fuente de radiación fundamental es un láser pulsado de Nd:YAG de la marca CONTINUUM modelo SURELITE, con una longitud de onda de 1064 nm y con pulsos de salida de una duración de 10 ns y con energías que van desde varias decenas de μJ hasta los 600 mJ. Los pulsos se producen con una tasa de repetición de 10 pulsos por segundo.

La salida del láser es separada en dos haces por el divisor de haces (B), el haz de menor energía (alrededor del 4 % de la energía incidente) atraviesa un filtro de densidad neutra y va al fotodio de referencia con el cual se monitorea la intensidad del láser. El segundo haz, con 96 % de la energía, se hace incidir sobre la interfaz bajo estudio para generar la radiación de

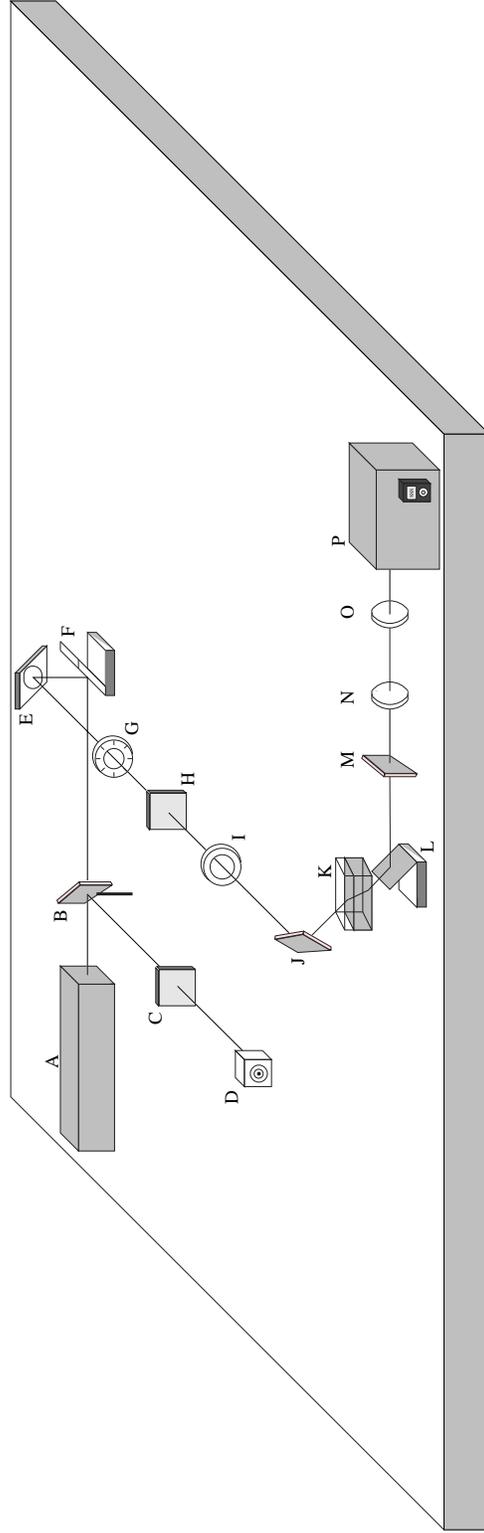


Figura 3.1: Montaje experimental. (A) laser NB:YAG @ 1064 nm, (B) divisor de haces, (C) filtro de densidad, (D) fotodiodo, (E) espejo dicrónico @ 1064 nm, (F) espejo dicrónico @ 1064 nm, (G) lamina de retardo de $\lambda/2$ o $\lambda/4$, (H) filtro @ 532 nm, (I) lente de enfoque (15 cm), (J) espejo dicrónico @ 1064 nm, (K) celda de muestra, (L) espejo dicrónico @ 532 nm, (M) filtro @ 1064 nm, (N) Polarizador, (O) lente de enfoque (5 cm), (P) monocromador con tubo fotomultiplicador.

segundo armónico.

La lámina de retardo (de $\lambda/2$ o $\lambda/4$) se utiliza para ajustar tanto el ángulo como el tipo de polarización de dicho haz. Si se usa la lámina de $\lambda/2$ se puede utilizar polarización lineal tanto paralela como normal al plano de incidencia sobre la interfaz o cualquier ángulo intermedio, mientras que si se usa la lámina de $\lambda/4$ se obtiene polarización elíptica del haz.

La lente de enfoque (I) de 15 cm de distancia focal se utiliza para concentrar la energía del haz en una región del orden de $(0,5\text{ mm})^2$, así se logra aumentar la densidad de potencia sobre la muestra sin tener que aumentar demasiado la energía del haz incidente.

La radiación fundamental es enfocada sobre la interfaz en la celda de la muestra donde se produce el fenómeno de GSA. Ambas radiaciones, tanto la incidente como la de GSA, emergen como dos haces, uno reflejado y el otro transmitido. Los haces reflejados son bloqueados, mientras que los haces transmitidos se hacen incidir sobre el espejo dicróico (L) del cual se refleja la radiación de segundo armónico a 532 nm y una fracción muy pequeña de la radiación fundamental (menos del 1 %). El filtro (M) termina por atenuar casi por completo la radiación a 1064 nm, dejando pasar la señal de GSA la cual es analizada por el polarizador (N) y enfocada sobre la rendija de entrada del monocromador por la lente (O).

3.1. Sistema de detección

El sistema de detección se muestra esquemáticamente en la figura (3.2). Como se puede apreciar el mismo consta de un tubo fotomultiplicador (alimentado con una fuente de poder de alta tensión) con el cual se detecta la radiación de segundos armónicos, y de un fotodiodo para monitorear la radiación fundamental incidente sobre la muestra. Ambos detectores van conectados a sendas entradas de un Amplificador *Boxcar* con el cual se integran y promedian un cierto número de pulsos (técnicamente el *Boxcar* realiza lo que se conoce como un promedio móvil) para producir a su salida un voltaje D.C. proporcional a la energía de los pulsos

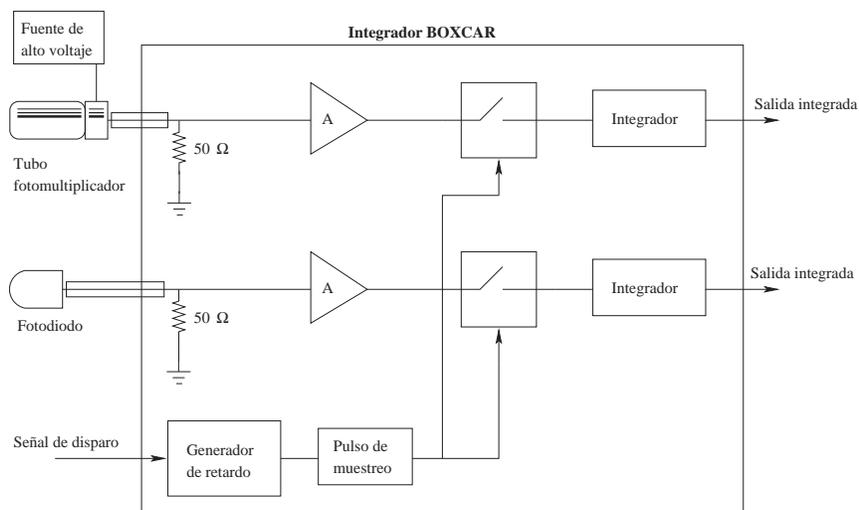


Figura 3.2: Esquema del sistema de detección

integrados.

La función del fotodiodo de referencia es doble. Por una lado sirve para compensar la señal de GSA de la fluctuación debida a la gran variabilidad de los pulsos de salida del láser, y la fluctuación de largo término que suele sufrir el mismo durante su uso prolongado. El cociente de ambas señales bastaría para compensar dichas fluctuaciones, pero debido a que la GSA es un proceso de segundo orden cuya intensidad es proporcional al cuadrado de la intensidad incidente, se debe hacer el cociente de la señal de GSA con el cuadrado de la señal de referencia. De esta forma se obtiene un factor, que si bien no es adimensional, es independiente de la radiación incidente y sólo depende de las propiedades de la muestra y de los factores de calibración del montaje. La segunda función del fotodiodo de referencia es la de permitir hacer medidas absolutas de susceptibilidad, es decir sin la utilización de un material de referencia con susceptibilidad conocida (un cristal de cuarzo, por ejemplo) para ello se hizo una calibración en energía tanto de la señal proporcionada por el fotodiodo como la señal proporcionada por el fotomultiplicador.

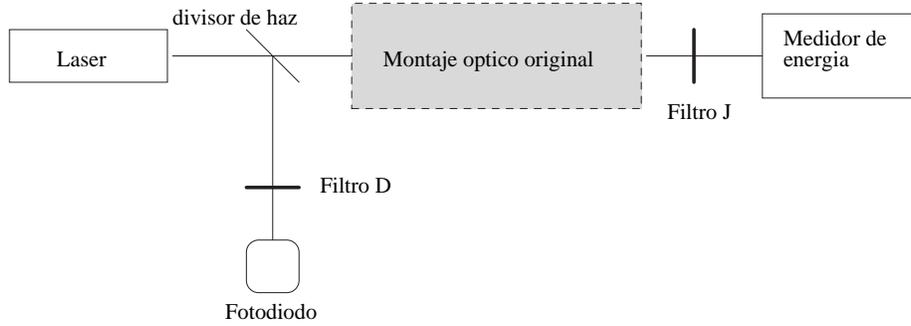


Figura 3.3: Esquema del montaje para la calibración de los detectores

3.2. Calibración del sistema de medición

En la figura (3.3) se muestra un esquema del montaje utilizado para la calibración en energía de los detectores. La única diferencia con respecto al montaje de la figura (3.1) es que ahora en el sitio donde se coloca normalmente la celda de la muestra se colocó el medidor de energía y delante de éste se colocó un filtro de densidad neutra. El procedimiento experimental para dicha calibración se describe a continuación.

3.2.1. Calibración del fotodiodo

Se colocó el medidor de energía en la posición de la celda de la muestra y se tomaron medidas de la señal del fotodiodo (usando el integrador *Boxcar*) para diferentes energías del haz fundamental incidente.

Si \mathcal{E}_i es la energía incidente y V_{ref} es el voltaje producido a la salida del *Boxcar* por el fotodiodo, entonces la energía medida por el *julimetro* es:

$$\mathcal{E}_J = \mathcal{E}_i \times F_J = \alpha_J \times V_{ref}$$

donde F_J es el factor de atenuación del filtro J en frente del *julimetro*. Por lo tanto la relación

Tabla 3.1: Resultados de la regresión de la recta de calibración del fotodiodo.

Parámetro de la recta	Valor	Error
Pendiente (α_J)	0,452 mJ/mV	$\pm 0,001$
Intercepto	1,5 mJ	$\pm 1,0$

entre la energía incidente y el voltaje del fotodiodo de referencia es:

$$\mathcal{E}_i = \frac{\alpha_J}{F_J} \times V_{ref} \quad (3.1)$$

de modo que a partir de la curva \mathcal{E}_i vs. V_{ref} podemos hallar el factor α_J .

Las condiciones de medición de la curva de calibración fueron las siguientes:

- Medidor de energía MOLETRON con cabezal termoeléctrico con una sensibilidad de 2,35 J/V
- Integrador BOXCAR:
 - Sensibilidad: 20 mV/V
 - Tiempo de integración: 100 ns
 - Número de pulsos integrados: 100
- Factor de atenuación del filtro (F_J): 1 (no se uso filtro)

La figura (3.4) muestra la curva de calibración obtenida y la correspondiente regresión linear, y la tabla (3.1) muestra los resultados para los parámetros de la recta.

El hecho de que el intercepto sea diferente de cero significa que el sistema tiene un pequeño *offset*, es decir que se tiene un voltaje a la salida aun cuando no halla energía incidente.

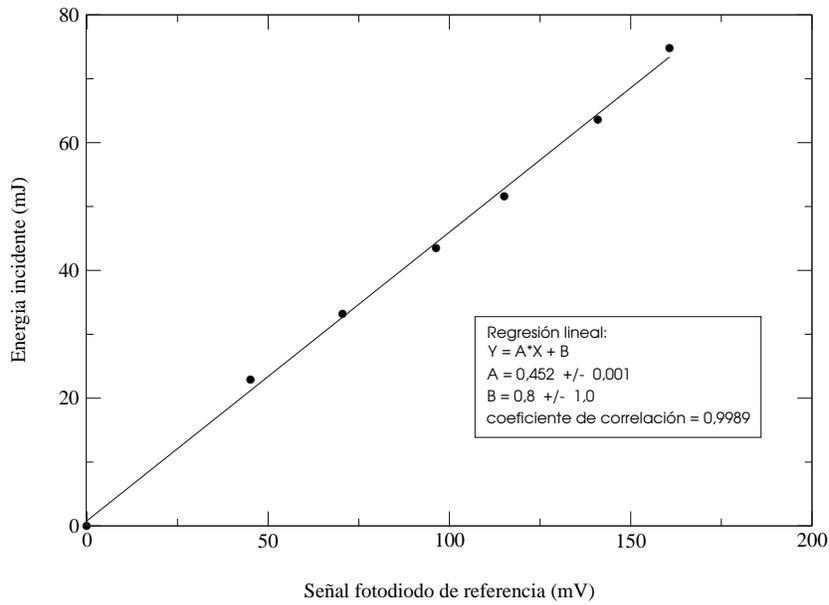


Figura 3.4: Curva de calibración del fotodiodo de referencia.

3.2.2. Calibración del fotomultiplicador

Para la calibración del tubo fotomultiplicador se utilizó un montaje como el que se muestra esquemáticamente en la figura (3.5). La principal diferencia es que se usó radiación incidente con una longitud de onda de 532 nm, ya que a esta longitud de onda es que se va a medir la radiación de segundos armónicos generada (la radiación de salida del láser YAG es a 1064 nm). Si \mathcal{E}_{FM} es la energía incidente sobre el fotomultiplicador y V_{FM} el voltaje generado por el mismo para dicha energía, entonces se tiene que:

$$\mathcal{E}_{FM} = \alpha_{FM} \times V_{FM} \quad (3.2)$$

pero la energía que incide sobre el fotomultiplicador es:

$$\mathcal{E}_{FM} = F_{FM} \times \mathcal{E}_i$$

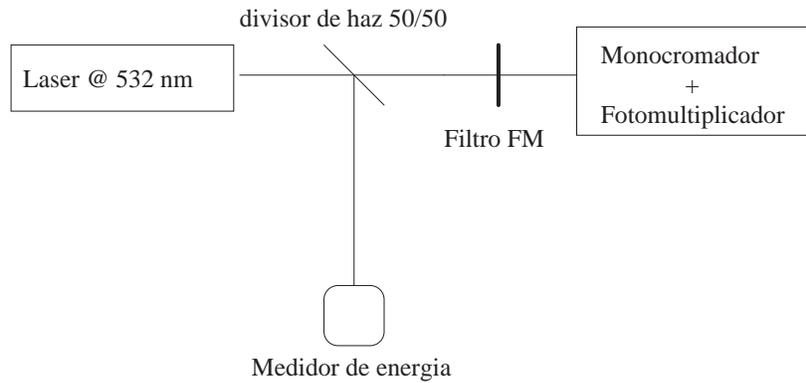


Figura 3.5: Esquema del montaje para la calibración del fotomultiplicador.

donde F_{FM} es el factor de atenuación del filtro en frente del fotomultiplicador, y \mathcal{E}_i es la energía incidente medida por el Julimetro, es decir que:

$$\mathcal{E}_i \times F_{FM} = \alpha_{FM} \times V_{FM}$$

por lo tanto, del mismo modo que se hizo con la calibración del fotodiodo de referencia, a partir de la curva \mathcal{E}_{FM} vs. V_{FM} podemos encontrar α_{FM} .

Las condiciones de medición de la curva de calibración fueron las siguientes:

- Integrador BOXCAR:
 - Sensibilidad: 5 mV/V
 - Tiempo de integración: 100 ns
 - Número de pulsos integrados: 100
- Voltaje del fotomultiplicador: 1000 V
- Factor de atenuación del filtro (F_{FM}): 10^{-6}

La figura (3.6) muestra la curva de calibración \mathcal{E}_{FM} vs. V_{FM} obtenida así como la regresión lineal realizada. El resultado del ajuste se muestra en la tabla (3.2).

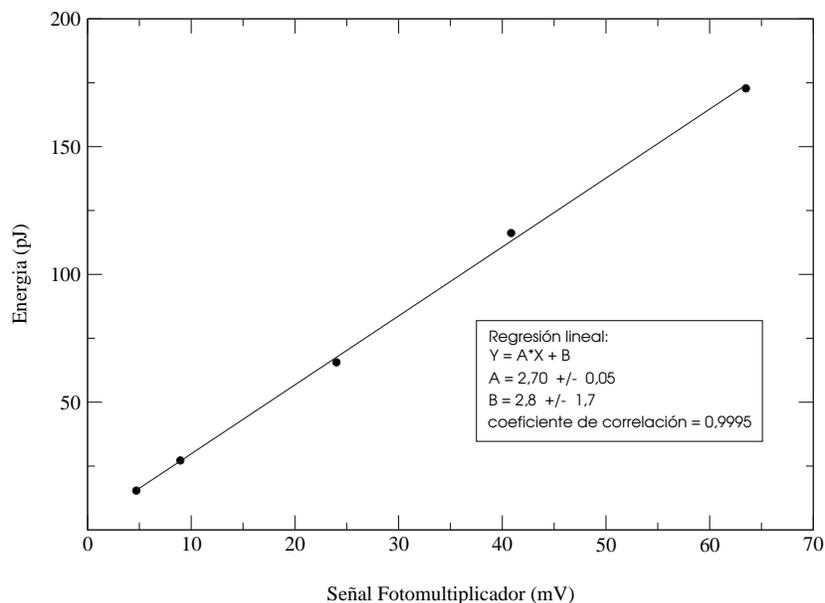


Figura 3.6: Curva de calibración del fotomultiplicador.

Tabla 3.2: Regresión lineal de la curva de calibración del fotomultiplicador.

Parámetro de la recta	Valor	Error
Pendiente (α_{FM})	2,7 pJ/mV	$\pm 0,05$
Intercepto	2,8 pJ	$\pm 1,7$

La calibración de los detectores permite hacer medidas de susceptibilidad absolutas, es decir que no se necesita utilizar un material de referencia con susceptibilidad conocida. Sin embargo, debido a que dicha calibración se hace para una configuración dada de los elementos ópticos, la mínima desviación o descolocación de alguno de ellos o la sustitución de uno por otro, hace necesario la recalibración del montaje. Esto es algo que se tiene que hacer con cierta frecuencia para asegurar la confiabilidad de las mediciones.

3.3. Tiempo de respuesta del sistema

A causa de la variabilidad de la energía de los pulsos de salida del láser usamos en nuestro sistema de detección un integrador *Boxcar* mediante el cual se logra suavizar dichas fluctuaciones. Debido al tipo de procesamiento que realiza el integrador *Boxcar* el sistema no responde instantáneamente a las variaciones de la señal de GSA sino que tiene un tiempo de respuesta finito, y este tiempo depende del número de pulsos procesados por el *Boxcar*.

En la utilización de un integrador *Boxcar* siempre se tiene un compromiso entre el mejoramiento de la relación señal/ruido y el tiempo de respuesta del sistema. Así, si se quiere aumentar la relación señal/ruido se deben procesar un mayor número de pulsos, lo que resulta en un tiempo de respuesta más largo. En la figura (3.7) se muestran las señales de salida del integrador *Boxcar* para varias condiciones de procesamiento (tanto de la señal de referencia como la señal de GSA) a partir del instante en que se hace incidir el láser sobre el sistema. Con base a los resultados mostrados se decidió utilizar un número de 100 pulsos para ser procesados por el *Boxcar*. Esto nos proporciona una buena estabilidad de la señal con un tiempo de respuesta de 1 minuto el cual no es excesivamente largo.

3.4. Caracterización de la radiación detectada

La radiación producida por el láser YAG es de naturaleza pulsada. En el corto tiempo de duración de un pulso se emite una cantidad de energía del orden de los mJ, esto implica que cada pulso tiene una potencia que está en el orden de los megavatios.

El perfil temporal de los pulsos de salida del láser se puede considerar como aproximadamente gaussiano, es decir que la magnitud del vector de Poynting de la radiación incidente sobre la interfaz formada por dos medios se puede escribir como:

$$S(\omega) = S_0(\omega) f_0(t)$$

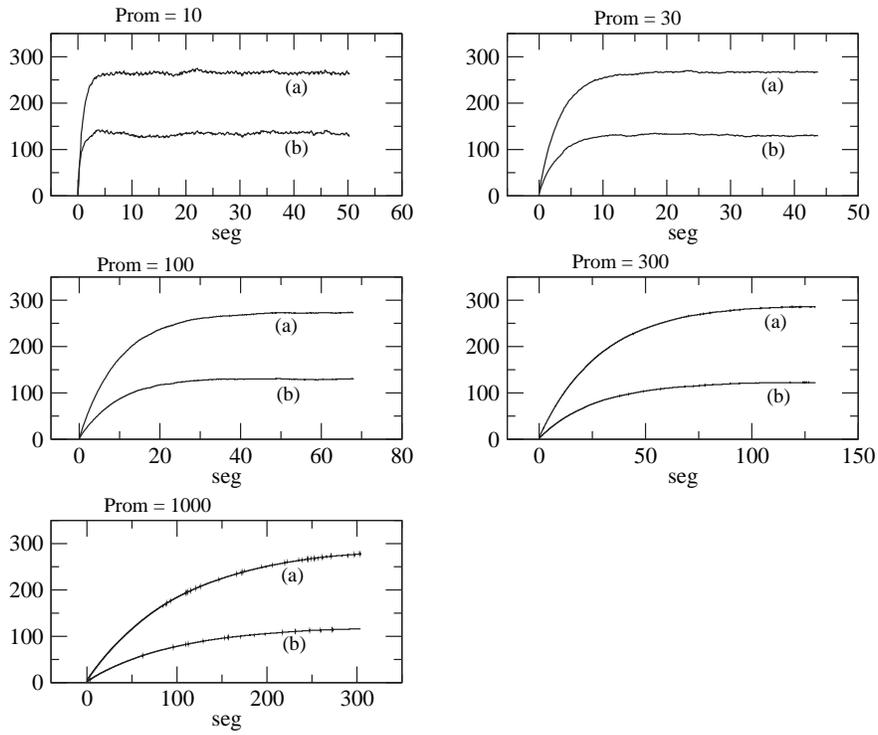


Figura 3.7: Tiempo de respuesta del sistema de medición para diferentes números de pulsos promediados. (a) Referencia, (b) señal de GSA.

donde $f_0(t)$ es una función de tipo gaussiana:

$$f_0(t) = \exp\left(-\frac{t^2}{2\sigma_0^2}\right)$$

y el parámetro σ_0 caracteriza el ancho del pulso, y el máximo de la curva es:

$$S_0(\omega) = \frac{n_1(\omega)c}{8\pi} |E_o(\omega)|^2$$

siendo $E_o(\omega)$ la amplitud pico del campo incidente y $n_1(\omega)$ el índice de refracción del medio 1 desde el cual incide el campo sobre la interfaz. El flujo de energía incidente es:

$$\mathcal{F}(\omega) = S(\omega)\Delta A$$

donde ΔA es la sección transversal del haz en el punto de incidencia.

De igual forma la magnitud del vector de POYNTING del haz de SA emergente es:

$$S(2\omega) = S_0(2\omega)f_2(t)$$

con $f_2(t)$ también una función gaussiana:

$$f_2(t) = \exp\left(-\frac{t^2}{2\sigma_2^2}\right)$$

σ_2 el ancho efectivo del pulso, y:

$$S_0(2\omega) = \frac{c}{8\pi}n_2(2\omega)|E_0(2\omega)|^2$$

donde $E_0(2\omega)$ es la amplitud pico del campo de SA y $n_2(2\omega)$ es el índice de refracción del medio 2 en el cual se propaga la radiación de SA emergente.

El flujo de energía de la radiación de SA emergente es:

$$\mathcal{F}(2\omega) = S(2\omega)\Delta A'$$

donde $\Delta A'$ es la sección transversal del haz de SA.

El fotomultiplicador produce a su salida una señal que es proporcional al flujo de energía de la radiación de segundos armónicos, $\mathcal{F}(2\omega)$, y el *Boxcar* integra dicha señal durante un tiempo $2T_b$ para producir un voltaje D.C., V_{FM} , proporcional a valor medio temporal de $\mathcal{F}(2\omega)$, es decir:

$$V_{FM} = K \times \frac{1}{2T_b} \int_{-T_b}^{T_b} \mathcal{F}(2\omega) dt = K \times \frac{\mathcal{E}_{FM}}{2T_b}$$

y de acuerdo a la ec. (3.2), tenemos entonces que:

$$K = \frac{2T_b}{\alpha_{FM}}$$

Finalmente, podemos relacionar el voltaje de salida del *Boxcar* con la amplitud del campo de la radiación de segundos armónicos, ya que:

$$\begin{aligned} \int_{-T_b}^{T_b} \mathcal{F}(2\omega) dt &= S_0(2\omega) \Delta A' \times \int_{-T_b}^{T_b} f_2(t) dt \\ &= S_0(2\omega) \Delta A' \times B' \\ &= \frac{c}{8\pi} n_2(2\omega) |E_0(2\omega)|^2 \Delta A' \times B' \end{aligned}$$

donde $B' = \int_{-T_b}^{T_b} f_2(t) dt$, por lo tanto:

$$V_{FM} = \frac{1}{\alpha_{FM}} \times \frac{c}{8\pi} n_2(2\omega) |E_0(2\omega)|^2 \Delta A' \times B'$$

De la misma manera encontramos la relación entre señal producida por el fotodiodo de referencia y la amplitud del campo fundamental incidente:

$$V_{ref} = \frac{1}{\alpha_J} \times \frac{c}{8\pi} n_1(\omega) |E_0(\omega)|^2 \Delta A \times B$$

donde, como antes, $B = \int_{-T_b}^{T_b} f_0(t) dt$

Así vemos que el cociente de las señales detectadas es proporcional al cociente de las intensidades de las radiaciones incidente y generada, es decir:

$$\tilde{R} \equiv \frac{V_{FM}}{V_{ref}^2} = \left(\frac{8\pi}{c} \frac{\alpha_J^2}{\alpha_{FM}} \frac{n_2(2\omega)}{n_1^2(\omega)} \frac{\Delta A' \times B'}{(\Delta A \times B)^2} \right) \frac{|E_0(2\omega)|^2}{|E_0(\omega)|^4} \quad (3.3)$$

por lo tanto, de acuerdo a la relación 2.47 y 2.49, encontramos que este factor \tilde{R} contiene la

Tabla 3.3: Parámetros experimentales conocidos.

Interfaz	α_J	α_{FM}	n_1	n_2	ΔA	θ_i
heptano/agua	0,452 mJ/mV	2,7 pJ/mV	1,388	1,33	0,5 mm ²	59,4°
aire/agua	0,452 mJ/mV	2,7 pJ/mV	1	1,33	0,5 mm ²	45°

información sobre la susceptibilidad no lineal de la interfaz.

3.4.1. Condiciones experimentales

Para poder obtener el valor correcto de la susceptibilidad de la muestra bajo estudio debemos encontrar los valores de los parámetros que aparecen en la expresión (3.3). En la tabla (3.3) se presentan los valores de los parámetros conocidos.

La sección transversal del haz de SA emergente ($\Delta A'$) esta relacionada con la sección transversal del haz incidente (ΔA) de la siguiente manera:

$$\frac{\Delta A'}{\Delta A} = \sqrt{\frac{1 - \left(\frac{n_1(\omega)}{n_2(2\omega)}\right) \text{sen}^2(\theta_i)}{1 - \text{sen}^2(\theta_i)}}$$

por lo tanto los valores de $\Delta A'$ para ambas interfaces son:

Tabla 3.4: Valores del parámetro $\Delta A'$.

Sección transversal	heptano/agua	aire/agua
$\Delta A'$ (mm ²)	0,47	0,56

3.4.1.1. Perfil temporal del láser y la radiación de SA

Para hallar los factores B y B' que aparecen en la expresión (3.3) se debe conocer los perfiles temporal de los haces. El perfil de láser YAG utilizado es aproximadamente gaussiano y

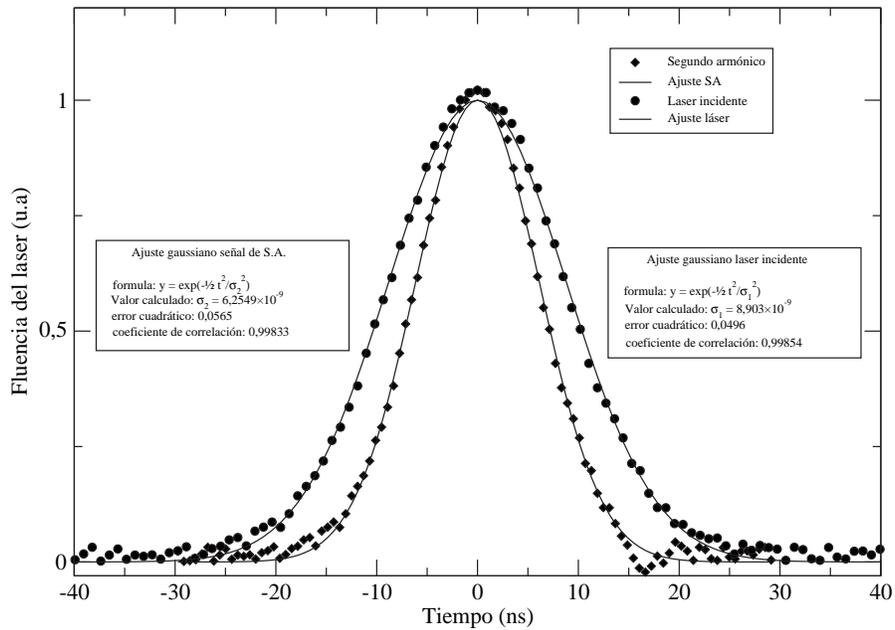


Figura 3.8: Ajuste gaussiano de los pulsos del láser incidente y la radiación de SA emergente.

de acuerdo al fabricante tiene un ancho de pulso a la mitad del máximo (FWHM) de alrededor de 10 ns. Para hallar la forma exacta de dichos perfiles utilizamos un osciloscopio digital Tektronic DSO 3400 para adquirir una serie de pulsos a partir de los cuales se realizó un ajuste gaussiano. Una vez hecho el ajuste de cada pulso se realizó la integral correspondiente para hallar tanto B como B' .

En la figura (3.8) se muestran los pulsos del láser incidente y de la radiación de SA emergente normalizados con respecto a sus máximos, así como el ajuste gaussiano correspondiente. Cada curva corresponde en realidad a un promedio de 128 pulsos realizado por el osciloscopio. Con esto se logra aumentar considerablemente la relación señal/ruido.

Del ajuste gaussiano de los pulsos obtenemos los valores para los anchos de pulso que se muestran en la tabla (3.5). Para cada pulso el ancho se calculó a la mitad del máximo, el cual se define como:

$$\text{FWHM} = \sqrt{\ln(256)} \sigma$$

Tabla 3.5: Ancho de los pulsos.

Ancho del pulso del láser	Ancho del pulso de SA
20,96 ns	14,73 ns

La ventana de integración utilizada con el *Boxcar* en todas las medidas fue de 60 ns centrada en los pulsos. Si observamos los pulsos medidos en la figura (3.8) vemos que una ventana de 60 ns abarca casi completamente los pulsos, por lo tanto podemos decir sin cometer un error apreciable que:

$$B \cong \int_{-\infty}^{\infty} f_0(t) dt = \sqrt{2\pi} \sigma_0$$

igualmente para B' tenemos:

$$B' \cong \int_{-\infty}^{\infty} f_2(t) dt = \sqrt{2\pi} \sigma_2$$

al realizar ambas integraciones con los parámetros de las gaussianas obtenidos a partir de los ajustes, encontramos entonces para ambos factores lo siguiente:

B	B'
22,32 ns	15,68 ns

Con todos los parámetros ya calculados podemos hallar entonces el valor del factor que aparece entre parentesis en la ec. (3.3) para cada tipo de interfaz estudiada (tabla 3.6). Para nuestra conveniencia lo denotaremos como:

$$Q = \left(\frac{8\pi}{c} \frac{\alpha_J^2}{\alpha_{FM}} \frac{n_2(2\omega)}{n_1^2(\omega)} \frac{\Delta A' \times B'}{(\Delta A \times B)^2} \right)$$

Tomando en cuenta que la sensibilidad mínima del *Boxcar* es de 1 V de salida por cada 5 mV en la entrada y que la lectura del mismo proporciona 3 cifras significativas, la señal

Tabla 3.6: Valor del parámetro Q .

	Interfaz heptano/agua	Interfaz aire/agua
$Q \left(\frac{\text{erg}}{\text{cm}^3 \text{mV}} \right)$	$1,729 \times 10^7$	$3,967 \times 10^7$

mínima a la entrada que se puede medir es de $5 \mu\text{V}$. De acuerdo a la curva de calibración del fotomultiplicador esto corresponde a una radiación con energía del orden 10^{-15} joules. Si suponemos que esta energía de SA se produce para la máxima radiación fundamental incidente, que de acuerdo a la curva de calibración del fotodiodo de referencia es de unos 160 mJ, entonces de acuerdo a las ecuaciones (3.4), (3.5) y (2.48) los valores de $\chi^{(2)}$ más bajos que se pueden medir con este montaje son del orden de 10^{-14} e.s.u.

3.4.2. Análisis de la polarización

La radiación de segundos armónicos producida es analizada por el polarizador (N) colocado en frente de la entrada del monocromador. Ya que dicho polarizador es utilizado para detectar la radiación de SA con polarización a un ángulo ψ con respecto al plano de incidencia debemos considerar la amplitud:

$$E_{\psi}(2\omega) = E_p(2\omega) \cos(\psi) + E_s(2\omega) \sin(\psi)$$

donde los subíndices p y s denotan las componentes paralelas y normal al plano de incidencia respectivamente. En este caso la magnitud del vector de POYNTING es:

$$S_{\psi}(2\omega) = \frac{c}{8\pi} |E_{\psi}(2\omega)|^2$$

con el correspondiente flujo de energía igual a:

$$\mathcal{F}_{\psi}(2\omega) = S_{\psi}(2\omega) \Delta A$$

y el cociente entre las intensidades incidente y detectada será entonces:

$$R_\psi = \frac{|E_\psi(2\omega)|^2}{|E_0(\omega)|^4} = \tilde{R}/Q \quad (3.4)$$

3.4.2.1. Lámina de retardo de media onda

Si la radiación incidente está linealmente polarizada con el ángulo de polarización determinado por la rotación de la lámina de retardo de media onda entonces tenemos para la polarización p (paralela al plano de incidencia):

$$E_{0p} = E_0(\omega) \cos(2\varphi)$$

y para la polarización s (normal al plano de incidencia):

$$E_{0s} = E_0(\omega) \sen(2\varphi)$$

donde φ es el ángulo de rotación de la lámina de retardo.

En tal caso, si se coloca el polarizador analizador (N) para detectar la radiación de SA con polarización p ($\psi = 0^\circ$) tenemos:

$$R_p(\theta_i, \varphi) = \frac{|E_p(2\omega)|^2}{|E_0(\omega)|^4}$$

y usando la expresión para $E_p(2\omega)$ dada por la ec. (2.47) obtenemos:

$$R_p(\theta_i, \varphi) = |a_{ppp} \cos^2(2\varphi) + a_{pss} \sen^2(2\varphi) + a_{pps} \sen(2\varphi) \cos(2\varphi)|^2$$

De igual modo, si se analiza la polarización s ($\psi = 90^\circ$) obtenemos:

$$R_s(\theta_i, \varphi) = |a_{spp} \cos^2(2\varphi) + a_{sss} \sen^2(2\varphi) + a_{sps} \sen(2\varphi) \cos(2\varphi)|^2$$

Dado que sólo hay dos estados de polarización independientes cualquier ángulo de polarización ψ arbitrario se puede analizar en términos de las polarizaciones s y p de acuerdo a la relación:

$$R_\psi(\theta_i, \varphi) = R_p \cos^2(\psi) + R_s \sin^2(\psi) + 2\sqrt{R_p R_s} \cos(\delta\phi) \sin(\psi) \cos(\psi) \quad (3.5)$$

donde $\delta\phi$ es la diferencia de fase entre R_p y R_s . Por lo tanto sólo es necesario medir la señal con polarización p y la señal con polarización s.

3.4.2.2. Lámina de retardo de cuarto de onda

En general las componentes del tensor $\chi_{ijk}^{(2)}$ tienen valores complejos. Para determinar tanto su parte real como su parte imaginaria, analizamos la dependencia de la polarización de la radiación de SA emergente con respecto al campo incidente. La ventaja de una lámina de retardo de cuarto de onda con respecto a una de media onda, es el hecho de que después de pasar a través de la misma, el campo incidente tiene información adicional sobre la fase relativa de sus componentes que depende del ángulo de rotación φ . Esto se puede usar para obtener las fases relativas de las componentes de $\chi_{ijk}^{(2)}$ [40, 41].

Si la radiación incidente tiene polarización en la dirección p, tendrá las siguientes componentes después de pasar a través de de una lámina de retardo de cuarto de onda:

$$E_{op} = \frac{1}{\sqrt{2}} E_o (i + \cos 2\varphi), \quad E_{os} = \frac{1}{\sqrt{2}} \eta E_o \sin 2\varphi \quad (3.6)$$

con $\eta = 1$ para rotación en el sentido del reloj, y $\eta = -1$ para rotación en sentido contrario al reloj.

El campo incide sobre la interfaz y genera radiación de segundos armónicos. La radiación de SA detectada dependerá del ángulo de rotación de la lámina de retardo y del ángulo de rotación del polarizador (N) en frente del monocromador, por lo tanto:

$$R_\psi = \frac{|E_p(2\omega) \cos \psi + E_s(2\omega) \sin \psi|^2}{|E_0(\omega)|^2}$$

al sustituir las expresiones para $E_p(2\omega)$ y $E_s(2\omega)$ dadas por (2.47) y la expresión para $E_0(\omega)$ dada por (3.6), y usando las identidades trigonométricas para simplificar las potencias de las funciones $\sin \varphi$ y $\cos \varphi$, se obtiene una expresión complicada para R_ψ que se puede escribir como:

$$R_\psi(\varphi) = \sum_{k=0}^4 [S_k \sin(k2\varphi) + C_k \cos(k2\varphi)] \quad (3.7)$$

donde las constantes S_k y C_k están relacionadas en general con las constantes a_{ppp} , a_{pps} , a_{psp} , a_{sps} y a_{spp} de la siguiente forma:

Para $\psi = 0$ (polarización p):

Para $\psi = 90^\circ$ (polarización s):

$$\begin{aligned} C_0 &= \frac{19}{32} |a_{ppp}|^2 + \frac{3}{32} |a_{pps}| + \frac{3}{32} \text{Re}\{a_{ppp}a_{pps}^*\}^2 & C_0 &= \frac{5}{32} |a_{sps}|^2 \\ C_1 &= \frac{1}{4} \text{Im}\{a_{ppp}a_{pps}^*\} & C_1 &= 0 \\ C_2 &= \frac{3}{8} |a_{ppp}|^2 - \frac{1}{8} |a_{pps}|^2 + \frac{1}{4} \text{Re}\{a_{ppp}a_{pps}^*\} & C_2 &= -\frac{4}{32} |a_{sps}|^2 \\ C_3 &= -C_1 & C_3 &= 0 \\ C_4 &= \frac{1}{32} |a_{ppp}|^2 + \frac{1}{32} |a_{pps}|^2 - \frac{1}{16} \text{Re}\{a_{ppp}a_{pps}^*\} & C_4 &= -\frac{1}{32} |a_{sps}|^2 \\ S_i &= 0 & S_i &= 0 \end{aligned} \quad (3.8)$$

Por lo tanto un análisis de FOURIER de la intensidad de SA medida en función del ángulo de rotación de la lámina de retardo (lo que se denomina *espectro de polarización*) permitirá la evaluación de dichas constantes, a partir de las cuales se pueden obtener las componentes del tensor de susceptibilidad no lineal, $\chi_{ijk}^{(2)}$ para la película adsorbida en la interfaz bajo estudio.

Además un análisis de FOURIER permitirá dilucidar si la película bajo estudio posee o no simetría de inversión, ya que de acuerdo a lo establecido en la sección (2.2.1.3) para una película con simetría de inversión se tiene que $a_{spp} = a_{pps} = 0$, por lo tanto en dicho caso las componentes S_i tanto para $\psi = 0^\circ$ como para $\psi = 90^\circ$ son idénticamente igual a cero. En consecuencia si se encuentra que al realizar el análisis de FOURIER las S_i son significativamente diferentes de cero se estará en presencia de una película que no posee simetría de inversión.

3.4.2.3. Analisis de FOURIER

La data experimental (figuras 5.1) es un muestreo de la función $R_\psi(\varphi)$ (ec. 3.7) en el rango comprendido entre $(0^\circ, 180^\circ)$, con un intervalo de muestreo de 3° , es decir

$$R_\psi(n) = R_\psi(3^\circ \times n), \quad n = 0, 1, 2, \dots, 59$$

esto proporciona una secuencia de $N = 60$ elementos. Por lo tanto, la transformada discreta de FOURIER de dicha secuencia, $A(k)$, nos proporcionará los coeficientes C_k y S_k .

$$A(k) = \mathcal{F}\{R_\psi(n)\} = \frac{1}{N} \sum_{n=0}^{N-1} R_\psi(n) e^{-2\pi i n k / N}, \quad k = -30, \dots, 0, \dots, 30$$

y la inversa

$$\begin{aligned} R_\psi(n) &= \sum_{k=-\frac{N}{2}}^{\frac{N}{2}} A(k) e^{2\pi i k n / N} \\ &= \sum_{k=-\frac{N}{2}}^{\frac{N}{2}} A(k) \left[\cos\left(\frac{2\pi k n}{N}\right) + i \operatorname{sen}\left(\frac{2\pi k n}{N}\right) \right] \\ &= \sum_{k=0}^{\frac{N}{2}} \left[A(k) + A(-k) \right] \cos\left(\frac{2\pi k n}{N}\right) + i \left[A(k) - A(-k) \right] \operatorname{sen}\left(\frac{2\pi k n}{N}\right) \end{aligned}$$

pero dado que $R_\psi(n)$ es real se tiene que $A(-k) = A^*(k)$ por lo tanto

$$\begin{aligned} R_\psi(n) &= \sum_{k=0}^{\frac{N}{2}} [A(k) + A^*(k)] \cos\left(\frac{2\pi kn}{N}\right) + i[A(k) - A^*(k)] \operatorname{sen}\left(\frac{2\pi kn}{N}\right) \\ &= \sum_{k=0}^{\frac{N}{2}} 2 \operatorname{Re}\{A(k)\} \cos\left(\frac{2\pi kn}{N}\right) - 2 \operatorname{Im}\{A(k)\} \operatorname{sen}\left(\frac{2\pi kn}{N}\right) \end{aligned}$$

si comparamos la expresión anterior con la ec. (3.7) vemos que

$$C_k = 2 \operatorname{Re}\{A(k)\}$$

$$S_k = -2 \operatorname{Im}\{A(k)\}$$

por lo tanto a partir del análisis de FOURIER de los espectros de polarización de la señal de SA podremos hallar las constantes $a_{\alpha\beta\gamma}$ las cuales nos proporcionan a su vez las componentes de la susceptibilidad $\chi^{(2)}$.

Capítulo 4

Propiedades de la molécula estudiada

En este trabajo nos hemos planteado como objetivo general el estudio de las propiedades ópticas no lineales de moléculas orgánicas adsorbidas en la interfaz líquida. En particular nos enfocaremos en moléculas de colorante (cromóforo) atadas a una larga cadena alifática adsorbidas en la superficie del agua.

Como sistema modelo para este estudio utilizamos una molécula anfifílica derivada de la fluoresceína (fig. 4.1), específicamente la 5-Hexadecanoilaminofluoresceína ($C_{36}H_{43}NO_6$). Esta molécula (de aquí en adelante 5-HFLC) tiene una cadena alifática de 16 carbonos atada a una cabeza hidrofóbica formada por el cromóforo de fluoresceína. Debido a su naturaleza anfifílica la molécula es insoluble tanto en agua pura como en heptano.

La fluoresceína y sus derivados pertenecen a la familias de los xantenos. Estos son colorantes que se caracterizan por una intensa banda de fluorescencia en la región amarillo-verde del espectro visible[42, 43]. Este tipo de moléculas se usan ampliamente como agentes colorantes en polímeros[44, 45], concentradores solares[44, 45], microscopía de fluorescencia[46], etc. Derivados lipofílicos de fluoresceína se han usado como sondas para experimentos de recuperación de fluorescencia después de sufrir *photobleaching*[47, 48, 49, 50] y en mediciones de transferencia de energía mediante procesos FÖESTERS resonantes, para determinar la di-

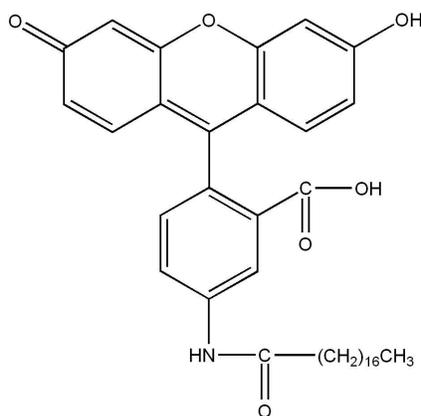


Figura 4.1: Molécula estudiada

fusión lateral y propiedades de transporte en membranas celulares[51, 52, 53, 54]. El enorme coeficiente de absorción, gran eficiencia cuántica de fluorescencia, y sus interesantes propiedades de *photobleaching* sumado a la remarcable sensibilidad de sus propiedades fotofísicas al pH y polaridad de su microentorno hacen a la fluoresceína y sus derivados muy atractivos para estudios espectroscópicos. Este tipo de moléculas incorporadas en sistemas caracterizados por geometrías restringidas, tal como la interfaz entre dos medios, proporciona información invaluable sobre la interrelación entre su estructura y sus propiedades espectroscópicas.

4.1. Características físico-química de la 5-HFLC

Como punto previo a cualquier estudio sobre las propiedades de esta molécula en la interfaz líquido/líquido (L/L) necesitamos conocer sus propiedades físico-químicas en general, particularmente sus propiedades en solución y sus propiedades espectroscópicas.

4.1.1. Propiedades espectroscópicas

En la figura (4.2) se muestra el espectro de absorción de la molécula. El pico principal a 490 nm corresponde a la transición $S_0 \rightarrow S_1$ [57], esta es la transición entre HOMO y LUMO

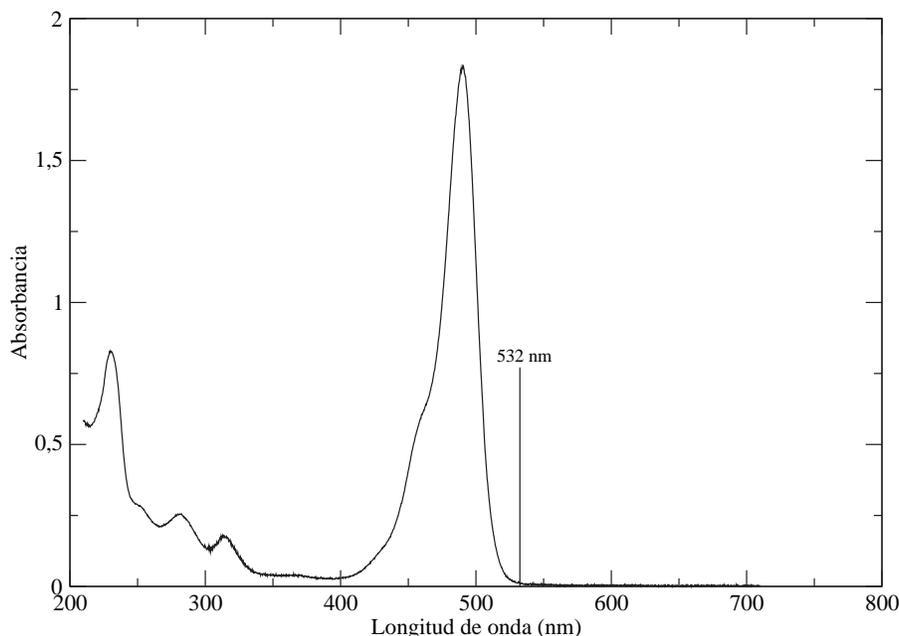


Figura 4.2: Espectro de fluoresceina en etanol

y de acuerdo a los resultados obtenidos del cálculo semi-empírico el momento dipolar de transición correspondiente esta orientado a lo largo del eje molecular z' .

La hiperpolarizabilidad de la 5-HFLC esta gobernada principalmente por la respuesta óptica del sistema de electrones- π del cromóforo. Especialmente por la fuerte banda de absorción alrededor de 490 nm y una banda de absorción de dos fotones alrededor de 324 nm. Estas bandas se originan de la amplia delocalización de los electrones- π en el cromóforo y han sido asignadas a las transiciones $S_0 \rightarrow S_1$ y $S_0 \rightarrow S_2$ respectivamente [57]. La molécula de fluoresceina en su estado base tiene una simetría aproximada C_{2v} con el eje principal de simetría a través del átomo oxígeno en el esqueleto del xanteno y a través del enlace carbono-carbono que une el anillo fenil sustituyente. El momento dipolar de la transición $S_0 \rightarrow S_1$ yace en el plano del esqueleto de xanteno y aproximadamente perpendicular al eje de simetría, dirigido a lo largo del eje z' molecular [58]. Por el contrario el momento dipolar de la transición $S_0 \rightarrow S_2$ yace paralelo al eje de simetría C_{2v} y por lo tanto casi normal al momento

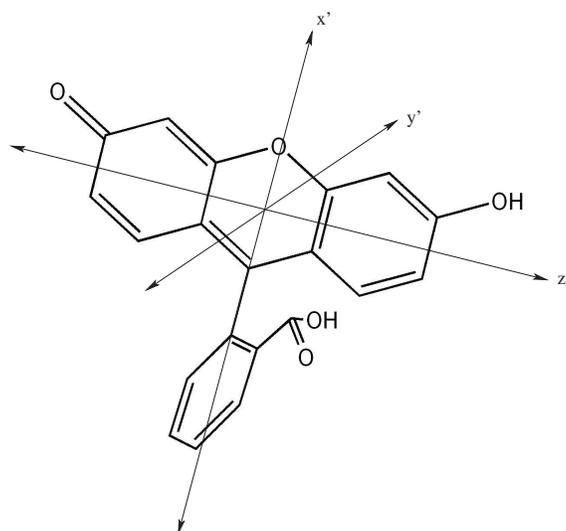


Figura 4.3: Orientación de los ejes moleculares en la molécula de fluoresceína. La cadena hidrofóbica se omite por claridad.

dipolar de la transición principal [58].

4.2. Cálculo de la hiperpolarizabilidad β

Para el estudio, mediante la técnica de GSA, de la estructura orientacional de este tipo de moléculas adsorbidas en una interfaz es necesario conocer la respuesta óptica de las mismas. En particular su polarizabilidad de segundo orden o hiperpolarizabilidad, β , ya que dicho conocimiento es el que nos permitirá relacionar la respuesta óptica macroscópica de la película adsorbida en la interfaz con la orientación que adquieren las moléculas que la componen.

Aunque la respuesta óptica no lineal de un sistema microscópico se puede tratar en forma fenomenológica extendiendo el modelo de LORENTZ con un término anarmónico [38], y se puede obtener cierta información general de dicho tratamiento, este tipo de procedimiento es demasiado fenomenológico y omite muchos aspectos importantes relativos al sistema real bajo estudio. Un sistema material real está compuesto por átomos los cuales interactúan entre sí para formar moléculas y/o estructuras cristalinas. Para describir correctamente la respuesta

óptica no lineal de un sistema real es necesario considerar cada aspecto estructural del material tal como la posición de los átomos, estructura de las bandas de energía electrónica, tipos de enlace, etc. Por lo tanto el cálculo de la respuesta óptica no lineal debe ser un cálculo mecánico cuántico.

En los materiales inorgánicos de tipo cristalino los átomos interactúan entre si para formar una red macroscópica. Para calcular la respuesta óptica no lineal de esta red de átomos prácticamente infinita se utilizan modelos simplificados que aprovechan la simetría estructural del cristal. Por ejemplo, se aprovecha la estructura de bandas de energía y las excitaciones elementales del cristal para reducir este sistema con un enorme número de grados de libertad a un modelo que sea computacionalmente manejable. Los materiales orgánicos, por otro lado, están normalmente compuestos de entidades microscópicas, es decir las moléculas, las cuales interaccionan entre si para formar cristales moleculares. La energía de interacción intramolecular (enlaces covalentes, etc) es en general mucho más grande que la interacción intermolecular, la cual involucra normalmente interacciones de van der Waals y/o enlaces de hidrógeno. Por lo tanto, a diferencia de los materiales inorgánicos, los materiales orgánicos se pueden considerar como una colección de unidades moleculares débilmente interactuantes. Cada una interactuando independientemente con el campo electromagnético externo. La interacción intermolecular se puede tomar en cuenta adecuadamente considerando las correcciones al campo local.

Entonces para materiales orgánicos la susceptibilidad no lineal macroscópica $\chi_{ijk}(2\omega; \omega, \omega)$ se puede relacionar con la hiperpolarizabilidad molecular $\beta_{ijk}(2\omega; \omega, \omega)$ mediante la simple relación [38]:

$$\chi^{(2)}(2\omega; \omega, \omega) = N_s l(\omega, 2\omega) \langle \beta(2\omega; \omega, \omega) R(\phi, \theta, \psi) \rangle_{\text{ave}}$$

donde N_s es la densidad superficial de moléculas, $l(\omega, 2\omega)$ es un factor que describe la correc-

ción de campo local sobre la molécula, β es la hiperpolarizabilidad de la molécula adsorbida en la interfaz y $R(\phi, \theta, \psi)$ es una matriz que describe la transformación desde el sistema de coordenadas de la molécula (x', y', z') (en el cual está expresado β) al sistema de coordenadas del laboratorio (x, y, z) , mediante los ángulos de EULER ϕ, θ, ψ . Los corchetes representan un promedio, mediante una distribución adecuada, sobre todas las orientaciones moleculares en la interfaz. Por lo tanto, la determinación de la susceptibilidad macroscópica se reduce a la determinación de la hiperpolarizabilidad molecular y la distribución de orientaciones de las moléculas en la interfaz.

4.2.1. Método de la suma sobre estados (SOS)

Dado que el número de átomos y electrones en una molécula es usualmente pequeño, el cálculo de la hiperpolarizabilidad molecular se puede realizar a partir de primeros principios sin la necesidad de recurrir a métodos aproximados tal como se hace en los sistemas cristalinos inorgánicos. En tal sentido se han desarrollado sofisticados procedimientos computacionales [60] para el cálculo de la respuesta óptica de moléculas, la exactitud de los cuales ha sido confirmada experimentalmente [61, 62, 63, 64, 65].

De los dos métodos principales para el cálculo de la respuesta óptica molecular, el método de la suma sobre estados (SOS) [62, 60] ofrece varias ventajas. En primer lugar está la habilidad de identificar los procesos de excitación virtual específicos entre los autoestados del sistema que hacen la mayor contribución a β . Esto resulta de describir la hiperpolarizabilidad molecular como una expansión perturbativa sobre todas las excitaciones virtuales posibles. Adicionalmente, el método SOS permite calcular la dependencia en frecuencia o dispersión de β , dado que se fundamenta en la teoría de perturbaciones dependiente del tiempo. Una virtud adicional del método SOS es la capacidad de incluir la naturaleza multielectrónica de la función de onda molecular mediante la teoría de configuración de interacciones (CI) a través de la inclusión de excitaciones múltiples en el desarrollo perturbativo.

El método SOS deriva su nombre de la expresión que proporciona para la hiperpolarizabilidad molecular, la cual contempla la suma, sobre todos los autoestados de energía del sistema, de los términos que involucran los momentos dipolares de transición y las energías de los autoestados. El cálculo de β requiere, por lo tanto, el conocimiento de los momentos dipolares de transición y la energía de los estados excitados de la molécula. La expresión para β que proporciona el método SOS se deriva usando la teoría de perturbaciones dependiente del tiempo. Sin entrar en detalles respecto a la derivación de dicha expresión [3, 5], la presentamos simplemente a continuación:

$$\begin{aligned}
\beta_{ijk} = & \frac{e^2}{8\hbar^2} \sum_n \sum_{n'} \left\{ (r_{gn'}^j r_{nn'}^i r_{gn}^k + r_{gn'}^k r_{nn'}^i r_{gn}^j) \right. \\
& \times \left(\frac{1}{(\omega_{n'g} - \omega)(\omega_{ng} + \omega)} + \frac{1}{(\omega_{n'g} + \omega)(\omega_{ng} - \omega)} \right) \\
& + (r_{gn'}^i r_{nn'}^j r_{gn}^k + r_{gn'}^i r_{nn'}^k r_{gn}^j) \\
& \times \left(\frac{1}{(\omega_{n'g} + 2\omega)(\omega_{ng} + \omega)} + \frac{1}{(\omega_{n'g} - 2\omega)(\omega_{ng} - \omega)} \right) \\
& + (r_{gn'}^j r_{nn'}^k r_{gn}^i + r_{gn'}^k r_{nn'}^j r_{gn}^i) \\
& \left. \times \left(\frac{1}{(\omega_{n'g} - \omega)(\omega_{ng} - 2\omega)} + \frac{1}{(\omega_{n'g} + \omega)(\omega_{ng} + 2\omega)} \right) \right\} \quad (4.1)
\end{aligned}$$

Aquí, ω es la frecuencia del campo aplicado, $r_{n'n}^i = \langle \psi_{n'} | r^i | \psi_n \rangle$ es el elemento de matriz entre los estados electrónicos $\psi_{n'}$ y ψ_n del operador de desplazamiento r^i a lo largo del i – esimo eje molecular, y $\hbar\omega_{ng}$ es la separación de energía entre el estado base (denotado por g) y un estado excitado n .

4.2.2. Procedimiento para el cálculo de β

El cálculo de β para la molécula de 5-HFLC se realizó mediante el programa de química computacional Gaussian98. Para tal fin se siguieron los siguientes pasos [60, 141]:

- Se optimizó la geometría de la molécula mediante el método de mecánica molecular UFF.
- Se calcularon las energías de excitación y los momentos dipolares de transición mediante el método semiempírico ZINDO al nivel de excitaciones simples.
- Con los valores de energía y momentos dipolares arrojados por ZINDO se calcularon las componentes de β mediante un programa realizado en MATLAB en el cual se implementó la expresión de β ec.(4.1).

4.2.3. Resultados del cálculo semi-empírico

Después de seguir los pasos anteriores se obtuvieron los resultados mostrados en la tabla (4.1) para los parámetros espectroscópicos del cromóforo de fluoresceína mostrados, así como las componentes de β mostradas a continuación. En este caso usamos como longitud de onda de la radiación fundamental incidente el valor de 1064 nm.

$$\beta = 10^{-30} \times \begin{pmatrix} -1,65 & -0,26 & -4,52 & 0,34 & -3,46 & 0,95 \\ 0,87 & 2,86 & 0,46 & -1,38 & 0,30 & -0,20 \\ -3,22 & -1,31 & -95,34 & 0,47 & -7,16 & 0,31 \end{pmatrix} \text{ e.s.u} \quad (4.2)$$

se nota claramente que la componente dominante es $\beta_{z'z'z'}$ ya que tiene un valor que es por lo menos un orden de magnitud mayor que la componente que más se le acerca.

Tabla 4.1: Momentos dipolares (μ_{ng}) y energía de excitación ($\tilde{\nu}_{ng}$) de las dos transiciones principales del cromóforo de fluoresceína. Momento dipolar permanente (μ_{nm}) de los estados respectivos.

Transición	μ_{ng} (u.a)	$\tilde{\nu}_{ng}$ (cm^{-1})
$S_0 \rightarrow S_1$	(0, 0, 56.5)	20245
$S_0 \rightarrow S_2$	(0, 34.2, 0)	31746
Estado	μ_{nm} (u.a)	
S_0	1,22	
S_1	3,22	
S_2	4,32	

4.3. Transformación al sistema del laboratorio

Como se mencionó arriba la susceptibilidad macroscópica de segundo orden $\chi^{(2)}$ se relaciona con la hiperpolarizabilidad molecular, magnitud microscópica, mediante la expresión:

$$\chi^{(2)} = N_s l(\omega, 2\omega) \langle \beta R(\phi, \theta, \psi) \rangle_{ave}$$

donde $R(\phi, \theta, \psi)$ es la matriz de transformación que lleva del sistema de coordenadas moleculares al sistema del laboratorio.

En la figura (4.4) se muestra la relación entre los ejes del sistema del laboratorio y el sistema de coordenadas de la molécula. Nótese que el eje z del laboratorio coincide con la normal a la interfaz y el ángulo θ es el ángulo que forma el eje z' molecular con el eje z de laboratorio.

La matriz de transformación $R(\phi, \theta, \psi)$ corresponde a las 3 rotaciones con los ángulos de EULER ϕ, θ, ψ :

$$R(\phi, \theta, \gamma) = R_1(-\phi) \times R_2(-\theta) \times R_3(-\psi)$$

donde

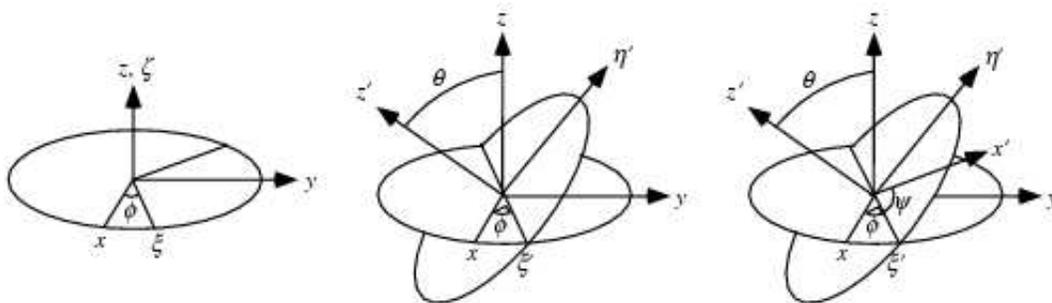


Figura 4.4: Ángulos de Euler y orientación de los ejes moleculares.

$$R_1(-\phi) = \begin{pmatrix} \cos \phi & -\text{sen } \phi & 0 \\ \text{sen } \phi & \cos \phi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$R_2(-\theta) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \theta & -\text{sen } \theta \\ 0 & \text{sen } \theta & \cos \theta \end{pmatrix}$$

$$R_3(-\psi) = \begin{pmatrix} \cos \psi & -\text{sen } \psi & 0 \\ \text{sen } \psi & \cos \psi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

por lo tanto la matriz de transformación es:

$$R = \begin{pmatrix} \cos \psi \cos \theta \cos \phi - \text{sen } \psi \text{sen } \phi & -\cos \psi \cos \theta \text{sen } \phi - \text{sen } \psi \cos \phi & \cos \phi \text{sen } \theta \\ \text{sen } \psi \cos \theta \cos \phi + \cos \psi \text{sen } \phi & -\text{sen } \psi \cos \theta \text{sen } \phi + \cos \psi \cos \phi & \text{sen } \phi \text{sen } \theta \\ -\text{sen } \theta \cos \psi & \text{sen } \theta \text{sen } \psi & \cos \theta \end{pmatrix}$$

Por lo tanto, en términos de sus componentes y de acuerdo a la ley de transformación de

los tensores, la relación entre $\chi^{(2)}$ y β se puede escribir de la siguiente forma:

$$\chi_{ijk} = N_s l_{ii}(2\omega) l_{jj}(\omega) l_{kk}(\omega) \left\langle \sum_{pqr} R_{ip} R_{jq} R_{kr} \beta_{pqr} \right\rangle$$

Para el caso que nos interesa, en el cual la hiperpolarizabilidad tiene una componente dominante orientada a los largo del eje molecular z' ($\beta_{z'z'z'}$), la susceptibilidad $\chi^{(2)}$ se simplifica considerablemente:

$$\chi_{ijk} = N_s l_{\beta_{z'z'z'}} \langle R_{iz'} R_{jz'} R_{kz'} \rangle$$

En tal caso, las 3 componentes independientes de la susceptibilidad de una película adsorbida se reducen a las siguientes expresiones:

$$\begin{aligned} \chi_{zzz} &= N_s l_{zz}(2\omega) l_{zz}^2(\omega) \beta_{z'z'z'} \langle R_{yz'} R_{zz'} R_{yz'} \rangle \\ \chi_{zyy} &= N_s l_{zz}(2\omega) l_{yy}^2(\omega) \beta_{z'z'z'} \langle R_{zz'} R_{yz'} R_{yz'} \rangle \\ \chi_{yzy} &= N_s l_{yy}(2\omega) l_{zz}(\omega) l_{yy}(\omega) \beta_{z'z'z'} \langle R_{yz'} R_{zz'} R_{yz'} \rangle \end{aligned}$$

es decir:

$$\begin{aligned} \chi_{zzz} &= N_s l_{zz}(2\omega) l_{zz}^2(\omega) \beta_{z'z'z'} \langle \cos^3 \theta \rangle \\ \chi_{zyy} &= N_s l_{zz}(2\omega) l_{yy}^2(\omega) \beta_{z'z'z'} \langle \cos \theta \sin^2 \theta \rangle \langle \sin^2 \phi \rangle \\ \chi_{yzy} &= N_s l_{yy}(2\omega) l_{zz}(\omega) l_{yy}(\omega) \beta_{z'z'z'} \langle \cos \theta \sin^2 \theta \rangle \langle \sin^2 \phi \rangle \end{aligned}$$

Por un lado se ve claramente que si la película no absorbe radiación a ω ni a 2ω entonces $l_{ii}(2\omega) = l_{ii}(\omega)$ y esto implica que $\chi_{zyy} = \chi_{yzy}$. Cuando esto ocurre se dice que ésta posee simetría de KLEIMAN.

Además, para el caso de una película isotrópica, no hay una orientación específica con respecto al ángulo ϕ . En tal caso se puede considerar las moléculas de la película distribuidas

uniformemente con respecto a dicho ángulo, y en consecuencia el factor $\langle \text{sen}^2 \phi \rangle$ se reduce a:

$$\langle \text{sen}^2 \phi \rangle = \int_0^{2\pi} \text{sen}^2 \phi \, d\phi = \frac{1}{2}$$

Por lo tanto las componentes de $\chi^{(2)}$ se reducen a las siguientes expresiones:

$$\begin{aligned} \chi_{zzz} &= N_s l_{zz}(2\omega) l_{zz}^2(\omega) \beta_{z'z'z'} \langle \cos^3 \theta \rangle \\ \chi_{zzy} &= \frac{1}{2} N_s l_{zz}(2\omega) l_{yy}^2(\omega) \beta_{z'z'z'} \langle \cos \theta \text{sen}^2 \theta \rangle \\ \chi_{yzy} &= \frac{1}{2} N_s l_{yy}(2\omega) l_{zz}(\omega) l_{yy}(\omega) \beta_{z'z'z'} \langle \cos \theta \text{sen}^2 \theta \rangle \end{aligned} \quad (4.3)$$

4.4. Conclusiones

- De acuerdo al espectro de absorción mostrado en la figura (4.2) para la molécula usada en este trabajo, se puede considerar que el proceso de GSA no es resonante para el segundo armónico de la radiación fundamental usada, ya que esta cae fuera de la banda de absorción. Si bien dicha longitud de onda no está muy alejada de la banda de absorción, para todos los fines prácticos se puede considerar que así lo es y que, por lo tanto, la muestra bajo estudio posee simetría de KLEINMAN, lo cual reduce adicionalmente el número de componentes independientes de $\chi^{(2)}$.
- De los cálculos realizados hemos encontrado que la hiperpolarizabilidad (β) del cromóforo de fluoresceína tiene una componente dominante a lo largo del eje z molecular, que es además la dirección en la que se alinea el momento dipolar de la transición $S_0 \rightarrow S_1$. Debido a esto la obtención del ángulo de orientación de las moléculas en la interfaz se simplifica considerablemente, ya que, de acuerdo a las ecs. (4.3), en ese caso se encuentra una relación simple entre las componentes de $\chi^{(2)}$, β y el ángulo medio de orientación.

- El cálculo teórico de β se hizo siguiendo el procedimiento que se describe en la literatura especializada. Si se quiere, el cálculo carece de una validación rigurosa con respecto a los valores de β obtenidos, el único criterio utilizado para su verificación fue la comparación con valores de β hallados en la bibliografía para otros derivados del xanteno (rodamina B) y el hecho de que los resultados proporcionado por ZINDO reproducen bastante bien las bandas de absorción de las dos transiciones de interés.

Capítulo 5

Medición de GSA en interfaces líquido/líquido

En este capítulo estudiamos la GSA de moléculas de 5-HFLC adsorbidas en la interfaz agua/heptano. La molécula bajo estudio en este caso es una molécula anfifílica derivada de la fluoresceína (fig. 4.1), descrita anteriormente.

5.1. Parte experimental

5.1.1. Espectros de polarización

Para estudiar el comportamiento de la molécula de interés (5-HFLC) en la interfaz líquido/líquido se prepararon disoluciones de la misma en agua con una pequeña alícuota de etanol para mejorar la solubilidad. Cada disolución fue añadida a la celda de muestra y sobre la misma se agregó un cierto volumen de n-heptano con el cual se formó la interfaz líquido/líquido. Las concentraciones utilizadas se muestran en la tabla 5.1.

Tabla 5.1: Concentraciones utilizadas.

Muestra	Concentración (M)
[m1]	10^{-7}
[m2]	10^{-6}
[m3]	10^{-5}
[m4]	5×10^{-5}
[m5]	10^{-4}
[m6]	5×10^{-4}

Debido a la naturaleza anfifílica de la molécula bajo estudio, parte de ésta siente cierta afinidad por el n-heptano el cual es un líquido no polar, al mismo tiempo el cromóforo de la molécula el cual es fuertemente polar siente afinidad por el agua. Esto hace que se produzca una migración de las moléculas de fluoresceína disueltas en el agua hacia la interfaz, aumentando la población de moléculas en la misma.

Utilizando el montaje experimental descrito en el capítulo 3 se realizaron medidas de la señal de segundos armónicos en función del ángulo de polarización del haz incidente sobre las interfaces preparadas.

Los espectros se tomaron colocando la lámina de retardo de $\lambda/4$ en una base rotatoria motorizada construida especialmente para este trabajo. Los puntos se tomaron cada 3° en el intervalo entre 0° y 180° y cada punto de la curva corresponde a un promedio de 100 pulsos realizado por el *Boxcar*. La salida del *Boxcar* se digitalizó mediante una tarjeta de adquisición de datos LAB-PC de National Instruments. Todo el sistema de control de la base motorizada y la adquisición de los datos se realizó automáticamente mediante un PC y un programa de adquisición de datos desarrollado para este trabajo utilizando la plataforma de desarrollo de *software* LABVIEW®.

En la figura (5.1) se muestran los espectros de polarización de GSA de las moléculas de 5-HFLC adsorbidas en la interfaz agua/heptano para los ángulos del analizador de 45° y 90° . Las curvas mostradas ya han sido corregidas de acuerdo a lo discutido en el capítulo anterior.

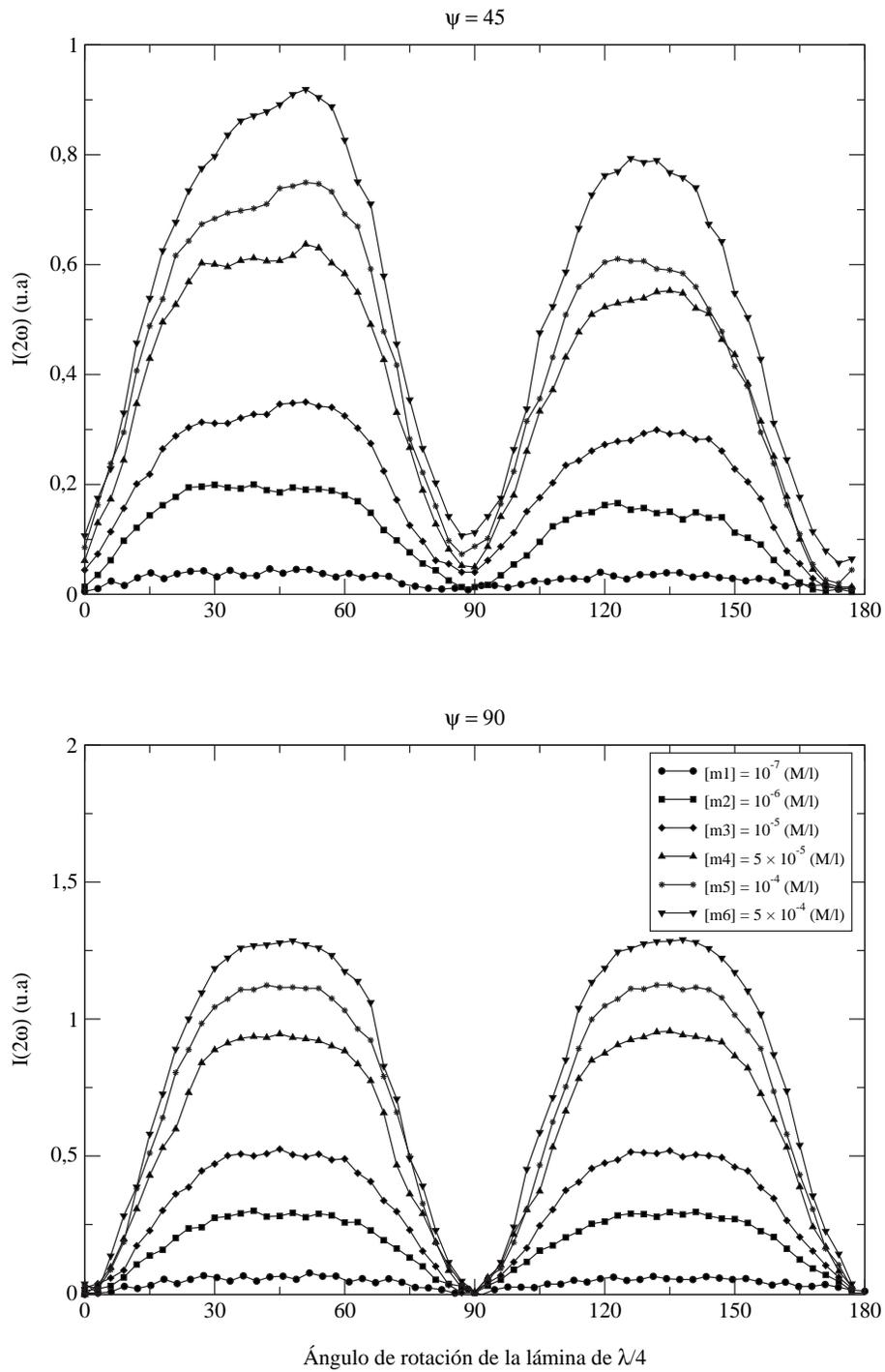


Figura 5.1: Espectros de polarización para un ángulo del analizador de 45° y 90°

A partir de los mismos podemos obtener las diferentes componentes de la susceptibilidad no lineal, y de estas se puede hacer una estimación de la orientación que toman las moléculas en la interfaz.

De acuerdo a nuestro arreglo experimental la polarización del haz incidente viene determinada por el ángulo de rotación de una lámina de cuarto de onda. Si se observa la curva correspondiente a la polarización s ($\psi = 90^\circ$) se nota que para $\varphi = 0^\circ$ y 90° la señal de SA se anula. Para estos valores de φ vemos que de acuerdo a la ec. (3.6) el campo incidente tiene solamente polarización p. En tal caso, de acuerdo a la ec. (2.47), el campo de SA emergente es

$$E_s(2\omega) = a_{spp}E_p(\omega)$$

por lo tanto vemos que $E_s(2\omega)$ se anula si $a_{spp} = 0$, lo cual confirma que la interfaz es isotrópica. Esto significa también que la susceptibilidad no lineal de la interfaz sólo tiene 3 componentes independientes, a saber χ_{zzz} , χ_{zyy} y χ_{yzy} . Esta hipótesis se ve confirmada además por los resultados del análisis de FOURIER de los espectros que se realiza en la siguiente sección.

5.2. Resultados y discusiones

5.2.1. Cálculo de la susceptibilidad

En general las componentes del tensor χ_{ijk} son complejas. Para determinar las componentes real e imaginaria de $\chi^{(2)}$ analizamos la dependencia de la polarización de la señal de SA con respecto a la polarización del campo fundamental incidente, tal como fue explicado en la sección (3.4.2.2). Sin embargo este método sólo proporciona los valores relativos de las componentes de $\chi^{(2)}$ ya que los valores absolutos sólo se pueden obtener mediante experimentos de interferencia de segundos armónicos con respecto a una muestra de referen-

cia de susceptibilidad conocida[41]. En nuestro experimento elegimos arbitrariamente a a_{sps} como real y positiva. Esto significa que los valores del resto de las constantes así como las componentes de $\chi^{(2)}$ estarán determinadas en relación a a_{sps} .

Análisis de FOURIER

En la figura (5.2) se muestran los resultados del análisis de FOURIER de los espectros de polarización. En primer lugar se aprecia claramente que los coeficientes S_n para $\psi = 90^\circ$ a parte de ser muy pequeños (en relación con los coeficientes C_n) varían en forma aleatoria, lo que indica que sólo son producto del ruido y no de una dependencia específica de la señal con respecto a estas componentes.

Ajuste de los coeficientes

Para determinar los valores exactos de los coeficientes $a_{\alpha\beta\gamma}$ realizamos un ajuste por mínimos cuadrados usando las expresiones (3.8) con los coeficientes de FOURIER medidos. Basados en dichas consideraciones, minimizamos una función de error \mathcal{E} definida como la suma de las desviaciones cuadráticas de los coeficientes de FOURIER medidos con respecto a las predicciones teóricas de las expresiones (3.8). Este procedimiento conduce a un conjunto bien definido de valores de las $a_{\alpha\beta\gamma}$. La función de error viene dada por:

$$\begin{aligned} \mathcal{E}(a_{ppp}, a_{pss}, a_{sps}) = & \sum_{k=0}^4 [(C_{k,\psi=45}^{exp} - C_{k,\psi=45}^{teo})^2 + (C_{k,\psi=90}^{exp} - C_{k,\psi=90}^{teo})^2 \\ & + (S_{k,\psi=45}^{exp} - S_{k,\psi=45}^{teo})^2 + (S_{k,\psi=90}^{exp} - S_{k,\psi=90}^{teo})^2] \end{aligned}$$

A partir de estos valores de las $a_{\alpha\beta\gamma}$, obtenidos de la minimización de \mathcal{E} , podemos calcular las componentes de $\chi^{(2)}$ usando las ec. (2.50)

En la tabla (5.2) se presentan los valores encontrados para dichas componentes. El orden de magnitud de los valores de $\chi^{(2)}$ encontrados, aunque pequeño en términos absolutos, son

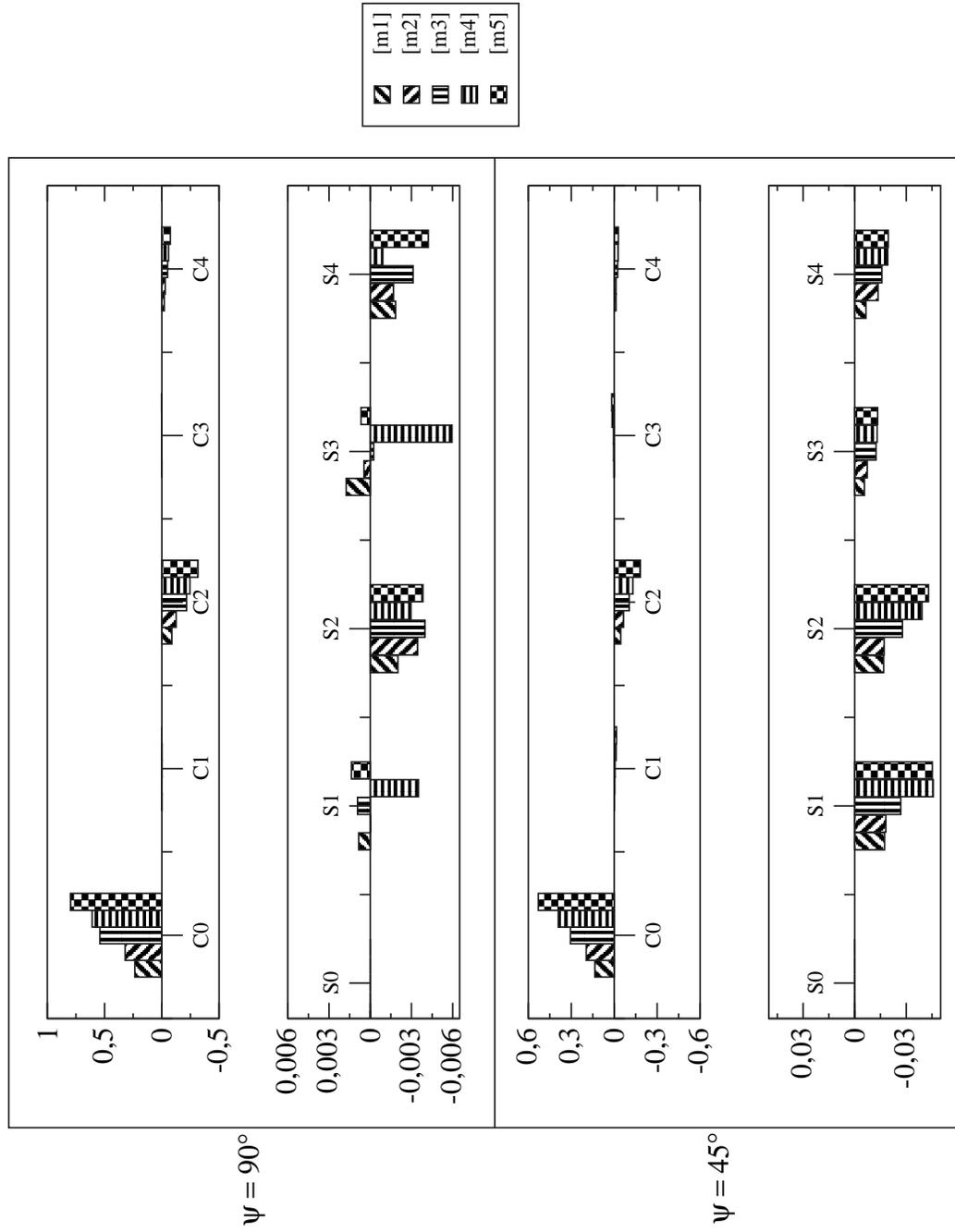


Figura 5.2: Coeficientes de fourier C_n y S_n correspondientes a los espectros de polarización

Tabla 5.2: Componentes de $\chi^{(2)}$ obtenidas ($\text{esu} \times 10^{-13}$)

Concentración	χ_{zzz}	χ_{zyy}	χ_{yzy}
[m1]	$1,99 e^{-i79^\circ}$	$1,25 e^{-i88^\circ}$	$1,47 e^{-i90^\circ}$
[m2]	$5,10 e^{-i79^\circ}$	$3,45 e^{-i88^\circ}$	$3,68 e^{-i90^\circ}$
[m3]	$8,83 e^{-i80^\circ}$	$5,96 e^{-i87^\circ}$	$6,20 e^{-i90^\circ}$
[m4]	$9,21 e^{-i80^\circ}$	$6,42 e^{-i87^\circ}$	$6,75 e^{-i90^\circ}$
[m5]	$9,56 e^{-i79^\circ}$	$6,81 e^{-i87^\circ}$	$6,97 e^{-i90^\circ}$
[m6]	$11,19 e^{-i80^\circ}$	$7,73 e^{-i88^\circ}$	$7,76 e^{-i90^\circ}$

comparables a los valores encontrados en la bibliografía para monocapas de otras moléculas [128, 41].

En la figura (5.3) se graficó la data experimental simultaneamente con la curva teórica obtenida a partir del ajuste por mínimos cuadrados. Como se puede ver el ajuste es muy bueno.

5.2.2. Estudio de la adsorción

En la figura (5.4) se puede ver la gráfica del valor absoluto de las componentes de $\chi^{(2)}$ en función de la concentración de la disolución de fluoresceína en agua. Podemos ver que $\chi_{yzy} \approx \chi_{zyy}$, aunque no son exactamente iguales. Esta semejanza se puede entender si tomamos en cuenta que la longitud de onda de la radiación fundamental utilizada es 1064 nm, por lo que la radiación de SA tendrá una longitud de onda de 532 nm. Este valor cae en la cola de la banda de absorción de la molécula de 5-HFLC, lo cual indica que la monocapa adsorbida en la interfaz absorbe muy poca radiación a esa longitud de onda. Por lo tanto el proceso de generación de segundos armónicos es, en nuestro caso, un proceso no resonante. Esto significa, por lo menos en primera aproximación, que la misma posee simetría de KLEIMAN, de allí la casi igualdad de ambas componentes.

Como se aprecia en la misma figura, $\chi^{(2)}$ crece rápidamente para concentraciones com-

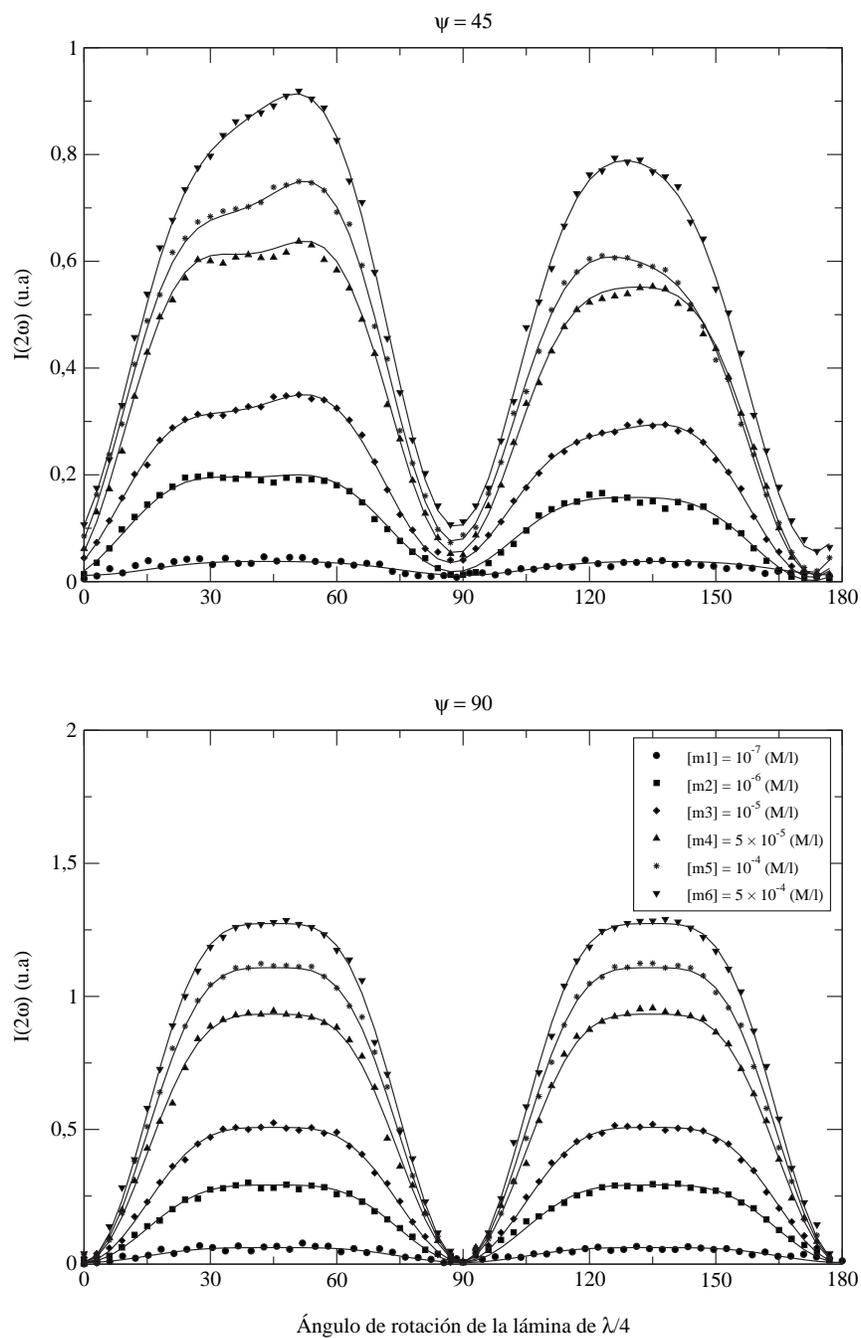


Figura 5.3: Ajuste de los espectros de polarización a 90° y 45° . Los puntos corresponden a la data experimental mientras que las curvas continuas son los ajustes respectivos

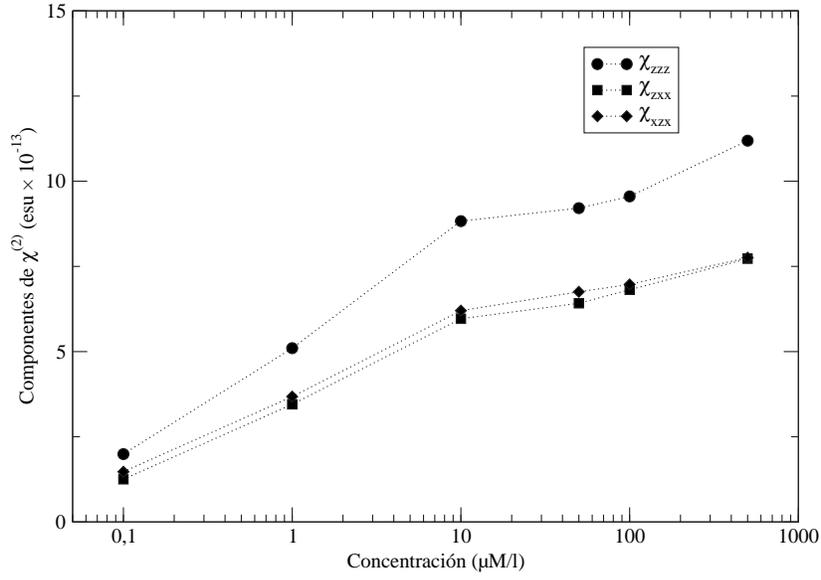


Figura 5.4: Valores de susceptibilidad calculados para cada concentración.

prendidas entre 10^{-7} y 5×10^{-5} (M) para luego presentar un crecimiento lento tendiendo a un valor de saturación. La forma de esta curva refleja en cierto modo el comportamiento de la isoterma de adsorción de las moléculas de 5-HFLC en la interfaz, ya que de hecho $\chi^{(2)}$ depende directamente de la densidad superficial de moléculas adsorbidas (N_s).

Para determinar correctamente la orientación molecular media necesitamos conocer la densidad superficial N_s . Como ya hemos visto N_s se relaciona con las componentes de $\chi^{(2)}$ de acuerdo a las siguientes expresiones:

$$\begin{aligned}\chi_{zzz} &= N_s \beta_{z'z'z'} \langle \cos^3 \theta \rangle \\ \chi_{yzy} &= \frac{1}{2} N_s \beta_{z'z'z'} (\langle \cos \theta \rangle - \langle \cos^3 \theta \rangle)\end{aligned}\quad (5.1)$$

Sin embargo vemos que tenemos dos ecuaciones y tres incógnitas: N_s , $\langle \cos \theta \rangle$ y $\langle \cos^3 \theta \rangle$. Por lo tanto necesitamos una ecuación adicional para poder calcular N_s (y las otras dos incógnitas) directamente. Dado que no poseemos dicha relación adicional, no nos queda otra opción sino intentar estimar N_s en forma indirecta y de allí calcular $\langle \cos \theta \rangle$ y $\langle \cos^3 \theta \rangle$. El

interés en calcular tanto $\langle \cos \theta \rangle$ como $\langle \cos^3 \theta \rangle$ es que estos valores nos permitirán estimar la orientación media de las moléculas en la interfaz, tal como se describe más abajo.

Para hacer la estimación de N_s nos basamos en dos suposiciones.

Primera suposición: Por una parte suponemos que la adsorción de las moléculas de 5-HFLC en la interfaz obedece el modelo de isoterma de LANGMUIR, el cual proporciona el número de moléculas adsorbidas de acuerdo a la siguiente expresión:

$$N_s = N_{max} \frac{\alpha[C]}{1 + \alpha[C]} \quad (5.2)$$

donde $[C]$ es la concentración de moléculas en solución, α es la constante de LANGMUIR (α es sólo constante con respecto a $[C]$ ya que depende de la temperatura y de la energía libre de adsorción) y N_{max} es el valor de saturación de moléculas adsorbidas, es decir el número de moléculas que formarían una monocapa completa. El modelo de LANGMUIR es ampliamente usado para describir la adsorción de monocapas en sólidos y líquidos por lo que esta suposición es completamente razonable.

Por lo tanto, haciendo el ajuste con dicho modelo y los datos reportados en la tabla (5.2) de las siguientes expresiones:

$$\tilde{\chi}_{zzz} \equiv \frac{\chi_{zzz}}{\beta_{z'z'z'}} = \frac{\alpha[C]}{1 + \alpha[C]} N_{max} \langle \cos^3 \theta \rangle \quad (5.3)$$

$$\tilde{\chi}_{yzy} \equiv \frac{\chi_{yzy}}{\beta_{z'z'z'}} = \frac{1}{2} \frac{\alpha[C]}{1 + \alpha[C]} N_{max} (\langle \cos \theta \rangle - \langle \cos^3 \theta \rangle) \quad (5.4)$$

se obtienen los resultados mostrados en la figura (5.5) y en la tabla (5.3).

Se ve claramente que las curvas ajustan muy bien al modelo de isoterma de LANGMUIR para concentraciones bajas. Sin embargo para la mayor concentración usada ($100 \mu M/l$) se nota una marcada discrepancia con el valor predicho por el modelo. Por lo tanto, excluyendo dicho punto (ver más abajo), podemos estar confiados que la adsorción sigue el modelo de

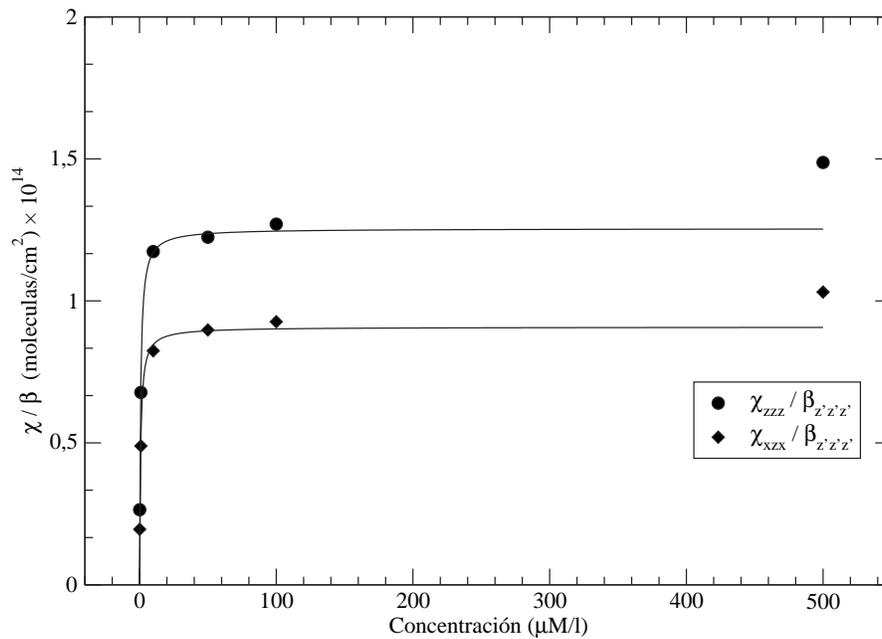


Figura 5.5: Ajuste de las componentes de $\chi^{(2)}$ con el modelo de isoterma de LANGMUIR.

Tabla 5.3: Resultados del ajuste de las curvas mostradas en la figura (5.5) mediante las expresiones (5.4) y (5.3) (modelo de LANGMUIR). Valores de los factores angulares para el valor dado de N_{max} .

Parámetro	ecuación (5.4)	ecuación (5.3)
α (l/mol)	$1,37 \times 10^{-6}$	$1,39 \times 10^{-6}$
$N_{max} \langle \cos^3 \theta \rangle$ (mol/cm ²)	–	$5,92 \times 10^{13}$
$N_{max} \langle \cos \theta \rangle$ (mol/cm ²)	$14,28 \times 10^{13}$	–

Para $N_{max} = 2,27 \times 10^{14}$		
$\langle \cos \theta \rangle$	0,646	
$\langle \cos^3 \theta \rangle$	0,264	

LANGMUIR. Lo anterior implica además que la orientación media de las moléculas adsorbidas no cambia apreciablemente con la concentración de las mismas en la solución, ya que de lo contrario la dependencia de N_s con la concentración sería más complicada y muy diferente a la isoterma de LANGMUIR.

Segunda suposición: Vamos a tomar como valor de N_{max} el valor que se obtiene considerando el área mínima que puede ocupar la molécula en la interfaz. Esta área mínima se puede estimar a partir del comportamiento de dichas moléculas en una monocapa de LANGMUIR en la interfaz aire/agua cuando son sometidas a una compresión.

Tal como se explica en la sección (6.3.1) del capítulo siguiente, cuando se realiza la compresión de una monocapa, ésta sufre varias transiciones de fases hacia estados cada vez más condensados. En una de dichas transiciones, la transición de líquido condensado a sólido condensado, la compresibilidad de la monocapa se hace infinita, lo que permite inferir un estado hipotético en el cual todas las moléculas están compactadas en una monocapa a presión cero y ocupando un área mínima [78, 81]. En nuestro caso, de acuerdo a los resultados experimentales obtenidos en el siguiente capítulo, se encuentra que el área mínima por molécula de 5-HFLC en una monocapa es de alrededor de 43 \AA^2 , lo cual implica una densidad superficial de $2,27 \times 10^{14}$ moléculas/cm². Con ese valor para N_{max} podemos despejar el valor de $\langle \cos \theta \rangle$ y de $\langle \cos^3 \theta \rangle$ a partir de los resultados del ajuste de $\tilde{\chi}_{ijk}$ con el modelo de LANGMUIR. En la tabla (5.3) también se muestran los valores obtenidos para estos factores.

A partir de estos valores podemos hacer la estimación no sólo de la orientación media de las moléculas adsorbidas en la interfaz sino también de la función de distribución de dichas orientaciones

5.2.2.1. Indicio de agregación molecular

La discrepancia entre los valores de $\tilde{\chi}_{zzz}$ y $\tilde{\chi}_{yzy}$ predichos por el modelo de LANGMUIR y los valores obtenidos a partir de la data experimental, aunque pequeño, da indicio de que a concentraciones grandes puede estar ocurriendo un fenómeno adicional al proceso de adsorción que tiene como consecuencia el aumento del valor de $\chi^{(2)}$ lo que hace que, en apariencia, N_s se desvíe del valor predicho por el modelo.

Dado que $\chi^{(2)}$ depende, no sólo de N_s , sino también de $\beta_{z'z'z'}$ y del ángulo medio de orientación en la interfaz, se tienen dos posibilidades para explicar este aumento de $\chi^{(2)}$. Por un lado se podría considerar que este aumento de la susceptibilidad no lineal se debe a un cambio en la orientación de las moléculas adsorbidas a concentraciones grandes. Sin embargo, de acuerdo al ajuste hecho arriba, se ha encontrado que la orientación de las moléculas no cambia apreciablemente en el rango de concentraciones medidas (con la posible excepción de la mayor concentración) lo cual concuerda con resultados hallados por otros investigadores con moléculas semejantes [77]. Pero además, de acuerdo a la dependencia que tienen las componentes de $\chi^{(2)}$ con el ángulo medio de orientación (ec. 5.1), un aumento del mismo se traduce en un aumento de χ_{zzz} y una disminución de χ_{yzy} , mientras que vemos que ambas componentes aumentan sobre el valor predicho por el ajuste. Esto nos da indicios para suponer que la orientación de las moléculas adsorbidas no está cambiando a medida que aumentamos la concentración de la solución, lo cual nos deja con la otra posibilidad para explicar el aumento de $\chi^{(2)}$: De alguna forma el valor de $\beta_{z'z'z'}$ para las moléculas adsorbidas debe estar aumentando. El principal sospechoso para producir este aumento propuesto de β es la agregación de las moléculas de 5-HFLC debido a su fuerte interacción dipolar [66, 67, 57].

Este efecto se puede apreciar mejor si suponemos que β tiene, como ya hemos sugerido,

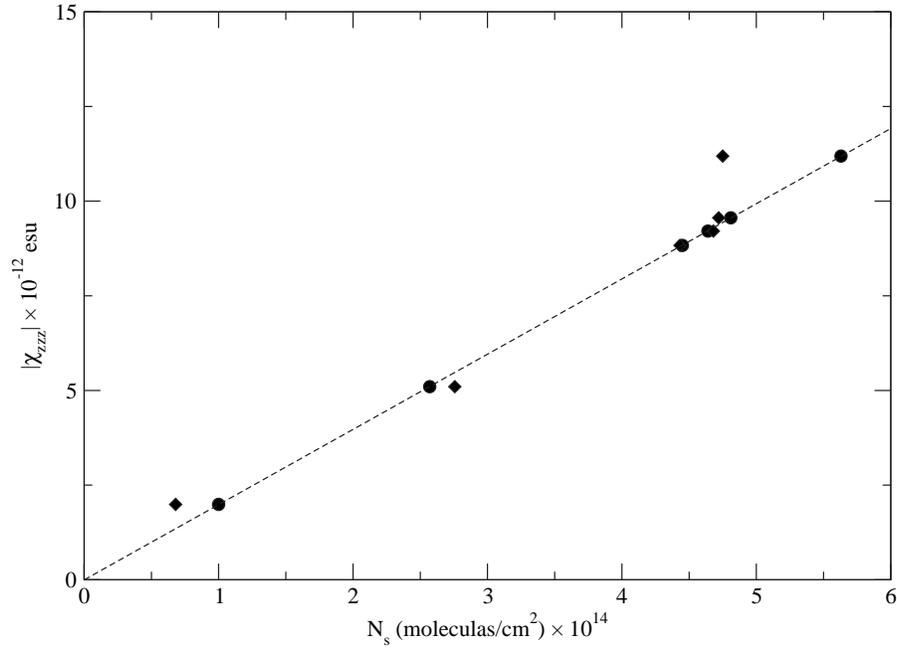


Figura 5.6: Curva de χ_{zzz} vs. N_s . (●) valores de N_s calculados a partir de la expresión (5.1), (◆) valores de N_s calculados suponiendo una adsorción descrita por el modelo de LANGMUIR.

una dependencia con N_s de la siguiente forma:

$$\beta_{z'z'z'} = \beta_{z'z'z'}^{(m)}(1 + \delta(N_s))$$

donde $\beta_{z'z'z'}^{(m)}$ es el valor de beta para una molécula aislada y $\delta(N_s)$ es un factor pequeño que depende de N_s . En tal caso los valores de N_s calculados que aparecen en la figura (5.5) son en realidad

$$\tilde{\chi}_{zzz} = \frac{\chi_{zzz}}{\beta_{z'z'z'}^{(m)}} = N_s(1 + \delta(N_s)) \langle \cos^3 \theta_{mol} \rangle$$

es decir que se ha hecho una sobreestimación del valor de N_s . Si graficamos $\tilde{\chi}_{zzz}$ vs. N_s suponiendo que la adsorción de las moléculas en la interfaz sigue el comportamiento predicho por el modelo de LANGMUIR tendríamos una gráfica que se desvía apreciablemente del comportamiento lineal a concentraciones grandes tal como se muestra en la figura (5.6)

Es bien sabido [66, 67, 57] que las moléculas derivadas del xanteno, en especial los de-

rivados de la fluoresceína, tienen una fuerte tendencia a agregarse en solución. Por otro lado existen varios reportes en la literatura [69, 73] sobre el cambio en las propiedades ópticas no lineales de moléculas debido precisamente a la agregación de las misma. Sin embargo, no se ha encontrado una correlación general entre la agregación y el aumento de β . De hecho, algunos autores han reportado una disminución de β atribuida precisamente a la agregación para cierto tipo de moléculas [75, 76], mientras que otros han reportado un aumento de β debido al mismo fenómeno [66, 70, 71, 72, 73]. Evidentemente el aumento o la disminución de β como consecuencia de la agregación dependerá de las moléculas en cuestión y del tipo de asociación que forman.

Para agregados lineales [69, 67, 70], el aumento de β se explica normalmente recurriendo al efecto del acoplamiento de los momentos dipolares de transición. Este tipo de interacción intermolecular puede causar la deslocalización extendida de las excitaciones electrónicas sobre las moléculas que componen el agregado. Esto favorece el alargamiento del camino de la transferencia electrónica desde el grupo donador sustituyente hasta el grupo aceptador a través del cromóforo lo que puede afectar significativamente el valor de β .

Para tener un indicio del tipo de asociaciones que forman las moléculas adsorbidas, debemos saber de qué forma se orientan las mismas con respecto a la normal a la interfaz. Para ello es necesario entonces estimar el ángulo medio de orientación.

5.2.3. Ángulo medio de orientación molecular

Entre la diversas propiedades de las interfaces, la orientación molecular es de especial interés por su relevancia para una amplia gama de fenómenos tales como adhesión, lubricación, catálisis y funcionamiento de biomembranas [97].

Sin embargo, las moléculas adsorbidas en la interfaz no forman una monocapa completamente ordenada, por lo tanto, la orientación molecular se puede caracterizar por una función de distribución de los ángulos de orientación, $f(\theta)$ [82, 83]. De la expresión (5.1) se ve que las

componentes de $\chi^{(2)}$ medidas son combinaciones de $\langle \cos \theta \rangle$ y $\langle \cos^3 \theta \rangle$ la cuales se expresan en términos de la función de distribución como:

$$\begin{aligned}\langle \cos \theta \rangle &= \int_0^\pi \cos \theta f(\theta) \sin \theta d\theta \\ \langle \cos^3 \theta \rangle &= \int_0^\pi \cos^3 \theta f(\theta) \sin \theta d\theta\end{aligned}$$

por simplicidad se puede usar $\cos \theta$ en lugar de θ como variable independiente de la distribución. Entonces el promedio se puede calcular como

$$\langle \cos^n \theta \rangle = \int_{-1}^1 \cos^n \theta f(\cos \theta) d(\cos \theta)$$

lo cual da el n-esimo momento de la distribución $f(\cos \theta)$.

En consecuencia, desde un punto de vista matemático, el problema de determinar la orientación molecular es equivalente a la reconstrucción de la función de distribución a partir de su primer y tercer momento y la condición de normalización. De hecho es un problema bastante común en física determinar una función de distribución sobre la que sólo se conocen unos pocos momentos. Por ejemplo el cálculo de estructuras electrónicas y magnéticas [84], determinación de funciones termodinámicas [85], y estudios de imágenes tomográficas [86]. Este proceso se conoce comúnmente como “el problema de los momentos”.

Es evidente que se pueden reconstruir una variedad infinita de funciones de distribución normalizadas para las cuales el primer y tercer momento son iguales a los valores que se han encontrado. Por lo tanto se deben hacer suposiciones adicionales sobre la forma de la función de distribución de modo que se pueda encontrar una solución única y razonable.

Una suposición que se hace con frecuencia es la de tomar una función de distribución de forma Gaussiana:

$$f(\theta) = C \exp \left[-\frac{(\theta - \theta_0)^2}{2\sigma^2} \right]$$

donde C es una constante de normalización y σ es el ancho de la distribución.

Aunque la distribución Gaussiana se ha usado varias veces para describir la orientación molecular sobre superficies [87, 88, 89], y se puede asignar un significado directo a los parámetros θ_0 y σ , no hay, sin embargo, una razón física específica detrás de tal elección. De hecho cualquier función que reproduzca correctamente el primer y tercer momento sería una elección tan buena como la función Gaussiana.

En el tratamiento de este problema se han desarrollado varios métodos para la reconstrucción aproximada de la función de distribución los cuales convergen a la distribución real cuando el número de momentos conocidos se hace muy grande [84]. Una de ellos es el método de la máxima entropía, el cual proporciona un procedimiento directo para reconstruir la distribución. Este método se fundamenta en la teoría de información y trata de hallar la forma menos sesgada de la distribución usando la información disponible de los resultados experimentales [90]. En este formalismo la función de distribución más probable cuando se tienen disponibles N momentos (u otros parámetros relacionados con la distribución) tiene la forma [90]:

$$f(\theta) = \exp \left[\sum_{n=0}^N a_n \cos^n \theta \right]$$

Dado que en el presente caso sólo tenemos dos cantidades medidas, $\langle \cos \theta \rangle$ y $\langle \cos^3 \theta \rangle$, debemos truncar dicha expresión hasta el segundo orden:

$$f(\theta) = \exp (a_0 + a_1 \cos \theta + a_2 \cos^2 \theta)$$

Los coeficientes indeterminados de la distribución a_0 , a_1 y a_2 se hallan numéricamente a

Tabla 5.4: Resultado del ajuste y parámetros de la función de distribución.

Parámetros ajustados		
a_0	a_1	a_2
-59	192	-150

Parámetros de la función de distribución	
Ángulo medio	FWHM
50,2°	10,2°

partir del siguiente conjunto de ecuaciones:

$$1 = \int_{-1}^1 \exp(a_0 + a_1x + a_2x^2) dx$$
$$\langle \cos \theta \rangle = \int_{-1}^1 x \exp(a_0 + a_1x + a_2x^2) dx$$
$$\langle \cos^3 \theta \rangle = \int_{-1}^1 x^3 \exp(a_0 + a_1x + a_2x^2) dx$$

donde hemos usado la sustitución $x = \cos \theta$ para simplificar la expresión.

Utilizando el método de cuadratura de GAUSS-LEGENDRE [91] con 25 puntos se evaluaron las integrales anteriores para hallar los valores de las constantes indeterminadas. Los resultados encontrados se presentan en la tabla (5.4).

A partir de estos parámetros se obtiene la función de distribución de las orientaciones mostrada en la figura (5.7), la cual tiene las características mostradas también en la tabla (5.4)

El hecho de que el ángulo medio de orientación no cambie a medida que aumenta la densidad de moléculas adsorbidas, se puede entender si se toma en cuenta que la orientación de las moléculas en la interfaz la determina mayoritariamente la interacción del cromóforo de fluoresceína con las moléculas de agua a través de la formación de enlaces de hidrógeno y la interacción de la cola hidrofóbica con las moléculas de heptano [68, 74]. La interacción

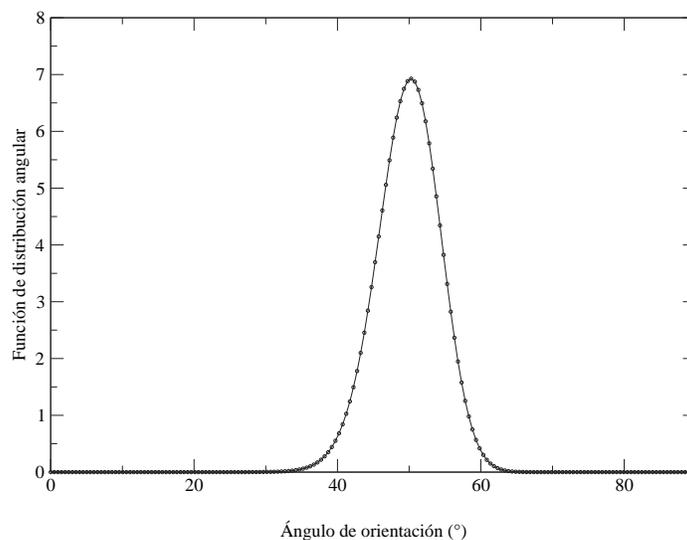


Figura 5.7: Función de distribución angular obtenida mediante el método de la máxima entropía

dispersiva entre los cromóforos de moléculas adyacentes para formar agregados es más débil y por lo tanto influye menos en la determinación de la orientación de la molécula.

La distribución de las orientaciones en la interfaz es estrecha debido a la fuerte interacción con la interfaz y los impedimentos estéricos que limitan las posibles configuraciones que pueden adquirir las moléculas. El hecho de que se obtenga una señal de GSA perfectamente medible aún para concentraciones muy pequeñas (10^{-7} M/l) soporta esta suposición.

Evidentemente este ángulo de orientación es realmente el ángulo que forma el momento dipolar de la transición dominante de la molécula con la normal a la interfaz, es decir la transición $S_0 \rightarrow S_1$. De acuerdo a los cálculos realizados en el capítulo anterior, sabemos que dicha transición se orienta en el plano del xanteno a lo largo del eje de transferencia de carga que va desde el grupo donador ($=O$) hasta el grupo aceptor ($-OH$) (eje molecular z'). Por lo tanto, de acuerdo a los resultados obtenidos suponemos que la orientación que adopta la molécula en la interfaz es como se muestra en la figura (5.8)

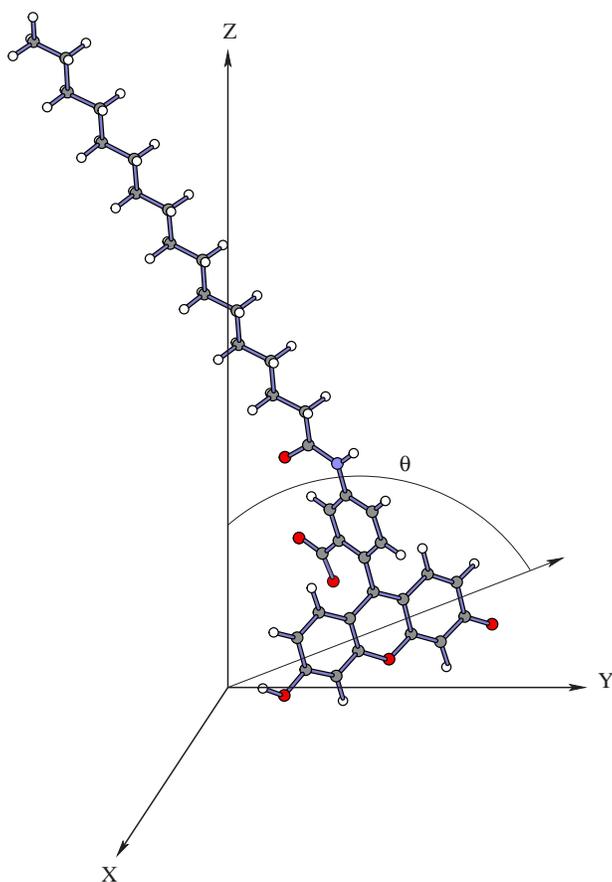


Figura 5.8: Esquema de la orientación molecular en la interfaz. La cola hidrofóbica está inmersa en la subfase heptano.

5.2.4. Espectro de GSA y agregación

En la sección (5.2.2.1) encontramos, para la mayor concentración de la solución de 5-HFLC usada (la muestra [m6]), un comportamiento de la susceptibilidad de las moléculas adsorbidas en la interfaz que hemos atribuido a la asociación de las mismas para formar agregados moleculares. La mejor herramienta para dilucidar más claramente el tipo de asociaciones que forman las moléculas adsorbidas en la monocapa es el análisis espectroscópico. En especial la espectroscopía de fluorescencia y de absorción, ya que estos espectros reflejan marcadamente el efecto de la agregación molecular [102, 67]. Lamentablemente nuestro montaje experimental no es lo suficientemente sensible para obtener el espectro de fluores-

cencia o de absorción de la monocapa, además de que, como ya hemos mencionado, este tipo de espectroscopía no es lo suficientemente específica para diferenciar la contribución al espectro tanto de la interfaz como de las moléculas disueltas en la fase acuosa.

Por lo tanto, como estrategia alterna, se realizó el espectro de GSA (midió la señal de SA generada en la interfaz como función de la longitud de onda de la radiación incidente) ya que siendo éste un espectro de emisión, guarda muchas de las propiedades del espectro de fluorescencia. Sin embargo, la fuente de radiación láser sintonizable de que se dispone funciona en el rango de 600 nm a 710 nm. Esto nos impide sondear la interfaz en la región de mayor absorción, alrededor de los 500 nm, donde se encuentra la principal banda de absorción de las moléculas de 5-HFLC, la correspondiente a la transición $S_0 \rightarrow S_1$. En consecuencia nos vemos limitados a realizar el espectro de GSA en la región resonante correspondiente a la transición $S_0 \rightarrow S_2$, entre los 300 nm y los 350 nm.

Montaje experimental

Para realizar el espectro de GSA se modificó el montaje experimental de tal modo de incorporar la fuente de radiación sintonizable, que en nuestro caso es un oscilador óptico paramétrico (OPO). Dicho montaje se muestra en la figura (5.9).

La radiación de tercer armónico del láser Nb:YAG (355 nm) es utilizada para “bombear” el OPO el cual, mediante el proceso de amplificación óptica paramétrica [5], genera radiación coherente y monocromática sintonizable en el intervalo comprendido entre 600 nm y 710 nm. Dicha radiación es dirigida sobre la interfaz mediante un conjunto de prismas aprovechando la reflexión total en la cara interna de los mismos. Esto asegura un coeficiente de reflexión aproximadamente constante en el rango de longitudes de onda usado. La radiación es enfocada sobre la muestra mediante la lente acromática L1 y la radiación de segundo armónico generada es recogida por el espejo metálico y enfocada por la lente L2 sobre la rendija de entrada al monocromador. El filtro 1 se encarga de eliminar parte de la radiación de bombeo

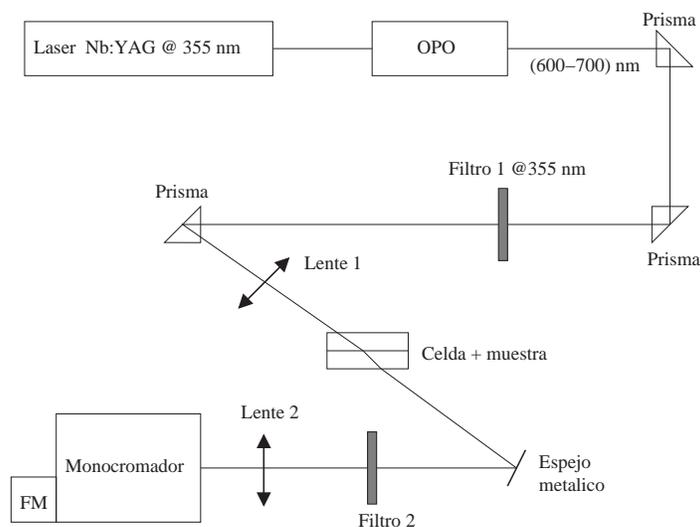


Figura 5.9: Montaje experimental para la medición del espectro de GSA.

que sale de OPO, mientras que el filtro 2 se encarga de eliminar la radiación fundamental que atraviesa la muestra sin ser convertida al segundo armónico.

Espectro de GSA

Las propiedades ópticas de dímero y/o agregados de mayor orden unidos físicamente mediante la débil interacción dipolo-dipolo se explica comúnmente mediante la teoría del excitón molecular [137, 138], que describimos a continuación en forma simplificada.

La características espectroscópicas del agregado se puede expresar en términos de la función de onda monomérica la cual es perturbada ligeramente a través de la interacción mutua. En el caso de dímeros, la función de onda total para el estado base se puede escribir como el producto de las dos funciones de onda monomérica:

$$\Psi_{12} = \Psi_1 \Psi_2$$

y el hamiltoniano total del sistema viene dado por:

$$H = H_1 + H_2 + V_{12}$$

donde H_i son los hamiltonianos de las moléculas individuales aisladas y

$$V_{12} = \frac{\boldsymbol{\mu}_1 \cdot \boldsymbol{\mu}_2 - 3(\boldsymbol{\mu}_1 \cdot \hat{\mathbf{r}}_{12})(\boldsymbol{\mu}_2 \cdot \hat{\mathbf{r}}_{12})}{r_{12}^3}$$

es el potencial de interacción dipolar. Aquí $\boldsymbol{\mu}_i$ son los momentos de transición de los monómeros y \mathbf{r}_{12} es el vector a lo largo de la línea que une las moléculas.

Si la función de onda del estado excitado de las moléculas individuales no perturbadas las denotamos por Ψ_1^* y Ψ_2^* entonces, en ausencia de interacción, los dos estados excitados definidos por $\Psi_1^*\Psi_2$ y $\Psi_1\Psi_2^*$ son degenerados. Para $V_{12} \neq 0$, se levanta esta degeneración y se forman los dos estados excitados del dímero:

$$\Psi_{E\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_1^*\Psi_2 \pm \Psi_1\Psi_2^*)$$

La figura (5.10) ilustra la separación de estados excitónicos para varias geometrías.

El desplazamiento espectral que se produce debido a la formación de dímeros o agregados mayores puede ser hacia el rojo o hacia el azul dependiendo de la geometría del agregado y por lo tanto de la orientación de los momentos dipolares de transición de los monómeros. Las transiciones dipolares del dímero están gobernadas por el valor de momento dipolar “resultante” $\mathbf{M}_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\mathbf{M}_1 \pm \mathbf{M}_2)$ también mostrado en la figura (5.10). Para agregados lineales en los cuales las moléculas se disponen en forma paralelas, los momentos dipolares de transición son paralelos o antiparalelos con el resultado de que para una de las configuraciones, \mathbf{M}_+ ó $\mathbf{M}_- = 0$ y sólo uno de los estados excitados será permitido (para transiciones dipolares). Para dímeros paralelos tipo *sandwich* donde el ángulo de inclinación de los momentos dipo-

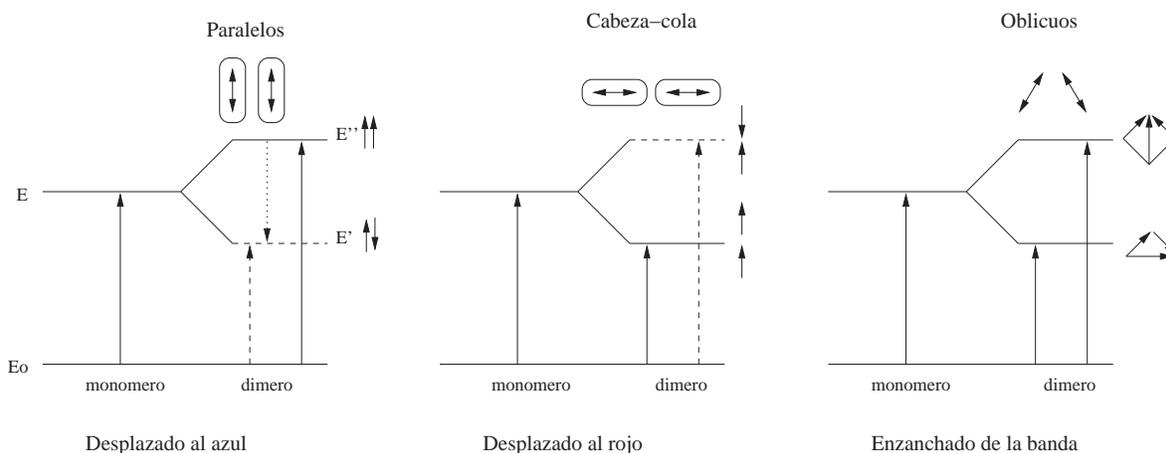


Figura 5.10: Separación de estados excitónicos en dímeros de varias geometrías. Las orientaciones de los momentos dipolares de transición están indicadas por las flechas cortas. Las líneas punteadas representan las transiciones prohibidas.

lares de transición respecto de la línea que une los monómeros (ver figura) cae entre $54,7^\circ$ y 90° , el estado de más baja energía está dipolarmente prohibido lo que resulta en dímeros con un corrimiento al azul en su espectro de absorción y una carencia de fluorescencia. Este tipo de agregados se denominan *agregados-H*. Dímeros paralelos en los cuales este ángulo de inclinación yace entre 0° y $54,7^\circ$ están caracterizados por un corrimiento al rojo de la absorción y una fluorescencia que también está corrida hacia el rojo. Dímeros con esta geometría se denominan *agregados-J*. Para dímeros no paralelos, ambos estados tienen momentos de transición no nulos y por lo tanto ambos estados son permitidos en transiciones ópticas. El resultado será un ensanchamiento y/o separación de la banda de absorción en dos picos y una fluorescencia desplazada al rojo.

En la figura (5.11) se muestra el espectro de GSA de la interfaz agua/heptano para dos concentraciones de la solución de 5-HFLC en agua. La curva continua (en negro) corresponde al espectro de absorción de 5-HFLC en agua+etanol ($10^{-5} M$) el cual tiene su máximo a 313 nm. Dicho pico corresponde, como ya hemos mencionado, a la transición $S_0 \rightarrow S_2$.

La curva (●) corresponde al espectro de GSA de la muestra [m4]. Vemos que el máximo

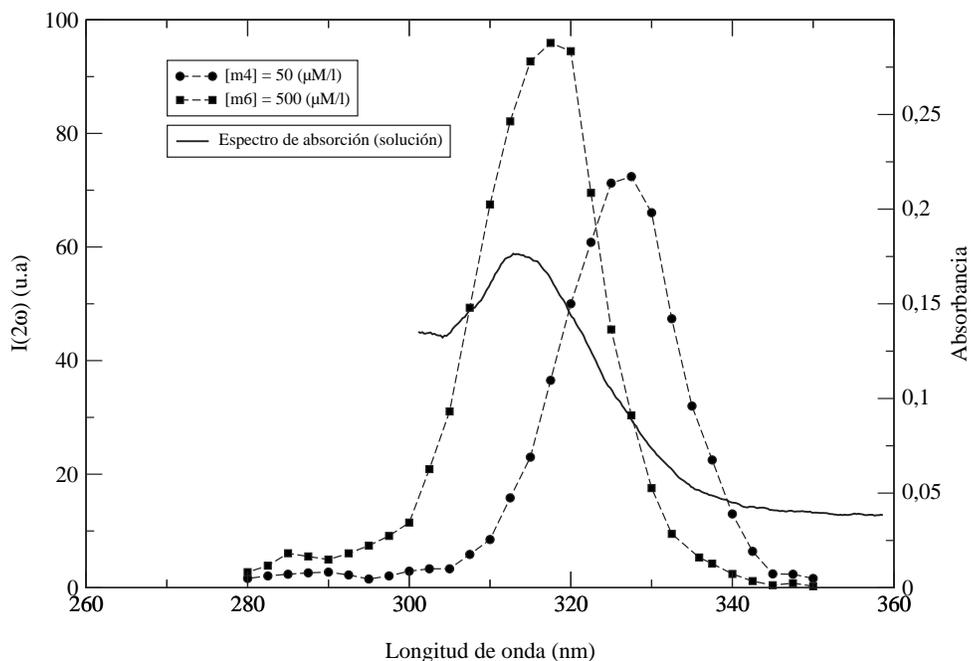


Figura 5.11: Espectro de GSA de la interfaz agua+5-HFLC/heptano.

del pico ocurre a 327 nm y está desplazado hacia el rojo con respecto al pico de absorción en 14 nm. Para esta concentración, al igual que las concentraciones inferiores, la adsorción de las moléculas de 5-HFLC sigue el modelo de LANGMUIR y de acuerdo al análisis hecho arriba encontramos que para dichas concentraciones no hay indicios de agregación molecular. Por lo tanto podemos atribuir este corrimiento al rojo del espectro a la diferencia de polaridad del microentorno que sienten las moléculas en la interfaz. Esto se soporta en el hecho de que el momento dipolar del estado base de 5-HFLC es mayor que el momento dipolar en el estado S_2 y que, de acuerdo a EISENTHAL et. al. [135, 136], la interfaz agua/heptano tiene una polaridad inferior a la del agua. Por lo tanto podemos atribuir dicho desplazamiento a un efecto solvocrómico.

La curva (■) corresponde al espectro de GSA para la muestra [m6]. El máximo de dicha curva está desplazado 10 nm hacia el azul con respecto al espectro de la muestra [m4]. Dado que ambos espectros corresponden a moléculas adsorbidas en la interfaz agua/heptano, la

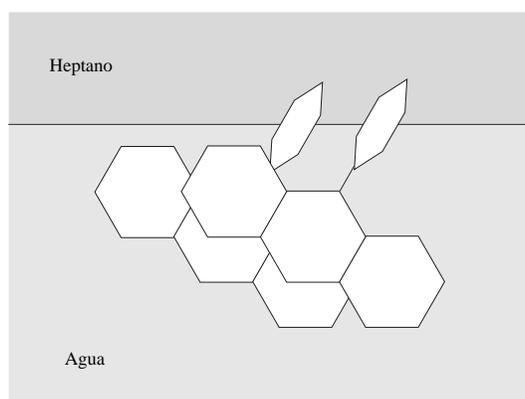


Figura 5.12: Ilustración de como se agregan las moléculas de 5-HFLC adsorbidas en la interfaz agua/heptano. La cola hidrofóbica se omite por claridad. El agregado puede contener más de dos moléculas, aquí sólo se muestra un dímero.

polaridad del microentorno es el mismo en ambos casos, por lo que no se puede atribuir el corrimiento a un cambio de polaridad. Para esta concentración hemos encontrado indicios de agregación molecular y este corrimiento al azul es consistente con dicho resultado ya que, de acuerdo a los discutido arriba, implica la asociación de las moléculas de 5-HFLC adsorbidas en la interfaz mediante la interacción dipolo-dipolo.

Este resultado sugiere que las moléculas de 5-HFLC se están agregando de tal modo que sus momentos dipolares de transición (por lo menos para la transición $S_0 \rightarrow S_2$) se arreglan en forma paralela para formar agregados-H. De acuerdo a HERMANN et al. [58] el momento dipolar de dicha transición se alinea a lo largo del eje x molecular (figura 4.3), perpendicular al momento dipolar de la transición $S_0 \rightarrow S_1$, por lo tanto suponemos que las moléculas adsorbidas en la interfaz agua/heptano se arreglan tal como se muestra en la figura (5.12).

5.3. Conclusiones

- Las valores que hemos obtenido para las componentes de $\chi^{(2)}$ de la película de 5-HFLC adsorbida en la interfaz agua/heptano se pueden considerar pequeños. Los factores que

influyen directamente en el valor de $\chi^{(2)}$ son la hiperpolarizabilidad (β) de la molécula, el ángulo medio de orientación en la interfaz (θ_{med}) y la densidad superficial de moléculas adsorbidas. De estos factores los más determinantes son β y θ_{med} .

- Examinando los valores encontrados para las componentes χ_{yxy} y χ_{zyy} notamos que, dentro del margen de error, estas componentes se pueden considerar iguales, por lo que se ve confirmada la hipótesis de que la película posee simetría de KLEINMANN.
- Hemos visto que $\chi^{(2)}$ tiene un comportamiento que refleja el proceso de adsorción de las moléculas en la interfaz. Esto posiciona a la GSA como una herramienta adecuada para el estudio de este tipo de procesos, especialmente si tenemos en cuenta que esta técnica es sensible a menos de una monocapa lo que permite seguir el proceso de adsorción en sus primeras etapas.
- Un resultado interesante es el hecho de que el ángulo medio de orientación molecular no cambia en el rango de concentraciones usado. Esto significa que dicha orientación está determinada principalmente en el proceso de adsorción por la interacción de las partes polares y no polares de las moléculas 5-HFLC con ambos lados de la interfaz y en una menor medida, por la interacción de dichas moléculas entre sí.
- Gracias al montaje experimental calibrado (el cual permite hacer medidas absolutas de susceptibilidad) y al método de ajuste utilizado, podemos no sólo obtener el ángulo medio de orientación sino que también podemos hacer una estimación de la función de distribución angular, $f(\theta)$. Sin embargo, para hacer la estimación de $f(\theta)$ se requiere conocer el valor de la densidad superficial de moléculas adsorbidas (N_s), algo que para moléculas adsorbidas en una interfaz líquida desde una solución (como es nuestro caso) resulta difícil de conocer. Por lo tanto se debe tener en cuenta que la estimación de $f(\theta)$ será tan buena como la estimación que se haga de N_s . Por otro lado, el ángulo medio de orientación parece ser menos sensible a tal circunstancia, ya que una estimación gruesa

del mismo obtenida haciendo el cociente:

$$D = \frac{2\chi_{yzy}}{\chi_{zzz}} = \frac{\langle \sin^2 \theta \rangle}{\langle \cos^2 \theta \rangle}$$

y suponiendo una distribución delta, proporciona un ángulo medio de 51° muy parecido al valor que hemos obtenido.

- Hemos encontrado que, para valores grandes de la concentración, $\chi^{(2)}$ tiene un crecimiento superior al que se esperaría con un dependencia lineal con la densidad superficial de moléculas adsorbidas. La explicación más factible para este comportamiento es el reforzamiento de β debido a la agregación de las moléculas de 5-HFLC en la interfaz. Esto se ve confirmado por el espectro de GSA realizado, en el cual se evidencia un desplazamiento del mismo hacia el azul para concentraciones grandes, lo cual es consistente con la formación de agregados-H en los cuales los momentos dipolares de transición de las moléculas se alinean en forma paralela formando estructuras lineales de dos o más moléculas.

Capítulo 6

Medición de GSA en monocapas de Langmuir en la interfaz aire/agua

Recientemente han ganado mucho interés en varias áreas de la tecnología las monocapas de LANGMUIR y las películas ultrafinas de moléculas anfifílicas insolubles y que poseen propiedades ópticas no lineales de segundo orden. Por ejemplo, como interruptores ópticos en telecomunicaciones y computación óptica, en sensores, etc [139, 140]. Entre estos materiales las películas ordenadas de derivados de fluoresceína han sido objeto de estudio desde hace cierto tiempo por sus interesantes propiedades físicas y químicas [57].

El método de LANGMUIR-BLODGETT es uno de los pocos procesos que permiten obtener una variedad de estructuras ordenadas formadas por monocapas apiladas de compuestos orgánicos. En este método el alineamiento de los cromóforos en la monocapa inicial en la interfaz aire/agua juega un rol importante en el resultado final. Por lo tanto, el arreglo de los cromóforos en dicha interfaz ha sido investigado repetidamente al nivel microscópico con el objeto de estimar, predecir, y controlar las propiedades de las películas fabricadas por este método. En ese sentido la GSA es una herramienta conveniente para analizar el ordenamiento estructural de las moléculas constituyentes de la película así como el cambio del mismo por

efecto de la compresión.

6.1. Monocapas de Langmuir

Existe cierto tipo de moléculas llamadas anfifílicas o surfactantes [99] que tienen la propiedad de disminuir la tensión superficial del agua. Muchas de estas moléculas anfifílicas son insolubles en agua, y con la ayuda de un solvente volátil e inmiscible en agua, se pueden desplegar fácilmente sobre la superficie del agua para formar una monocapa insoluble en la interfaz aire/agua. Estas monocapas, también llamadas películas o monocapas de LANGMUIR, representan el caso extremo de la adsorción en una interfaz ya que todas las moléculas se concentran en la interfaz en una capa de una molécula de espesor, por eso el nombre de monocapa [78, 79, 80, 81].

Generalmente estas moléculas consisten de una “cabeza” *hidrofílica* (soluble en agua) y una “cola” *hidrofóbica* (insoluble en agua). Este carácter *anfifílico* es responsable de la tendencia de este tipo de moléculas a formar asociaciones en solución (micelas, bicapas, vesículas, etc) y su acumulación en interfaces (aire/agua, aceite/agua, etc). La cola hidrofóbica consiste usualmente de una cadena de hidrocarburos, mientras que la cabeza hidrofílica consiste de grupos polares tales como $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_3^+$, $-\text{PO}_4(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3^+$, etc. La naturaleza anfifílica de dichas moléculas determina la orientación de las mismas en la interfaz aire/agua de tal modo que la “cabeza” polar esta inmersa en el agua, mientras que la larga “cola” de hidrocarburos apunta hacia el aire [81, 92, 99].

La cadena de hidrocarburos de la sustancia usada para estudios de monocapas debe ser lo suficientemente larga para que sea capaz de formar una monocapa insoluble. La regla práctica es que debe haber más de 12 carbonos en la cadena ($(\text{CH}_2)_n$, $n > 12$). Si la cadena es más corta, aunque aun insoluble en agua, las moléculas tienden a formar micelas las cuales sí son solubles en agua, lo que impide la formación de la monocapa. Por el contrario si la cadena es

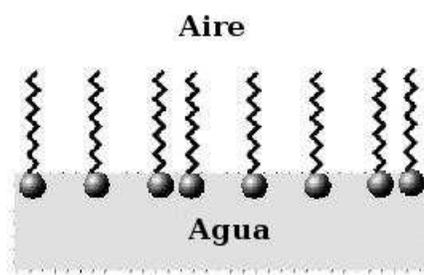


Figura 6.1: Ilustración esquemática mostrando una monocapa de Langmuir en la interfaz aire/agua.

muy larga las moléculas tienden a cristalizar y por lo tanto tampoco forman una monocapa. En general es difícil determinar la longitud óptima de la cadena de hidrocarburos ya que la habilidad de formar monocapas depende también del tipo de grupo polar que posea la molécula. Además la molécula debe ser soluble en algún solvente orgánico que sea altamente volátil e insoluble en agua (generalmente se utiliza cloroformo o hexano)[94, 95, 96].

6.1.1. Tensión superficial

Para entender cuáles y cómo son las mediciones de la propiedades de las películas de LANGMUIR es conveniente introducir algunos conceptos de la físico-química de superficies [97, 98].

Las moléculas en un líquido sienten cierto grado de atracción entre sí. La magnitud de esta atracción, también llamada cohesión, depende de las propiedades del líquido en cuestión. La interacción de una molécula inmersa en el líquido está balanceada por fuerzas atractivas en todas direcciones. Por el contrario las moléculas en la superficie de un líquido experimentan un desbalance de fuerzas, como consecuencia de ello, dichas moléculas sienten una fuerza neta de atracción hacia el líquido que tiende de manera espontánea a minimizar la superficie del mismo.

El efecto neto de esta situación es la presencia de una energía libre en la superficie. Este

exceso de energía se denomina energía libre superficial y se puede cuantificar mediante una medición de energía/área. También es posible describir esta situación diciendo que se tiene una tensión superficial la cual se cuantifica como una medida de fuerza/longitud. Las unidades usadas comúnmente para medir la tensión superficial son dinas/m o mN/m. Los líquidos polares, tales como el agua, tienen fuertes interacciones intermoleculares y por lo tanto tienen una alta tensión superficial.

6.1.2. Presión superficial

Como ya se mencionó arriba la interfaz aire/agua posee un exceso de energía libre o tensión superficial que se origina de la diferencia de entorno entre las moléculas de la superficie y aquellas en el interior del líquido. La tensión superficial del agua es de 73 mN/m a 20°C, el cual es un valor excepcionalmente alto cuando se compara con otros líquidos y por lo tanto hace al agua un líquido idóneo (subfase) para el estudio de monocapas de LANGMUIR.

Cuando una solución de una molécula anfifílica en un solvente insoluble en agua se coloca en la superficie del agua con una microjeringa, la solución se despliega rápidamente para cubrir el área disponible. A medida que el solvente se evapora se forma una monocapa. Cuando el área disponible es grande la distancia entre moléculas adyacentes es grande y su interacción es débil. La monocapa se puede considerar entonces como un gas bidimensional. Bajo estas condiciones la monocapa tiene poco efecto sobre la tensión superficial del agua. Si la superficie disponible a la monocapa es reducida, al ser comprimida por una barrera por ejemplo, las moléculas empiezan a ejercer un efecto repulsivo entre sí. Este análogo bidimensional a la presión de un gas se denomina presión superficial y viene dado por la siguiente relación

$$\Pi = \gamma_0 - \gamma$$

donde γ_0 es la tensión superficial en ausencia de la monocapa y γ es la tensión superficial en

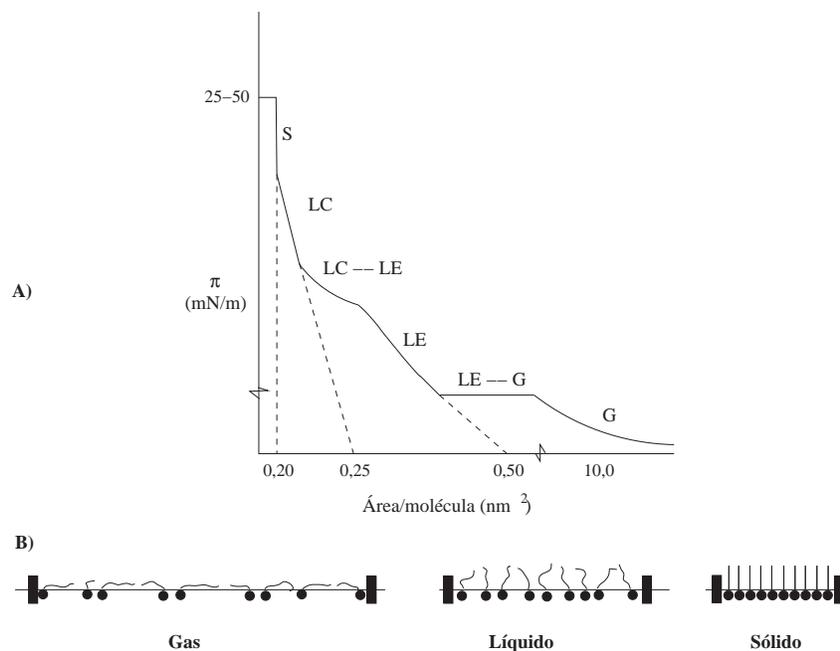


Figura 6.2: a) Esquema de una isoterma $\Pi - A$ típica. b) Orientación de las moléculas en las diferentes fases

presencia de la monocapa [94, 81].

6.1.3. Isoterma área - presión superficial [94, 81, 100]

El indicador más importante de las propiedades de monocapas de un material anfifílico se obtienen midiendo la presión superficial como función del área de la superficie de agua disponible a cada molécula del material. Esto se lleva a cabo a una temperatura constante y se conoce como una isoterma presión superficial - área o simplemente isoterma $\Pi - A$. Normalmente una isoterma se registra comprimiendo la película (reduciendo el área con una barrera) a una rata constante mientras se monitorea continuamente la presión superficial.

En la figura (6.2) se muestra esquemáticamente una isoterma $\Pi - A$. Al examinar la isoterma se hace aparente inmediatamente una serie de regiones distintas. Estas regiones se denominan fases. Como se puede ver, cuando la monocapa es comprimida ésta pasa a través de varias fases diferentes las cuales se identifican con las discontinuidades en la pendiente

de la isoterma. El comportamiento de las diferentes fases de la monocapa viene determinada principalmente por las propiedades físicas y químicas de la molécula anfifílica y la temperatura y composición de la subfase líquida. Por ejemplo, existen varios estados de las monocapas dependiendo de la longitud de la cadena alifática y la magnitud de otras fuerzas cohesivas y/o repulsivas existentes entre los grupos polares. Un aumento de la longitud de la cadena alifática aumenta la atracción entre las moléculas, condensando la isoterma. Por otro lado si se usa un anfifilo ionizable, la ionización de los grupos polares induce fuerzas repulsivas que tienden a impedir las transiciones de fase.

Existe una terminología simple para clasificar las diferentes fases de la monocapa que se ha utilizado desde los años 50. En general las monocapas existen en un estado *gaseoso* (G), que mediante la compresión pueden sufrir una transición de fase al estado *líquido* expandido (LE). Si se continua la compresión la monocapa sufre otra transición de fase ahora al estado *líquido* comprimido (LC), y a compresiones aún mayores la densidad de la monocapa aumenta de tal modo que llega a un estado *sólido* (S). Si la monocapa se sigue comprimiendo más allá del estado S ésta colapsará hacia estructuras tridimensionales. El colapso se manifiesta generalmente como una caída rápida de la presión superficial.

6.1.4. Monocapas de LANGMUIR y GSA

Las películas LANGMUIR en la interfaz aire/agua han atraído considerable atención por muchos años por razones tanto prácticas como científicas. Un arreglo bidimensional de moléculas orgánicas (con grupos funcionales cromóforicos) en una película ultrafina es más atractivo para producir propiedades físico-química únicas que la distribución aleatoria de las mismas disueltas en un líquido. Esto es importante para aplicaciones potenciales, por ejemplo en el campo de la óptica integrada. Por otro lado, las monocapas de LANGMUIR en la interfaz aire/agua proporcionan un modelo ideal para el estudio y comprensión de mecanismos fundamentales en los procesos vivos. El desarrollo de estas áreas de la química de superficies

depende del avance en el conocimiento de la alineación u ordenamiento de las moléculas que forman la monocapa y su cambio bajo la acción de campos externos.

La compresión es el método más usado para inducir cambios en la estructura de las monocapas y para mejorar sus propiedades físicas y químicas. En la monocapa bajo compresión, la presión induce varias transiciones a fases más ordenadas las cuales corresponden a diferentes grados de ordenamiento translacional y orientacional de las moléculas constituyentes. Estas transiciones cambian las propiedades de la monocapa en forma dramática. En particular moléculas de colorantes de cadena larga que poseen un estado excitado de baja energía con transferencia de carga tienden a formar agregados lineales de cromóforos acoplados como consecuencia de la compresión. Los colorantes agregados pueden mantener un orden de largo alcance de los momentos de transición electrónicos abarcando un sistema de electrones- π conjugados de extensión espacial cada vez mayor. Este alargamiento de la conjugación de los cromóforos afecta fuertemente la transferencia de carga intermolecular y, en consecuencia, la no linealidad de segundo orden de la película.

En este sentido, la GSA resulta una herramienta conveniente para sondear las interacciones de transferencia de carga que surgen entre los cromóforos a lo largo del proceso de compresión de las películas de Langmuir adsorbidas en la interfaz aire/agua. Esta técnica puede además proporcionar información directa sobre el ordenamiento de las moléculas de colorante en la interfaz.

6.2. Parte experimental

6.2.1. Preparación de la monocapa de 5-HFLC

El montaje experimental usado para la creación de las monocapa de Langmuir se muestra esquemáticamente en la figura (6.3). El mismo consta de una bandeja hecha de un material hidrofóbico (en nuestro caso un material acrílico) que contiene la subfase acuosa sobre la que

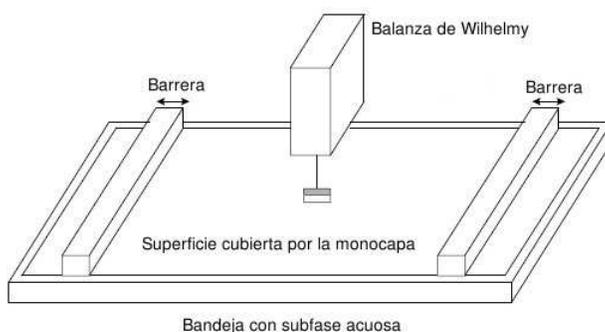


Figura 6.3: Esquema de montaje experimental para la generación y caracterización de las monocapas de LANGMUIR

se depositará la monocapa. La bandeja tiene dimensiones de $4,5 \times 9,5 \text{ cm}^2$, y posee en el fondo una ventana de cuarzo para la medición de la señal de GSA por transmisión.

La barrera para la compresión de la monocapa es una barra de metal recubierta con TEFLON[®] para darle un carácter hidrofóbico e inerte. La barrera está acoplada a un tornillo micrométrico que permite el desplazamiento de la misma con el fin de realizar la compresión manual de la monocapa.

La medición de la presión superficial durante la compresión de la monocapa se realizó mediante una balanza de WILHELMY óptica [101] desarrollada especialmente para este trabajo (ver apéndice A).

Para la subfase acuosa se utilizó agua purificada y desionizada mediante un sistema Millipore Milli-Q. El pH resultante fue de 6,2. Para producir la monocapa de Langmuir se añadió sobre la bandeja de Langmuir un volumen de $60 \mu\text{l}$ de una disolución (10^{-4} M/l) de 5-HFLC en cloroformo. Se esperó 15 minutos hasta que se evaporó completamente el solvente y se procedió a realizar la compresión. Ésta se hizo gradualmente a una rata aproximada de 5 mm/min. La presión superficial y la señal de GSA se midieron en cada paso de la compresión, siendo la dirección de compresión perpendicular al plano de incidencia de la radiación fundamental.

Tabla 6.1: Condiciones experimentales usadas en la creación de la monocapa de LANGMUIR.

Resumen de condiciones experimentales	
pH Subfase acuosa	6,2
Volumen añadido	60 μl
Concentración	0,1 mM
Velocidad de compresión	5 mm/min

6.2.2. Medición de la señal de GSA en la monocapa

La medición de la señal de GSA se realizó simultáneamente con la medición de la isoterma $\Pi - A$ de la monocapa. Se utilizó el mismo montaje experimental descrito anteriormente y mostrado en la figura (3.1) con la diferencia de que en este caso se usó una lámina de retardo de media onda en lugar de la lámina de retardo de cuarto de onda. Esto con la finalidad de controlar a voluntad el ángulo de polarización lineal del haz incidente sin introducir componentes con polarización circular.

Con el arreglo se midió la intensidad de SA, $I(2\omega)$, para las siguientes combinaciones de la polarización de la radiación incidente y la polarización de la radiación de SA emergente:

Intensidad	Polarización incidente	Polarización emergente
$I_{pp}(2\omega)$	p	p
$I_{ps}(2\omega)$	p	s
$I_{qs}(2\omega)$	45°	s
$I_{ss}(2\omega)$	s	s

6.3. Resultados y discusiones

6.3.1. Isoterma $\Pi - A$ de la monocapa

La figura (6.4) muestra la isoterma $\Pi - A$ de 5-HFLC en la subfase acuosa a 21 °C. Los rasgos de esta isoterma se pueden interpretar en términos de 4 fases de la monocapa: gas (G), Líquido expandido (LE), líquido condensado (LC), y sólido (S). Para áreas por molécula

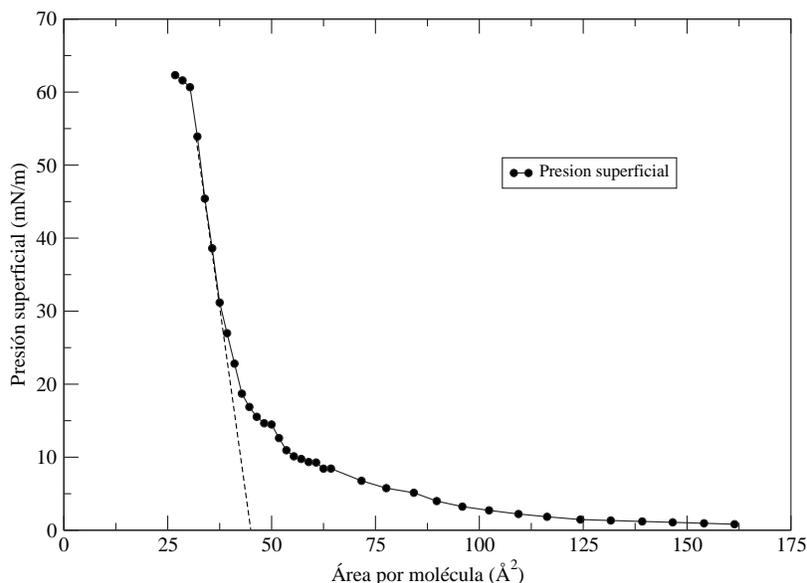


Figura 6.4: Isoterma Presión-Área de la monocapa de Langmuir de fluoresceína

grandes ($> 100 \text{ \AA}^2$) la monocapa está en el estado gaseoso. La energía libre de la subfase acuosa y por lo tanto la tensión superficial permanece sin cambiar. A mayor compresión se observa un aumento gradual de la presión superficial hasta que se llega a una región aproximadamente horizontal. Esta es la transición G-LE en la isoterma de 5-HFLC. En esta región horizontal las colas hidrofóbicas, que al principio yacían casi completamente sobre la superficie del agua, empiezan a levantarse de la misma. Para áreas por molécula de alrededor de 50 \AA^2 la compresibilidad se aproxima a infinito, indicando una transición de fase de primer orden desde la fase de líquido expandido a las fase de líquido comprimido. A un área por molécula justo por encima de los 38 \AA^2 aparece un aumento abrupto de la presión superficial. Esto se debe a un cambio de fase y representa una transición a un arreglo ordenado de las moléculas conocido como sólido condensado o fase sólida. Si esta porción de la isoterma es extrapolada hacia cero presión superficial, la intercepción daría el área por molécula de 5-HFLC que se obtendría para un estado hipotético de una monocapa ‘‘uncompressed closed-

packed” [81]. Tal como se puede observar en la figura la extrapolación proporciona un área por molécula de 43 \AA^2 .

6.3.2. Medición de GSA en la monocapa de 5-HFLC

En la figura (6.5) se muestran las señales de GSA medidas conjuntamente con la isoterma $\Pi - A$. A primera vista se aprecia que tanto la intensidad I_{pp} como la intensidad I_{qs} siguen el comportamiento de la isoterma en la región gaseosa (área por molécula $> 100 \text{ \AA}^2$). Luego, alrededor de los 80 \AA^2 , se nota un aumento brusco de la señal cuando la monocapa es comprimida y entra en la fase LE. La señal continúa aumentando a medida que se sigue comprimiendo la monocapa, hasta que la monocapa sufre la transición de la fase LE a la fase LC alrededor de los 50 \AA^2 . La señal llega a una región de *plateau* luego de la transición LE-LC cuando la monocapa pasa al estado de líquido comprimido. Nótese que la región de *plateau* es mayor en la señal de SA que en la isoterma. Luego en el punto en que ocurre el cambio de pendiente de la isoterma $\Pi - A$, que señala la transición al estado sólido alrededor de 38 \AA^2 , la señal continua su aumento a medida que la monocapa se comprime hasta el punto de colapso.

Un resultado importante de notar es el hecho de que tanto I_{ss} como I_{ps} son indetectables a lo largo de toda la compresión. Esto implica que la monocapa posee un eje de simetría C_n normal al plano de la misma. Físicamente es razonable suponer que, por lo menos en la región de fase G, la monocapa es isotrópica, lo que corresponde a una simetría $C_{\infty v}$. Esto significa, como ya se discutió previamente, que $\chi^{(2)}$ sólo tiene 3 componentes independientes: χ_{zzz} , $\chi_{yzy} = \chi_{xzx}$, $\chi_{zyy} = \chi_{zxx}$, las cuales, para el caso en que es válida la simetría de KLEINMAN, se reducen a dos componentes independientes, ya que entonces $\chi_{yzy} = \chi_{zyy}$.

Sin embargo, debido a la compresión y a la geometría restringida de un sistema bidimensional, es posible que la monocapa condense en una estructura ordenada cuando sufre alguna de las transiciones de fase que se evidencian en su isoterma, tal como ha sido reportado por

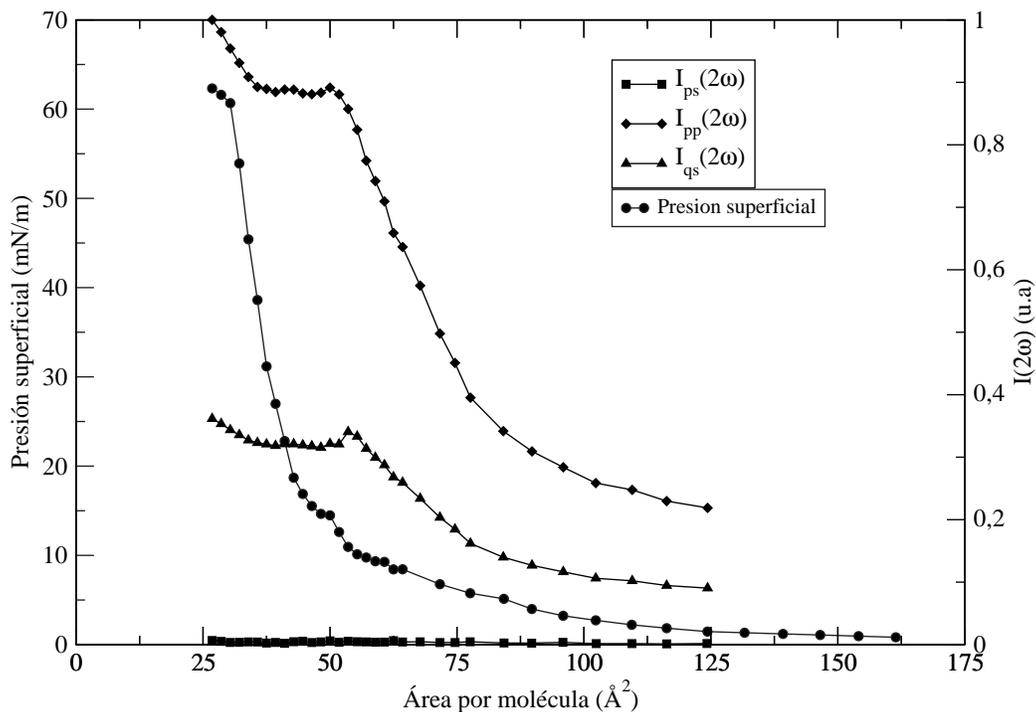


Figura 6.5: Señal de GSA de la monocapa vs. área por molécula

algunos investigadores [57, 67, 74, 102]. Por lo tanto no se puede descartar que la misma tenga una simetría C_{2v} la cual, experimentalmente, es casi indistinguible de la simetría $C_{\infty v}$, dado que en ambos casos $I_{ss} = I_{ps} = 0$. Además esta simetría es congruente con la compresión a largo de una dirección, ya que la misma puede imponer una anisotropía en la monocapa a lo largo de dicha dirección. Esta posibilidad se discute más abajo.

6.3.2.1. Análisis de las curvas

De la figura (6.5) se nota claramente que la señal I_{qs} sigue un comportamiento muy parecido al de la señal I_{pp} , especialmente en la región de fase gaseosa. Sin embargo se nota una ligera diferencia en el comportamiento de ambas señales en la región de la transición de fase LE-LC. En esta zona la señal I_{qs} sufre una pequeña caída mientras que I_{pp} entra en un

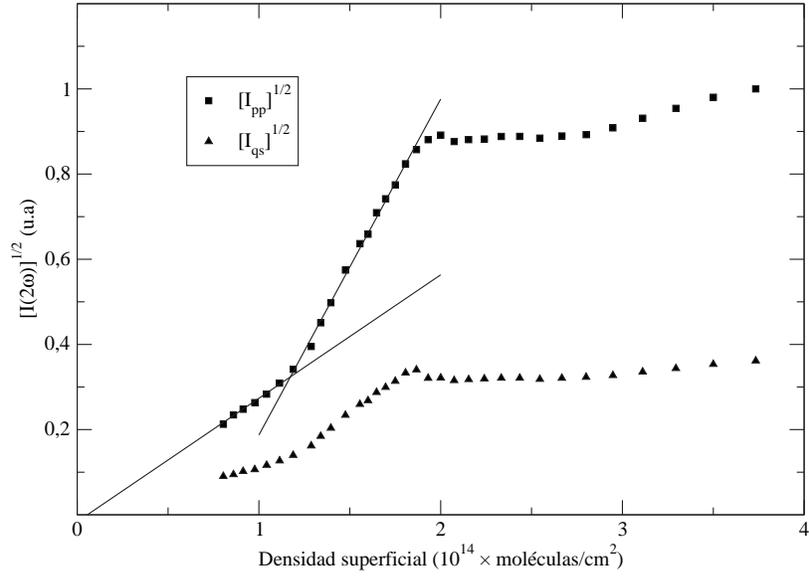


Figura 6.6: Comportamiento de la señal de GSA en función de la densidad superficial de la monocapa.

plateau. También se nota una diferencia en las pendientes luego de entrar en la región de fase sólida. Estas diferencias entre ambas señales da indicio de que en la monocapa puede estar ocurriendo un cambio en la respuesta óptica debido a la compresión, más allá de lo que se esperaría del simple aumento de la densidad de moléculas [74, 67]. De hecho dado que la monocapa esta sujeta a una acción externa, no se puede descartar que en este caso, a diferencia del caso de la monocapa adsorbida en la interfaz entre dos líquidos, la orientación de las moléculas sí sufra un cambio a medida que la monocapa se comprime.

Eso último se puede apreciar mejor en la figura (6.6) donde se grafican $\sqrt{I_{qs}}$ y $\sqrt{I_{pp}}$ vs. N_s , la densidad superficial de moléculas en la monocapa. Dado que

$$\sqrt{I_{pp}} \propto r_p(\theta) \beta_{z'z'z'} N_s \quad (6.1)$$

donde $r_p(\theta)$ es una función del ángulo medio de orientación, vemos que esta relación es lineal sólo si tanto $r_p(\theta)$ como $\beta_{z'z'z'}$ son independientes de N_s . Sin embargo, observamos

en la curva que, globalmente, el comportamiento es evidentemente no lineal, lo que implica una dependencia más compleja que la simple relación lineal supuesta arriba. Una posibilidad es que la orientación de las moléculas puede estar cambiando a medida que se realiza la compresión. No obstante, no podemos descartar que estén en juego otros fenómenos que afectan el comportamiento de dichas señales a medida que aumenta la densidad superficial N_s , tales como efectos de campo local y agregación molecular.

Se aprecia además en dicha figura (6.6) que las curvas exhiben un comportamiento más o menos lineal dentro ciertos intervalos. Para bajas densidades, cuando la monocapa esta en la fase G, el comportamiento de $\sqrt{I_{pp}}$ es congruente con la expresión (6.1) ya que es lineal y extrapola aproximadamente a cero. Esto significa que en esa región ni β ni la orientación de las moléculas cambia.

En la transición de fase G-LE se observa claramente un cambio de pendiente pero el comportamiento de la curva sigue siendo aproximadamente lineal despues de dicho cambio. Una posible explicación para este cambio brusco de pendiente sería un cambio de orientación de las moléculas de la monocapa. Sin embargo, como veremos luego, el cambio en la orientación de las moléculas es muy pequeño para dar cuenta de la magnitud del cambio de pendiente, lo que deja como única explicación posible el cambio de β como consecuencia de la compresión. Despues de la transición de fase LE-LC la curva llega a una región de *plateau* y sigue un comportamiento más complicado que la simple relación lineal.

En la figura (6.7) se muestra el resultado de graficar $\sqrt{I_{pp}/I_{qs}}$ vs. N_s . Como se puede apreciar la curva varía muy poco con la excepción del escalón que ocurre alrededor de la transición de fase LE-LC, cuando $N_s \sim 2 \times 10^{14}$ mol/cm² (área por molécula $\sim 50 \text{ \AA}^2$ /mol). Este resultado es muy interesante e indica dos cosas. Por un lado confirma que la orientación de las moléculas en la monocapa esta cambiando muy poco a lo largo de toda la compresión. Esto se evidencia claramente en el hecho de que la curva tiene una pendiente muy pequeña en todo el intervalo de medición y además, en el detalle de que al realizar el cociente $\sqrt{I_{pp}/I_{qs}}$

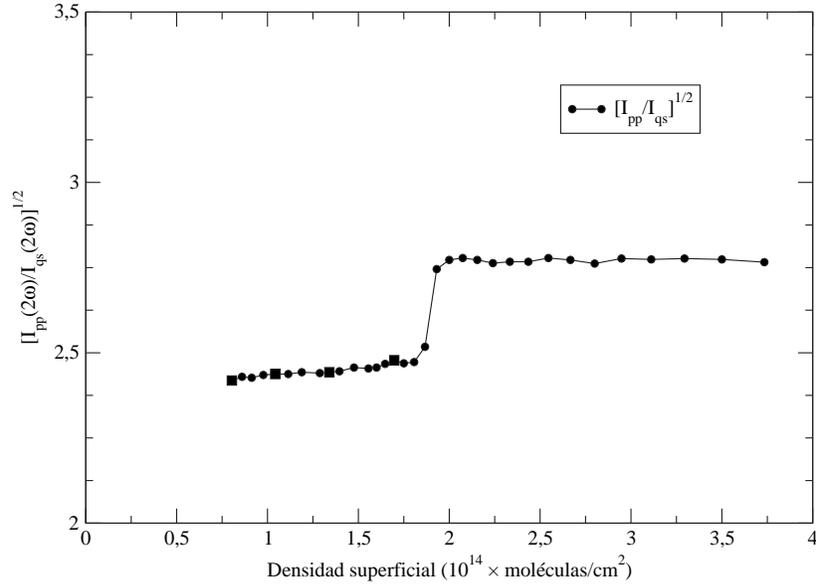


Figura 6.7: Cociente entre la señales de SA medidas. Los puntos cuadrados corresponden a los valores de N_s para los cuales se calculó el ángulo medio de orientación molecular

se eliminó la dependencia explícita con N_s . Por lo tanto, la única dependencia con N_s sería la dependencia implícita que podría tener el ángulo de orientación, pero dado que la pendiente de la curva es muy pequeña podemos decir que esta dependencia es casi constante. Otro aspecto notable de la curva es que en la misma no se nota la transición de fase G-LE (la cual ocurre a alrededor de $1,25 \times 10^{14}$ mol/cm²) y que corresponde al cambio de pendiente en la curva mostrada en la figura (6.6). Esto refuerza la afirmación de que el cambio en la señal de GSA se debe más a un cambio de β que a un cambio en la orientación molecular.

Por otro lado, este resultado indica que la monocapa sufre un cambio de simetría cuando ocurre la transición de fase LE-LC debido a un reordenamiento forzado por la compresión. Esto se puede ver más claramente de la siguiente manera: de las ecuaciones 2.47 y 2.50 obtenemos:

$$R = \sqrt{\frac{I_{pp}}{I_{qs}}} = \left| \left(\frac{F_x L_{xx}}{F_y L_{yy}} + \frac{1}{2} \frac{F_z L_{xx}^2}{F_y L_{yy} L_{zz}} \right) \frac{\chi_{xzx}}{\chi_{yzy}} + \frac{F_z L_{zz}}{2F_y L_{yy}} \frac{\chi_{zzz}}{\chi_{yzy}} \right|$$

Si suponemos que en la regiones de fases “gaseosa” (G) y “líquido expandido” (LE) la película es isotrópica entonces $\chi_{yzy} = \chi_{xzx}$, esto significa, de acuerdo a la ec (4.3), que la dependencia de R con $\langle\theta\rangle$ esta contenida en el término:

$$\frac{\chi_{zzz}}{\chi_{yzy}} \propto \frac{\langle\cos^3 \theta\rangle}{\langle\cos \theta \sin^2 \theta\rangle}$$

y dado que la curva tiene una pendiente muy pequeña en ese intervalo, eso significa que dicho término (y por lo tanto el ángulo de orientación) varía muy poco. Lo mismo puede decirse de la curva después del escalón, en la región de fase LC en donde varía menos aún. Por lo tanto de acuerdo a este resultado podemos concluir que la orientación media de las moléculas en la monocapa cambia muy poco a lo largo de todo el proceso de compresión, algo que ya ha sido reportado para otras moléculas derivadas del xanteno [67].

El escalón en la curva implica un cambio de simetría por lo siguiente: Antes del escalón la simetría de la película es $C_{\infty v}$ por lo que $\chi_{yzy} = \chi_{xzx}$, y el primer término en la expresión de R tendría como valor el factor entre paréntesis. Cuando las moléculas se rearreglan en una simetría C_{2v} entonces $\chi_{yzy} \neq \chi_{xzx}$, y dicho término cambia de valor *ipso facto*. Eso hace que la curva tenga ese salto brusco en su valor en la región de la transición de fase. Este cambio de simetría no afecta el ángulo medio de orientación ya que sólo tiende a organizar las moléculas de la monocapa en una dirección preferencial en el plano de la misma, pero no la inclinación de las mismas con respecto a la normal al plano. Específicamente, dado que la dirección de compresión es normal al plano de incidencia y la curva aumenta después del cambio de simetría, esto implica que χ_{xzx} aumenta con respecto a χ_{yzy} , por lo cual podemos concluir que las moléculas tienden a alinearse en una dirección del eje x , normal a la dirección de compresión.

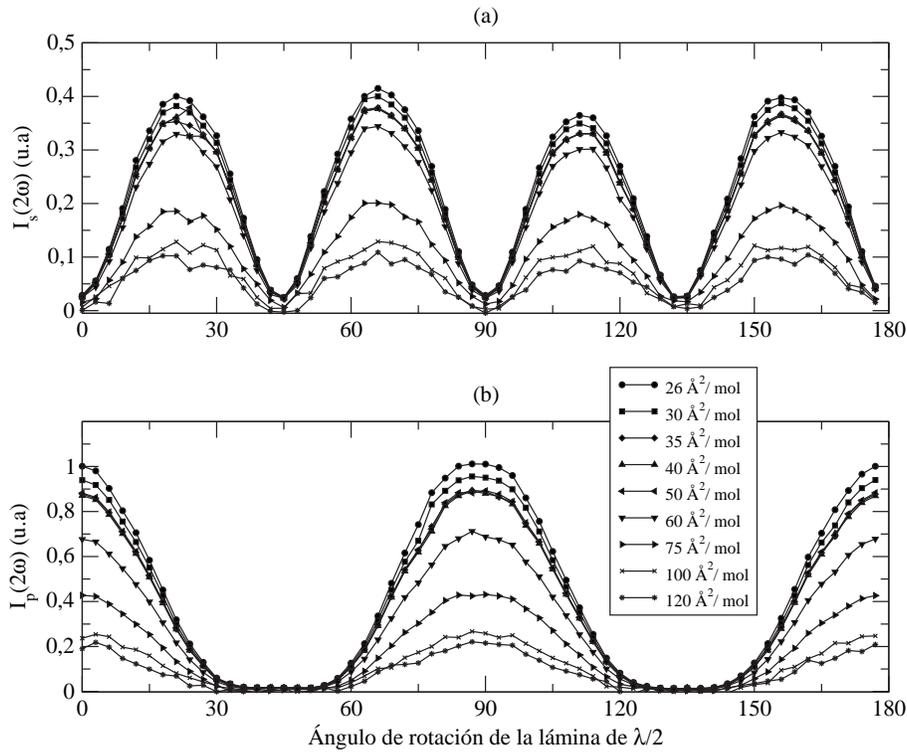


Figura 6.8: Espectros de polarización de S.A. para la monocapa de Langmuir a diferentes estados de compresión. (a) ángulo de analizador a 90° (polarización s). (b) ángulo del analizador a 0° (polarización p)

6.3.2.2. Espectros de polarización y calculo de $\chi^{(2)}$

En la figura (6.8) se muestran los espectros de polarización de las señales de SA $I_s(2\omega)$ y $I_p(2\omega)$ para varios estados de compresión de la monocapa. Estas curvas se obtuvieron usando el mismo procedimiento descrito en el capítulo anterior. Pero a diferencia del caso anterior aquí se utilizó una lámina de media onda para variar la polarización del haz fundamental incidente y se midieron las señales de SA con polarizaciones s y p. Se aprecia claramente en las curvas la simetría cuádruple para la señal I_p y la simetría óctuple para la señal I_s típicas de una película con un eje de simetría $C_{\infty v}$ (o C_{2v} como ya hemos mencionado).

En la Tabla (6.2) se muestran los valores para las componentes de la susceptibilidad no lineal $\chi^{(2)}$ obtenido a partir del ajuste de dichas curvas (utilizando el mismo procedimiento

Tabla 6.2: Valores de las componentes de $\chi^{(2)}$ obtenidos a partir del ajuste de la data experimental.

Área/mol	Componentes de $\chi^{(2)} \times 10^{-13}$ e.s.u.		
	χ_{zzz}	χ_{yzy}	χ_{xzx}
120	1,31	1,07	1,07
100	1,69	1,38	1,38
75	2,91	2,22	2,22
60	5,43	3,59	3,59
50	5,85	3,70	3,70
40	5,94	3,72	4,83
35	6,45	3,81	4,95
30	6,83	4,07	5,29
26	7,36	4,24	5,51

de cálculo ya descrito en la sección (5.2.1)). En este caso, sin embargo, hemos tomado en cuenta el hecho de que la monocapa sufre un cambio de simetría después de pasar a la fase LC lo que la hace anisotrópica, y por lo tanto hemos supuesto índices de refracción diferentes para la dirección x y para la dirección y cuando se realizó el ajuste.

Estos valores de las componentes de $\chi^{(2)}$ nos permiten entonces estimar los valores del ángulo de orientación molecular en las diferentes etapas de la compresión de la monocapa de Langmuir.

6.3.2.3. Determinación de la orientación molecular

Para estimar la distribución del ángulo de orientación molecular utilizamos el procedimiento de ajuste descrito en la sección (5.2.3) del capítulo anterior. Mediante dicho procedimiento se obtuvieron los resultados mostrados en la tabla (6.3) y en la figura (6.9).

De estos resultados se ve claramente que la orientación de las moléculas en la monocapa cambia poco a lo largo de toda la compresión, entre 54° y 52° en la región de fase G, hasta 50° en toda la región de fase LE. Además encontramos que así como el ángulo disminuye

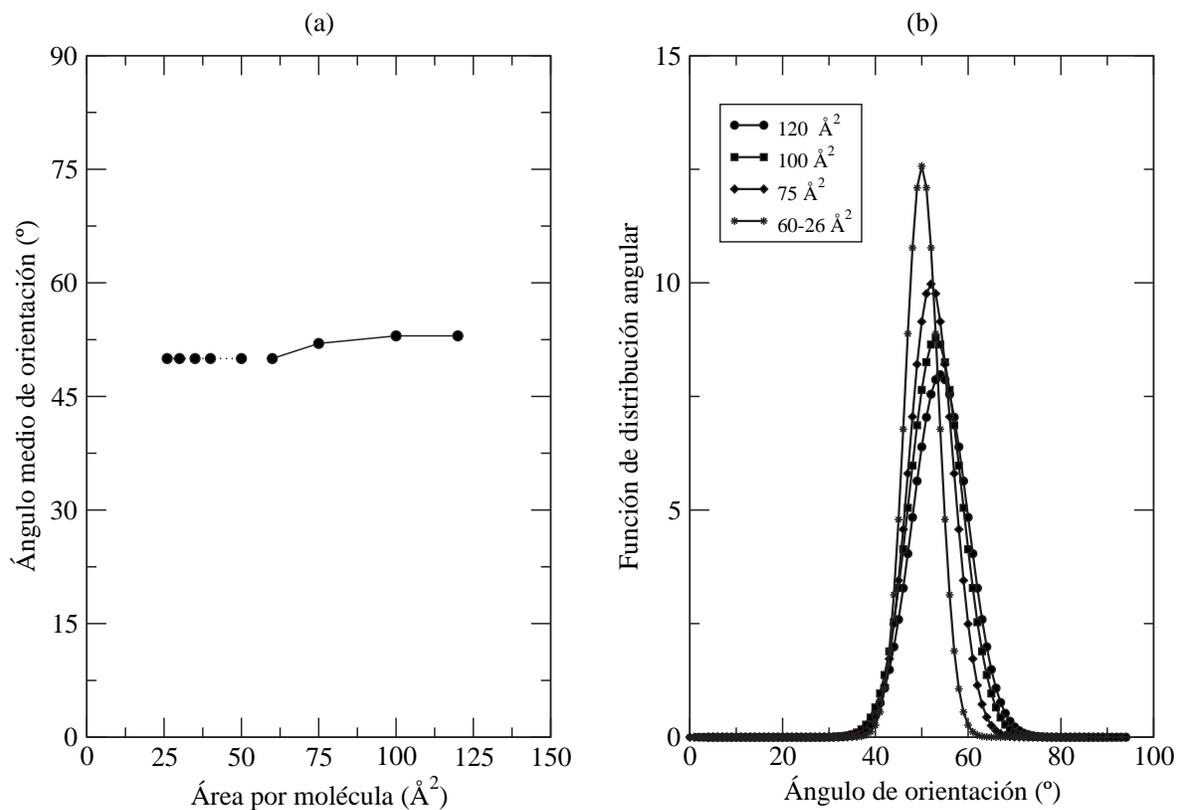


Figura 6.9: Ángulo medio de orientación y función de distribución angular

Tabla 6.3: Parámetros de la función de distribución de orientación molecular para diferentes estados de compresión de la monocapa.

Área/mol (Å ²)	θ_{med}	FWHM
120	54°±1	8°
100	53°±1	8°
75	52°±1	7°
60	50°±1	6°

ligeramente como producto de la compresión también lo hace el ancho de la distribución angular la cual disminuye desde 8° en la fase G hasta 6° en la fase LE. Debido al cambio que sufre β por el proceso de compresión se hace difícil calcular el ángulo de orientación más allá de la transición LE-LC. Sin embargo, de acuerdo a lo mostrado en la curva (6.7) podemos suponer que el ángulo de orientación de las moléculas en las fases LC y S debe ser muy próximo a valor de 50° obtenido para un área por molécula de 50 \AA^2 .

El hecho de que no haya un cambio significativo del ángulo de orientación de las moléculas durante la compresión también ha sido reportado para otros tipos de moléculas tales como colorantes derivados de la cianina [103, 104] y derivados de la nitroanilina [105]. Estos resultados sugieren que las moléculas que poseen grandes sistemas de enlaces π conjugados y que son susceptibles a los procesos de transferencia de carga intramolecular, como las antes mencionadas, adquieren su propia orientación en la interfaz al momento de ser desplegada la monocapa. Esta orientación cambia muy poco durante la compresión porque la misma está determinada básicamente por las características estructurales de la molécula y las propiedades polares de la interfaz [81, 106].

Por eso las moléculas de 5-HFLC se orientan por si solas en la interfaz cuando la monocapa es desplegada de acuerdo a su estructura molecular y su orientación no cambia significativamente durante la compresión. Si la molécula tiene un grupo funcional polar tal como $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $=\text{O}$, este tendrá un rol fundamental en la orientación que la molécula adquiera en una superficie polar [81, 106, 71]. En particular, la formación de enlaces de hidrógeno de estos grupos con la superficie del agua determinan la orientación de la molécula de 5-HFLC de tal forma que los grupos polares apuntan hacia el agua mientras que la larga cadena alifática apunta hacia el aire. Entonces el anillo xanteno tiende a inclinarse con respecto a la normal a la interfaz con el ángulo θ tal como se muestra en la figura (6.10).

De acuerdo a lo encontrado hasta ahora, ya que la orientación de las moléculas en la monocapa no cambia significativamente, hace falta una explicación de por qué la dependencia

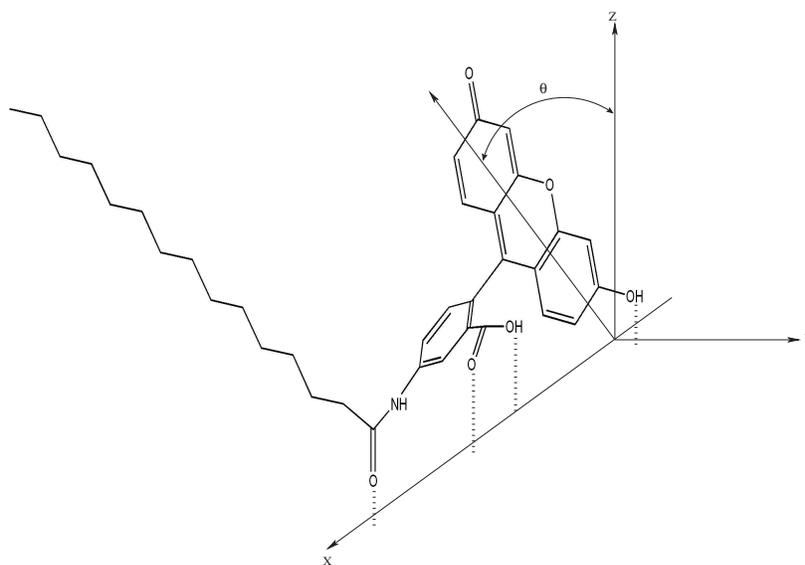


Figura 6.10: Esquema de como se orientan las moléculas de fluoresceína en la monocapa de Langmuir en la interfaz agua/aire.

de $\sqrt{I_{pp}}$ vs. N_s tiene un comportamiento que se desvía del lineal tan marcadamente. La explicación más plausible, tal como ya se discutió en los resultados obtenidos en la interfaz agua/heptano, es la asociación de las moléculas de fluoresceína al momento de formar la monocapa debido a la tendencia de las mismas a formar agregados [66, 67, 57]. Al igual que en el caso de la interfaz agua/heptano, la agregación de las moléculas de fluoresceína puede afectar el valor de β ya que a medida que se comprime la monocapa y se reduce el espacio entre éstas, aumenta la interacción inter-cromóforos. Estas interacciones conducen al acoplamiento de las transiciones electrónicas y a la delocalización extendida de la excitación electrónica sobre las moléculas que componen el agregado. Esta delocalización resulta en el alargamiento de la conjugación de los enlaces- π y esto se refleja directamente en el valor de β , y en consecuencia, en la respuesta óptica no lineal de la película. Lamentablemente, debido a problemas con el funcionamiento del OPO, no fue posible realizar un espectro de GSA satisfactorio tal como el que se presentó en los experimentos en la interfaz agua/heptano. Por lo tanto queda la duda de saber qué tipo de asociaciones forman las moléculas en la

monocapa.

6.4. Conclusiones

- Se diseñó un sistema para la creación y caracterización de monocapas de LANGMUIR en la interfaz aire/agua. En especial se construyó una balanza de WILHELMY basada en un sensor de fibra óptica con el cual se pueden medir variaciones en la presión superficial inferiores a 1mN/m.
- La isoterma presión-área obtenida con el sistema experimental fabricado refleja todas las transiciones de fase que sufre la monocapa bajo compresión. Las señales de GSA medidas simultáneamente con la isoterma siguen un comportamiento muy parecido al de esta última.
- La dependencia de $\sqrt{\frac{I_{pp}}{I_{qs}}}$ con N_s indica claramente que la orientación de las moléculas con respecto a la normal a la interfaz cambia muy poco durante todo el proceso de compresión de la monocapa. Además, La curva presenta un salto en la transición LE-LC que evidencia un reordenamiento de las moléculas de la monocapa desde una simetría $C_{\infty v}$ a una simetría C_{2v} . Por lo tanto la GSA se perfila como una técnica adecuada para monitorear este tipo de procesos en monocapas de LANGMUIR sometidas a compresión.
- Hemos encontrado que si bien la dependencia de $\sqrt{I(2\omega)}$ vs. N_s es globalmente no lineal, sí lo es dentro de ciertos intervalos (figura 6.6). En la fase G el comportamiento es lineal y extrapola a cero indicando una dependencia típica de sistemas diluidos. La transición de fase G-LE es señalada por un cambio en la pendiente de dicha curva. La pendiente permanece mas o menos constante a lo largo de toda la fase LE, lo que significa que después del cambio de pendiente la respuesta de la monocapa sólo cambia

debido al aumento de N_s producido por la compresión.

- La dependencia no lineal de $\sqrt{I(2\omega)}$ con respecto a N_s que hemos encontrado sólo se puede explicar por un cambio ya sea en la orientación de las moléculas y/o a un cambio en la respuesta óptica no lineal de las mismas (cambio de β) como consecuencia de la compresión. Ya se ha establecido que la orientación de las moléculas en la monocapa cambia muy poco a lo largo de toda la compresión, esto significa que la dependencia compleja que hemos hallado se debe atribuir a un cambio en β inducido por la presión.

Capítulo 7

Caracterización de películas delgadas por medio de la GSA

Resumen

La técnica de ensamblaje electrostático de películas delgadas de polielectrolitos capa por capa (*Layer-by-layer deposition*) comúnmente conocida como LBL se ha perfilado en los últimos tiempos como una técnica rica y versátil para la producción de películas delgadas de multicapas con un amplio rango de propiedades eléctricas, magnéticas y ópticas.

En esta parte del trabajo usamos la GSA como una técnica para la caracterización de las propiedades ópticas no lineales de segundo orden de este tipo de películas delgadas. Específicamente, se caracterizan películas de un nuevo polímero de ácido maléico que contiene en su estructura el colorante Rojo Disperso 1 (DR1). Dichas películas fueron fabricadas mediante la técnica LBL sobre un sustrato de vidrio en el Laboratorio de Propiedades Ópticas de Materiales (POMA) de la Universidad de Angers, Francia por el personal de dicho centro bajo la dirección del Profesor Jean-Michel Nunzi.

7.1. Introducción sobre la técnica LBL

La técnica de LBL es un método de nano-arquitectura cuyas principales virtudes son el posicionamiento controlado de monocapas y la fabricación de películas independientes del tipo, tamaño y topología del sustrato. La técnica se basa en la atracción electrostática entre moléculas de cargas opuestas, en especial de polielectrolitos. El proceso de fabricación LBL, el cual es extremadamente simple, se describe en la figura (7.1) para el caso de un polianión-polication depositados sobre una superficie cargada positivamente.

Una atracción electrostática fuerte ocurre entre la superficie cargada y una molécula de carga opuesta en solución. Desde hace mucho se sabe que este fenómeno es un factor importante en la adsorción de moléculas pequeñas y polielectrolitos. En principio la adsorción de una molécula que posee más de una carga permite la inversión de carga en la superficie, lo cual tiene dos consecuencias importantes: (i) repulsión de moléculas de igual carga y por lo tanto auto-regulación de la adsorción y restricción a una sola capa, y (ii) la habilidad de adsorber una molécula de carga opuesta en un segundo paso para formar una nueva capa. La repetición cíclica de ambos pasos de adsorción conduce a la formación de estructuras multicapas.

Aunque la técnica LBL se aplicó inicialmente para la creación de multicapas de polielectrolitos que formaran una estructura alternada de polication/polianión [111, 112], actualmente su uso se ha extendido a una amplia variedad de materiales cargados, tales como polímeros funcionalizados (polímeros que contienen cromóforos, dendrímeros, nano cristales poliméricos), colorantes, moléculas, agregados, *cluster* o coloides, metales y semiconductores [113, 114, 115, 116].

Tal vez una de las áreas de mayor crecimiento en la la técnica de LBL es la incorporación de moléculas con propiedades electroactivas o electro-ópticas en la película. Por esta razón hay un interés cada vez mayor en el uso de este tipo de películas para aplicaciones en dispo-

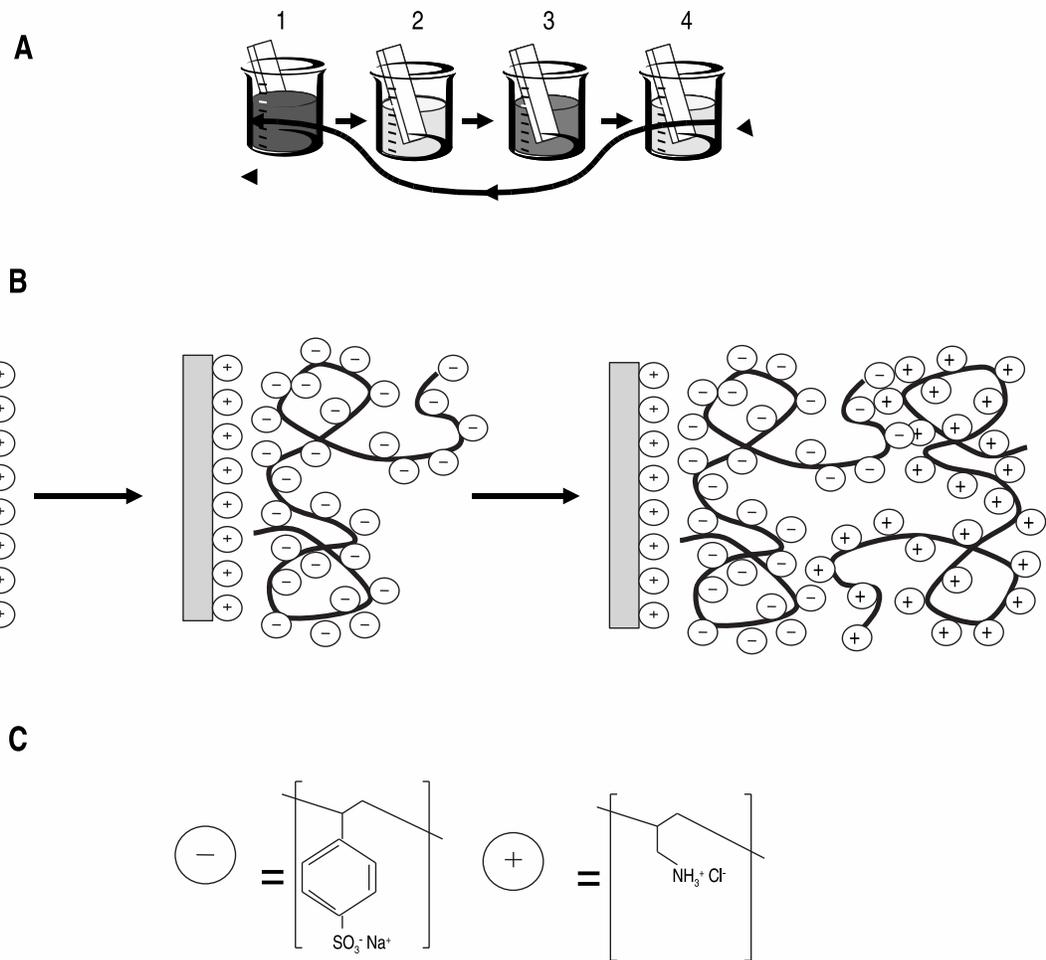


Figura 7.1: (A) Esquema del proceso LBL usando porta-objetos como sustrato y beakers para contener las soluciones. Los pasos 1 y 3 representan la adsorción de un polianión y un policación, respectivamente, y los pasos 2 y 4 son los pasos de lavado. Los cuatro pasos son la secuencia básica para la fabricación del tipo más simple de películas, del tipo $(A/B)_n$. La construcción de películas de arquitectura más compleja sólo requiere la adición de más beakers con las soluciones correspondientes. (B) Imagen simplificada de las moléculas para los dos primeros paso de adsorción, usando un sustrato cargado positivamente. Los contra-iones se omiten para mayor claridad. (C) Estructura química de dos poli-iones típicos, la sal de sodio de sulfonato de poliestireno y hidrocloreuro de polialilamina (PAH).

sitivos ópticos no lineales, y otras aplicaciones donde el ordenamiento del cromóforo mismo puede ser crítico para la propiedad final.

El uso de copolímeros de anhídrido maléico es atractivo debido a la variabilidad en la propiedades que se obtienen mediante la incorporación de diferentes cromóforos. Además, estos copolímeros contienen la unidad anhídrica, la cual, al ser muy reactiva, ofrece la posibilidad de modificaciones posteriores del copolímero para afinar las propiedades eléctricas y/u ópticas. Los copolímeros de anhídrido maléico se pueden modificar por compuestos de bajo peso molecular que contengan un hidrógeno activo (agua, alcoholes o aminas) debido a la reactividad de los grupos funcionales anhídricos. De acuerdo a la bibliografía sólo se han realizados unos pocos intentos de usar copolímeros de ácido maléico en la técnica de LBL [117, 118, 119, 120].

La generación de segundos armónicos por materiales poliméricos es una de las aplicaciones que se han investigados durante años. Los efectos ópticos no lineales de segundo orden (ONL) se producen cuando los cromóforos se arreglan de una forma no centro-simétrica. Se han realizados muchos intentos para diseñar películas con propiedades ONL, dentro de éstos tenemos el método de Langmuir-Blodgett, *electric field poling*, *spin coating*, *polimer casting* y técnicas de auto-ensamblaje [121, 122, 123]. El ensamblaje alternado es directamente aplicable a polianiones que contienen cromóforos adecuados para la producción de efectos ONL [124, 125, 126].

7.2. Parte experimental

7.2.1. Síntesis del copolímero funcionalizado

El copolímero (**I**) de anhídrido maléico (MA) con metil metacrilato (MMA) se obtuvo por polimerización radical en ciclohexano. La composición química del copolímero fue dilucidada mediante titulación con una solución acuosa 0,1 N de NaOH en una mezcla 1:1 (vol.) de

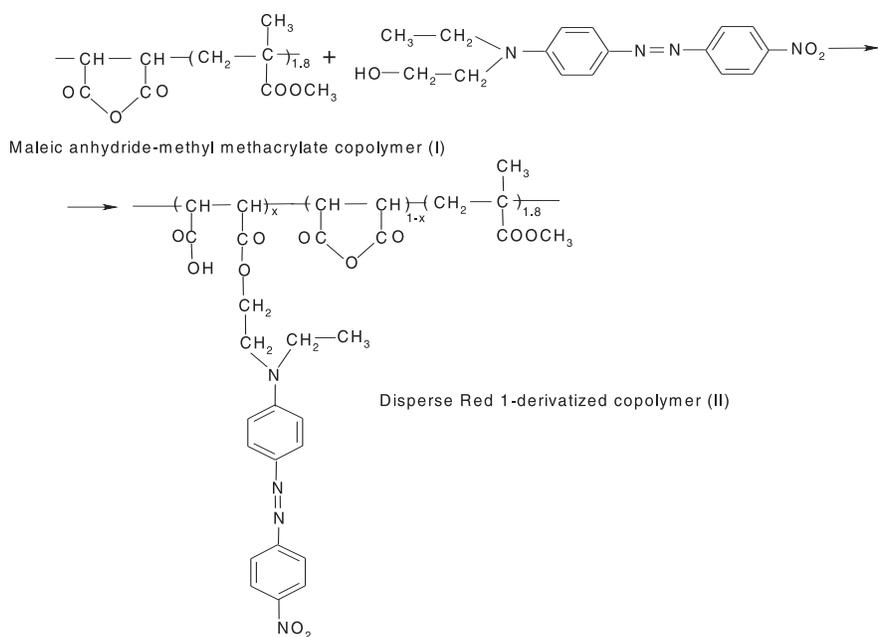


Figura 7.2: Estructura química del polímero padre y los copolímeros derivados.

agua/acetona. El peso molecular fue estimado mediante medidas de viscosimetría en acetona a 30 °C.

El cromóforo DR1 fue ligado al copolímero **I** mediante modificación química de la siguiente manera: una solución de 1,1 g (3,5 mmol) de DR1 en N-metilpirrolidona (10 mL) fue añadida lentamente, bajo agitación continua, a una solución de 1 g (3,5 mmol) del copolímero **I** en N-metilpirrolidona (10 mL) a temperatura ambiente. La mezcla fue calentada con agitación continua a 80 °C por 48 horas. Después de enfriar la mezcla de reacción se vertió en etil éter y el copolímero **II** resultante (MDR1) fue filtrado y secado al vacío. La estructura química del polímero padre y los copolímeros derivados se muestra en la figura (7.2). La sal de sodio del copolímero **II** fue preparada por hidrólisis con una solución acuosa de NaOH por 24 horas a 40 °C.

7.2.2. Preparación de la película

Las láminas de vidrio que sirven de sustrato se limpian sumergiéndolas en una solución piraña ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ concentrado 1:3 en volumen) luego fueron lavadas con agua desionizada varias veces. Este tratamiento genera cargas negativas en la superficie del sustrato debido a una hidrólisis parcial.

El proceso de ensamblado LBL se llevó a cabo en cuatro pasos, igual a como se describe en la figura (7.1):

1. La lámina de vidrio hidrolizada se sumergió en la solución de poli(alilamida hidroclo-rato) (PAH) por 15 minutos a temperatura ambiente. Se espera que la fuerza atractiva entre el polímero cargado positivamente PAH y la superficie cargada negativamente recubra la misma con una monocapa de PAH.
2. La muestra recubierta se lavó con agua desionizada varias veces para remover todo material no adsorbido, y se secó con un chorro de nitrógeno.
3. El sustrato se sumergió en la solución del polianión II (DR1-M) por 15 minutos.
4. El sustrato se curó con agua desionizada y se secó con nitrógeno como en el paso 3.

Todos estos pasos producen una película de dos capas (bilayer) de PAH/M-DR1. Este ciclo se repitió varias veces para construir películas con múltiples capas. El proceso de fabricación se monitoreó mediante espectroscopía de absorción UV-Vis, utilizando un espectrofotómetro Pelkin-Elmer Lambda 19.

7.2.3. Medidas de GSA

Las medidas de GSA fueron realizadas sobre las películas fabricadas usando el montaje experimental mostrado en la figura (7.3). La fuente de radiación es un Láser pulsado de Nd:YAG de la marca THALES de las siguientes características:

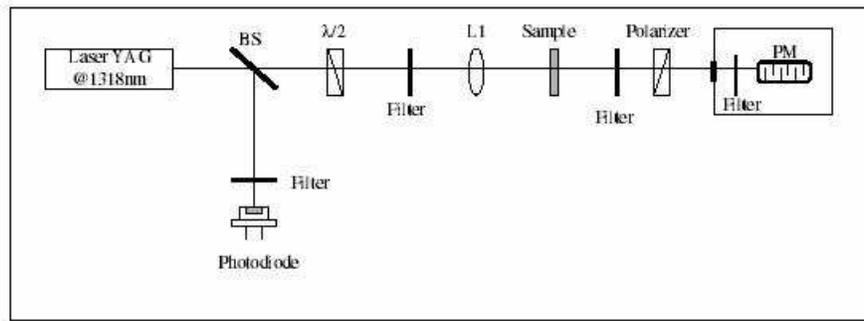


Figura 7.3: montaje experimental para la medición de GSA en las películas LBL

Longitud de onda	Ancho del pulso	Energía/Pulso	Pulsos/s
1320 nm	25 ns	1,6 mJ	10

La salida del láser es enfocada sobre la película con una lente de 10 cm de distancia focal para producir un punto de enfoque de alrededor de $50 \mu\text{m}$. La lámina de cuarto de onda permite variar la polarización de la radiación incidente y mediante un polarizador Glan se puede seleccionar la componente de polarización de la radiación de SA generada que se quiere detectar. En el experimento se detectó tanto la polarización s como la p. La radiación de SA es separada de la radiación fundamental transmitida mediante una serie de filtros y detectada por un tubo fotomultiplicador (TFM). La salida del TFM va a un osciloscopio digital (Tektronix TDS-3034) controlado por un computador.

La muestra se coloca sobre una base giratoria motorizada también controlada por el computador con la que se puede variar el ángulo de incidencia. La señal de SA se registró a varios ángulos de incidencia comprendidos entre -60° y $+60^\circ$ (0° corresponde a incidencia normal)

La energía del haz incidente se monitorea usando un divisor de haces para tomar una pequeña porción de este y dirigirla a un fotodiodo de InGaAs previamente calibrado para

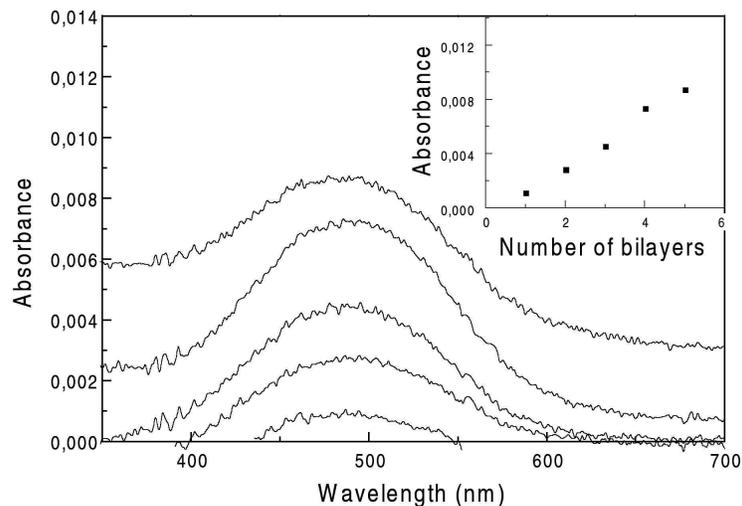


Figura 7.4: Espectros UV-Vis de las películas multicapas de (PAH/M-DR1). Las curvas de abajo hasta arriba corresponden a los espectros de 1,2,3,4 y 5 bicapas. La subfigura muestra la dependencia de la absorbancia con el número de capas depositadas.

este montaje con respecto a un medidor piro-eléctrico de energía colocado en el mismo lugar que la muestra. Cada punto registrado corresponde a un promedio de 64 pulsos del láser.

7.3. Resultados y discusiones

El crecimiento de la película se monitoreó mediante Espectroscopía de UV-Vis. La figura (7.4) muestra los espectros de absorción de las multicapas. El pico de absorción de M-DR1 se localiza en 488 nm y aumenta linealmente con la adición de cada bicapa, tal como se muestra en la subfigura. Estas curvas indican que se pueden fabricar películas de PAH/M-DR1 con la técnica LBL.

La eficiencia de la formación de las capas alternadas de los copolímeros se monitoreó mediante la GSA. La figura (7.5) muestra la dependencia de las señales de SA con polarización s y p de 5 bicapas a un ángulo de incidencia de 60° . El resultado muestra que por lo menos para las 5 bicapas la película obtenida no posee simetría de inversión, esto significa

que las moléculas de DR1 atadas al polímero tiene un alineamiento preferencial a lo largo de la normal a la película. Este alineamiento es parecido al que se obtiene cuando se fabrican películas de polímeros con el método *electric field poling*.

La figura (7.6) muestra la dependencia de la señal de SA con polarización p generada por una película de 7 bicapas con respecto al ángulo de incidencia. Se aprecia claramente un patrón de franjas resultado de la interferencia entre las ondas de SA generadas en cada cara del substrato de vidrio en las que se encuentran adsorbidas las bicapas [127, 128, 129]. Ajustando esta curva con el modelo que se describe más abajo se puede obtener la susceptibilidad de la película y el ángulo medio de orientación de los cromóforos DR1 atados al polímero. En la curva (7.9) se muestra el resultado del ajuste como la curva continua.

La figura (7.7) muestra la dependencia de la señal de SA con el número de bicapas. La señal sigue con comportamiento casi cuadrático desde 1 hasta 5 bicapas para luego comenzar a decrecer. De este comportamiento se puede inferir que los cromóforos de DR1 pierden la alineación y la película se hace más y más centro-simétrica a medida que se agregan más capas. Esto se confirma con el resultado del ajuste, ya que de allí se obtiene un ángulo medio que se acerca a 90° a medida que se aumenta el número de capas.

7.3.1. Ajuste de la data

Por medio de las medidas de absorción se pudo estimar el espesor de una bicapa d_l en aproximadamente 5 nm. Dado que $d_l \ll \lambda$ aun para 10 capas, supondremos que la película tiene cero espesor y tomaremos en cuenta el aumento en el número de capas como un aumento en la densidad superficial del cromóforo DR1 en la película. La misma se caracteriza entonces mediante una susceptibilidad no lineal $\chi^{(2)}$.

Para hacer el ajuste de los patrones de interferencia obtenidos (fig. 7.6) consideramos la geometría que aparece en la figura (7.8) donde n_2 y n_1 son los índices de refracción del aire y del substrato de vidrio respectivamente. El campo incidente genera una hoja de polariza-

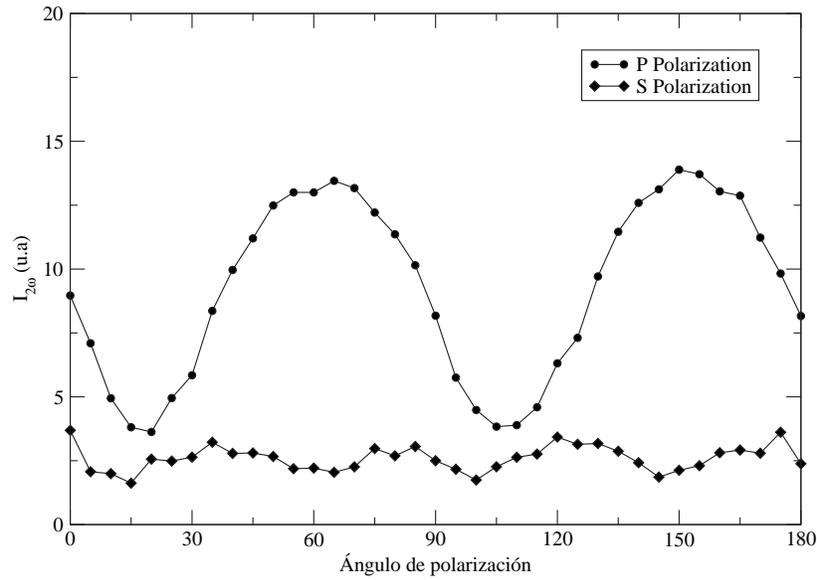


Figura 7.5: Señal de SA como función del ángulo de polarización de la radiación fundamental incidente.

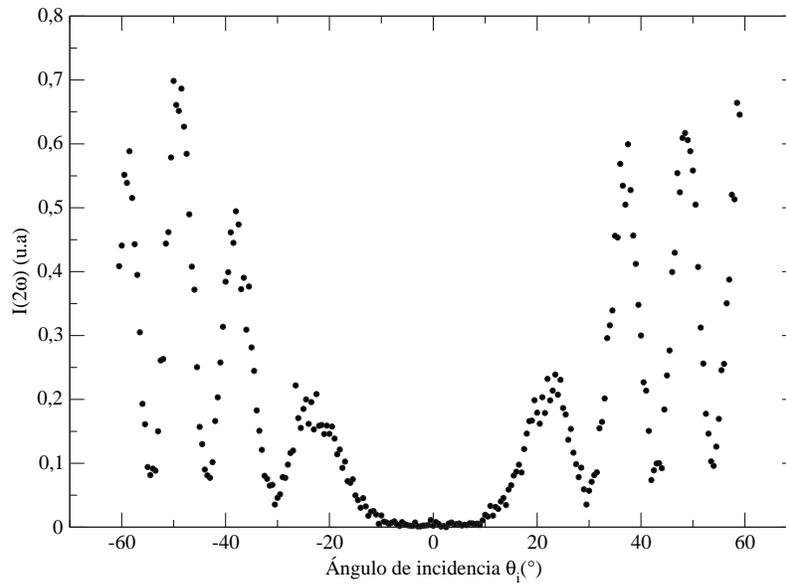


Figura 7.6: Intensidad de SA como función del ángulo de incidencia de la radiación fundamental sobre una lámina con 7 bicapas. Se usó polarización p para el láser incidente y se analizó la polarización p de la radiación de SA generada.

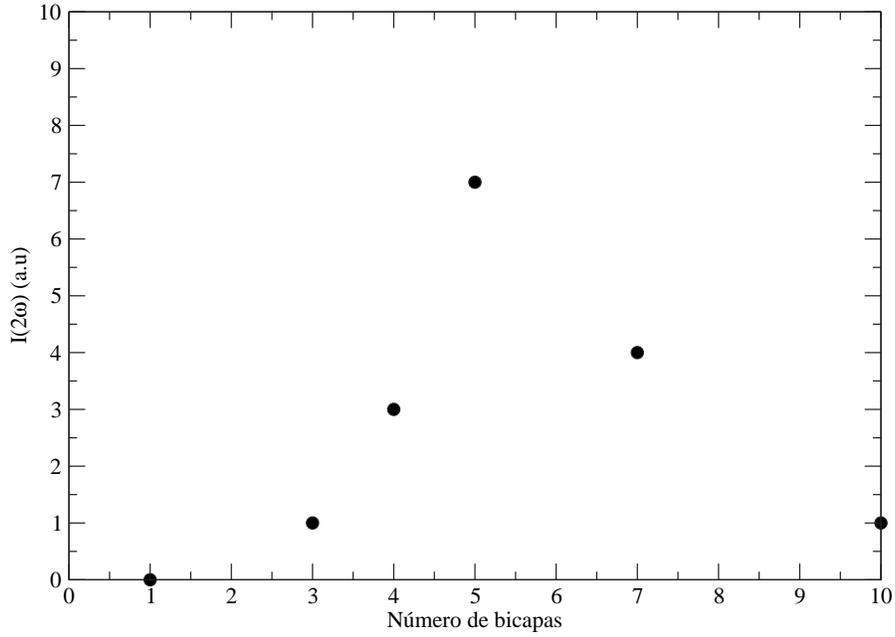


Figura 7.7: Dependencia de la señal de SA con el número de bicapas depositadas sobre el sustrato.

ción sobre la película tal como se describe en (2.2). Suponiendo un campo incidente con polarización p de la forma:

$$\mathbf{E}_{inc}^{(p)}(x, z, t) = \mathbf{E}_0 \exp \left[i \left(\frac{1}{2} p x - q_2 z - \omega t \right) \right]$$

La polarización superficial tendrá un comportamiento similar en la dirección x con número de onda p de modo que:

$$\mathbf{P}^s(x, y) = \mathbf{P}_0^s \exp(ipx)$$

Suponemos que la película es “débil” y por lo tanto el campo incidente se puede evaluar en la interfaz como si la película estuviera ausente. Por lo tanto el campo en $x = 0^+$ viene dado por:

$$\mathbf{E}_{inc}^{(p)}(z = 0, x) = \mathbf{E}_0 \exp\left(i \frac{1}{2} p x\right)$$

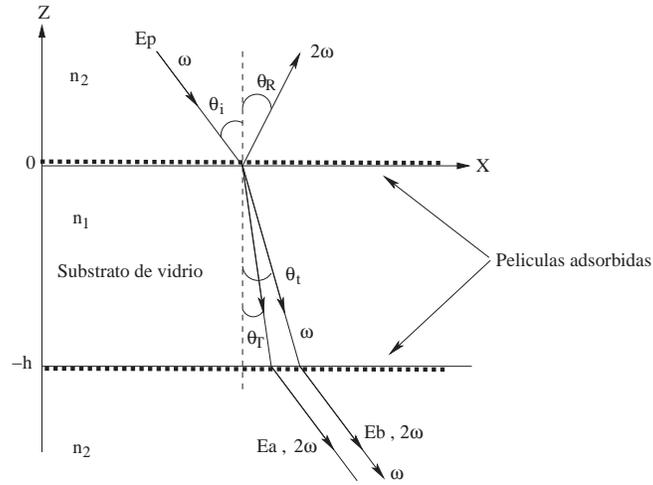


Figura 7.8: Geometría usada en el modelo.

y el campo incidente en $x = -h$ es:

$$\mathbf{E}_{inc}^{(p)}(z = -h, x) = \mathbf{E}_0 t_{12}^{(p)} t_{21}^{(p)} \exp \left[i \left(\frac{1}{2} p x - q_2 h \right) \right]$$

en consecuencia las componentes de la polarización no lineal inducida en cada interfaz será:

$$P_x^S(z = 0) = \chi_{zzz} E_0^2 \cos \theta_i \sin \theta_i$$

$$P_z^S(z = 0) = E_0^2 (\chi_{zxx} \cos^2 \theta_i + \chi_{zzz} \sin^2 \theta_i)$$

y

$$P_x^S(z = -h) = \chi_{zzz} (t_{21}^{(p)} t_{12}^{(p)})^2 E_0^2 \cos \theta_i \sin \theta_i \exp(iq_2 h)$$

$$P_z^S(z = -h) = (t_{21}^{(p)} t_{12}^{(p)})^2 E_0^2 (\chi_{zxx} \cos^2 \theta_i + \chi_{zzz} \sin^2 \theta_i) \exp(iq_2 h)$$

Si siguiendo el desarrollo hecho en (2.2) tenemos que la componente p del campo de SA

generado por la película adsorbida en la cara (a) del substrato es (ec.2.37):

$$\mathbf{E}_a^{(p)}(x, z) = 4\pi i \left[\left(F_x P_x^S(2\omega) + \frac{\epsilon_2}{\epsilon_m} F_z P_z^S(2\omega) \right) (q'_1 \hat{\mathbf{e}}_x + p' \hat{\mathbf{e}}_z) \right] e^{i(p'x - q'_1 z)}$$

y la intensidad correspondiente, sustituyendo las expresiones para P_x^S y P_z^S :

$$I_a^{(p)} = 8\pi n_2 c k^2 E_0^4 \left| F_x \chi_{zxx} \cos \theta_i \sin \theta_i + \frac{\epsilon_2}{\epsilon_m} F_z (\chi_{zxx} \cos^2 \theta_i + \chi_{zzz} \sin^2 \theta_i) \right|^2$$

igualmente las expresiones para el campo generado en la cara (b) y su intensidad son:

$$\mathbf{E}_a^{(p)}(x, z) = 4\pi i \left[\left(\frac{q'_1}{q'_2} F_x P_x^S(2\omega) + \frac{\epsilon_1}{\epsilon_m} F_z P_z^S(2\omega) \right) (q'_2 \hat{\mathbf{e}}_x + p' \hat{\mathbf{e}}_z) \right] e^{i(p'x - q'_2 z)}$$

y

$$I_b^{(p)} = 8\pi n_2 c k^2 (t_{12} t_{21})^4 E_0^4 \left| F_x \chi_{zxx} \cos \theta_i \sin \theta_i + \frac{\epsilon_2}{\epsilon_m} F_z (\chi_{zxx} \cos^2 \theta_i + \chi_{zzz} \sin^2 \theta_i) \right|^2$$

Estos campos se superponen coherentemente para producir a la salida del substrato un patrón de interferencia descrito por la siguiente expresión:

$$I^{(p)}(2\omega) = \frac{c}{8\pi} n_2 |t'_{12} \mathbf{E}_a + \mathbf{E}_b|^2 = I_a^{(p)} + I_b^{(p)} + \sqrt{I_a^{(p)} I_b^{(p)}} \cos \Delta\phi \quad (7.1)$$

donde

$$\Delta\phi = kh(n'_1 \cos \theta_T - n_1 \cos \theta_t)$$

es la diferencia de fase entre los campos generados en una y otra cara del substrato. Tal como se describe en la figura (7.8) n_1 y n'_1 son los índices de refracción del substrato a ω y 2ω respectivamente, mientras que θ_t y θ_T son los ángulos de transmisión en la primera cara de la radiación fundamental y segundo armónico respectivamente.

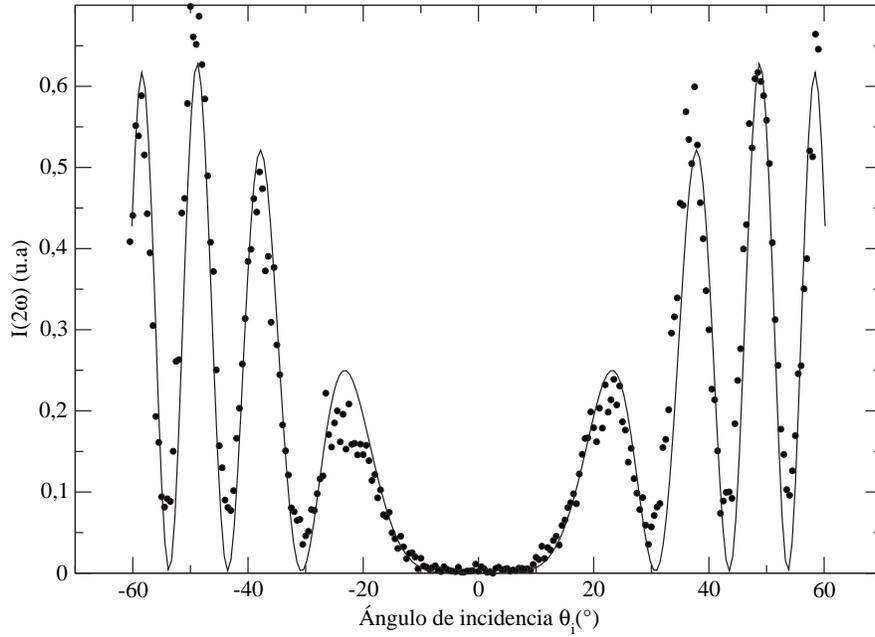


Figura 7.9: La curva continua muestra el resultado de ajuste del patrón de interferencia de SA.

La hiperpolarizabilidad del cromóforo DR1 tiene una componente dominante a lo largo de su eje de transferencia de carga: β_{ccc} . Esto nos permite escribir las componentes de $\chi^{(2)}$ como:

$$\begin{aligned}\chi_{zzz}^{(2)} &= \beta_{ccc}N \langle \cos^3 \theta \rangle \\ \chi_{zxx} = \chi_{xzx} &= \frac{1}{2}\beta_{ccc}N \langle \cos \theta - \cos^3 \theta \rangle\end{aligned}$$

Entonces, sustituimos estas expresiones para las componentes de $\chi^{(2)}$ en la ec. (7.1) y hacemos un ajuste usando como parámetros $N \times \beta_{ccc}$ y $\cos \theta$. El resultado de una de las curvas ajustadas se muestra en la figura (7.9)

Los valores obtenidos para $N \times \beta_{ccc}$ y para $\langle \cos \theta \rangle$ mediante el ajuste de la data se muestran en la figura (7.10). Se ve claramente que a medida que se agregan capas sucesivas la alineación preferencial de los cromóforos de DR1 disminuye. Por otro lado el factor $N \times \beta_{ccc}$ crece más o menos linealmente con el número de capas, como era de esperarse.

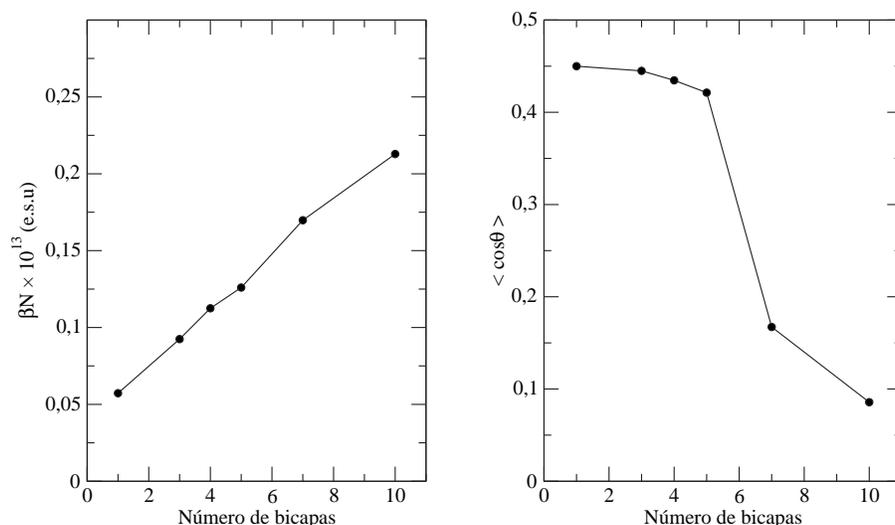


Figura 7.10: Dependencia de la hiperpolarizabilidad ($N\beta_{ccc}$) y de $\langle \cos \theta \rangle$ del cromóforo DR1 con el número de bicapas depositadas, obtenidos a partir de ajuste teórico.

7.4. Conclusiones

- Se sintetizó un nuevo copolímero de ácido maléico con propiedades ONL que contiene el cromóforo Rojo disperso 1 y se investigó su propiedades ópticas no lineales mediante la técnica GSA.
- Se encontró que la película fabricada usando la técnica LBL se puede ensamblar espontáneamente en una estructura no centro-simétrica. La orientación uniforme de cada bicapa añadida se evidencia en la dependencia casi cuadrática de la señal de SA con el número de bicapas hasta 5 bicapas.
- La forma de los espectros de polarización de SA muestran que la película es isotrópica y que los grupos con actividad ONL se orientan preferentemente a lo largo de la normal a la misma.
- La señal decrece después de la sexta bicapa, indicando una tendencia hacia la “centrosimetrización” de la película (pérdida de orientación preferencial de los grupos con

actividad ONL).

- Para poder obtener propiedades ONL prácticas con esta técnica es esencial impedir o atenuar el deterioro de la señal de SA en películas de gran espesor. Varias técnicas han sido propuestas: por ejemplo, el uso de cromóforos de mayor tamaño [130], o el uso de jaulas de ciclodextrina [131].
- El desarrollo de métodos generales para inducir y estabilizar la orientación de grupos funcionales permanece todavía como un reto sin superar. Una película de multicapas con una orientación tal puede tener un gran impacto, por ejemplo, en el mejoramiento de la eficiencia de las células fotovoltaicas de polímeros [132], en la fabricación de dispositivos opto-electrónicos integrados [133, 134], entre otras aplicaciones.

Apéndice A

Balanza óptica

El principio de la balanza óptica desarrollada en este trabajo es bastante simple y se describe en la figura (A.1). La deflexión de un fleje o *cantiléver* es monitoreada con un sensor de desplazamiento basado en fibra óptica [107, 109]. El sensor consta de una fibra óptica bifurcada, la cual contiene un manojo de fibras individuales que se dividen en dos grupos. Un grupo, las fibras transmisoras, se acopla a un diodo láser de longitud de onda 670 nm y de 1mW de potencia. El otro grupo, las fibras receptoras, se acopla a un foto-detector conectado a un medidor de potencia. Estos dos grupos de fibras se unen en una sonda común y se mezclan aleatoriamente en el punto de detección.

La luz generada por la fuente (el láser) viaja a través de la fibra hasta la punta de la fibra bifurcada. La luz que emerge se refleja en un espejo fijado sobre el fleje y entra de nuevo a la fibra. De allí es dirigida al otro extremo de la misma donde está acoplado el detector del medidor de potencia con el cual se mide la potencia de la luz reflejada. La intensidad de la luz reflejada depende de la separación entre la punta de la fibra y el espejo, con una función de salida (intensidad vs. distancia de separación) determinada principalmente por el diámetro y la apertura numérica de la fibra [108, 110]. Esta función de salida se puede dividir en 3 regiones: región de pendiente positiva, región de transición y región de pendiente negativa.

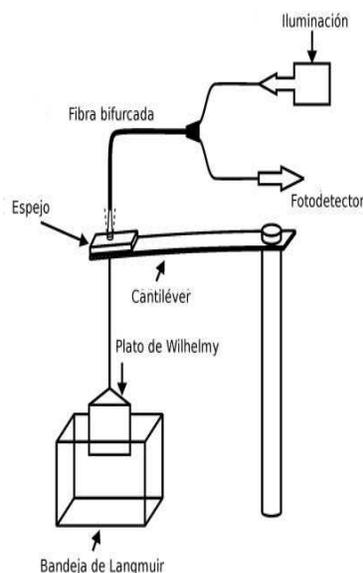


Figura A.1: Esquema del sensor de fibra óptica y la estructura del *cantiléver* para la medición de la presión superficial de monocapas de Langmuir

La región de pendiente positiva tiene la mayor sensibilidad y linealidad, mientras que la región de pendiente negativa tiene un rango dinámico mayor. Para el sensor desarrollado utilizamos la región de pendiente positiva.

El *cantiléver* consiste de una lámina de acero de dimensiones $155 \times 12 \times 0,7$ mm, soportada rígidamente en un extremo por un poste de acero para montajes ópticos. En el extremo libre del *cantiléver* está atado, aparte del espejo, un alambre de acero finalizado en un gancho del cual cuelga el plato de WILHELMY (en nuestro caso una tira de papel de filtro de 15×5 mm). La fuerza ejercida sobre el plato de WILHELMY se traduce en un desplazamiento del *cantiléver*, lo cual hace que cambie la separación entre el espejo atado a éste y la punta de la fibra. Dado que la intensidad de la radiación reflejada depende de esta separación se puede relacionar entonces el cambio en la intensidad medida por el fotodetector con el cambio de la fuerza ejercida sobre el plato.

Calibración de la balanza

El desplazamiento del plato de WILHELMY cambia a medida que la fuerza ejercida sobre el mismo por la superficie de la interfaz agua/aire cambia cuando su tensión superficial cambia de γ_0 a γ . La fuerza F ejercida sobre el plato se puede expresar como:

$$F = \rho_p g L w t - \rho_L g t w h + 2\gamma(t + w) \cos \theta$$

donde ρ_p , L , w y t son la densidad, longitud, anchura y espesor del plato, g es la aceleración de gravedad, ρ_L es la densidad de la subfase líquida, h es la profundidad del plato en la subfase, γ es la tensión superficial, θ es el ángulo de contacto entre la subfase y el plato. Dado que usamos un papel de filtro como plato de WILHELMY y agua como la subfase líquida podemos considerar $w \gg t$ y, dado que el agua moja completamente al papel, $\theta = 0$. Por lo tanto la diferencia de fuerza detectada se puede atribuir a una variación en la tensión superficial:

$$\Pi = -\Delta\gamma = -\frac{\Delta F}{2w}$$

En primera aproximación la deflexión del *cantiléver*, al ser pequeña, es lineal y obedece la ley de HOOK, de modo que:

$$\Delta F \propto -K(x_0 - x)$$

con K como la constante de restitución y x el desplazamiento con respecto a la posición de equilibrio x_0 .

Para calibrar la balanza, varias piezas de acero, pesadas previamente con una balanza analítica, fueron colgadas del alambre de platino atado al *cantiléver* y se registró el voltaje producido por el medidor de potencia. En la figura (A.2) se grafica la lectura del medidor de potencia en mV contra las masas de piezas patrón en g . La tabla (A.1) muestra los resultados del ajuste con un modelo lineal que describe la relación entre $(V_0 - V)$ y $(m_0 - m)$. La

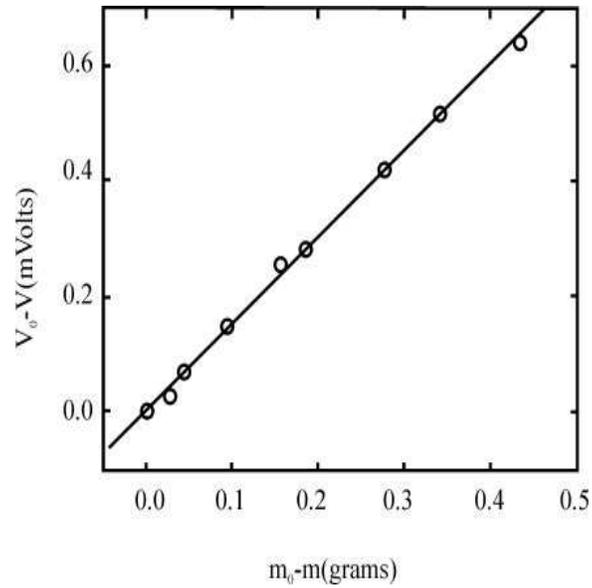


Figura A.2: Ajuste del modelo lineal para describir la relación entre $(V_0 - V)$ (mV) vs. $(m_0 - m)$ (g)

Tabla A.1: Análisis de regresión: modelo lineal.

Variable dependiente: $V_0 - V$				
Variable independiente: $m_0 - m$				
Parametro	Estimado	error estándar	Estadística T	Valor P
Intercepto	0,000	0,005	0,21	0,83
Pendiente	1,51	0,02	64,68	0,00
Coeficiente de correlación = 0,999				

ecuación de modelo ajustado resulta entonces:

$$(V - V_0) = 1,51 \frac{mV}{g} (m_0 - m)$$

Si m_0 es la masa del plato de WILHELMY y m es la masa patrón colgada del *cantiléver* entonces en el equilibrio se tiene que:

$$\Delta F = -K(x - x_0) = g(m_0 - m)$$

de modo que podemos relacionar la presión superficial Π con el voltaje arrojado por el medidor de potencia de acuerdo a la siguiente expresión:

$$\Pi = -\frac{\Delta F}{2w} = g(m_0 - m) = \frac{g}{1,51(mV/g)} \frac{(V_0 - V)}{2w}$$

utilizando $g = 9,80665 \text{ m s}^{-2}$ obtenemos:

$$\Pi = (6,49 \frac{\text{mN}}{\text{mV}}) \frac{(V_0 - V)}{2w}$$

Bibliografía

- [1] P. A. Franken, A. E. Hill, C. W. Peters, G. Weinreich, *Phys. Rev. Lett* 1961, **7**, 118.
- [2] N. Bloemberger, *Nonlinear Optics* (Benjamin, New York, 1965).
- [3] Y. R. Shen, *The Principles of Nonlinear Optics* (Wiley, New York, 1984).
- [4] M. Schubert, B. Wilhelmi, *Nonlinear Optics and Quantum Electronics* (Wiley, New York, 1986).
- [5] R. W. Boyd, *Nonlinear Optics* (Academic Press, San Diego, CA, 1992).
- [6] J. A. Armstrong, N. Bloemberger, J. Ducuing, P. S. Pershan, *Phys. Rev.* 1962, **127**, 1918.
- [7] N. Bloemberger, P. S. Pershan, *Phys. Rev.* 1962, **128**, 606.
- [8] J. Ducuing, N. Bloemberger, *Phys. Rev. Lett.* 1963, **10**, 474.
- [9] R. K. Chang, J. Ducuing, N. Bloemberger, *Phys. Rev. Lett.* 1965, **15**, 6.
- [10] R. W. Terhune, P. D. Maker, C. M. Savage, *Phys. Rev. Lett.* 1962, **8**, 404.
- [11] J. E. Bjorkholm, A. E. Siegman, *Phys. Rev.* 1967, **154**, 851.
- [12] N. Bloemberger, R. K. Chang, S. S. Jha, C. H. Lee, *Phys. Rev.* 1968, **174**, 813.
- [13] C. C. Wang, *Phys. Rev.* 1969, **178**, 1457.

- [14] F. Brown, *Phys. Rev.* 1969, **185**, 985.
- [15] J. M. Chen, J. R. Bower, C. S. Wang, C. H. Lee, *Opt. Comm.* 1973, **9**, 132.
- [16] N. Bloemberger, *Appl. Phys. B* 1999, **68**, 289.
- [17] M. C. Downer, *Science* 2002, **298**, 373.
- [18] Y. R. Shen, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 1989, **40**, 327.
- [19] Y. R. Shen, *Nature* 1989, **337**, 519.
- [20] G. L. Richmond, J. M. Robinson, V. L. Shannon, *Prog. Surf. Sci.* 1988, **28**, 1.
- [21] T. F. Heinz, C. K. Chen, D. Richard, Y. R. Shen, *Phys Rev. Lett.* 1982, **48**, 478.
- [22] T. F. Heinz, H. W. Tom, Y. R. Shen, *Phys Rev. A* 1983, **28**, 1883.
- [23] D. Guidotti, T. A. Driscoll, H. J. Gerritsen, *Solid State Commun.* 1983, **46**, 337.
- [24] H. W. K. Tom, T. F. Heinz, Y. R. Shen, *Phys. Rev. Lett.* 1983, **51**, 1983.
- [25] J. A. Litwin, J. E. Sipe, H. M. Vandriel, *Phys. Rev. B* 1985, **31**, 5543.
- [26] P. Guyot-ionnest, W. Chen, Y. R. Shen, *Phys. Rev. B* 1986, **33**, 8254.
- [27] J. E. Sipe, D. J. Moss, H. M. van Driel, *Phys. Rev. B* 1987, **35**, 1129.
- [28] J. E. Sipe, V. Mizrahi, G. I. Stegman, *Phys. Rev. B* 1987, **35**, 9091.
- [29] Y. R. Shen, *Surf. Sci.* 1994, **300**, 551.
- [30] J. F. McGilp, *Surf. Sci.* 1995, **49**, 1.
- [31] G. Lüpke, *Surf. Sci. Rep.* 1999, **35**, 77.
- [32] D. E. Spence, P.N. Kaen, W. Sibbett, *Opt. Lett.* 1991, **16**, 42.

- [33] W. Daum, H. J. Krause, U. Reichel, H. Ibach, *Phys. Rev. Lett.* 1993, **71**, 1234.
- [34] B. S. Mendoza, W. L. Mochan, *Phys. Rev. B* 1997, **55**, 2489.
- [35] B. S. Mendoza, A. Gaggiotti, R. Del Sole, *Phys. Rev. Lett.* 1998, **81**, 3781.
- [36] K. B. Eisenthal, *Chem. Rev.* 1996, **96**, 1343.
- [37] C. D. Bain, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 1995, **91**, 1281.
- [38] Y. Z. Yu, K. Y. Wong, A. F. Garito, En *Nonlinear Optics of Organic Molecules and Polymers*, Editado por H. S. Nalwa y S. Miyata (CRC Press, New York, 1997).
- [39] X. Zhuang, P.B. Miranda, D. Kim, Y. R. Shen, *Phys. Rev. B* 1999, **59**, 12632.
- [40] B.U. Felderhof, A. Bratz, G. Marowsky, O. Roders, F. Sieverdes, *J. Am. Opt. Soc. B* 1993, **10**, 1824.
- [41] F. Geiger, R. Stolle, G. Marowsky, M. Palenberg, B. U. Felderhof, *Appl. Phys. B* 1995, **61**, 135.
- [42] I. B. Berlman, *Handbook of Fluorescence Spectra of Aromatic Molecules* (Academic Press, New York, 1971).
- [43] J. B. Birks, *Photophysics of Aromatic Molecules* (Wiley-Interscience, Londres, 1970).
- [44] J. E. Guillet, *Polymers Photophysics and Photochemistry* (Cambridge University Press, Cambridge, U.K., 1985).
- [45] J. F. Rabek, *Photochemistry and Photophysics* (CRC Press, Boca Raton, FL, 1990).
- [46] R. Y. Tsien, En *Fluorescence Microscopy of Living Cells in Culture*; Editado por D.L. Taylor y Y. Wang (Academic Press, New York, 1989).
- [47] D. Axelrod, D. Koppel, *Biophys. J.* 1976, **16**, 1055.

- [48] D. Axelrod, *Biophys. J.* 1977, **18**, 129.
- [49] R. Peters, *Cell. Biol. Int. Rep.* 1981, **5**, 733.
- [50] E. L. Elson, H. Qian, En *Fluorescence Microscopy of Living Cells in Culture*; Editado por D.L. Taylor y Y. Wang (Academic Press, New York, 1989).
- [51] F. V. Bright, *Anal. Chem.* 1988, **60**, 1031.
- [52] L. B. McGown, I. M. Warner, *Anal. Chem.* 1994, **66**, 428R.
- [53] B. K. Fung, L. Styrrer, *Biochemistry* 1978, **17**, 5241.
- [54] S. M. Fernandez, R. D. Berlin, *Nature* 1976, **264**, 411.
- [55] J. Klafter, J. M. Drake, *Molecular Dynamics in Restricted Geometries* (John Wiley & Sons, New York, 1989).
- [56] V. Ramamurthy, *Photophysics and Photochemistry in Organized and constrained Media* (VCH, New York, 1991).
- [57] A. K. Dutta, G. Salessse, *Langmuir* 1997, **13**, 5401.
- [58] J. P. Hermann, J. Ducuing, *Opt. Comm.* 1972, **6**, 101.
- [59] J. O. Morley, D. Pugh, En *Nonlinear Optics of Organic Molecules and Polymers*, Editado por H. S. Nalwa y S. Miyata (CRC Press, New York, 1997).
- [60] D. Kanis, M. Ratner, T. Marks, *Chem. Rev.* 1994, **94**, 195.
- [61] J. Morrell, A. Albrecht, *Chem. Phys. Lett.* 1979, **64**(1), 46.
- [62] S. Lalama, A. Garito, *Phys. Rev. A* 1979, **208**, 1179.
- [63] V. Docherty, D. Pugh, J. Morley, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 1985, **2**(81), 1179.

- [64] C. Dirk, R. Tweig, G. Wagniere, *J. Am. Chem. Soc.* 1986, **108**, 5387.
- [65] D. Li, M. Ratner, T. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* 1988, **110**, 1707.
- [66] H. Nakahara, K. Fukuda, D. Mobius, H. Kuhn, *J. Phys. Chem.* 1986, **90**, 6144.
- [67] V. Tsukanova, H. Lavoie, A. Harata, T. Ogawa, C. Salesse, *J. Phys. Chem. B* 2002, **106**, 4203.
- [68] V. Tsukanova, A. Harata, T. Ogawa, *Langmuir* 2000, **16**, 1167.
- [69] G. Cnossen, K. Drabe, D. Wiersma, *J. Chem. Phys.* 1992, **97**, 4512.
- [70] F. Spano, S. Mukamel, *Phys. Rev. A* 1986, **40**, 5783.
- [71] M. Bermelo, Q. Vrethen, *Chem. Phys. Lett.* 1993, **209**, 347.
- [72] W. Tam, B. Guerin, J. Calabrese, S. Stevenson, *Chem. Phys. Lett.* 1989, **154**, 93.
- [73] S. Boer, K. Vink, D. Wiersma, *Chem. Phys. Lett.* 1987, **137**, 99.
- [74] V. Tsukanova, A. Harata, T. Ogawa, *J. Phys. Chem. B* 2000, **104**, 7707.
- [75] L. Heiden, *Phys. Rev. B* 1988, **38**, 3718.
- [76] J. Schildkrau, T. Penner, C. Willand, A. Ulman, *Opt. Lett.* 1988, **13**, 134.
- [77] V. Tsukanova, O. Slyadneva, T. Inoue, A. Harata, T. Ogawa, *Chem. Phys.* 1999, **250**, 207.
- [78] A. Ulman, en *An introduction to Ultrathin Organic Films: From Langmuir-Blodgett to Self-Assembly*, editado por A. Ulman (Academic, Boston, 1991).
- [79] G. Roberts, en *Langmuir-Blodgett Films*, editado por G. Roberts (Plenum, New York, 1990).

- [80] M. Petty, en *Langmuir-Blodgett Films: An Introduction*, editado por M. Petty (Cambridge University Press, Cambridge, New York, 1996).
- [81] G. Gaines, *Insoluble Monolayers at Liquid-Gas Interfaces* (Interscience, New York, 1966).
- [82] Y. Rao, Y. Tao, H. Wang, *J. Chem. Phys.* 2003, **119**(10), 5226.
- [83] J. Wang, Z. Paszti, M. Even, Z. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* 2002, **124**, 7016.
- [84] L. Mead, N. Papanicolau, *J. Math. Phys.* 1984, **25**, 2404.
- [85] D. Poland, *J. Chem. Phys.* 2000, **113**, 9930.
- [86] S. Basu, Y. Bresler, *IEEE Trans. Im. Proc.* 2000, **9**, 1107.
- [87] G. Simpson, L. Rowlen, *J. Am. Chem. Soc.* 1999, **121**, 2635.
- [88] X. Wei, X. Zhuang, S. Hong, T. Goto, Y. R. Shen, *Phys. Rev. Lett.* 1999, **82**, 4256.
- [89] G. Simpson, S. Westerbuhr, K. Rowlen, *Anal. Chem.* 2000, **72**, 887.
- [90] A. Tagliani, *J. Math. Phys.* 1992, **34**, 326.
- [91] S. E. Koonin, *Computacional Physics* (Benjamin/Cumming Publising Company, Menlo Park, CA., 1986)
- [92] J. Kanicky, J. Lopez, S. Pandey, D. Shah, en *Handbook of Applied Surface and Colloid Chemistry*, Cap. 11, editado por Holmberg y Krister (John Wiley & Son, New York, 2002).
- [93] P. Dynarowicz, A. Dhanabalan, O. Oliveira, *Adv. Coll. Interf. Sci.* 2001, **91**, 221.
- [94] G. Roberts, *Langmuir-Blodgett Films* (Plenum Press, New York, 1990).

- [95] J. Swalen, D. Allara, J. Andrade, E. Chandross, S. Garoff, J. Israelachvili, T. McCarthy, R. Murray, R. Pease, J. Rabolt, K. Wynne, H. Yu, *Langmuir* 1987, **3**, 932.
- [96] M. Breton, *J. Macromol. Sci. - Rev. Macromol. Chem.* 1981, **C21**, 61.
- [97] A. Adamson, *Physical Chemistry of Surfaces* (Wiley & Sons, New York, 1976).
- [98] D. Shaw, *Introduction to Colloid and Surface Chemistry* (Butterworth & Co, London, 1980).
- [99] R. Laughlin, *The Aqueous Phase Behaviour of Surfactants* (Academic Press Inc., San Diego, 1994).
- [100] B. Binks, *Adv. Colloid Interface Sci.* 1991, **34**, 343.
- [101] H. Gutiérrez, M. Caetano, J. Castillo, J. Chirinos, *Rev. Sci. Instr.* 2005, **76**, ???.
- [102] N. Vranken, P. Bélanger, C. De Schryver, H. Lavoie, M. Van der Auweraer, C. Salesse, *Langmuir* 2000, **16**, 9518.
- [103] K. Kajikawa, T. Anzai, H. Takezoe, A. Fukuda, S. Okada, H. Matsuda, H. Nakanishi, T. Abe, H. Ito, *Chem. Phys. Lett.* 1992, **192**, 113.
- [104] M. Mayer, T. Vanderlick, *J. Chem. Phys.* 1995, **103**, 9788.
- [105] H. Hsiung, G. Meredith, H. Vanherzeele, R. Popovitz-Biro, E. Shavit, M. Lahav, *Chem. Phys. Lett.* 1989, **164**, 539.
- [106] K. Eisenthal, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 1992, **43**, 627.
- [107] C. Kissinger, *U. S. Patent No.* 3,2327,584 (27 Sept. 1967).
- [108] R. Cook, C. Hamm, *Appl. Opt.* 1979, **18**, 3230.
- [109] W. Frank, *U. S. Patent No.* 3,273,447 (20 Sept. 1966).

- [110] L. Hoogenboom, G. Allen, S. Wang, *S.P.I.E. Technical Symposium* 1984, 478-425.
- [111] G. Decher, J. Hong, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* 1991, **46**, 321.
- [112] G. Decher, *Science* 1997, **277**, 1232.
- [113] E. Kleinfeld, G. Ferguson, *Science* 1994, **265**, 370.
- [114] S. Watanabe, S. Regen, *J. Am. Chem. Soc.* 1994, **116**, 8855.
- [115] I. Kotov, J. Dékány, J. Fendler, *J. Phys. Chem.* 1995, **99**, 13065.
- [116] B. Liu, W. Yu, Y. Lai, W. Huang, *Macromolecules* 2002, **35**, 4975.
- [117] Y. Zhang, W. Cao, *Langmuir* 2001, **17**, 5021.
- [118] M. Muller, S. Heinen, U. Oertel, K. Lunchwitz, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* 2001, **64**, 197.
- [119] T. Reihls, M. Muller, K. Lunchwitz, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* 2003, **212**, 79.
- [120] G. Aldea, G. Chitanu, J-M. Nunzi, S. Dabos-Seignon, B. Simionescu, *Nonlinear Optics & Quantum Optics in press*.
- [121] R. Girling, P. Kolinsky, N. Cade, J. Earls, I. Peterson, *Opt. Comm.* 1985, **55**, 289.
- [122] K. Singer, J. Sohn, S. Lalama, *Appl. Phys. Lett.* 1986, **49**, 248.
- [123] W. Schrof, S. Rozouvan, E. Van Keuren, D. Horn, J. Schmitt, G. Decher, *Adv. Mater.* 1998, **10**, 339.
- [124] C. Figura, D. Marciu, Y. Liu, Y. Wang, K. Lenahan, R. Claus, J. Heflin, *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.* 1998, **39**, 1126.

- [125] K. Van Cott, M. Guzy, P. Neyman, C. Brands, J. Heflin, H. Gibson, R. Davis, *Angew. Chem.-Int. Ed.* 2002, **41**, 3236.
- [126] Y. Shimazacki, S. Ito, *Langmuir* 2000, **16**, 9478.
- [127] G. Reider, A. Schmidt, *Opt. Comm.* 1983, **47**, 223.
- [128] F. Kajzar, J. Messier, J. Zyss, I. Ledoux, *Opt. Comm.* 1983, **45**, 133.
- [129] D. Lupo, W. Prass, U. Scheunenmann, A. Laschewsky, H. Ringsdorf, I. Ledoux, *J. Opt. Soc. Am. B* 1988, **5**, 300.
- [130] K. Lenahan, Y. Wang, Y. Liu, R. Claus, J. Heflin, D. Marciu, C. Figura, *Adv. Mater* 1998, **10**, 853.
- [131] P. Fischer, M. Koetse, A. Laschewsky, E. Wischerhoff, L. Jullien, A. Persoons, T. Verbiest, *Macromolecules* 2000, **33**, 9471.
- [132] L. Sicot, C. Fiorini, A. Lorin, P. Raimond, C. Sentein, J-M. Nunzi, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 2000, **63**, 6349.
- [133] J. Zyss, I. Ledoux, *Chem. Rev.* 1994, **94**, 77.
- [134] S. Marder, B. Kippelen, A. Jen, N. Peyghambarian, *Nature* 1997, **388**, 845.
- [135] H. Wang, E. Borguet, K. Eisenthal, *J. Phys. Chem. A* 1997, **101**, 713.
- [136] H. Wang, E. Borguet, K. Eisenthal, *J. Phys. Chem. B* 1998, **102**, 4927.
- [137] E. MacRae, M. Kasha, *J. Chem. Phys.* 1958, **28**, 721.
- [138] K. Kermitz, N. Tamai, I. Yamazaki, N. Nakahima, K. Yoshihara, *J. Chem. Phys.* 1989, **91** (4), 2683.
- [139] B. Lvov, S. Yamada, T. Kunitake, *Thin Solid Films* 1997, **300**, 107.

[140] T. Nakano, Y Yamada, T. Matsuo, S. Yamada, *J. Phys. Chem.* 1998, **102**, 8569.

[141] E. Botek, B. Champagne, *Appl. Phys. B* 2002, **74**, 627.