



Centro de Investigaciones en Óptica, A.C.

*“ABSORCIÓN NO LINEAL EN MOLÉCULAS SEMICONDUCTORAS ORGÁNICAS Y
SU ESTUDIO MEDIANTE ABSORCIÓN TRANSITORIA”*

Trabajo para obtención de grado en “Maestría en Ciencias (Óptica)”

Presentado por:

Rodrigo Misael Barba Barba

Asesor: Dr. Gabriel Ramos Ortiz

Abril 2016



Centro de Investigaciones en Óptica, A.C.

*“NON LINEAL ABSORPTION IN ORGANIC SEMICONDUCTOR MOLECULES AND
THEIR STUDY BY TRANSIENT ABSORPTION”*

Degree work for obtaining “Masters in Science (Óptics)”

Presented by:

Rodrigo Misael Barba Barba

Advisor: Dr. Gabriel Ramos Ortiz

April 2016

Resumen

Este trabajo presenta el estudio de las propiedades de absorción no lineal de dos tipos de materiales orgánicos π -conjugados. El primero es un polímero semiconductor utilizado en aplicaciones optoelectrónicas, conocido comercialmente con las siglas PCPDTBT; el segundo son carbomeros de nueva generación (no comerciales) de respuesta óptica cuadrupolar que contienen un macrociclo carbo-benzenico y cadenas de fluorenos conectadas por enlaces sencillos (C-C) y por expansores π del tipo (C-C \equiv C-C), denotadas como Re1 y Re2, respectivamente. La motivación de este trabajo radica en que son materiales altamente conjugados por lo que se prevé que presenten altas susceptibilidades electrónicas no lineales de tercer orden en la región espectral del infrarrojo, las cuales no han sido estudiadas con anterioridad. La evaluación del elemento de tensor $\chi^{(3)}(\omega = \omega - \omega + \omega)$ se realizó por medio de la técnica de Z-scan en un rango de longitudes de onda amplio (650-1600nm) obteniéndose valores característicos a 800 nm de 19.2×10^{-12} y de 4.54×10^{-12} esu para PCPDTBT y Re2 respectivamente. Para determinar el tipo de absorción de dos fotones (intrínseco o efectivo) que exhiben estos materiales se implementó un sistema de absorción transitoria basado en un arreglo óptico del tipo pump-probe de amplia detección espectral. En particular para el rango espectral de 450-630 nm se pudo demostrar que la absorción de dos fotones del PCPDTBT es multipasos (absorción de dos fotones efectiva).

Abstract

This work presents the study of the non linear absorption properties of two different types of π -conjugated organic materials. The first is a semiconductor polymer used in optoelectronic applications, commercially known by the acronym PCPDTBT; the second new generation carbomers (non commercial) with quadrupole optical response, that contain a carbo-benzene macrocycle and fluorene chains connected by single bonds (C-C) and π type expanders (C-C \equiv C-C), denoted like Re1 and Re2, respectively. The motivation of this work lies in that they are highly conjugated materials so it is expected that they present high non linear third order susceptibilities in the spectral region of the infrared, which have not been studied before. The evaluation of the tensor element $\chi^{(3)}(\omega = \omega - \omega + \omega)$ was realized by the Z-scan technique in a broad range of wavelengths (650-1600nm) obtaining characteristic values of 800 nm of 19.2×10^{-12} and of 4.54×10^{-12} esu for PCPDTBT and Re2 respectively. For determining the type of two photon absorption (intrinsic or effective) that these materials exhibit it was implemented a transient absorption system based in a pump-probe scheme of broad spectral detection. In particular for the range of 450-630 nm it was demonstrated that the two photon absorption for PCPDTBT was multi-step (effective two photon absorption)

Síntesis

Este trabajo presenta el estudio de las propiedades de absorción no lineal de dos materiales orgánicos π -conjugados de nueva generación. El primero de ellos, es un polímero semiconductor utilizado recientemente en aplicaciones optoelectrónicas, y cuya estructura molecular podría ser aprovechada para la observación de fenómenos no lineales intensos (absorción no lineal). En este caso se trata de un polímero semiconductor con una banda prohibida (*band gap*) pequeña y cuya estructura molecular está constituida por unidades electro-aceptoras y electro-donadoras (unidades tiofenos y benzotiadiazol). El polímero es conocido como (Poly[2,6-(4,4-bis-(2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta [2,1-b;3,4-b']dithiophene)-alt-4,7(2,1,3-benzothiadiazole)]. Denotado con las siglas PCPDTBT (Ver Fig 1).

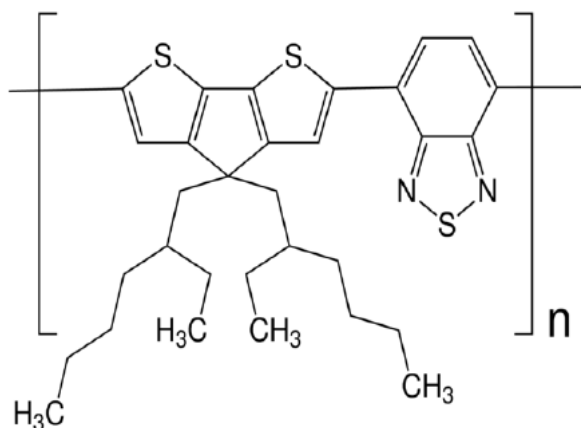


Fig 1. Esquema PCPDTBT

En el segundo caso, se trata de carbomeros de respuesta óptica cuadrupolar que contienen un macrociclo carbo-benzenico y cadenas de fluorenos conectadas por enlaces sencillos (C-C) y por expansores π del tipo (C-C \equiv C-C), que se denotan como Re1 (C₉₂H₈₆) y Re2 (C₉₂H₈₆•0.25CH₂Cl₂) (Ver Fig 2), respectivamente. La combinación del macrociclo y las unidades de fluoreno (como grupos electro-donadores) no ha sido estudiada en cuanto a su respuesta óptica. Se espera una alta respuesta de absorción no lineal, en comparación con sus análogos ciclos bencénicos sencillos ya que presenta macrociclos π conjugados cuya planaridad aumenta la superposición de los orbitales π .

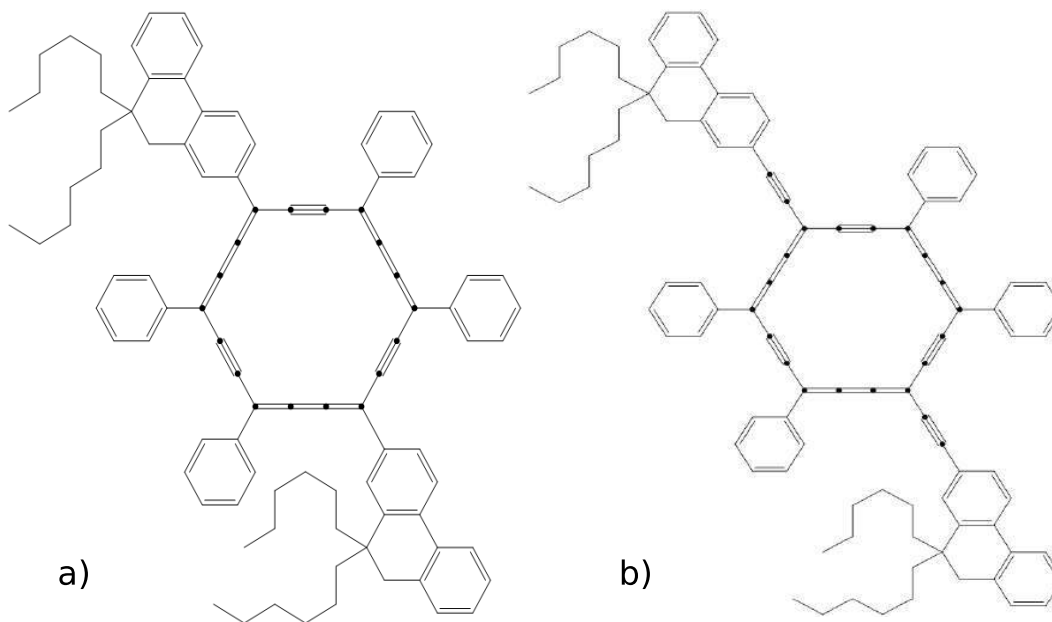


Fig 2. Esquema a) Re1 y b) Re2.

Los materiales bajo estudio son altamente conjugados por lo que se prevé que presenten altas susceptibilidades eléctricas no lineales en la región espectral del infrarrojo. Dicha región tiene importantes aplicaciones fotónicas (limitadores ópticos, grabado 3D), y biofotónicas (nanomarcadores, sensores). Es importante para las aplicaciones anteriores que el material exhiba **absorción simultánea e instantánea de dos fotones**. Por lo tanto, la motivación de esta tesis es evaluar dicho fenómeno por medio del elemento de tensor $\chi^{(3)}(\omega = \omega - \omega + \omega)$ asociado a la susceptibilidad no lineal de tercer orden.

La evaluación del elemento de tensor $\chi^{(3)}(\omega = \omega - \omega + \omega)$ se realizó por medio de la técnica de Z-scan (Ver Fig. 3) en soluciones orgánicas. Con esta técnica se obtuvo la respuesta no lineal para PCPDTBT dentro del rango de 600 a 1600 nm. El valor típico de sección transversal de absorción de dos fotones fue de 1930 GM y una susceptibilidad $\chi^{(3)}(\omega = \omega - \omega + \omega) = 19.2 \times 10^{-12}$ esu a 800 nm. Para los carbomeros Re1 y Re2 se obtuvo la respuesta en el rango de 600 a 900 nm, con valores de sección transversal de 336 GM y 656 GM respectivamente y una susceptibilidad $\chi^{(3)}(\omega = \omega - \omega + \omega) = 4.54 \times 10^{-12}$ esu a 800 nm para Re2.

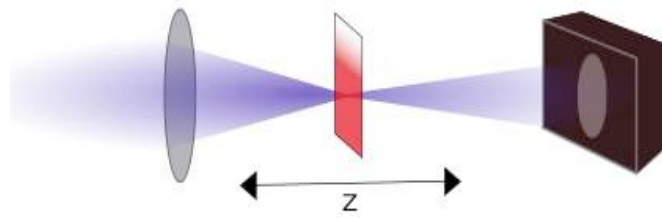


Fig 3. Esquema Z-scan.

El polímero PCPDTBT presenta propiedades que permiten su deposición en películas delgadas de alta calidad óptica. Aprovechando esta característica, y con la finalidad de confirmar el origen electrónico de la gran respuesta no lineal observada en Z-scan, se obtuvo la respuesta no lineal por medio de la técnica de THG Maker fringe (Ver Fig. 4) en un rango de 1000 a 1800nm.

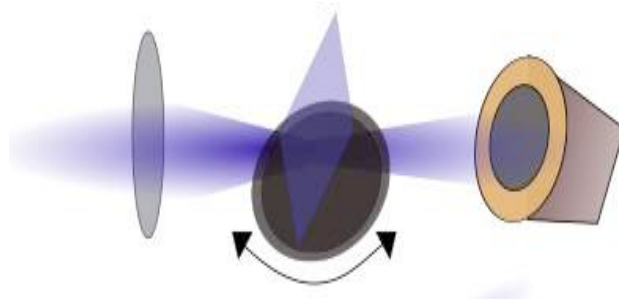


Fig 4. Esquema THG Maker Fringe

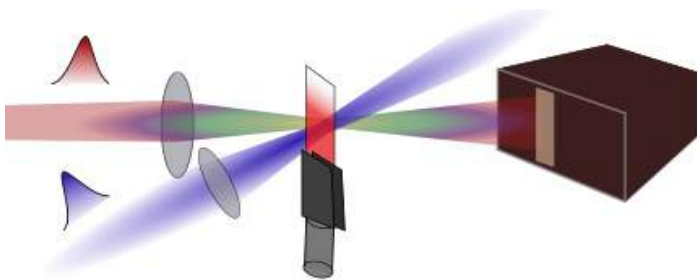


Fig 5. Esquema Absorción transitoria

Finalmente, y como uno de los objetivos de esta tesis, se planteó la implementación de un arreglo experimental que esclareciera el origen de la respuesta de absorción no lineal observada en los experimentos de Z-scan.

La respuesta puede ser instantánea (en la que interviene un estado energético virtual) o de dos pasos (en la que interviene un estado energético real). Por esta razón se implementó un sistema de absorción transitoria basado en un arreglo óptico del tipo pump-probe (Ver Fig. 5) con pulsos laser ultracortos y de amplia detección espectral, con una resolución temporal menor a 200 fs y resolución espectral de 450 a 630nm. De estos experimentos se obtuvo una señal transitoria, la cual fue comparada con resultados reportados para PCPDTBT. Con lo cual se denotó una absorción no lineal multipasos. Es necesario realizar mejoras al sistema para lograr una mejor discriminación de la señal.

Agradecimientos

A mi madre por su apoyo total y aliento. A mis hermanos por su compañía y cariño. A mi novia Laura por su amor, paciencia y fuerza en los momentos en que necesitaba dar un mayor esfuerzo.

A mis amigos que siempre me han apoyado para comprender los temas y generar nuevas ideas para solucionar los problemas en el transcurso de los proyectos. Entre ellos Manuel de Anda, Enrique Alba, Luz Encina, Arian Espinosa, Mayra Melgosa, Denisse Barreiro, Sergio Servín, Jayaram Krishnan, y especialmente a todos los actuales y ex miembros del GPOM por su influencia en mi trabajo de tesis.

A mis profesores que me brindaron su conocimiento y experiencia durante las clases y el desarrollo del proyecto. A mi asesor el Dr. Gabriel Ramos por su paciencia y apoyo. Al Dr. Ramón Carriles por su apoyo e ideas durante el desarrollo de la tesis y trabajo de laboratorio. Al Mtro. Enrique Noe por el desarrollo de software para la adquisición de los experimentos.

Al CIO, el cual me brindó la oportunidad de crecer tanto personal como profesionalmente. A sus administrativos por su apoyo en trámites y papeleos para que estos estuvieran lo mas pronto posible.

Finalmente al laboratorio internacional asociado francés-mexicano (LIA por sus siglas en inglés), a CONACYT por el proyecto 215708 y la beca otorgada sin la cual no hubiera sido posible enfocarme por completo en el proyecto realizado.

Índice:

1. Introducción.....	1
2. Absorción no lineal estudiada por la técnica de Z-scan.....	8
2.1. Elementos de la Teoría Óptica No lineal.....	8
2.1.1 Absorción no lineal e índice de refracción no lineal.....	8
2.1.2 Elementos de Z-scan.....	11
2.2. Montaje arreglo Z-scan con bombeo sintonizable.....	15
2.3. Determinación de la cintura del haz en el arreglo de Z-scan.....	16
2.4. Resultados para las moléculas Re1 y Re2.....	20
2.5. Resultados para el polímero PCPDTBT.....	27
2.6. Respuesta no lineal de PCPDTBT caracterizada por THG	34
3. Arreglo Experimental Para Espectroscopia Bombeo-prueba.....	39
3.1. Introducción.....	39
3.2. Elementos de la técnica absorción transiente.....	39
3.3. Implementación del sistema Bombeo-prueba con haz de prueba monocromático.....	43
3.4. Determinación del tiempo de retardo cero.....	45
3.5. Teoría Supercontinuo.....	47
3.6. Implementación Experimental de Supercontinuo y su detección usando una cámara CCD.....	50
3.7. Caracterización del sistema con Supercontinuo (SC).....	60
3.8. Resultados Absorción Transiente con Supercontinuo.....	62
4. Conclusiones.....	70
5. Referencias.....	75

Capítulo 1: Introducción

El inicio de la óptica no lineal se remonta a 1961, con la invención de los primeros láseres. Con ellos se observaron fenómenos con respuestas rápidas y novedosas en diversos materiales [1,2]. Actualmente algunas de las aplicaciones de los materiales con respuestas ópticas no lineales son convertidores de frecuencia[3], desarrollo de switches y limitadores ópticos [4-6]. Dentro del área biomédica, los materiales con respuesta óptica no lineal, en específico absorción no lineal, son de interés para las aplicaciones como microscopía multifotónica y foto-terapia[7,8]. Por lo anterior, la creación y caracterización de nuevos materiales cuyas respuestas no lineales sean de gran magnitud es de vital importancia.

Entre los materiales que presentan grandes respuestas no lineales se encuentran los semiconductores orgánicos, los cuales fueron descubiertos en 1977 por Shirakawa y colaboradores [9] . Dichos materiales presentan propiedades semiconductoras, debido a la alta deslocalización electrónica intramolecular. La deslocalización electrónica tiene como consecuencia que tales materiales exhiban altas susceptibilidades eléctricas lineales y no lineales; de interés para esta tesis es el estudio de las respuestas ópticas no lineales de tercer orden, que se relacionan con la susceptibilidad eléctrica no lineal de tercer orden denotada como $\chi^{(3)}$. La polarización $P(t)$ del material bajo la presencia de un campo eléctrico $E(t)$ está dada por:

$$\begin{aligned} P(t) &= \epsilon_0 [\chi^{(1)}E(t) + \chi^{(2)}E^2(t) + \chi^{(3)}E^3(t) + \dots] \\ &\equiv P^{(1)}(t) + P^{(2)}(t) + P^{(3)}(t) + \dots \end{aligned} \quad (1.1)$$

En donde se ha incluido también el término de polarización lineal, cabe destacar el orden de magnitud de las susceptibilidades donde para segundo orden $\chi^{(2)} \sim 10^{-12}$ m/V o $\sim 10^{-9}$ esu y tercer orden $\chi^{(3)} \sim 10^{-24}$ m²/V² o $\sim 10^{-16}$ esu. Debido a su pequeña magnitud, no fue hasta la invención del láser que se logro observar dichos parámetros. Otro detalle importante es que para materiales amorfos con centrosimetría el termino de la

susceptibilidad de segundo orden es cero ($\chi^{(2)} = 0$). Ya que nuestros materiales a estudiar son amorfos solo la susceptibilidad de tercer orden será de interés.

En materiales orgánicos, la polarización no lineal puede resultar notablemente grande debido a la deslocalización electrónica intramolecular que se genera primordialmente por la presencia de enlaces tipo π conjugados, los cuales se conforman por electrones débilmente ligados a sus orbitales, capacitándolos para desplazarse respecto a su posición de equilibrio a lo largo de la molécula [10,11].

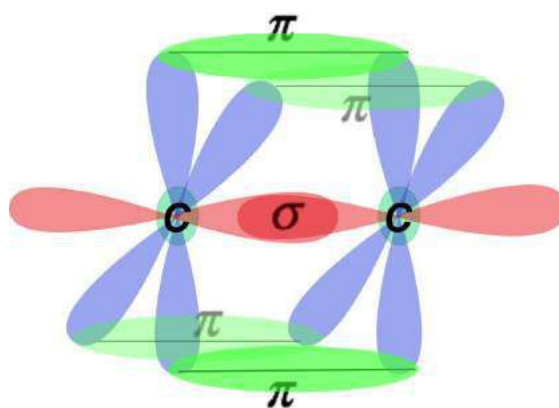


Fig 1.1 Esquema de orbitales (los enlaces π se encuentran en color verde y σ en rojo).

Los orbitales atómicos para dos carbonos se muestran en la figura 1.1, los enlaces π resultan del traslape de orbitales atómicos; donde los enlaces π son representados en color verde y los enlaces σ en rojo. Los enlaces π son conformados por la unión lateral de dos orbitales π , mientras que los enlaces σ se conforman por la unión frontal de los orbitales. Los enlaces π por sí mismos son más débiles que los enlaces σ , pero la combinación de enlace π y enlace σ es más fuerte que cualquiera de los enlaces por sí solos.

Un sistema π -conjugado se presenta comúnmente entre átomos de carbono conectados por enlaces dobles alternados con enlaces simples; mientras existan átomos contiguos en la cadena molecular que posean un orbital π , el sistema puede ser considerado

conjugado. En la figura 1.2 se observa un par de ejemplo de unidades o grupos π -conjugados bien conocidos y ampliamente usados en electrónica molecular, en este caso tiofeno y fenileno vinil.

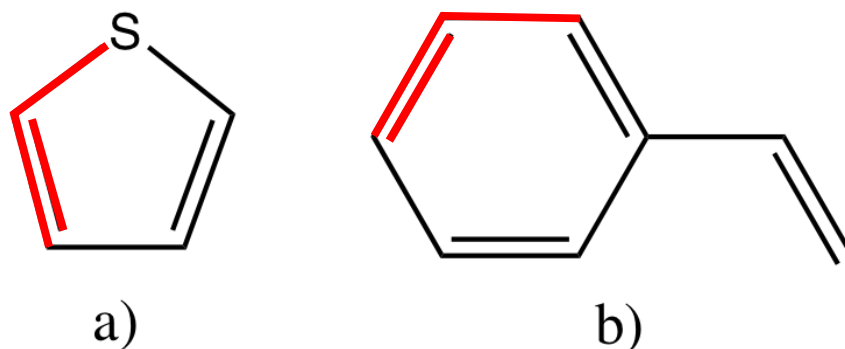
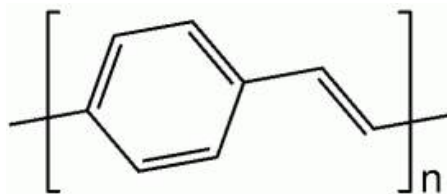


Fig 1.2 Materiales orgánicos con uniones tipo π , a) Tiofeno; b) Fenileno vinil. La conjugación se muestra en color rojo.

Muchos de los semiconductores orgánicos son polímeros los cuales presentan gran versatilidad para el diseño, permitiéndoles modificaciones en sus estructuras para optimizar propiedades. Por ejemplo, el grupo fenileno vinil de la Figura 1.2 se puede crecer en un polímero conocido como poli(p- fenileno vinil) o PPV por sus siglas y cuya estructura molecular se muestra en la Figura 1.3. Debido a que presenta una mayor conjugación π respecto a su monómero, sus propiedades electrónicas y ópticas también se ven incrementadas.



*Fig 1.3 Estructura molecular del polímero
PPV con alta conjugación π .*

La motivación de la presente tesis, radica en el estudio de las propiedades ópticas no lineales de semiconductores orgánicos de nueva generación. En específico del polímero:

PCPDTBT (*Poly[2,6-(4,4-bis-(2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta[2,1-b;3,4-b']dithiophene)-alt-4,7(2,1,3-benzothiadiazole)]*)[12], conformada por unidades monoméricas que poseen los grupos funcionales benzotidiazol y tiofenos. Este tipo de polimero ha sido diseñado principalmente para aplicaciones optoelectrónicas (diodos emisores de luz y celdas solares)[13,14]; y los carbomeros macromoleculares denotados como Re1 ($C_{92}H_{86}$) y Re2 ($C_{92}H_{86} \cdot 0.25CH_2Cl_2$)[15], diseñados como absorbedores no lineales. La premisa sobre estas tres estructuras moleculares es que al ser materiales altamente conjugados, es de esperarse que presenten altas susceptibilidades no lineales de tercer orden.

Para la caracterización de las susceptibilidades no lineales de tercer orden, se conocen varias técnicas. Algunas con implementación sencilla y otras que otorgan un amplio rango de información pero que resultan más complejas. Entre las técnicas de caracterización se destacan Z-scan, Generación de 3er armónico (third-harmonic generation, o *THG* por sus siglas en inglés). Dichas técnicas han sido implementadas dentro del CIO. Específicamente en el Grupo de Propiedades Ópticas de la Materia (GPOM) para la caracterización de semiconductores orgánicos. Cada una de estas técnicas permite evaluar distintos elementos del tensor de la susceptibilidad de 3er orden. Además, se cuenta con la capacidad para realizar estudios de absorción transiente mediante técnicas de espectroscopia ultrarrápida de excitación-prueba (pump-probe por sus siglas en inglés), con los cuales se obtiene la dinámica de estados excitados producidos mediante procesos ópticos tanto lineales como no lineales.

La técnica de Z-scan evalúa el elemento $\chi^{(3)}(\omega = \omega - \omega + \omega)$. Esta técnica consiste en trasladar una muestra con propiedades no lineales a lo largo del eje de propagación (eje Z) de un haz láser enfocado. La muestra al pasar por las inmediaciones del foco, altera la propagación del haz debido a su respuesta óptica no lineal. La modificación de la propagación se puede detectar como cambios en la transmisión en una apertura localizada en el campo lejano. De esta técnica es posible obtener el índice de refracción no

lineal y el coeficiente de absorción no lineal; siendo este último el factor de especial interés para ésta tesis. [16]

La técnica de THG Maker Fringe caracteriza el elemento $\chi^{(3)}(3\omega = \omega + \omega + \omega)$. Esta técnica se basa en la generación del 3er armónico (3ω) de un haz láser con frecuencia fundamental ω . Experimentalmente la técnica consiste en enfocar el haz fundamental sobre la muestra a caracterizar, y variar el grado de acoplamiento de fase (phase-matching) entre los campos a las frecuencias ω y 3ω variando el ángulo de incidencia del haz fundamental. Dicho acoplamiento genera intensidades oscilatorias de THG en función del ángulo de incidencia, cuyo valor promedio es proporcional a $\chi^{(3)}(3\omega = \omega + \omega + \omega)$. Dicho armónico es separado del haz de bombeo por medio de un filtro y finalmente analizado con un fotomultiplicador y lock-In.[17]

La técnica de absorción transiente es en esencia un arreglo tipo bombeo-prueba[18] con la cual se puede caracterizar la dinámica de especies fotogeneradas en las moléculas bajo estudio. Consiste en un haz de pulsos cortos (pulsos de bombeo) que excitan la muestra y un segundo haz de pulsos menos energéticos (pulsos de prueba) en comparación con los pulsos de bombeo, él cual sensa los cambios de absorción que sufre la muestra al ser excitada. Dichos pulsos (bombeo y prueba) se encuentran separados en el tiempo al incidir sobre la muestra bajo estudio por medio de una línea de retardo; al variar el tiempo de retardo entre pulsos, se obtiene un barrido temporal de propiedades de la muestra tales como absorción y transmisión, que a su vez están relacionadas con la dinámica de estados excitados. Esta técnica a pesar de no ser tan sencilla en su implementación como Z-scan y THG Maker Fringes, nos otorga información sobre tiempo de vida de especies excitadas, dinámica de portadores y procesos de absorción ultrarrápidos, que se resumen gráficamente en el diagrama de Jablonsky (ver Fig. 1.4).

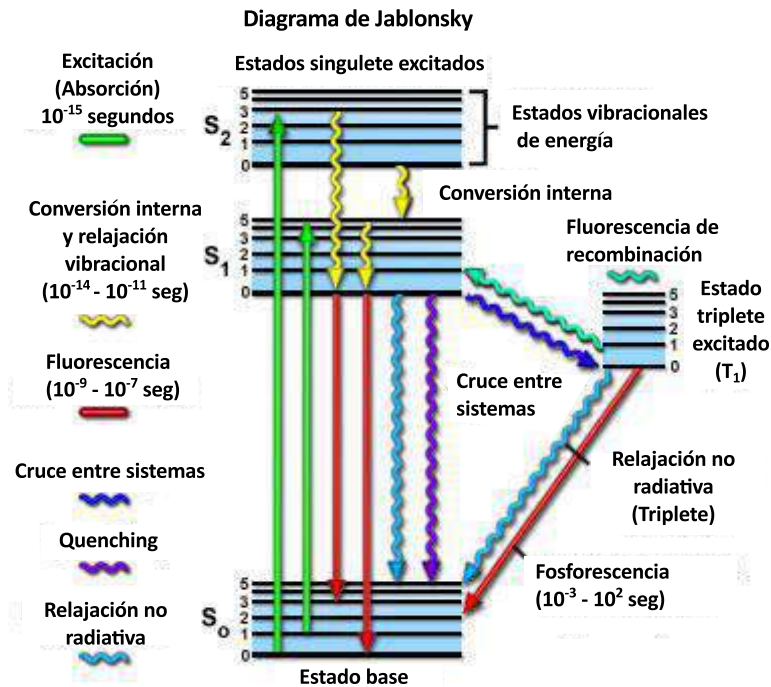


Figura 1.4 Diagrama de Jablonsky

Objetivo

Como se ha mencionado anteriormente el interés particular de esta tesis radica en la caracterización de efectos no lineales de tercer orden en materiales orgánicos π -conjugados de nueva generación en frecuencias ópticas en el infrarrojo, por medio de las técnicas anteriormente mencionadas. En específico el fenómeno de absorción de dos fotones el cual consiste en la absorción simultánea de dos fotones por un mismo electrón. El objetivo es conocer la eficiencia y el tipo de absorción no lineal ya que puede ser instantánea (a través de un estado virtual) o multipasos (a través de un estado intermedio real) que exhiben el polímero PCPDTBT y los carbomeros macromoleculares Re1 y Re2.

Por lo anterior, se plantearon para el presente trabajo de tesis los siguientes objetivos particulares:

- Implementar la técnica Z-scan para rangos entre 600 y 1600 nm y obtener la curva de respuesta de absorción no lineal en este rango.

- Determinar el tipo de absorción no lineal que da origen a los trazos de Z-scan (absorción de dos fotones instantánea o multi-pasos).
- Determinar el elemento de tensor $\chi^{(3)}(\omega = \omega - \omega + \omega)$ de los datos de Z-scan.
- Evaluar el elemento de tensor $\chi^{(3)}(3\omega = \omega + \omega + \omega)$ del polímero PCPDTBT para verificar la magnitud de los efectos no lineales de origen puramente electrónico.
- Montaje de un sistema de absorción transiente con resolución mínima de 300 femtosegundos con supercontinuo y detección por medio de una CCD.
- Finalmente obtener señales de absorción transitoria con el sistema implementado para determinar la dinámica de estados excitados por absorción no lineal.

El cumplimiento de dichos objetivos y su desarrollo se presentan en esta tesis en los siguientes tres capítulos. En el segundo capítulo de esta tesis se presenta la teoría de la técnica Z-scan, las variables a analizar en dicho sistema, el proceso de montaje del arreglo de Z-scan sintonizable de 600 a 1600 nm, la calibración del sistema, los resultados del análisis a las moléculas orgánicas semiconductoras Re1, Re2 y PCPDTBT, y finalmente como complemento los resultados presentados por medio de THG para PCPDTBT.

El tercer capítulo comprende la teoría de los sistemas bombeo-prueba de absorción transiente, montaje del sistema de absorción transiente para una sola longitud de onda de prueba, caracterización del sistema, teoría sobre la generación del fenómeno de Supercontinuo, implementación del espectro de Supercontinuo como haz de prueba, caracterización del sistema final y los resultados obtenidos con dicho sistema.

Finalizando en el cuarto capítulo con las conclusiones obtenidas en el presente trabajo de tesis.

Capítulo 2: Absorción no lineal estudiada por la técnica de Z-scan

2.1 Elementos de la Teoría Óptica No lineal de Z-scan

En este capítulo se presenta un desarrollo de la teoría Óptica no lineal que estudia el sistema de Z-scan. Se describe el proceso de implementación y calibración del arreglo Z-scan sintonizable de 600 a 1600 nm. Finalmente se presenta la caracterización de la respuesta no lineal para los carbomeros Re1, Re2 y el polímero PCPDTBT, dichos resultados se complementan con la caracterización de la susceptibilidad eléctrica no lineal de tercer orden obtenida por medio de la técnica THG Maker Fringes.

2.1.1 Absorción no lineal e índice de refracción no lineal

Partiendo de la premisa presentada en la ecuación 1.1 y de la ecuación para una onda monocromática propagándose en un medio dieléctrico [19]

$$\nabla^2 E - \frac{n^2}{c^2} \frac{\partial^2 E}{\partial t^2} = \frac{1}{\epsilon_0 c^2} \frac{\partial^2 P^{NL}}{\partial t^2} \quad (2.1)$$

Deduciremos expresiones para el índice de refracción no lineal (n_2) y la absorción no lineal β . Dichos parámetros son cantidades relacionadas con las componentes reales e imaginarias del tensor de susceptibilidad de 3er orden $\chi^{(3)}$. En este trabajo se desea obtener la parte imaginaria (relacionada con efectos de absorción) de dicho elemento de tensor para los materiales bajo estudio usando la técnica Z-scan. También se mide el valor de n_2 de un material estándar (CS_2 , disulfuro de carbono) para verificar la cintura de

Rayleigh en el arreglo de Z-scan para cada longitud de onda del sistema. El coeficiente de absorción no lineal β , que es proporcional a la parte imaginaria de $\chi^{(3)}$, se utiliza para obtener la sección transversal de absorción de dos fotones (σ_{TPA}).

Si se asume que la luz está linealmente polarizada, entonces se obtiene una expresión para la polarización no lineal de 3er orden[19]:

$$P^{(3)}(\vec{r}, t) = \epsilon_0 \chi^{(3)} E^3(\vec{r}, t), \quad (2.2)$$

y considerando nuevamente que la luz esta linealmente polarizada:

$$E(\vec{r}, t) = \frac{1}{2} E(\vec{r}, \omega) e^{i\omega t} + c.c. \quad (2.3)$$

podemos entonces expresar la ecuación de onda en el dominio de la frecuencia con polarización no lineal.

$$\nabla^2 E(\vec{r}, \omega) + \frac{\omega^2}{c^2} E(\vec{r}, \omega) = -\frac{\omega^2}{c^2} \chi^{(1)} E(\vec{r}, \omega) - 3 \frac{\omega^2}{c^2} \chi^{(3)} E^2(\vec{r}, \omega) E(\vec{r}, \omega). \quad (2.4)$$

Agrupando

$$\left[\nabla^2 + \frac{\omega^2}{c^2} (1 + \chi^{(1)}) \right] E(\vec{r}, \omega) = -3 \frac{\omega^2}{c^2} \chi^{(3)} E^2(\vec{r}, \omega) E(\vec{r}, \omega). \quad (2.5)$$

Si suponemos un haz unidireccional a lo largo del eje z y con la magnitud del campo \vec{E} variando a lo largo de su propagación en la muestra, reescribimos la ecuación (2.5) como:

$$\left[\frac{d^2}{dz^2} + k_L^2 \right] E(z, \omega) = -3 \frac{\omega^2}{c^2} \chi^{(3)} E^2(z, \omega) E(z, \omega); \quad (2.6)$$

k_L se define como $k_L^2 = \frac{\omega^2}{c^2} [1 + \chi^{(1)}]$, donde el subíndice L especifica los términos lineales del material.

En este caso tenemos una solución que se escribe como

$$E(z, \omega) = E(z) e^{ik_L z}; \quad (2.7)$$

Y aproximando con la envolvente de variación lenta (*SVEA por sus siglas en inglés*):

$$\left| 2ik_L \frac{d}{dz} E(z) e^{ik_L z} \right| \gg \left| \frac{d^2}{dz^2} E(z) e^{ik_L z} \right|; \quad (2.8)$$

la ecuación (2.6) se reescribe:

$$\frac{d}{dz} E(z) = \frac{3ik_v^2 \chi^{(3)}}{2k_L} \langle E \rangle^2 E(z). \quad (2.9)$$

k_v es la magnitud del vector de onda en el vacío.

Tratando la frecuencia como una cantidad compleja $\omega = \omega_{\text{Re}} + i\omega_{\text{Im}}$ y que la susceptibilidad depende de la frecuencia del campo, se puede expresar la susceptibilidad no lineal de tercer orden como $\chi^{(3)}(\omega = \omega + \omega - \omega) = \chi_{\text{Re}}^{(3)}(\omega = \omega + \omega - \omega) + i\chi_{\text{Im}}^{(3)}(\omega = \omega + \omega - \omega)$.
Expandiendo (2.9) en sus partes reales e imaginarias:

$$\frac{d}{dz} E(z) = \frac{3ik_v}{2n_L} \text{Re}[\chi^{(3)}] \langle E \rangle^2 E(z) - \frac{3k_v}{2n_L} \text{Im}[\chi^{(3)}] \langle E \rangle^2 E(z). \quad (2.10)$$

Donde n_L es el índice de refracción lineal con la relación $k_L^2 = \frac{\omega^2}{c^2} n_L^2$.

Dado que $k = k_r + ik_{\text{Im}}$ y considerando la solución (2.7), de la parte imaginaria tenemos una expresión para el coeficiente de absorción no lineal en función del campo. Usando

$I = 2n_L \varepsilon_0 c \langle E \rangle^2$ se reescribe en términos de la intensidad:

$$\begin{aligned} \beta &= -\frac{3k_v}{2n_L} \text{Im}[\chi^{(3)}] \langle E \rangle^2; \\ \beta &= -\frac{3\pi}{2\varepsilon_0 n_L^2 c \lambda} \text{Im}[\chi^{(3)}] I; \end{aligned} \quad (2.12)$$

De la misma manera para la parte real encontramos la siguiente expresión

$$\begin{aligned} n_2 &= -\frac{3ck_v}{2\omega n_L} \text{Re}[\chi^{(3)}] \langle E \rangle^2; \\ n_2 &= -\frac{3\pi}{4\varepsilon_0 n_L^2 c} \text{Re}[\chi^{(3)}] I; \end{aligned} \quad (2.13)$$

Donde n_2 es el índice de refracción no lineal y sus unidades son m^2/V^2 (en SI) o esu (en cgs).

2.1.2 Elementos de Z-scan

Z-scan apertura cerrada

La técnica de Z-scan consiste en un haz láser propagándose a lo largo del eje Z, el cual es enfocado a una cintura como se observa en la Figura 2.1. Una muestra es trasladada a lo largo de dicha cintura a través del eje óptico del haz. La traslación de la muestra a lo largo

de la cintura genera una variación de la intensidad incidente, que a su vez varía el índice de refracción no lineal n_2 , debido al perfil gaussiano del haz la variación del índice no lineal altera la propagación del haz. Para calcular el valor de n_2 mediante el formalismo de la técnica Z-scan, se mide la transmitancia $T(z)$ por medio de una apertura finita (iris) localizada en el campo lejano, en función de la posición "Z" de la muestra.

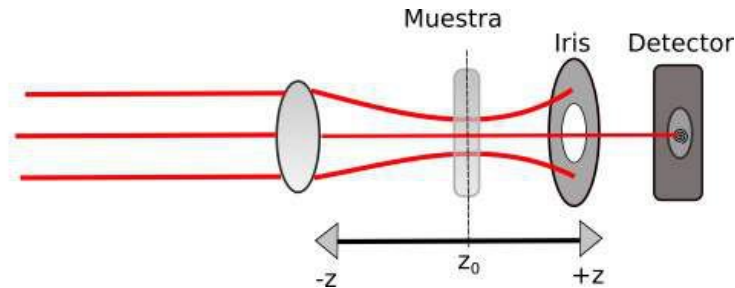


Fig. 2.1 Arreglo Z-scan

El cambio en la transmisión del haz es causado por el fenómeno de *auto enfocamiento*. En dicho fenómeno, si un haz láser es transmitido a través de un medio no lineal, dicho medio actúa como una lente positiva o negativa dependiente del signo de la respuesta del material; dicha respuesta puede observarse en la Fig. 2.2.

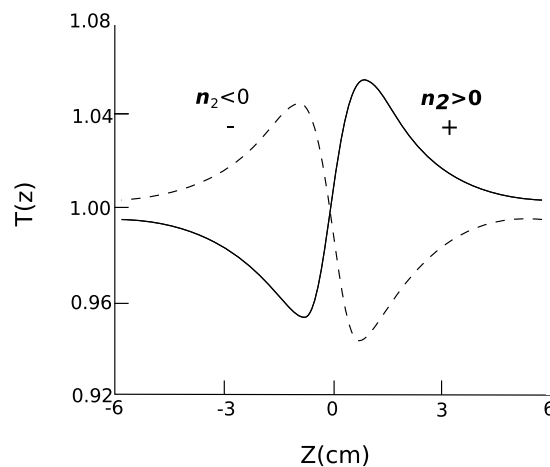


Fig 2.2 Curva de transmisión normalizada de Z-scan, para lente negativa (línea punteada) y lente positiva (línea sólida).

El cambio en la transmitancia entre el pico y el valle en las gráficas de Z-scan se define como $\Delta T = T_p - T_v$ donde T_p y T_v son las transmitancias del pico y del valle; la relación empírica entre el cambio de fase $\Delta\Phi_0$ y ΔT para un proceso refractivo relacionado con n_2 es[16]:

$$\Delta T(z) \cong 0.406(1-S)^{0.27} |\Delta\Phi_0|, \quad (2.14)$$

$$\Delta\Phi_0 = \frac{2\pi}{\lambda} n_2 I_0 L_{eff}, \quad (2.15)$$

Con L_{eff} el espesor efectivo de la muestra (definido como $L_{eff} = (1 - e^{-\alpha L}) / \alpha$) y S es la fracción de luz transmitida por la apertura, usualmente $S = 0.4$ para obtener una gran señal sin pérdida de sensibilidad.[16]

Una ventaja del trazo de Z-scan con apertura cerrada, es la relación de distancia Z entre el pico y el valle, la cual es una medición directa de la longitud de difracción del haz incidente dada una respuesta no lineal; en un sistema de Z-scan estándar (usando un haz gaussiano de cintura ω_0 y una apertura a campo lejano), la relación de distancia ΔZ_{pv} entre el pico y el valle para una respuesta puramente refractiva está dada por[16] :

$$|\Delta Z_{pv}| \approx 1.7 Z_0, \quad (2.16)$$

Donde Z_0 es la distancia de Rayleigh del haz dada por $\pi(\omega_0)^2/\lambda$.

Z-scan apertura abierta

Modificando la transmisión de la apertura de manera que ésta sea total, es decir $S = 1$ (apertura abierta), es posible determinar la absorción no lineal, para pérdidas no lineales

de tercer orden pequeñas bajo la influencia de un campo de intensidad I , es decir $\Delta\alpha L = \beta I L_{eff} \ll 1$.

La variación normalizada de la energía transmitida se escribe como:

$$\Delta T(z) \approx -\frac{q_0}{2\sqrt{2}} \frac{1}{[1 + Z^2/Z_0^2]}, \quad (2.17)$$

con $q_0 = \beta I_0 L_{eff}$ para $(|q_0| \ll 1)$. [16]

En la Figura 2.3 se puede observar el tipo de curvas que se obtienen con la configuración de apertura abierta donde la reducción en la transmisión es directamente debido a la absorción no lineal del material.

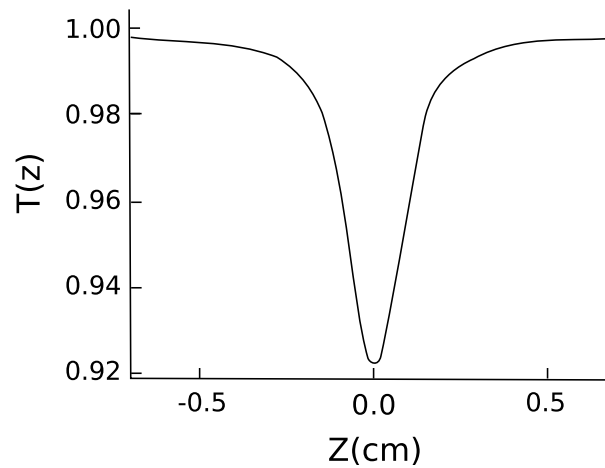


Fig 2.3 Curva de transmisión normalizada de Z-scan a apertura abierta, absorción de dos fotones, 2PA por sus siglas en inglés.

2.2 Montaje Arreglo Z-scan con bombeo sintonizable

El arreglo experimental de Z-scan implementado se presenta en la figura 2.4. Dicho sistema consiste en un haz láser enfocado sobre una muestra, la cual a su vez se encuentra montada en una plataforma de desplazamiento controlada por medio de una laptop.

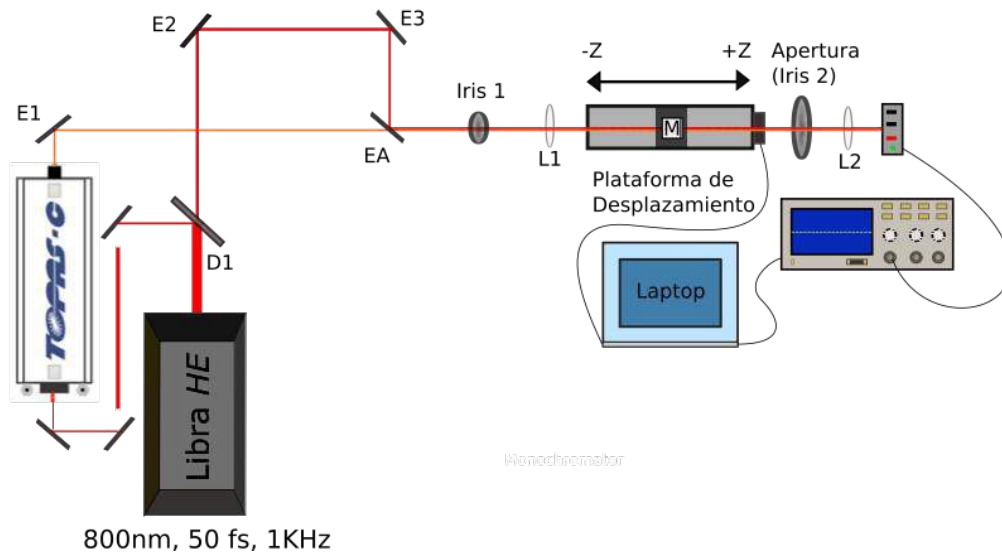


Fig 2.4 Esquema experimental del sistema Z-scan implementado.

Para enfocar el haz se usó una lente plano-convexa de distancia focal $L1=12.5$ cm. La plataforma de desplazamiento es marca Zaber modelo T-LSR450B, con resolución de $0.5 \mu m$ por paso; como apertura variable se usó un diafragma de iris. La luz transmitida fue recolectada por medio de una lente plano-convexa $L2=5$ cm y detectada por un fotodiodo de área grande. La detección se realizó con dos fotodiodos marca Newport; el primero modelo 2317NF para el infrarrojo con un rango de 800 a 1700 nm y el segundo modelo 2031 para el visible con un rango de 400 a 1070 nm. La señal obtenida por los fotodiodos fue enviada a un osciloscopio marca Tektronix modelo TBS1000, encargado de leer el valor pico de la señal. La automatización y adquisición de datos fue realizada por software desarrollado por medio de LabView.

Dentro de los objetivos planteados para el sistema Z-scan, se deseó la capacidad de sintonizar longitudes de onda entre 600 y 1600 nm, para lograr dicho rango se usó el haz proveniente de un amplificador óptico paramétrico modelo TOPAS-C de la marca Light Conversion, bombeado por un 1 W de un láser Libra HE (fabricante Coherent) con una longitud central de 800 nm, con pulsos de 50 fs y tasa de repetición de 1 KHz.

El sistema TOPAS-C permite sintonizar longitudes desde 290 nm hasta 2600 nm. La sintonización de longitudes es lograda por medio de sumas y restas de frecuencias en cristales no lineales los cuales son procesos no lineales de segundo orden asociados a $\chi^{(2)}$. Ciertas longitudes de onda dentro del rango de sintonía del TOPAS-C generan inestabilidades en la intensidad emitida, dichas longitudes se centran en la longitud de bombeo. Para obtener trazos de Z-scan a 800 nm se utilizó directamente el haz de salida del sistema Libra-HE en el arreglo de Z-scan. La solución para dicho problema fue la implementación de un espejo abatible (EA) en el camino óptico del TOPAS-C; con dicho espejo se direccionó un haz del sistema Libra-HE al sistema Z-scan; de manera que fuera posible seleccionar la longitud de bombeo u otra distinta del sistema TOPAS con el movimiento de un espejo abatible, como se muestra en la Figura 2.4.

2.3 Determinación de la cintura de haz en el arreglo de Z-scan

En la implementación del sistema de Z-scan es de vital importancia conocer la cintura del haz, para determinar el valor β de manera precisa. Anteriormente en la sección 2.1.2, se presentó la ecuación (2.15), con la cual es posible determinar la cintura del haz utilizado en el arreglo de Z-scan para una determinada longitud de onda a partir de la medición del índice de refracción no lineal.

El sistema fue calibrado con disulfuro de carbono (CS_2), el cual es un material estándar para pruebas no lineales debido a su alta refracción no lineal; motivo por el que ha sido

ampliamente estudiado[20,21]. Del trazo de Z-scan a apertura cerrada se obtiene el valor $|\Delta Z_{pv}|$ y de la ecuación (2.16) el valor de Z_0 ; a su vez de la relación de la distancia de rayleigh $Z_R = \pi\omega_0^2/\lambda$, se obtiene la cintura del haz para una longitud de onda determinada.

Para asegurar que el valor obtenido de $|\Delta Z_{pv}|$ es consistente, se ajusta a los datos obtenidos en trazos de Z-scan usando la ecuación (2.18)

$$T(Z) = 1 - \frac{\frac{8\pi}{\lambda} n_2 I_0 L_{eff} \left(\frac{z}{z_0} \right)}{\left[1 + \left(\frac{z}{z_0} \right)^2 \right] \left[9 + \left(\frac{z}{z_0} \right)^2 \right]} \quad (2.18)$$

Los resultados obtenidos para n_2 por medio del ajuste a las mediciones de Z-scan a 800 nm para el caso de CS₂ fueron del orden de $\sim 10^{-15}$ [cm²/W], el cual concuerda con lo reportado por R.A. Ganeev et al.[20] La cintura de haz obtenida para dicha medición fue de $\omega_0 = 1.81 \times 10^{-3}$ cm.

En la Figura. 2.5 se presenta un trazo experimental de Z-scan para CS₂ con apertura cerrada a 800 nm. Al realizar las mediciones se procuró el uso de energías menores a 100 nJ para evitar efectos térmicos o degradación de la muestra que limitan la validez del uso de la ecuación 2.16. En particular, el trazo de Z-scan de la Figura 2.5 corresponde a un pulso de 20 nJ, con una intensidad de 25 GW/cm². Debe observarse que la expresión 2.16 deja de ser válida cuando aparecen otros fenómenos no lineales diferentes a la modulación del índice de refracción no lineal.

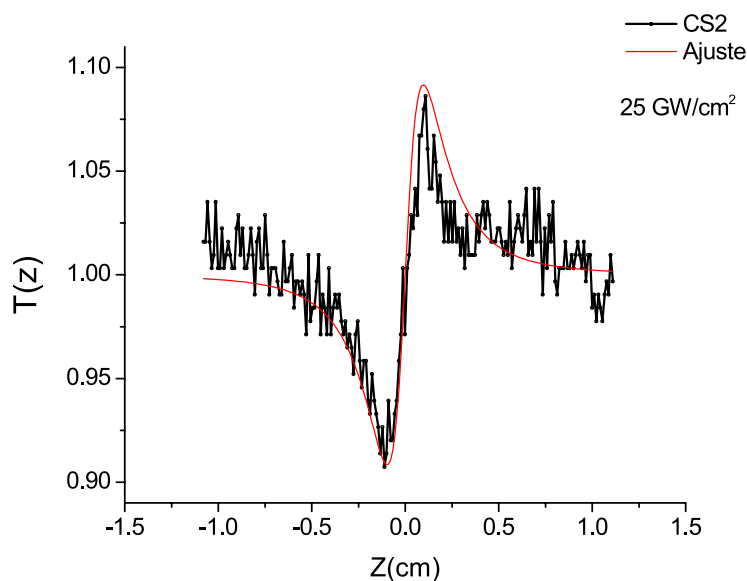


Fig 2.5 Trazo de Z-scan apertura cerrada a 800 nm para CS₂ con intensidad de 25 GW/cm²

Al seleccionar una distinta longitud de onda es necesario repetir el proceso de calibración usando el estándar CS₂. Se realiza un ajuste en la alineación del arreglo de Z-scan cada vez que se cambia la longitud de onda; dicha alineación puede ir desde un ajuste pequeño hasta una alineación completa. Por lo que dentro del rango de sintonización de 600 a 1600 nm se determinaron las longitudes de onda que serían usadas en los experimentos. Dichas longitudes fueron 650, 700, 750, 800, 850, 900, 1200, 1300, 1400, 1500 y 1600 nm.

Las longitudes anteriores fueron elegidas debido a que las moléculas orgánicas usualmente tienen absorción en el visible y el ultravioleta, por lo que la zona de especial interés es lejos de estas resonancias. El rango de longitud de onda de interés cae en el infrarrojo cercano o NIR (por sus siglas en inglés *Near Infra Red*). Estas longitudes de onda son de interés para varias aplicaciones, sobre todo biofotónicas.

A continuación se presenta la tabla 2.1 con los valores de la cintura de haz y distancia de Rayleigh obtenidos para cada longitud de onda. Para el cálculo de estas cinturas se desprecia la pequeña dispersión que exhibe el valor de índice de refracción del CS₂ ($dn/d\lambda = -0.0072201 \mu\text{m}^{-1}$) [22] en el rango de longitudes de onda seleccionado. Esto tiene validez porque la resonancia de absorción lineal de dicho material está en el UV (Ver Fig. 2.6).

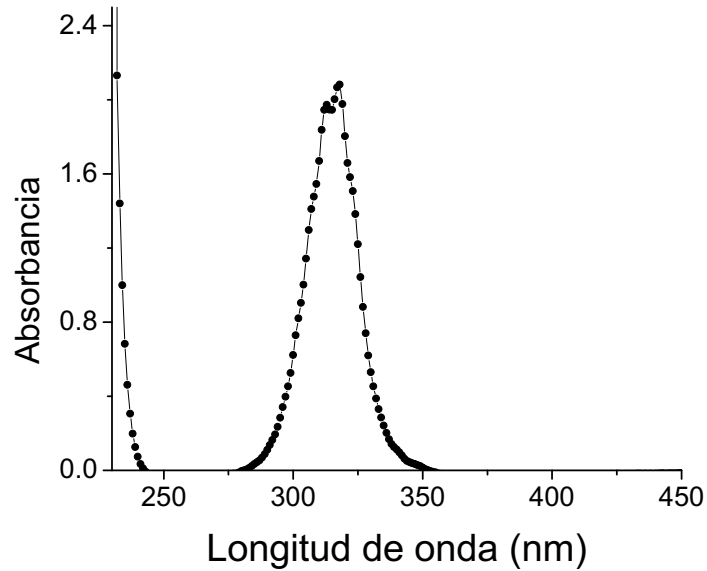


Fig 2.6 Espectro de absorción de CS₂.

Tabla 2.1 Valores de ω_0 y z_0 para varias longitudes de onda

Longitud de onda (nm)	Cintura de Haz ω_0 (μm)	Distancia de Rayleigh z_0 (cm)
650	33	0.55
700	40	0.71
750	32	0.44
800	18	0.18
850*	18	0.18
900*	18	0.18
1200	97	0.25

1300	101	0.25
1400	124	0.35
1500	100	0.20
1600	98	0.19

**las longitudes señaladas presentan problemas para discriminar la señal por lo que se usó la referencia de 800nm*

Al realizar la medición de los trazos de Z-scan para longitudes generadas por el sistema TOPAS-C, se observó una reducción en la sensibilidad del sistema respecto a lo observado con el uso del haz del amplificador Libra HE, debido a un incremento en la inestabilidad del tren de pulsos; dicha inestabilidad se debe al proceso de creación del pulso, ya que este es el resultado de una serie de varios procesos no-lineales consecutivos reduciendo en cada proceso la estabilidad del mismo. Dicho problema inherente del sistema constituye una limitante en la capacidad de realizar mediciones de Z-scan a longitudes de onda diferentes a 800 nm, no obstante, se obtuvo la suficiente sensibilidad para poder determinar mediciones de no linealidades en un amplio rango espectral en el NIR.

2.4 Resultados para las moléculas Re1 y Re2

En la figura 2.7 se presentan las estructuras de a) Re1 y b) Re2, respectivamente, sintetizadas por colaboradores del GPOM (Grupo del profesor Remi Chauvin de la universidad de Toulouse, Francia), dichas molécula son carbomeros simétricos con estructura D-A-D y D- π -A- π -D, por ende presentan una respuesta óptica cuadrupolar. En estas estructuras el puente π -conjugado es el que sirve de enlace entre el Donador (D) y Aceptor (A). Dichas moléculas fueron diseñadas para aprovechar la alta no linealidad del anillo central, basándose únicamente en carbonos [23] y demostrar el incremento de la no linealidad al pasar de la estructura Re1 a la estructura Re2 debido a una mayor longitud de conjugación π .

El anillo central de las moléculas Re1 y Re2 es una novedad debido al tamaño de conjugación conformado por 18 carbonos; en comparación muchas de las moléculas actuales diseñadas con altas no linealidades parten de anillos bencénicos, los cuales solo se conforman únicamente por 6 carbonos. De esta manera se puede establecer la hipótesis que al incrementar el tamaño del anillo central la no linealidad de la molécula se vea dramáticamente afectada. El problema que reside en este tipo de materiales es la estabilidad de la planaridad de la molécula, la cual al incrementarse comienza a presentar mayor disposición a vibraciones y a *folding* (*empaquetamiento helicoidal*), que pueden reducir las propiedades no lineales.

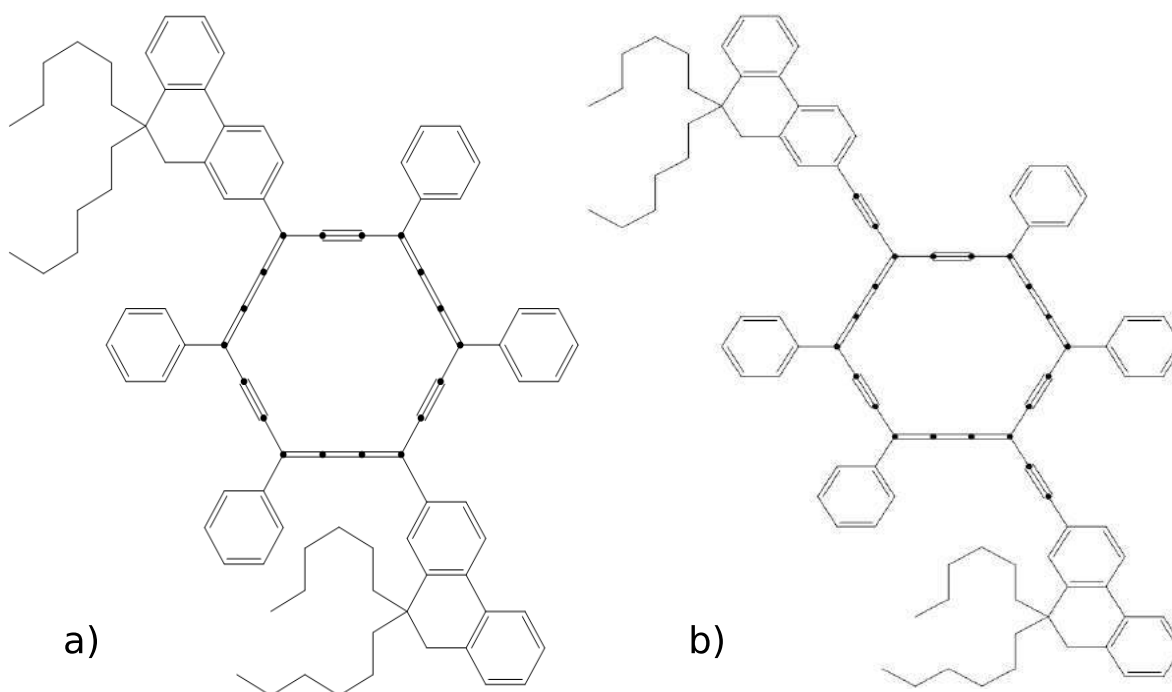


Fig 2.7 Esquema a) Re1 y b) Re2.

En la Fig 2.8 se puede observar el espectro de absorción lineal de Re1 y Re2. Dichas moléculas presentan su máxima absorción alrededor de 500 nm, pero presentan resonancias secundarias en 750 nm y cercanas a 900nm; recordando las longitudes de onda elegidas en el apartado anterior, éstas corresponden a zonas relativamente alejadas a la resonancia principal.

Re1 y Re2 fueron preparadas en solución con una concentración de 1×10^{-2} M en cloroformo. Para las mediciones de Z-scan se usó de blanco una celda de cuarzo de 1 mm de grosor con cloroformo y posteriormente se realizaron las mediciones de la muestra en una celda del mismo grosor, para una longitud de onda determinada. El proceso anterior se repitió para cada longitud de onda analizada; las intensidades usadas fueron de 25 GW/cm^2 .

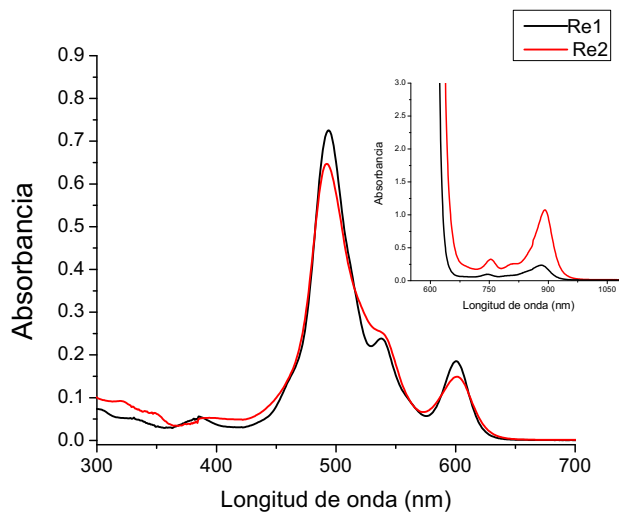


Fig 2.8 Espectro de Absorción lineal de Re1 y Re2 en cloroformo

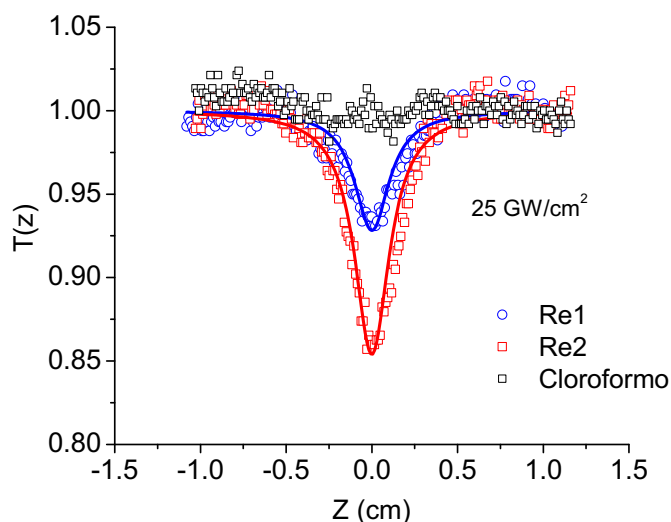


Fig 2.9 Trazo de Z-scan a apertura abierta para Re1 y Re2 con concentración de 1×10^{-2} M, a 800 nm.

Se puede ver en la Fig 2.9 el trazo de Z-scan a apertura abierta para las moléculas Re1 y Re 2 a 800 nm. En esta figura, las líneas continuas son el ajuste a los datos experimentales por medio de la ecuación 2.17. La ventaja de usar 800 nm en específico respecto a las otras longitudes de onda es la estabilidad del pulso, la cual nos permitía una mayor resolución en el trazo de Z-scan. Los valores de β obtenidos del ajuste a los datos experimentales usando la ecuación 2.17 fueron de 0.082 y 0.161 cm/GW. Esta absorción no lineal se asocia a la absorción no lineal de dos fotones, resultando en una sección transversal de absorción de dos fotones σ_{TPA} de 336 y 656 GM para Re1 y Re2, respectivamente. Este parámetro se deduce de la relación $\sigma_{TPA} = \omega\beta/N$ donde ω es la energía del fotón y N el número de moléculas de la concentración molar. Debido a que Re2 presentaba una respuesta aproximadamente del doble de Re1, se decidió únicamente realizar el análisis de Re2 a otras longitudes de onda. Las longitudes entre 950nm y 1200nm no se realizaron debido a que existía un gran remanente de radiación láser de 800 nm en el haz del TOPAS-C proveniente del sistema de bombeo (Libra-HE) en dichas longitudes, el cual no fue posible eliminar al momento de la medición. Para las longitudes comprendidas entre 1200 nm y 1600 nm las mediciones presentaban altas señales de ruido por lo que los datos no eran útiles para el análisis.

Con los resultados obtenidos para cada longitud de onda se construyó la curva de dispersión de σ_{TPA} para Re2, la cual es presentada en la Fig 2.10

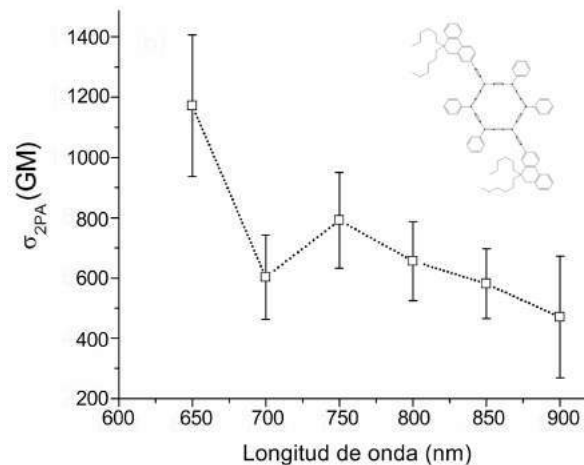


Fig 2.10 Absorción de dos fotones en función de la longitud de onda para Re2 en cloroformo con concentración de 1×10^{-2} M a través de Z-scan.

De los resultados anteriores particularmente de la fig 2.9 se destaca la diferencia entre la no linealidad de Re1 y Re2. La única diferencia en la configuración entre ambas moléculas son los espaciadores π presentes en Re2. El efecto de dichos espaciadores sobre la no linealidad ha sido ampliamente estudiado en sistemas moleculares de bajo peso molecular que incluyen grupos fluoreno[24], y se ha logrado determinar los enlaces π como los causantes de un incremento en la deslocalización de los electrones de la molécula y por ende de su no linealidad.

Del valor obtenido de β se dedujo el valor de $\chi^{(3)}(\omega = \omega - \omega + \omega)$ por medio de la ecuación 2.12 para cada longitud de onda. Una relación usada comúnmente para realizar el cambio entre sistema mks y cgs es $\chi^{(3)}(mks) = \frac{4\pi}{9} \times 10^8 \chi^{(3)}(cgs)$. Para usar la ecuación 2.12 era necesario calcular la dispersión del índice de refracción de la solución bajo estudio, la cual se calculó con el espectro de absorción y las relaciones de Kramers-Kronig. La curva obtenida por Kramers-Kronig es un valor relativo a la intensidad del espectro de absorción por lo que para realizar la calibración de la misma se ajustó el valor del índice de refracción al del solvente en longitudes de onda lejanas a la resonancia. En la

figura 2.11 se presenta la curva de dispersión del índice de refracción obtenido por Kramers-Kronig y calibrada con el solvente(Curva de color negro).

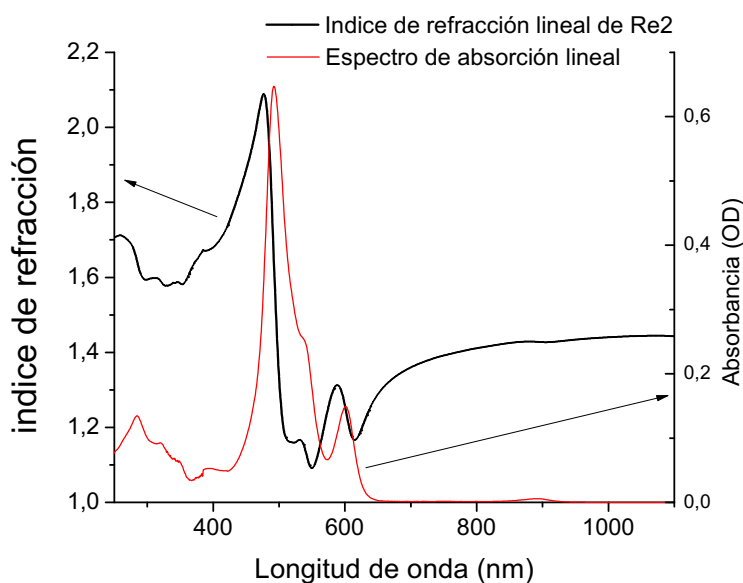


Fig 2.11 Dispersión del índice de refracción lineal de Re2 (en negro) y espectro de absorción lineal de Re2 (en rojo)

Los valores calculados de $\chi^{(3)}(\omega = \omega - \omega + \omega)$ se presentan en la tabla 2.2. Con estos valores se generó una curva (Figura 2.12) de dispersión de $\chi^{(3)}(\omega = \omega - \omega + \omega)$ para Re2.

Tabla 2.2 Valores de σ_{TPA} y $\chi^{(3)}(\omega = \omega - \omega + \omega)$ para Re2 a distintas longitudes

Longitud de onda (nm)	σ_{TPA} (GM)	$\chi^{(3)} \times 10^{-11}$ (esu)
650	1180	5.05
700	600	3.32
750	800	5.33
800	670	5.22
850	580	5.29
900	490	4.94

Comparando los valores de $\chi^{(3)}(\omega = \omega - \omega + \omega)$ calculados para Re2 con materiales compuestos únicamente por carbono (C60 o nanotubos) podemos observar un aumento de la susceptibilidad de uno o dos ordenes de magnitud (Ver tabla 2.3 [25,26]). Al comparar con materiales que contienen fluorenos observamos un incremento de uno a tres ordenes de magnitud en la susceptibilidad de tercer orden (Ver tabla 2.3 [27,28]). La gran no linealidad de los materiales conformados completamente por carbonos es principalmente atribuible a su aromaticidad, una cualidad que Re2 mantiene con su macroanillo central e incrementa por su longitud de conjugación.

Es de notar para Re2 el valor de $\chi^{(3)}(\omega = \omega - \omega + \omega)$ a 700nm el cual es un poco menor que los calculados a otras longitudes de onda, esto se debe a que el índice de refracción lineal obtenido por medio de las transformaciones de Kramers-Kronig a dicha longitud de onda se incrementa notablemente.

Tabla 2.3 Valores de σ_{TPA} y $\chi^{(3)}$ para diversos materiales

Material	Longitud de onda(nm)	$\chi^{(3)}$ (esu)	σ_{TPA} (GM)	Tecnica	Referencia
C60	1064	7×10^{-12}	-	MCOD*	25
Nanotubos de carbono	1064	1.2456×10^{-13}	-	MCOD*	26
	532	2.1685×10^{-13}	-		
M2	1200	2.1685×10^{-12}	-	THG ^o	27
GeTTC Corrina	800	5.99×10^{-14}	122	Z-scan	28
	680	2.50×10^{-14}	239		

*MCOD=Mezclado de cuatro ondas degenerado (DFWM por sus siglas en inglés)

^oTHG=Third harmonic Generation

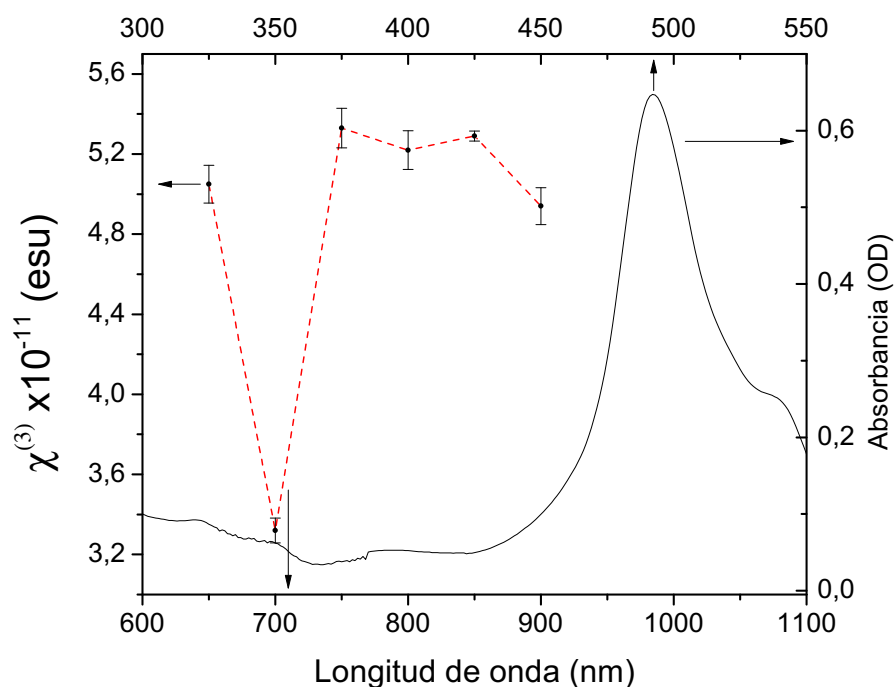


Fig 2.12 *Dispersión de $\chi^{(3)}$ para Re2 obtenida por Z-scan (línea punteada en rojo como guía al ojo) y espectro de absorción lineal de Re2 (en negro)*

En la fig 2.12 se puede notar un corrimiento de la respuesta no lineal respecto al espectro de absorción. Esto se debe a reglas de selección ya que no necesariamente las transiciones para excitación de uno o dos fotones coinciden. Para el caso de moléculas simétricas como lo son Re1 y Re2 el espectro de absorción de un fotón únicamente permite transiciones de un estado par a uno impar, en contraste para dos fotones solo son permitidas transiciones de estados par a par y de impar a impar. Los resultados de su respuesta no lineal convierten a estas moléculas en un material llamativo para aplicaciones biofotónicas.

2.5 Resultados para el polímero PCPDTBT.

La otra estructura molecular en esta tesis es un polímero, conocido como PCPDTBT. Este polímero ha sido usado principalmente en el desarrollo de celdas solares [29], lo que ha

generado ampliamente el estudio de sus propiedades electrónicas y como semiconductor. A pesar de este amplio uso en celdas solares, el estudio de sus propiedades no lineales no ha sido considerado; siendo esta una área de oportunidad dada la alta conjugación π de su estructura molecular.

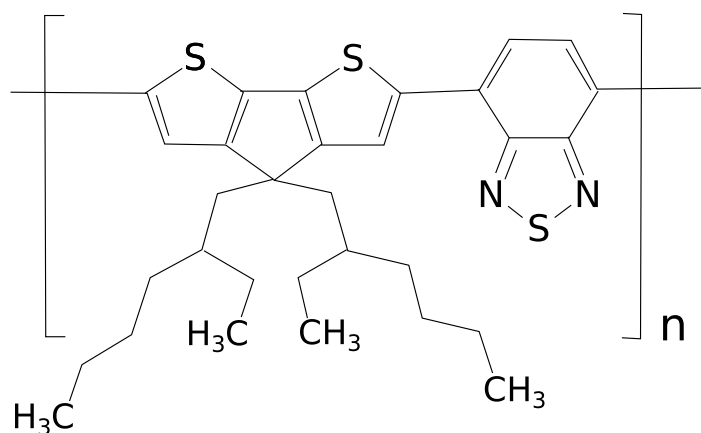


Fig 2.13 Estructura de PCPDTBT

La estructura del polímero PCPDTBT se presenta en la fig 2.13, dicha molécula fue sintetizada por colaboradores del CIO (Grupo del Profesor Ullrich Scherf de la universidad de Wuppertal, Alemania) Teniendo un peso molecular de 16200 Da o g/mol. Dicha molécula se puede conseguir comercialmente con pesos entre 7000 y 20000 Da o g/mol.

En la fig. 2.14 se presenta el espectro de absorción lineal de PCPDTBT. Para obtener este espectro de absorción el polímero fue preparado a una concentración de 1×10^{-4} M en cloroformo. Dicho polímero muestra un máximo alrededor de 700nm, donde es la zona de resonancia. Para longitudes de 800nm en adelante el polímero se vuelve transparente.

Para las mediciones de Z-scan la muestra se preparó con una concentración de 1×10^{-3} M disuelta en cloroformo y analizado en una celda de cuarzo de 1mm. Como se mencionó en el apartado anterior se tomaron mediciones del solvente a 800 nm, él cual no presentó

respuesta alguna a las energías utilizadas que estuvieron en el rango de 10 y 35 nJ, que corresponden a intensidades de 12 y 45 GW/cm²

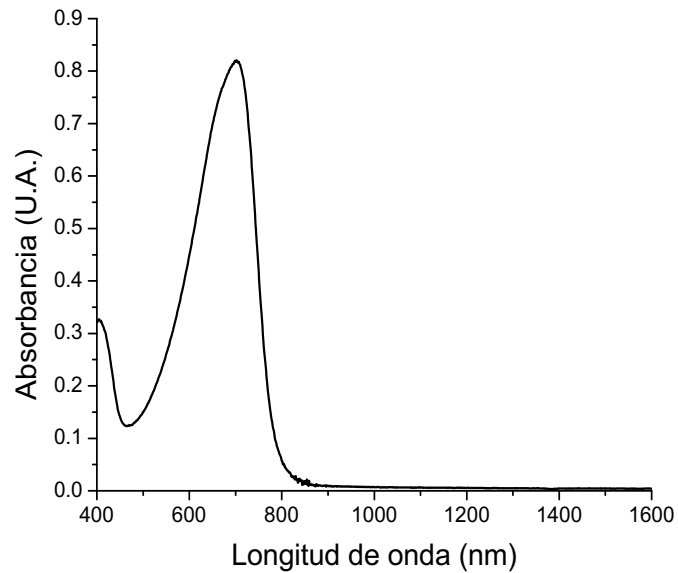


Fig 2.14 Espectro de absorción lineal de PCPDTBT en cloroformo

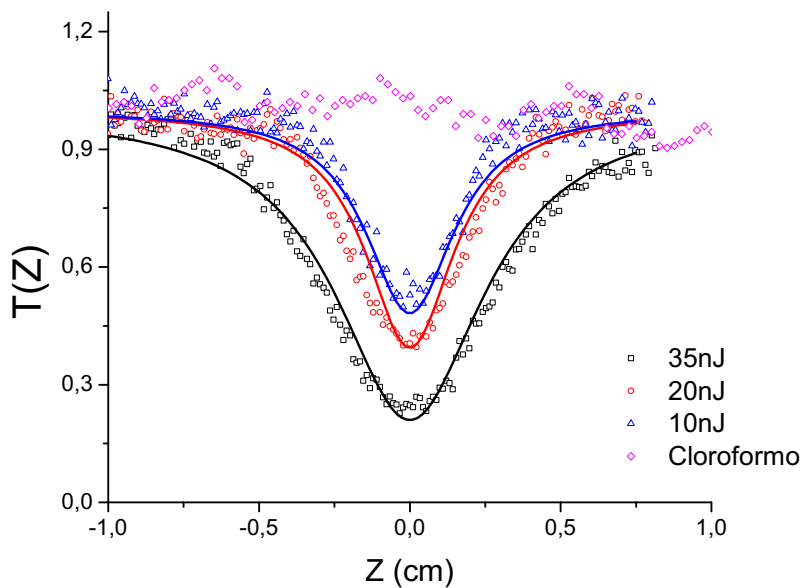


Fig 2.15 Trazos de Z-scan apertura abierta a 800 nm de PCPDTBT a una concentración de 1×10^{-3} M.

En la fig 2.15 se presenta la respuesta de absorción no lineal del polímero PCPDTBT para 800 nm a distintas energías. Se observa en esta figura una disminución de la transmisión normalizada con el incremento de la energía, esto se debe a que a dicha longitud de onda existe absorción no lineal. Usando la definición de longitud efectiva dada en la sección 2.1.2 y la ley de Beer-Lambert, se determinó la longitud efectiva que resultó en 0.091 cm para 800 nm. Con dicho valor se obtuvo una β de 4.69 cm/GW . De este valor se dedujo un $\chi^{(3)}(\omega = \omega - \omega + \omega) = 3.32 \times 10^{-12}$ esu. Se asume que la respuesta de absorción no lineal de la figura 2.15 tiene su origen en un mecanismo de absorción no lineal instantánea de dos fotones, resultando en una sección transversal de $\sigma_{TPA} = 1930$ GM. Comparando con la molécula Re2, vemos que su sección transversal de dos fotones es de un orden de magnitud mayor.

La curva de respuesta no lineal de la molécula, se construyó por medio de mediciones de Z-scan para las siguientes longitudes 650, 750, 800, 1200, 1300, 1400, 1500 y 1600 nm. con longitud efectiva de 0.035, 0.047, 0.09 para los primeros 3 valores de longitud de onda y 0.1 cm para 1200 a 1600 nm. La energía usada para las mediciones fue de 50 nJ para longitudes en el visible e infrarrojo. La determinación de la energía usada en el infrarrojo presentó un inconveniente ya que los medidores de potencia con los cuales se contaba para dichas longitudes presentaban un limite de detección de μJ . La solución planteada fue realizar una caracterización para dichas longitudes de filtros de densidad neutra; con lo cual es posible estimar la absorbancia necesaria para obtener 50 nJ, a partir de la energía del pulso sin atenuar.

La gráfica del comportamiento de beta en función de la longitud de onda se presenta en la fig 2.16. No se incluyeron mediciones de longitudes entre 850 y 1150 nm, debido a que en el proceso de amplificación del TOPAS-C para dichas señales, siempre existe un remanente de 800 nm proveniente del bombeo de Libra-HE y no se contaba con el filtro necesario para separar la respuesta de $\chi^{(3)}(\omega = \omega - \omega + \omega)$ de la fundamental.

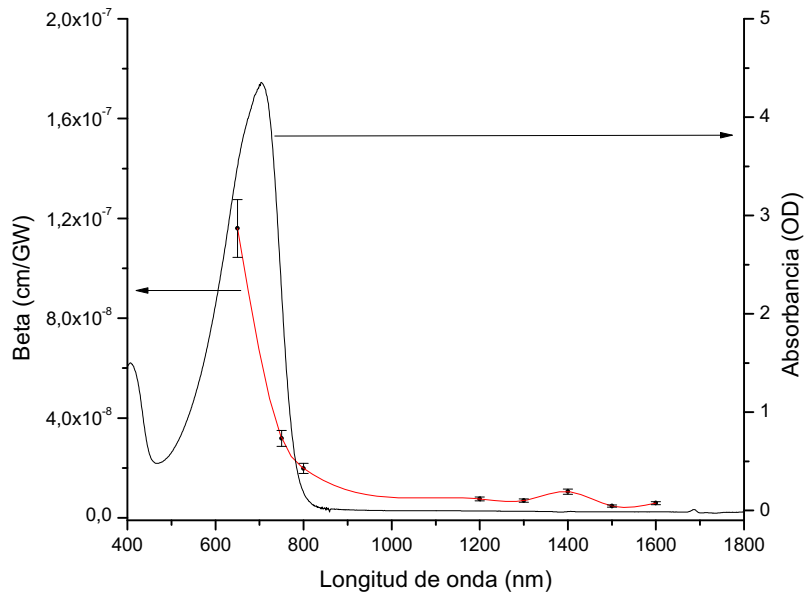


Fig 2.16 Curva de respuesta no lineal PCPDTBT por medio de Z-scan (en rojo) y espectro de absorción de PCPDTBT (en negro)

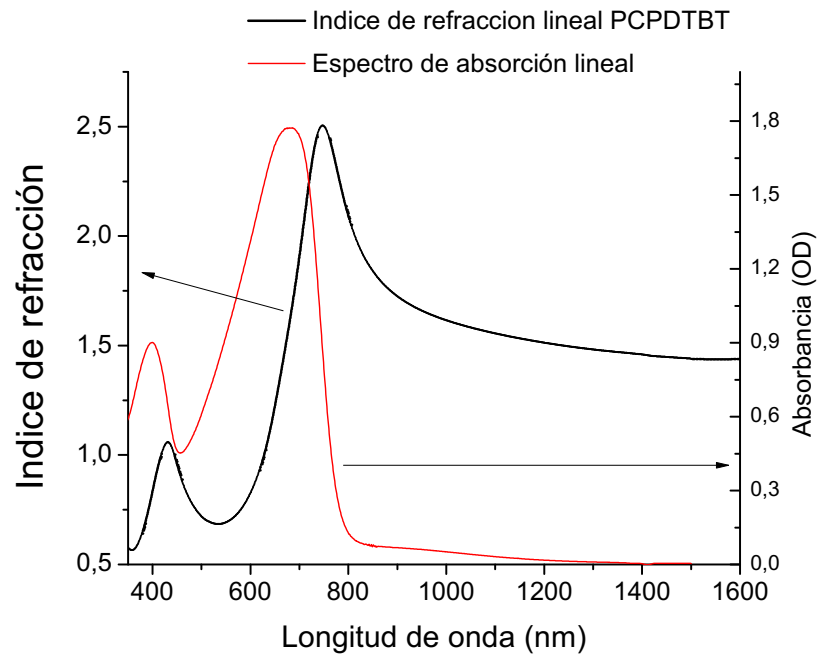


Fig 2.17 Dispersión del índice de refracción lineal de PCPDTBT (en negro) y espectro de absorción lineal de PCPDTBT (en rojo)

Para el cálculo de la dispersión de $\chi^{(3)}(\omega = \omega - \omega + \omega)$ se realizó el mismo procedimiento mencionado en el apartado anterior obteniendo el índice de refracción por medio de las relaciones de Kramers-Kronig a través del espectro de absorción lineal, calibrando la dispersión del índice de refracción lineal con el valor del solvente y finalmente obteniendo $\chi^{(3)}(\omega = \omega - \omega + \omega)$ por medio de la ecuación 2.12. En la figura 2.17 se presenta la dispersión del índice de refracción para PCPDTBT (en negro).

En la tabla 2.4 se presenta el valor de la sección transversal σ_{TPA} y $\chi^{(3)}(\omega = \omega - \omega + \omega)$ de PCPDTBT para cada longitud de onda analizada.

Tabla 2.4 Valores de σ_{TPA} y $\chi^{(3)}(\omega = \omega - \omega + \omega)$ para PCPDTBT a distintas longitudes

Longitud de onda (nm)	σ_{TPA} (GM)	$\chi^{(3)} \times 10^{-12}$ (esu)	
		Z-scan	THG
650	31800	12.3	-
750	6130	13.2	-
800	1930	3.32	-
1000	-	-	0.81
1100	-	-	1.069
1200	2070	4.18	3.32
1300	1750	3.96	-
1400	2480	6.34	3.12
1500	1040	2.96	-
1600	1210	3.93	5.19
1700	-	-	-
1800	-	-	8.03

La figura 2.18 muestra la dispersión de $\chi^{(3)}(\omega = \omega - \omega + \omega)$ calculada de los valores de beta.

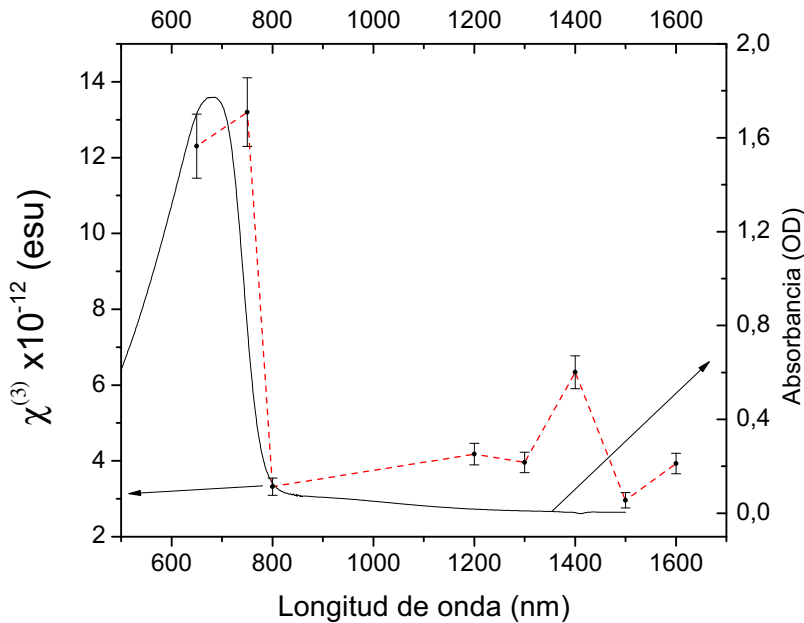


Fig 2.18 Dispersión de $\chi^{(3)}$ para PCPDTBT obtenida por Z-scan (línea punteada en rojo como guía al ojo) y espectro de absorción de PCPDTBT (en negro)

Analizando los resultados obtenidos para PCPDTBT, podemos notar de la tabla 2.4, el gran valor de $\chi^{(3)}(\omega = \omega - \omega + \omega)$ el cual se encuentran en el orden de $\sim 10^{-11}$. Comparando con otros polímeros conductores usados en el desarrollo de celdas solares orgánicas observamos que $\chi^{(3)}(\omega = \omega - \omega + \omega)$ presenta valores del mismo orden, por ejemplo para MEH-PPV y P3HT [(Ver tabla 2.5 [30,31]). Comparando el valor de σ_{TPA} con PTB7 y P3HT observamos que el valor de PCPDTBT se encuentra dentro de un rango intermedio (Ver tabla 2.5 [31,32]). El incremento en ordenes de magnitud de σ_{TPA} probablemente este relacionado con el diseño del polímero, ya que polímeros con diseño de aceptor donador como PCPDTBT y PTB7 muestran por lo menos un orden de magnitud mayor que polímeros basados en un solo monómero como el P3HT.

Tabla 2.5 Valores de σ_{TPA} y $\chi^{(3)}$ para polímeros conductores

Material	Longitud de onda (nm)	$\chi^{(3)}$ (esu)	σ_{TPA} (GM)	Tecnica	Referencia
MEH-PPV	480	2.43×10^{-11}	-	THG	30

	510	6.5×10^{-11}	-		
P3HT(película)	900	6.85×10^{-11}	638*	Z-scan	31
P3HT(solución)	750	2.32×10^{-11}	371*	Z-scan	31
PTB7	1250	-	96000 16000*	Z-scan	32

*Valor de sección transversal por monómero.

Alrededor de 1400 nm, se observa un valor de $\sigma_{TPA} = 2480$ GM, como es de esperarse este incremento corresponde a un aumento en la absorción de dos fotones en longitudes del doble de la absorción lineal debido a la resonancia suponemos que al estar lejos de resonancia la absorción de dos fotones es instantánea (la transición se da por un estado intermedio virtual)[33]. Sin embargo conforme nos acercamos a longitudes de absorción de un fotón nos encontramos en regiones de resonancia, en las cuales observamos un aumento de σ_{TPA} de hasta un orden de magnitud, dicho incremento se debe a un proceso de absorción de dos fotones multipasos (la transición se produce por un estado intermedio real)[33], el cual incrementa la probabilidad de la transición con respecto a una absorción de dos fotones instantánea.

Al superponer el espectro de absorción con la respuesta no lineal del PCPDTBT (Ver Figura 2.18) podemos notar el empalme de ambos espectros. Como se mencionó con anterioridad esto se debe a reglas de selección donde en caso de materiales no simétricos dichas transiciones coinciden [34].

2.6 Respuesta no lineal de PCPDTBT caracterizada por THG

La técnica de *THG Maker fringes*, se basa como lo menciona su nombre en la detección de la intensidad del 3er armónico generada en una muestra en función del ángulo de incidencia del haz fundamental, lo cual permite determinar la magnitud de un elemento

definido del tensor de la susceptibilidad no lineal de tercer orden. En comparación, la técnica de Z-scan permite evaluar un elemento determinado del tensor de la susceptibilidad no lineal tercer orden relacionado con efectos no lineales refractivos y de absorción. Esto conlleva que cada técnica analiza diferentes elementos del tensor $\chi^{(3)}$; Z-scan observa $\chi^{(3)}(\omega = \omega + \omega - \omega)$, mientras que THG observa el elemento $\chi^{(3)}(3\omega = \omega + \omega + \omega)$. Las ventajas de esto es que la técnica de THG responde sólo a efectos no lineales de origen puramente electrónico (instantáneos), mientras que Z-scan es sensible a efectos térmicos u otros efectos no lineales de origen no electrónico[17]. El objetivo de la medición de THG reside en estimar que tan grande es la respuesta de origen puramente electrónico en este material, y de esa manera tener un parámetro de referencia para saber si la respuesta detectada por Z-scan también pudiese ser de origen electrónico. Así por ejemplo, valores pequeños de susceptibilidades derivadas de mediciones de THG serían indicativas de que posiblemente los procesos no lineales detectados mediante Z-scan no son de origen electrónico y que pueden ser de otro origen (por ejemplo, termo-ópticos o absorción de estados excitados).

La técnica de THG consiste en un haz láser enfocado sobre una muestra, la cual a su vez se encuentra montada sobre una plataforma rotacional; la plataforma permite la rotación de la muestra sobre el plano de incidencia. Al incidir el haz sobre la muestra, ésta genera un haz de 3er armónico, el cual varía dependiendo del acoplamiento de fase entre la onda fundamental y el tercer armónico producido por el giro de la muestra. El haz de THG es colineal respecto al de bombeo (onda fundamental) por lo que se usa un filtro para separarlos. Finalmente el 3er armónico es recuperado por un fotomultiplicador y la señal es enviada a un amplificador lock-In.

Se muestra un esquema de la técnica *THG Maker fringes* en la fig. 2.19

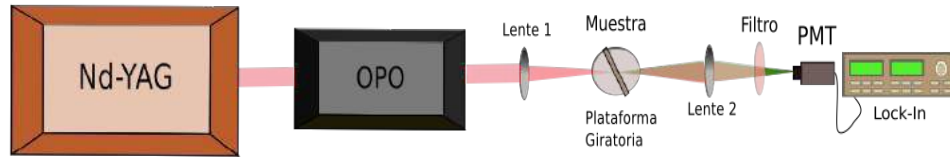


Fig 2.19 Esquema THG Maker Fringes

El sistema láser usado para el sistema THG Maker Fringes fue un láser de Nd-YAG con pulsos de 8 ns y una tasa de repetición de 10 Hz, el cual bombea un oscilador óptico paramétrico (OPO por sus siglas en inglés) sintonizable.

Las mediciones de THG se realizaron en películas de PCPDTBT depositadas por spin coating sobre un sustrato de cuarzo. Dichas mediciones fueron realizadas en un rango de -40° a 40° con pasos de 0.1° . El espesor de las películas típico fue de 200 nm medido por AFM. Este proceso se realizó para las siguientes longitudes de onda 1000, 1100, 1200, 1400, 1500, 1600 y 1800 nm. Como ejemplo de los resultados, se muestra en la figura 2.20 la señal de THG para una onda fundamental de 1400 nm. En dicha figura, se pone como referencia la señal producida por un sustrato sin película depositada.

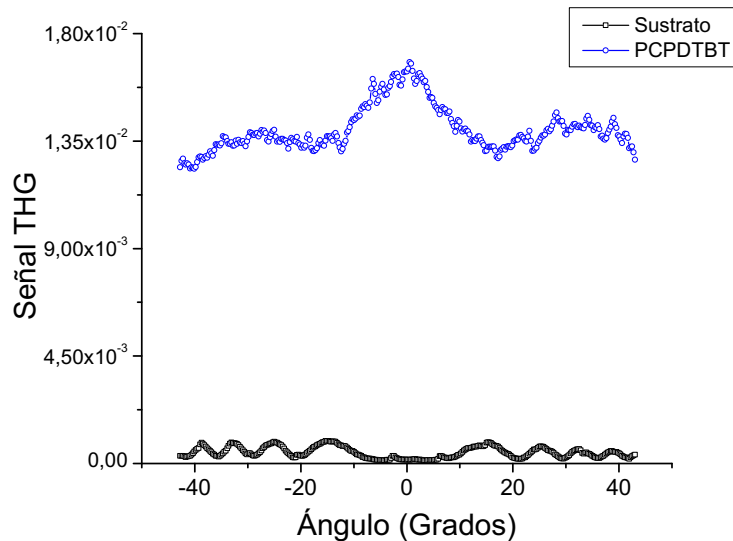


Fig 2.20 Patrón de THG a 1400nm de una película de PCPDTBT de 200 nm de espesor, obtenido por THG Maker Fringe.

El cálculo de $\chi^{(3)}$ se realizó por medio de la siguiente ecuación:

$$\chi^{(3)} = \chi_s^{(3)} \left(\frac{2}{\pi} \right) \frac{l_{c,s}}{l} \left(\frac{I^{3\omega}}{I_s^{3\omega}} \right)^{1/2} \quad (2.19)$$

Donde $\chi_s^{(3)} = 3.81 \times 10^{-14}$ esu es la susceptibilidad del sustrato[35], $l_{c,s}$ es la longitud de coherencia y fue calculada usando la relación siguiente $l_{c,s} = \frac{\lambda}{6(n^{3\omega} - n\omega)}$ (5.96 μm para 1000 nm, 7.3 μm para 1100 nm, 9.27 μm para 1200 nm, 10.95 μm para 1300nm, 13.006 μm para 1400 nm, 13.96 μm para 1500nm y 15.89 μm para 1600 nm) finalmente l es el grosor de la película. El valor de $I^{(3\omega)}$ y $I_s^{(3\omega)}$ se obtuvo del promedio de los valores de la señal de THG. En dicho cálculo se compara la intensidad pico del tercer armónico $I^{(3\omega)}$ de todo el sistema (película y sustrato), con la del sustrato individual $I_s^{(3\omega)}$.

Con los valores de $\chi^{(3)}$ calculados para cada longitud de onda; se construyó la gráfica de dispersión de dicha susceptibilidad, ésta se presenta en la Fig. 2.21, junto con el espectro de absorción lineal de PCPDTBT.

Lo primero que podemos observar en la fig 2.21 es la magnitud de la curva de $\chi^{(3)}(3\omega = \omega + \omega + \omega)$ la cual presenta un valor del orden de $\sim 10^{-11}$; se ha reportado el mismo orden de magnitud para la cadena completa de polidiacetilenos [36], los cuales son conocidos por sus alta polarizabilidad y rápida respuesta. La alta respuesta también es de esperar debido a que se ha demostrado que cadenas mas largas[37], favorecen el proceso de THG. Es de notar que el valor de $\chi^{(3)}(3\omega = \omega + \omega + \omega)$ al realizar la medición en película, presenta un incremento a su respuesta respecto al de solución medida por Z-scan debido a la mayor densidad molecular en sólido.

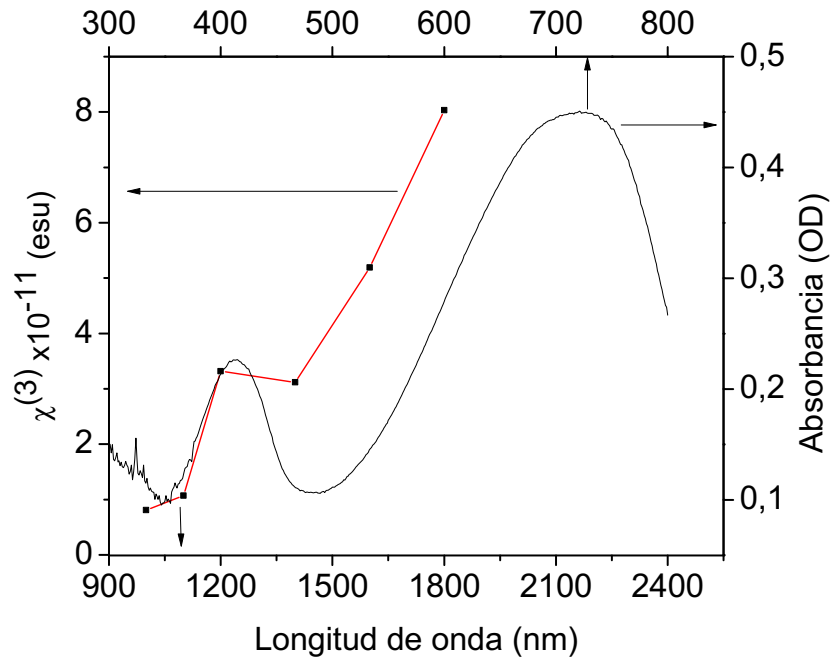


Fig 2.21 Dispersión de $\chi^{(3)}$ para el polímero PCPDTBT obtenida por THG Maker Fringes con espesor de 200 nm (línea punteada en rojo como guía al ojo) y espectro de absorción de PCPDTBT (en negro)

Los resultados anteriores se encuentran en concordancia con lo observado por medio de la técnica de Z-scan, ya que es posible observar una alta respuesta de la susceptibilidad no lineal de tercer orden. Lo cual es de esperar debido a la alta polarización no lineal de la molécula.

Capítulo 3: Arreglo Experimental Para Espectroscopia Bombeo-Prueba

3.1 Introducción

En el presente capítulo se presentan los elementos principales de la técnica espectroscópica de bombeo-prueba (conocida en inglés como *pump-probe*), en específico de un sistema para medir absorción resuelta en el tiempo (absorción transitoria). Se describe el proceso de implementación del arreglo y su alineación realizada por medio de autocorrelación óptica. Posteriormente se realiza una breve explicación sobre el fenómeno de generación de luz blanca o Supercontinuo (SC). Se describen mejoras al sistema de absorción transiente por medio de la implementación del supercontinuo a modo de haz de prueba y su detección por medio de una CCD. Finalmente el sistema de bombeo-prueba es utilizado para medir la dinámica de especies fotogeneradas[18] a través de absorción no lineal en el material PCPDTBT. Como se mencionó en el capítulo anterior, este material muestra una absorción no lineal grande a longitudes de onda cerca de resonancia. Se desea saber si esta absorción involucra estados excitados virtuales o reales. Esto es, se desea saber si el valor de sección transversal de dos fotones medido en este material cerca de resonancia es un valor efectivo (lo que involucra estados excitados intermedios reales) o bien si corresponde a un valor intrínseco (que involucra únicamente un estado excitado intermedio virtual).

3.2 Elementos de la técnica absorción transitoria

La técnica de absorción transitoria es un arreglo tipo bombeo-prueba usado en la espectroscopia ultrarrápida[18]. Dicha técnica nos proporciona información de las

propiedades fotofísicas y procesos dinámicos que tienen lugar después de una fotoexcitación.

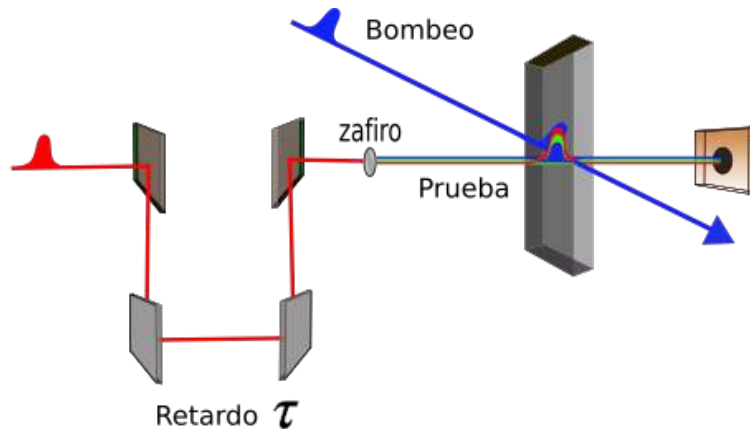


Fig. 3.1 Esquema de la técnica espectroscópica Bombeo-prueba

Los sistemas bombeo-prueba como el que se presenta en la Fig 3.1. consisten en un pulso altamente energético llamado pulso de bombeo que incide y genera estados excitados en la muestra de interés; y un segundo pulso de prueba retrasado en el tiempo respecto al primero y de menor intensidad (en una proporción de 10:1), que sensa los cambios de absorción en la muestra, inducidos a causa del haz de bombeo.

Dos de los elementos determinantes de un sistema de absorción transitoria son la duración temporal y el ancho espectral de los pulsos utilizados. La duración del pulso define la resolución del sistema y el retraso temporal entre pulsos permite realizar el análisis en el tiempo. Se desea que el pulso de bombeo sea sintonizable y espectralmente angosto. En cambio el ancho espectral del haz de prueba se recomienda sea lo más ancho posible, de manera que permita la medición de cambios de absorción en la muestra a diferentes longitudes de manera simultánea[18].

Para comprender el significado físico de la señal de un sistema bombeo-prueba es necesario detallar el proceso de adquisición de datos de la misma. Para ilustrar los

fundamentos de la técnica, nos enfocaremos en el cambio inducido en la transmisión (ΔT) de una muestra por el pulso de bombeo. Experimentalmente el cambio de transmisión de la muestra bajo estudio es detectada por un tubo fotomultiplicador y un Amplificador o una cámara CCD. Dicha señal es normalizada entre la transmisión estacionaria T_0 , obteniendo $\Delta T / T_0$; esto es, en términos de la intensidad:

$$\frac{\Delta T}{T_0} = \frac{[I(\tau) - I_0]}{I_0}, \quad (3.1)$$

Donde I_0 es la intensidad del haz de prueba transmitido sin la presencia del haz de bombeo e $I(\tau)$ la intensidad del haz de prueba transmitido con la excitación presente, dicha intensidad es dependiente del retardo τ entre pulsos.

El cambio en la transmisión (ΔT) puede entenderse analizando la población en los niveles de energía [38]; considerando las transiciones entre dos estados inicial i y final j , el coeficiente de absorción será:

$$\alpha_{ij}(\omega) = \sum_{i,j} \sigma_{ij}(\omega)(N_i - N_j), \quad (3.2)$$

Donde σ_{ij} es la sección transversal, por convención α es positiva para absorción y negativa para ganancia, cuando $N_j > N_i$. Por lo que σ_{ij} es positivo para transiciones a niveles de mayor energía (hacia arriba) y negativa para transiciones a niveles de menor energía (hacia abajo). En nuestro caso el pulso de bombeo cambia la población en el nivel de ocupación, en consecuencia el estado excitado adquiere población a expensas del estado base. Alterando la transmisión conforme a la siguiente expresión:

$$\frac{\Delta T}{T_0} = -\sum_{i,j} \sigma_{ij}(\omega) \Delta N_j L, \quad (3.3)$$

Donde L es el grosor de la muestra y ΔN_j se define como $N_i - N_j = \Delta N_j(\tau)$ que contiene la dependencia temporal.

Finalmente 3.3 se puede expresar de la siguiente manera.

$$\frac{\Delta T}{T_0} = \Delta \alpha_0 \exp(-\tau/\tau_e) L, \quad (3.4)$$

Donde $\Delta \alpha_0$ es el cambio de la absorción inducida, τ_e es el tiempo de decaimiento y L es la longitud de la muestra.

De la ecuación 3.3 podemos observar que solo aquellos estados acoplados tendrán transiciones. La forma de dicha transición dependerá de la longitud de onda del haz de prueba:

1.- Si el haz de prueba es resonante con la transición $i \rightarrow j$ con $i \neq 0$, los fotones del haz de prueba serán absorbidos por la molécula, reduciendo la transmisión del haz de prueba respecto a una referencia. A este cambio se le llama absorción fotoinducida (AF) de la cual se obtienen señales $\Delta T / T_0$ negativas.

2.- Cuando el pulso de prueba es resonante con transiciones $0 \rightarrow j$ (absorción del estado base), la transmisión del haz de prueba será incrementada. Lo anterior se debe a que el haz de bombeo reduce la población del estado base; Por lo que se produce una transparencia temporal en la muestra. Dicho fenómeno es conocido como fotoblanqueado (FB) del cual se obtienen señales $\Delta T / T_0$ positivas.

3.- Si el estado excitado mas bajo esta acoplado al estado base y el pulso de prueba es resonante con la transición $1 \rightarrow 0$, se presenta emisión estimulada (ES) de un segundo fotón. Resultando en transmisiones $\Delta T / T_0$ positivas.

En la Fig. 3.2 se presenta un diagrama de las transiciones mencionadas anteriormente

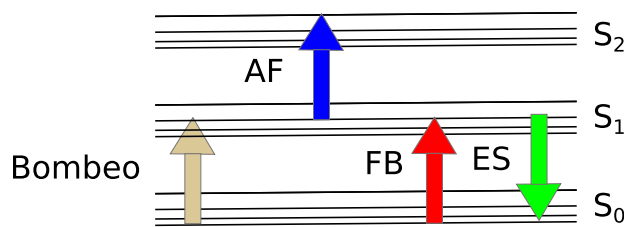


Fig. 3.2 Diagrama de transiciones de absorción fotoinducida (AF), fotoblanqueado (FB) y emisión estimulada (ES)

3.3 Implementación del sistema Bombeo-Prueba con haz de prueba monocromático

El arreglo tipo bombeo-prueba de absorción transitoria consiste en un amplificador láser marca Coherent, modelo LIBRA HE con longitud central de 800 nm, tasa de repetición de 1Khz, energía promedio de 3.5 W y pulsos con una duración de 50 fs. El retardo es generado por una plataforma de desplazamiento marca Zaber, modelo T-LSR300A con resolución de paso de $1 \mu m$ y longitud de traslado máxima de 30 cm.

El sistema de absorción transiente mostrado en la Fig. 3.3 permite el bombeo a 800 nm o 400 nm, en este último caso por medio de un cristal doblador BBO (Beta Borato de Bario). De igual manera el haz de prueba permite sensar a 800 nm, o bien a 400 nm doblando la frecuencia. La detección se realiza por medio de un monocromador que permite solo el paso de la longitud de onda de sensado a un tubo fotomultiplicador que amplifica la señal.

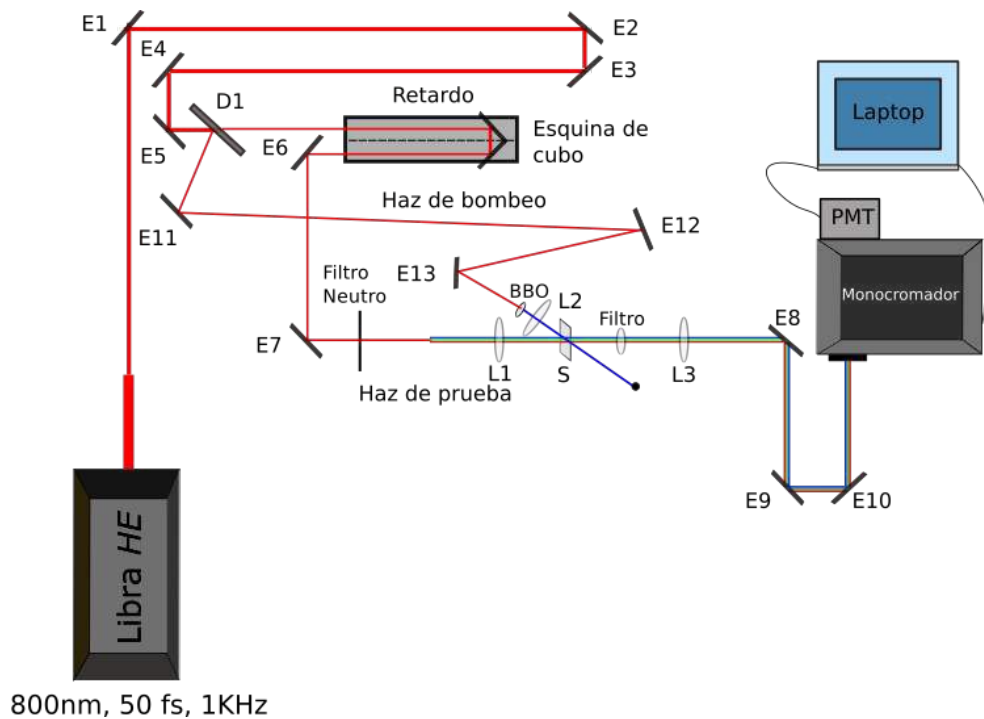


Fig. 3.3 Arreglo experimental de la técnica de Absorción transiente de análisis monocromático

El haz principal proveniente del láser libra se hace incidir sobre un divisor de haz (D1) 45%-55% (R:T). El haz transmitido se utiliza como haz de prueba y se envía a un retroreflector, montado sobre la plataforma de desplazamiento Zaber como línea de retardo entre pulsos. El haz retrasado atraviesa un grupo de filtros de densidad neutra hasta obtener la energía deseada (alrededor de un orden de magnitud menor que el de bombeo). Dicho haz se enfoca por medio de una lente sobre la muestra (L1), la distancia focal elegida fue de 30 cm.

Después de atravesar la muestra, el haz es recolectado por medio de una lente (L3) cuya apertura numérica coincide con la del monocromador. El monocromador selecciona el haz de prueba y lo envía a un tubo fotomultiplicador encargado de amplificar la señal y capturarla por medio de una laptop.

El haz de bombeo parte del haz reflejado del divisor y es dirigido hacia la muestra por medio de los espejos E11, E12 y E13, cuya colocación en el arreglo es tal que compensa el camino óptico del haz de prueba. Finalmente el haz es doblado en frecuencia por un cristal BBO de 200 μm de espesor y enfocado por una lente (L2) con distancia focal de 25 cm sobre la muestra, terminando en un bloqueador de haz.

3.4 Determinación del tiempo de retardo cero

La determinación del tiempo de retardo $\tau=0$ del sistema se realizó por medio de autocorrelación óptica. Con dicha correlación se encontró el punto de retardo 0 entre pulsos del haz de prueba y del haz de bombeo. Conociendo el punto de retardo 0 se puede determinar a partir de que punto se encuentra presente el pulso de bombeo, con lo cual se puede discriminar la señal de absorción transiente. Al conocer la duración temporal del pulso se podrá definir la resolución temporal de nuestro sistema.

La correlación óptica de intensidad de segundo armónico (*SHG Second Harmonic Generation por sus siglas en ingles*), consiste en medir la intensidad del haz no colineal de segundo armónico generado por los pulsos de bombeo y prueba como función del retraso temporal τ entre ambos. Para llevar acabo dicha medición se modificó el sistema de absorción transitoria. En la figura 3.4 se ilustran los cambios realizados, éstos fueron: el montaje de un cristal BBO en la posición de la muestra y detección del haz de SHG no colineal por medio de un fotodiodo de área grande marca Newport (modelo 2031), en combinación con un chopper y ampliación por Lock-in.

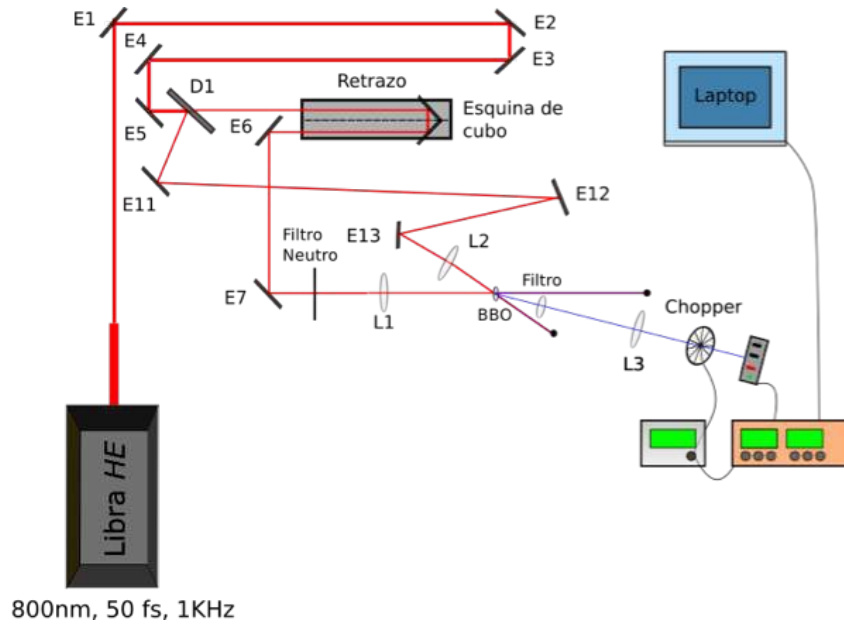


Fig. 3.4 Arreglo experimental para la autocorrelación óptica.

La señal de intensidad de segundo armónico no colineal se obtiene al incidir el haz de bombeo y prueba sobre el cristal BBO, dicha señal se presenta únicamente cuando ambos pulsos se encuentran superpuestos tanto espacial como temporalmente. Cuando el retardo $\tau = 0$ se obtiene el máximo de la señal.

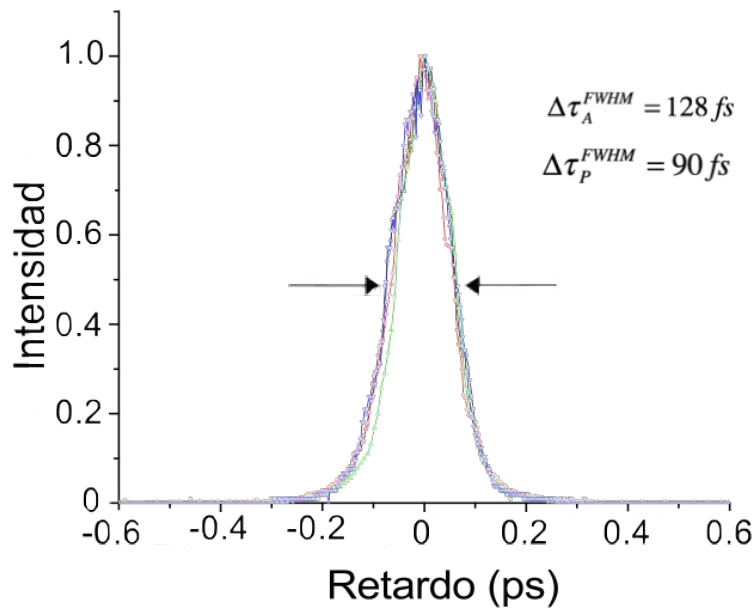


Fig. 3.5 Señales de autocorrelación 800nm-800nm

En la fig 3.5 se muestran varias señales de autocorrelación, la medición temporal del pulso láser ($\Delta\tau_p^{FWHM}$) se definió por medio del criterio del ancho medio de la intensidad (*FWHM Full Width at the Half Maximum, por sus siglas en inglés*). Dicha medición se puede relacionar con el *FWHM* de la autocorrelación ($\Delta\tau_A^{FWHM}$) por medio de la forma temporal de los pulsos [39]. Suponiendo que el pulso tiene forma gaussiana el *FWHM* se relaciona por:

$$\sqrt{2}\Delta\tau_p^{FWHM} = \Delta\tau_A^{FWHM} \quad (3.5)$$

De esta manera se determinó el punto de retardo $\tau = 0$. Se observó y se determinó una duración temporal promedio del pulso de 90 fs, dicha duración contrasta con los 50 fs nominales indicados por el fabricante del sistema láser libra. El presente ensanchamiento se explica por la dispersión presente en todos los materiales por los cuales atraviesan ambos haces. A pesar del incremento temporal en el pulso, la duración es suficiente para el monitoreo de los estados excitados.

3.5 Teoría Supercontinuo

Como se mencionó en la introducción de la presente tesis, uno de los objetivos de la misma es el montaje del sistema bombeo-prueba y obtención de señales de absorción transitoria en un amplio rango espectral para al menos una de las moléculas orgánicas bajo estudio. La molécula elegida para el estudio de absorción transitoria fue el PCPDTBT debido a su alta respuesta de dos fotones, ya que se deseaba discriminar en un amplio rango espectral el tipo de generación de dos fotones (instantánea o multi pasos). la adquisición de señales de absorción transitoria con amplio rango espectral es posible con la implementación de un haz de Supercontinuo. Este interés radica en que al monitorear el cambio en la transmisión del Supercontinuo es posible conocer la fotofísica de la muestra a analizar en un amplio espectro; en cambio, en un sistema que monitorea la absorción transiente para una sola longitud de onda la información obtenida está limitada.

El fenómeno de Supercontinuo es la generación de pulsos de “luz blanca” ultrarrápidos de banda ancha, abarcan desde el ultravioleta hasta el infrarrojo cercano que surge de interacciones no lineales y la propagación de pulsos ultrarrápidos enfocados en materiales transparentes.

Varios procesos están involucrados en la generación del Supercontinuo por ejemplo mezclado de cuatro ondas, dispersión Raman, generación de solitones, etc. Cuando un pulso láser ultracorto de gran intensidad se propaga a través de un medio, éste cambia el índice de refracción del material por la distorsión de la configuración molecular. A su vez dicha distorsión cambia la fase, la amplitud y la frecuencia del pulso incidente. El cambio de fase y amplitud puede causar un barrido de la frecuencia de la onda portadora dentro de la envolvente del pulso, alterando la envolvente y la distribución espacial, a este fenómeno se le conoce como auto modulación de fase (*SPM self phase modulation por sus siglas en inglés*), siendo este el fenómeno principal por el que se genera el Supercontinuo.

Específicamente la auto modulación de fase espacial conlleva a el fenómeno de autoenfocamiento. En pulsos ultracortos la variación temporal de la intensidad conlleva a auto modulación de fase en el tiempo. Como la derivada de la fase de una onda es la frecuencia angular de la onda, la auto modulación de fase se observa como modulación de la frecuencia. Por lo que el haz de salida se presenta con un auto ensanchamiento espectral. En la práctica con haces de femtosegundos, suficientemente intensos, es posible obtener ensanchamiento espectral de $20,000 \text{ cm}^{-1}$ (aproximadamente 500nm) en bulto[40], lo cual es básicamente un continuo de luz blanca. Dentro de las ventajas del Supercontinuo se encuentra su coherencia, dicho de otra manera la duración de cualquier componente de frecuencia en el continuo no difiere mucho de la duración del pulso incidente[41].

Para describir la teoría de la auto modulación de fase, consideremos que se puede describir el caso de la propagación de un pulso láser en un medio isotrópico por la ecuación de una onda plana con contribuciones de polarización no lineal de tercer orden.

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial z^2} - \frac{n_0^2}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \right) E = \frac{4\pi}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} P^{(3)}, \quad (3.6)$$

$$E = \varepsilon(z, t) \exp(ik_0 z - i\omega_0 t),$$

$$P^{(3)} = \chi^{(3)} |E|^2 E,$$

n_0 es el índice de refracción lineal del medio. Con el uso de la aproximación de la envolvente de variación lenta (*SVEA slow varying envelope approximation por sus siglas en ingles*)[42,43] ignoramos los términos $\partial^2 \varepsilon / \partial t^2$ y mantenemos sólo el término $(4\pi / c^2) \chi^{(3)} |\varepsilon|^2 \varepsilon$, la ecuación 3.6 se reescribe como:

$$\left(\frac{\partial}{\partial z} + \frac{n_0}{c} \frac{\partial}{\partial t} \right) \varepsilon = - \frac{4\pi\omega_0^2}{i2k_0 c^2} \chi^{(3)} |\varepsilon|^2 \varepsilon, \quad (3.7)$$

si definimos $z' \equiv z + ct/n_0$ y $\varepsilon = |\varepsilon| \exp(i\phi)$, se obtienen las siguientes ecuaciones:

$$\begin{aligned} \frac{\partial |\varepsilon|}{\partial z'} &= 0, \\ \frac{\partial \phi}{\partial z'} &= \frac{2\pi\omega_0^2}{c^2 k_0} \chi^{(3)} |\varepsilon|^2. \end{aligned} \quad (3.8)$$

con solución

$$|\varepsilon| = |\varepsilon(t)|, \quad (3.9)$$

$$\phi(z, t) = \phi_0 + \frac{2\pi\omega_0^2}{c^2 k_0} \chi^{(3)} |\mathcal{E}(t)|^2 z. \quad (3.10)$$

La ecuación (3.9) implica que el pulso láser se propaga sin ninguna distorsión en su forma. La ecuación (3.10) implica que el cambio inducido en la fase $\Delta\phi(t) = \phi(z, t) - \phi_0$, es simplemente el cambio de fase adicional experimentado por la onda en su propagación debido a la presencia del índice de refracción no lineal inducido $\Delta n = (2\pi/n_0) \chi^{(3)} |\mathcal{E}|^2$, expresado como $\Delta\phi = (\omega/c) \int_0^z \Delta n dz$. Debido a que la frecuencia de la onda es $\omega = \omega_0(\partial\Delta\phi)/\partial t$, la modulación de la fase lleva a la modulación de la frecuencia.

$$\begin{aligned} \Delta\omega(t) &= -\partial(\Delta\phi)/\partial t, \\ &= -\frac{2\pi\omega_0^2}{c^2 k_0} \chi^{(3)} \frac{\partial |\mathcal{E}|^2}{\partial t} z. \end{aligned} \quad (3.11)$$

3.6 Implementación Experimental de Supercontinuo y su detección usando una cámara CCD

En la sección 3.3 se describió un sistema de absorción transiente de análisis monocromático. Dicho sistema se había implementado previamente en el laboratorio de óptica ultrarrápida del CIO para el estudio de fotogeneración de cargas en materiales utilizados en celdas solares orgánicas[44], así como para verificar el origen de la absorción no lineal en Re2 [15]. No obstante, dicho sistema tiene varias limitaciones ya que sólo es capaz de medir los cambios en los estados excitados a una sola energía (correspondiente a la longitud de onda del haz de prueba).

Dicha limitante se elimina en el sistema de absorción transitoria con el uso de un Supercontinuo como haz de prueba. La implementación del Supercontinuo (SC) permite observar simultáneamente la evolución de la dinámica de estados excitados a las energías correspondientes al ancho espectral del haz. Las posibles limitantes que se presentan con este nuevo sistema se deben a el ancho de banda del Supercontinuo y la duración temporal del pulso. Si el Supercontinuo presenta un ancho de banda reducido, se obtendrán menos longitudes de onda de sensado y por ende la información de la muestra será limitada. Si la duración del pulso debido a la generación del Supercontinuo se incrementa, ésta afectará en la resolución temporal de nuestro sistema. Si ésta es muy grande no podremos observar respuestas cuya duración temporal sea menor a la del pulso[18]. Más adelante se presentarán los resultados obtenidos para cada limitante.

Para la implementación del Supercontinuo se realizaron una serie de cambios al sistema de absorción transitoria. El primero de ellos es el uso de un amplificador óptico paramétrico TOPAS-C con mezcladores de frecuencias como haz de bombeo; dicho sistema es bombeado por un 1 W proveniente del Láser fibra HE, el rango de sintonización del haz de bombeo es de 400 nm hasta 2200 nm. El segundo cambio consistió en la generación del Supercontinuo por medio de un cristal de zafiro de una pulgada de diametro, con grosor de 2.0 mm. La detección del supercontinuo se realizó con una cámara CCD, modelo ProEM+:1024B, con un rango de sensibilidad de 300 a 1000 nm; la CCD se acopló a un monocromador modelo Acton SP2558, el cual cuenta con un solo puerto para CCD, apertura numérica de f/6.5 y dos rejillas de difracción, la primera de 1200 ranuras/mm con blaze en 500nm denominada R1 y la segunda con 600 ranuras/mm y blaze en 1600nm denominada R2.

Se presentan en la figura 3.6 y 3.7 las curvas de eficiencia para cada rejilla de difracción[45].

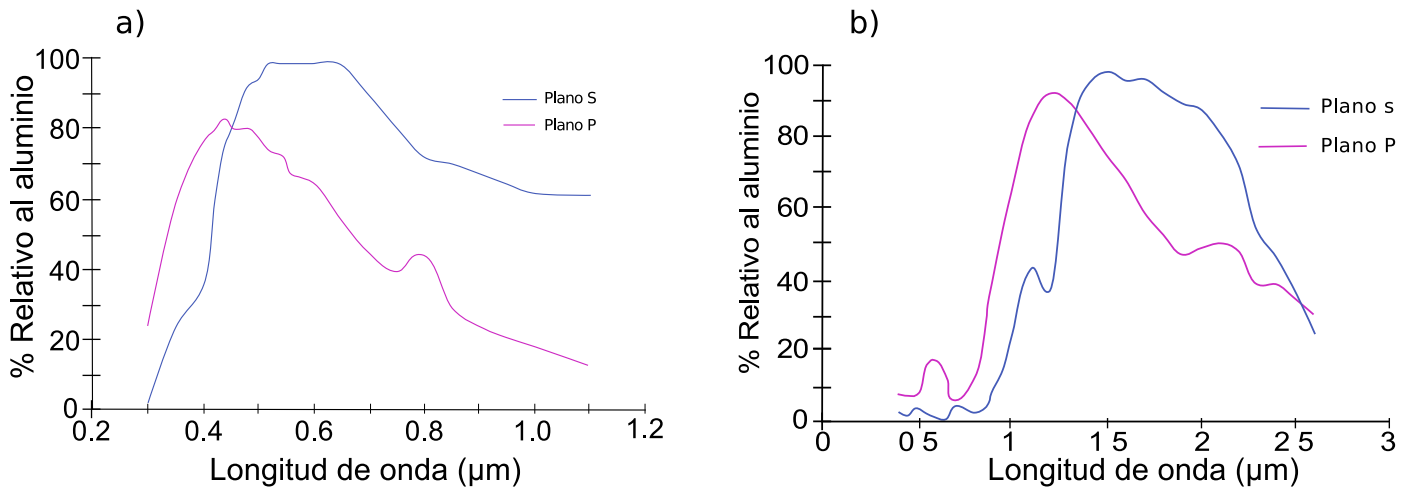


Fig. 3.6 y Fig. 3.7 Curva de eficiencia para a) la rejilla R1 b) la rejilla R2

De las curvas anteriores observamos que R1 tiene una mayor eficiencia para longitudes en el visible y R2 mejor eficiencia para el infrarrojo, esto es de esperarse del blaze respectivo de cada una.

El sistema de absorción transitoria fue implementado conforme al esquema presentado en la figura 3.8, en dicho esquema el haz principal proveniente del láser Libra HE incide en un divisor de haz (D1 R30:T70). La reflexión suministra 1 W al sistema TOPAS-C, cuyos pulsos de salida son usados como haz de bombeo, y enviado hacia la muestra por medio de los espejos E17, E18 y E19. Los pulsos cortos recorren una distancia aproximada de 5m dentro del TOPAS-C, y el camino óptico total del pulso hasta la muestra es de alrededor de los 7 m. Finalmente el pulso se enfoca en la muestra por medio de la lente L5 de 25 cm.

El haz transmitido por D1 es enviado a una línea de retardo estática conformada por los espejos E2 y E3; dicha línea es utilizada para compensar el camino óptico del haz de bombeo del sistema TOPAS-C (compensación de alrededor de 5 m). Después el haz es redirigido a D2, un divisor de haz (R45:T55). El haz reflejado es utilizado como haz de bombeo en mediciones de absorción transiente a energías de 800 nm ó 400 nm; por lo

que es posible seleccionar un bombeo por medio del láser libra o el sistema TOPAS-C; finalmente el haz reflejado se enfoca sobre la muestra con L4 (25 cm). El haz transmitido por D1 es enviado a su vez a la línea de retardo variable conformada por una esquina de cubo y la plataforma Zaber T-LSR300A. Posteriormente es redirigido con los espejos E6 y E7 y atenuando con filtros de densidad neutra variable. Con dichos filtros se controló la energía del haz incidente para la generación de Supercontinuo. El haz se enfoca sobre el cristal de zafiro por medio de una lente (L1) de 20 cm para generar supercontinuo; se observó una potencia promedio de activación para el Supercontinuo de aproximadamente $650 \mu\text{W}$. El cristal de zafiro se montó sobre una plataforma de desplazamiento manual, paralela al eje de propagación que permitía realizar ajustes finos al espectro de supercontinuo. Inmediatamente después se montó una lente (L2) con distancia focal de 5 cm para recolección y colimado del supercontinuo. La lente L3 fue usada para enfocar sobre la muestra el haz de supercontinuo, con distancia focal de 30 cm. Al pasar el haz por la muestra éste se recolima con L6 (20 cm) y se reenfoca con L7 (15 cm) en la entrada del monocromador (f/6.5).

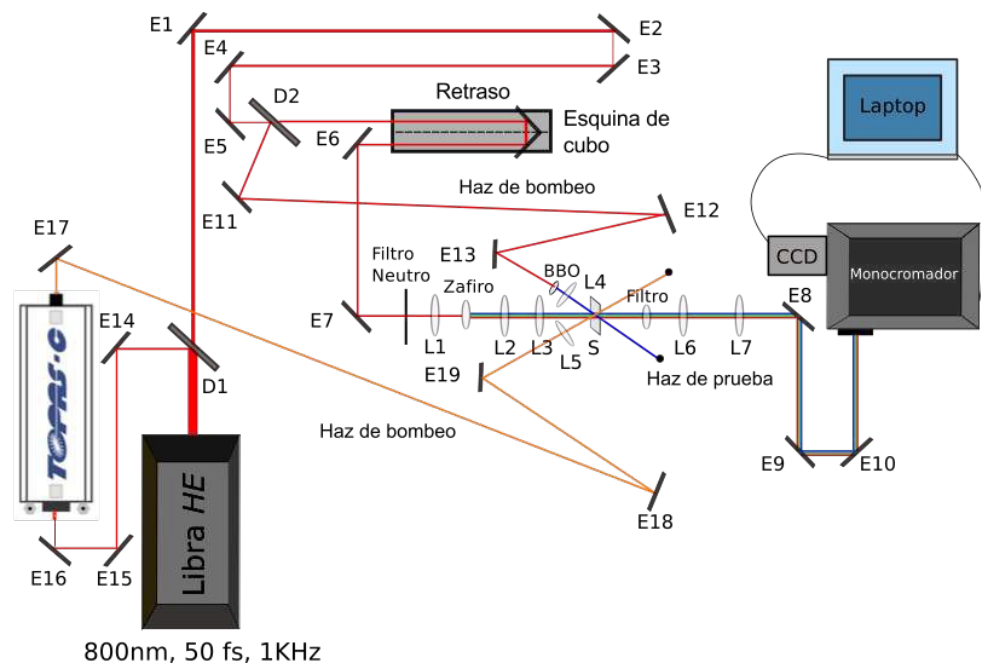


Fig. 3.8 Esquema arreglo absorción transiente con Supercontinuo

La detección del espectro se realizó por medio del monocromador y la CCD, a través del programa Lightfield de Princeton instruments. El software de control de la plataforma para realizar mediciones del espectro a diversos tiempos se programó por medio de Labview en el CIO. La calibración espectral de la CCD fue realizada para cada una de las rejillas presentes en el monocromador, en una primera aproximación primero se realizó una calibración usando el doblete de una lámpara de sodio. El espectro de la lámpara se presenta en la figura 3.9

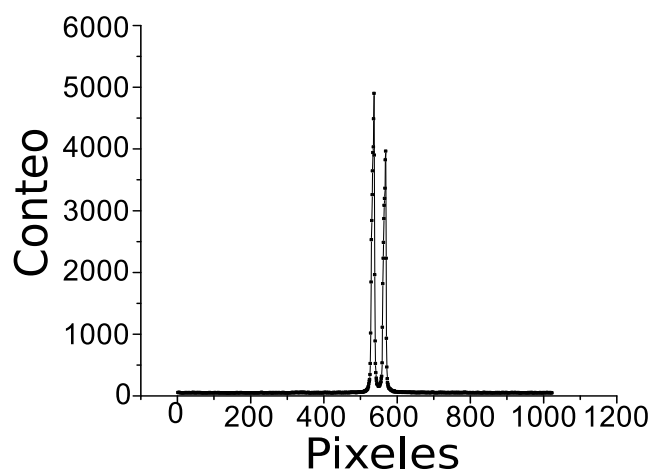


Fig. 3.9 Espectro lámpara de Sodio

En el espectro de la Figura 3.9 se aprecia claramente las dos líneas de emisión del sodio. La adquisición del espectro con fines de calibración fue útil para familiarizarse con el funcionamiento de la CCD. Para su funcionamiento óptimo era necesaria una calibración de mayor rango espectral para la detección del Supercontinuo. La calibración de amplio espectro se realizó con una lámpara de mercurio; el espectro de la lámpara se puede observar en la Figura 3.10

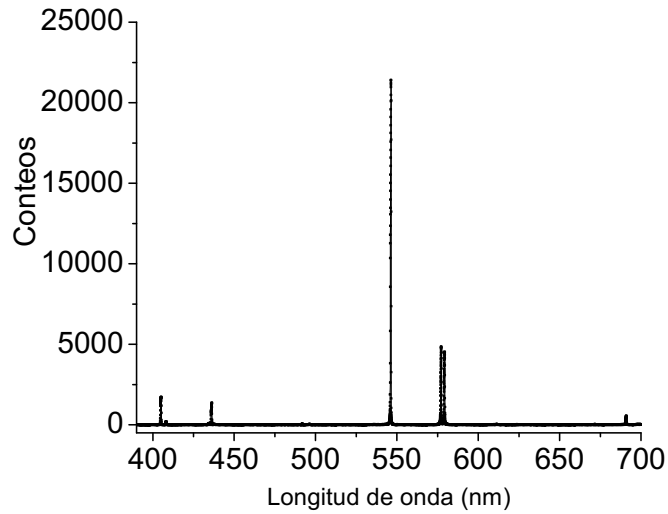


Fig. 3.10 Espectro lámpara de Mercurio

Para familiarizarse con el uso, conocer los límites de detección de la cámara CCD y confirmar un funcionamiento adecuado, se adquirieron espectros de una solución rodamina 6G con 30 nJ de excitación a 800 nm, dicho espectro se presenta en la figura 3.11. El espectro concuerda con el espectro presentado por Kubin R.F. (1982)[46] . Con la calibración espectral de la CCD se prosiguió con la adquisición del espectro de Supercontinuo.

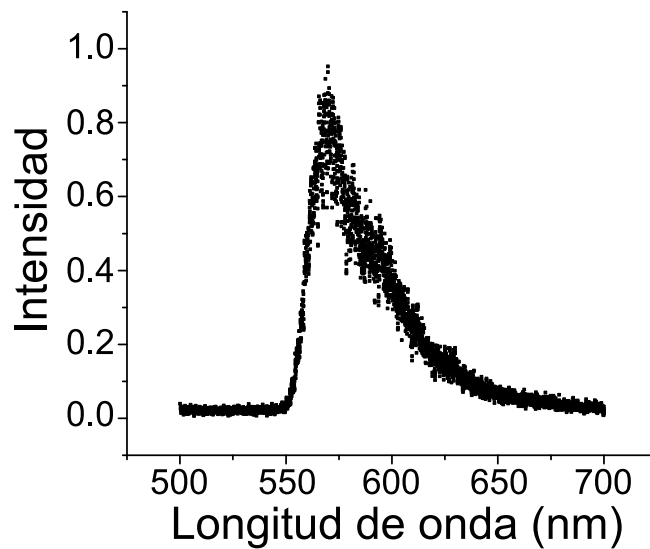


Fig. 3.11 Espectro de emisión de Rodamina 6G en cloroformo a 800 nm, concentración de 1×10^{-3} M y 30 nJ de excitación .

Para obtener el espectro de Supercontinuo fue necesario eliminar la longitud de onda de emisión del láser de 800 nm proveniente del sistema Libra-HE, la cual fue bloqueada por medio de un filtro pasa bajas con longitud de corte de 750 nm colocado inmediatamente después de la lente L3 de la figura 3.8. El espectro detectado de Supercontinuo con la CCD comienza alrededor de 450 nm y termina en 650 nm, se eligió dicha zona de adquisición ya que las longitudes existentes entre 650 y el corte de 750 presentan una intensidad alta que podría dañar el CCD.

Para comparación se obtuvieron los espectros del SC con los espectrómetros del fabricante Ocean Optics modelos USB2000 y USB4000. Se observa en la Fig. 3.12, la comparación entre los espectros obtenidos por medio de los espectrómetros y la CCD; la variación entre los espectros es dependiente del acoplamiento de la luz a los espectrómetros y fluctuaciones en el láser. Obviamente la cámara CCD presenta la mejor sensibilidad además de que las tomas de lecturas espectrales se pueden sincronizar con los pulsos del láser. El único inconveniente de esta elección como puede observarse en la figura 3.12 en varios puntos del espectro obtenido por la CCD, se observan “saltos” o pedazos del espectro desfasados en intensidad (más notoriamente alrededor de 550nm), este problema es inherente a dicho tipo de sistemas; ya que la adquisición de un espectro se obtiene por medio de la concatenación de varias ventanas espectrales (opción step and glue en el software de la cámara CCD).

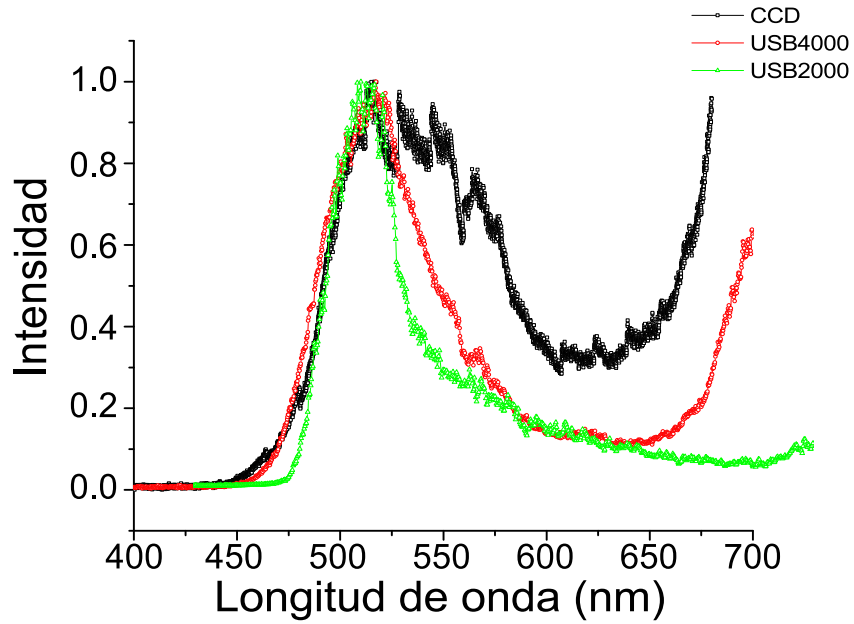


Fig. 3.12 Comparación espectros de SC generados por un cristal de Zafiro de 2 mm con una energía de activación de 700

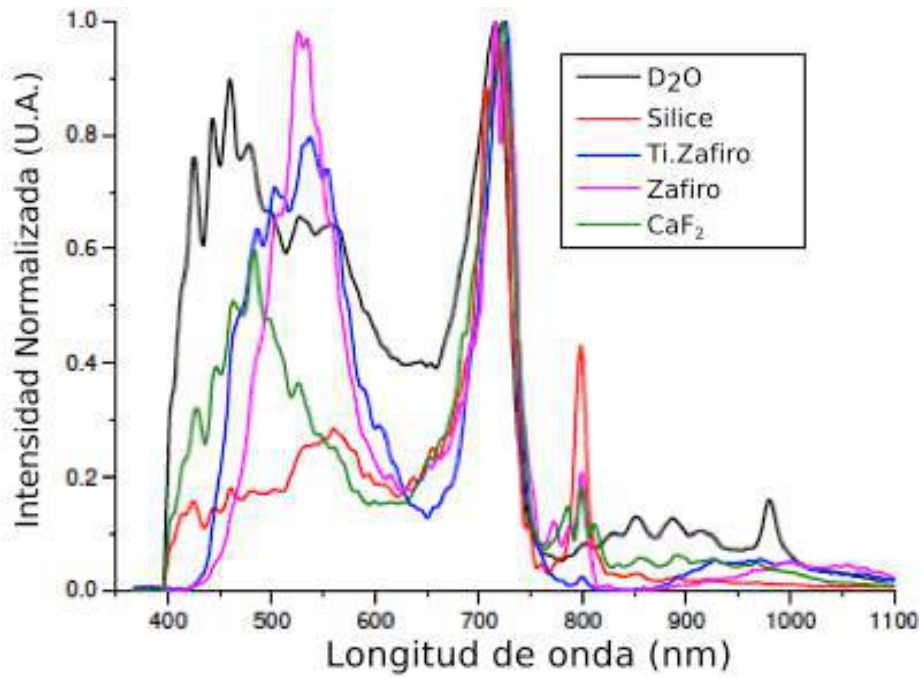


Fig. 3.13 Espectros de Supercontinuo en varios materiales por Ping-Han Wu et al.[47]

Los espectros de supercontinuo obtenidos se compararon con los presentados por Ping-Han Wu et al.[47] (ver fig 3.13). El Supercontinuo de Ping-Han Wu fue generado por medio de pulsos de fs con duración de 120 fs, tasa de repetición de 1 Khz, y longitud central de 800 nm sobre un cristal de zafiro con grosor de 2.3 mm.

Para todas las mediciones anteriores se usó el monocromador con la rejilla de difracción R1, dicha rejilla presenta el inconveniente que la ventana espectral que detecta la CCD por cada adquisición es de aproximadamente 15 nm. Esto significa que para obtener el espectro completo de supercontinuo se tienen que obtener aproximadamente 30 espectros que posteriormente con el software de la cámara CCD se concatenan para generar un solo espectro. En comparación R2 tiene una ventana espectral de 30 nm. La ventaja de una mayor ventana espectral consiste en un incremento en la velocidad de adquisición del espectro completo de Supercontinuo.

Con el problema anterior en mente se probaron ambas rejillas de difracción para la adquisición del Supercontinuo.

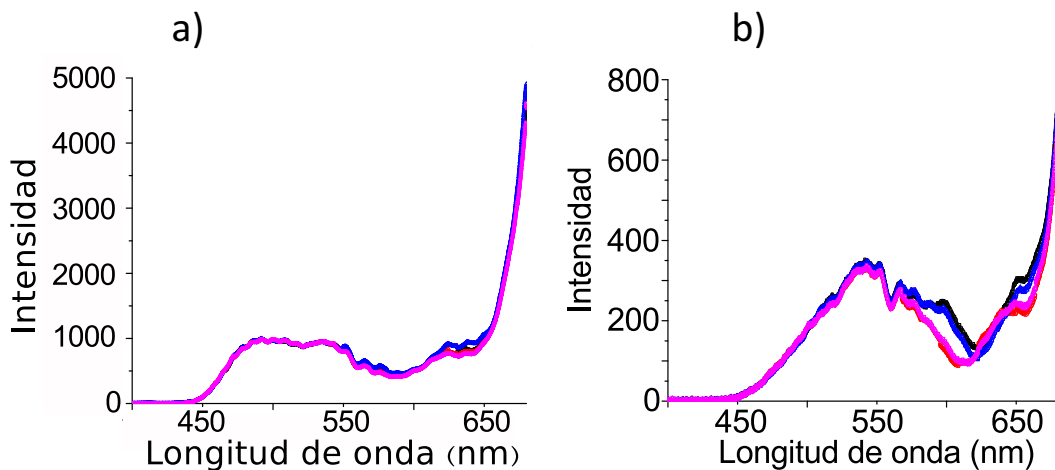


Fig. 3.14 y Fig. 3.15 Espectros de SC a) obtenidos con R1 b) obtenidos con R2

Los espectros obtenidos para R1 y R2 se muestran en las figuras 3.14 y 3.15 respectivamente. En dichas figuras se observan varias curvas, las cuales corresponden a distintas mediciones del espectro de Supercontinuo. Con dicha serie de mediciones podemos observar la reproducibilidad del espectro de Supercontinuo, el cual varia temporalmente debido a las fluctuaciones del láser y del propio efecto no lineal. También se aprecia una detección con mayor sensibilidad usando R1, donde para longitudes de 500 nm se obtiene un conteo de 1000, mientras que en R2 se obtienen conteos de 200. Esto se debe en principio a la efectividad de la misma ya que como se vio anteriormente en las figuras 3.6 y 3.7; la rejilla R1 presenta mayor eficiencia para longitudes en el visible a comparación de R2. Finalmente se decidió usar la rejilla R1 debido a su buena eficiencia en el visible y la reproducibilidad observada. Sin embargo, R2 es un candidato para la adquisición del espectro cuando sea necesaria una mayor velocidad de adquisición, ya que la ventana de observación es el doble de R1; reduciendo el tiempo de la medición a la mitad ofreciendo a cambio la sensibilidad de la medición.

3.7 Caracterización del sistema con SC

Uno de los efectos intrínsecos al realizar la implementación del Supercontinuo es el ensanchamiento del pulso de prueba. Al aumentar la duración temporal de pulso, se reduce la resolución temporal del sistema y a su vez es necesario encontrar el nuevo punto de retardo 0 entre pulsos. Debido a lo anterior es necesaria la caracterización del sistema.

Para la caracterización se usó el mismo procedimiento mencionado en el apartado 3.4. la correlación óptica de intensidad de segundo armónico. Dicho experimento se realizó entre el pulso de prueba de Supercontinuo y el haz de bombeo del libra a 800 nm, sobre un cristal de BBO.

La señal no colineal de segundo armónico se genera principalmente por el haz de 800 nm y la componente de 800 nm del SC. La adquisición se realiza de la misma manera mencionada anteriormente. La intensidad del haz no colineal de segundo armónico, se captura por un fotodiodo y es enviada a un lock-in encargado de amplificar y filtrar la señal con ayuda de un chopper.

En la fig 3.16 se muestran varios trazos de correlación obtenidos. El FWHM de los trazos de correlación presenta una duración aproximada de 200 fs. Calculando el FWHM del pulso por medio de la ecuación (3.5) se obtiene un promedio de 140 fs, dicho valor es 50 fs mayor que el calculado anteriormente para la autocorrelación a 800 nm sin el supercontinuo. Se espera un incremento de esa magnitud debido a la propagación y dispersión del haz al atravesar el zafiro cuya dispersión de retardo de grupo (*GDD por sus siglas en inglés*) es de $58 \text{ fs}^2/\text{mm}$. El incremento de la duración temporal del pulso puede resultar en un inconveniente en comparación a la utilidad de la implementación del espectro de SC. Aun con el incremento, la duración temporal es suficientemente corta para el análisis de absorción transitoria.

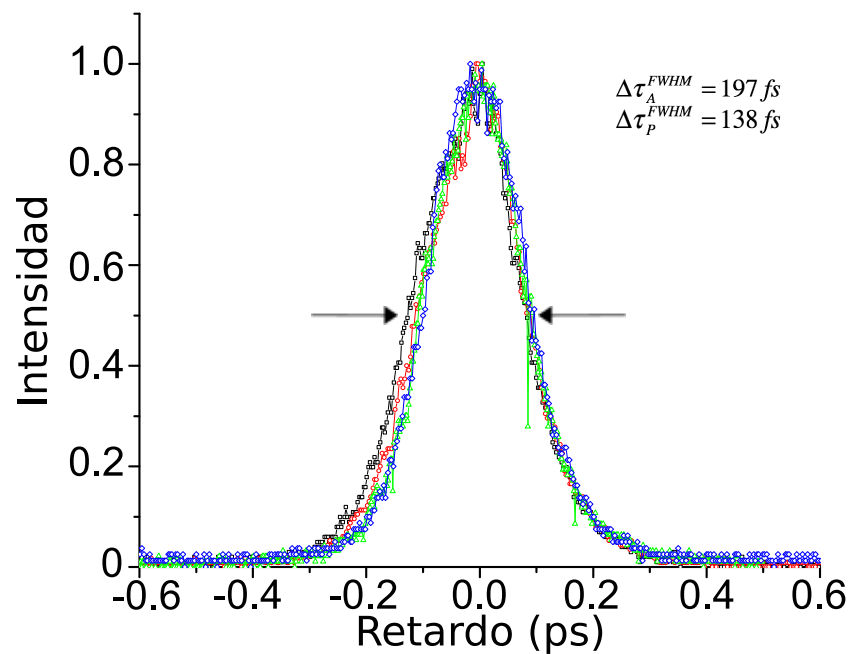


Fig. 3.16 Señal de correlación SC-800nm.

Cabe mencionar que esta medición y todas las mostradas en la presente tesis no contemplan el chirp del Supercontinuo, esto implica la posibilidad de que los espectros obtenidos por el sistema de absorción transitoria exhiban información retrasada o adelantada respecto al retardo cero a distintas longitudes. Para corregir los datos espectrales obtenidos es necesario obtener un perfil temporal, dicha perfil no fue obtenido para éste trabajo.

3.8 Resultados absorción transiente con Supercontinuo

Finalmente con el sistema de absorción transitoria implementado se realizaron las primeras pruebas. Éstas consistieron en realizar mediciones del espectro de absorción transiente de un material previamente estudiado. La molécula orgánica seleccionada fue el Tertiofeno (3T). Su estructura molecular se presenta en la Fig. 3.17. Dicha molécula presenta un peso molecular aproximado de 250 Da o g/mol; debido a su alta polarizabilidad es usado como referencia. Obteniendo la absorción transitoria de tertiofeno y comparando el resultado obtenido con los reportados en la literatura[48], podemos asegurar el funcionamiento adecuado del arreglo experimental.

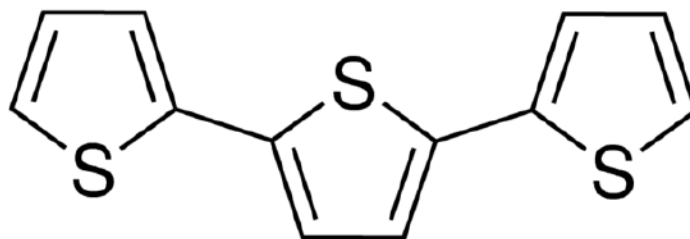


Fig. 3.17 Estructura química del tertiofeno

El tertiofeno fue preparado en solución con concentración de 1×10^{-3} M, disuelto en cloroformo. El espectro de absorción de la solución se presenta en la fig 3.18.

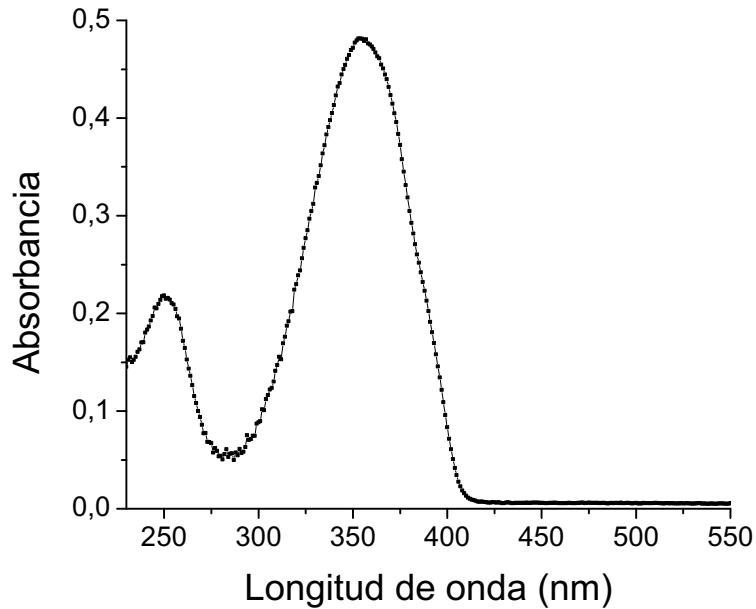


Fig. 3.18 Espectro de absorción del tertiofeno en clorobenceno, en concentración de $1 \times 10^{-3} M$

En el espectro se observa una gran absorción alrededor de 360 nm, la cual se atribuye al tertiofeno (3T), dicho pico no se presenta en el espectro del solvente[49].

Prosiguiendo con las mediciones, la muestra de 3T se colocó dentro una celda de cuarzo de 1mm de grosor. La configuración y el método usado para las pruebas consistió del haz de 800 nm proveniente del láser libra doblado en frecuencia por un cristal BBO, para generar un haz de bombeo de 400 nm, con $3 \mu J$ de intensidad. El SC del haz de prueba se generó con $700 nJ$ de energía. Se procuró que el haz de prueba enfocado sobre la muestra presentara un área mucho menor que la del haz de bombeo, de manera que el sentido fuera realizado en una área de excitación homogénea.

Antes de realizar la detección del espectro de supercontinuo por medio del monocromador y la CCD, fue necesario eliminar el remanente de 800 nm proveniente del haz generador de supercontinuo; para ello se usó un filtro pasa bajas con longitud de corte de 750 nm en el camino óptico del supercontinuo antes de ser introducido al

monocromador. Para evitar daño en la CCD debido a la energía del haz, este fue reducido por una serie de filtros de densidad neutra; una vez reducida la intensidad del haz de prueba se detectó por medio del monocromador y la CCD. La adquisición del espectro es realizada definiendo una región de longitudes de onda, después el software del monocromador parte dicha región en pequeñas ventanas definidas por la rejilla y captura la región alrededor de una longitud central. El software de la CCD a su vez concatena todas las regiones observadas (*step and glue*) generando un espectro de la región seleccionada. A este espectro lo denotamos como I . Dicho espectro finalmente es dependiente de un retardo específico entre el haz de bombeo y el haz de prueba, por lo que para observar la evolución temporal de la molécula es necesario cambiar el retardo entre pulsos. Dicho retardo es controlado por medio de un programa de LabView el cual manda la indicación de desplazar la plataforma una cantidad definida. Resumiendo, el proceso de adquisición se realiza obteniendo un espectro para un retardo fijo, posteriormente se indica de manera manual el cambio de retardo, y se repite el proceso hasta recorrer toda la plataforma. La medición del espectro de referencia (denotado I_0) se realizó con el mismo procedimiento, dicha medición corresponde a la adquisición del espectro sin el bombeo presente

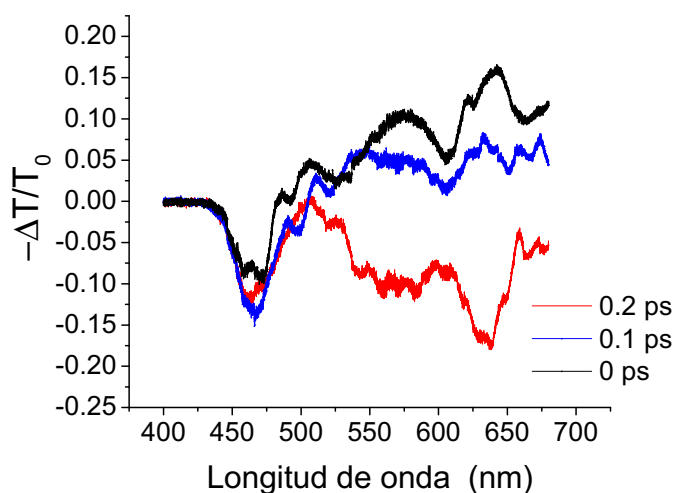


Fig. 3.19 Espectro de absorción transiente de tertiofeno en clorobenceno a una concentración de 1×10^{-3} M, bombeado a 400 nm con $3 \mu\text{J}$ a distintos tiempos de retardo

Se realizaron pruebas para determinar el nuevo punto de retardo cero, ya que al incluir el cristal de BBO de 200 μm dentro del camino del haz de bombeo, éste se retrasaría.

En la fig 3.19 se muestran los espectros obtenidos a diferentes tiempos. En cada espectro se observa el problema fundamental de la adquisición, “saltos” en la variación de la intensidad de una ventana de observación a otra; dicho problema se debe al proceso de *step and glue* realizado por el software de la cámara CCD. Debe señalarse que el problema radica en el hecho de que el software de la cámara CCD no compensa las pequeñas variaciones de intensidad de una ventana espectral a la siguiente. Esto es, el registro de la cámara CCD no está calibrado en intensidad. El problema se vuelve una fuente de ruido considerable al obtener la diferencia entre el espectro sin bombeo y con bombeo, ya que el ruido generado por la variación en intensidad de cada espectro se suma, obteniendo una señal resultante que enmascara las pequeñas diferencias de absorción transitoria. Aun así es posible obtener información de dichas señales al realizar el pegado de los espectros independientes de manera manual. Es de notar que todos los espectros de absorción transitoria presentados en esta tesis han sido corregidos de dichos “saltos” de manera previa.

De los elementos a destacar del espectro de absorción transiente de la Fig 3.19, se encuentra la tendencia de señal alrededor de 450 y 575 nm. En 450 nm podemos observar fotoblanqueado en la muestra de tertiofeno, lo cual es esperado del espectro de absorción. Dicho fenómeno se mantiene a lo largo de 200 fs. Para 575 nm observamos absorción de estados excitados los cuales tienen una menor duración, claramente se observa como decaen los estados a los 100 fs, al llegar a 200 fs dicho valor se presenta como negativo, esto se atribuye al ruido de la señal ya que se esperaría un decaimiento hasta mantenerse en un estado sin variación en la transmisión.

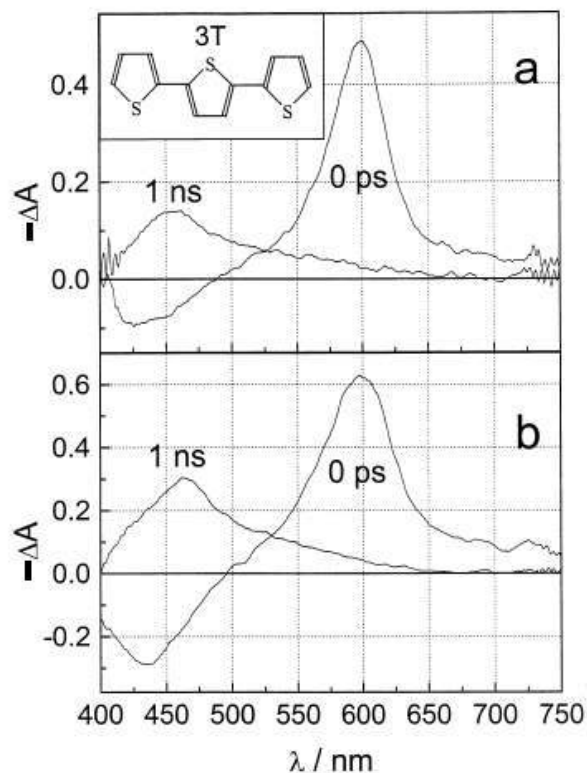


Fig. 3.20 Espectro de absorción transitoria reportado en la referencia [48] para el terciofeno a) a 400 nm b) a 375 nm de bombeo

Yang[48] en sus mediciones de absorción transiente resuelta en el tiempo para el terciofeno muestra una respuesta a 460 nm y 600 nm, que relaciona con la emisión estimulada (señal negativa en 460 nm) (Ver Fig 3.20) y la absorción del estado excitado respectivamente (señal positiva en 600 nm) (Ver Fig 3.20). Los resultados presentados anteriormente concuerdan con la tendencia reportada por Yang a tiempos de cero retardo (0 ps). Por lo que se consideró que el funcionamiento del sistema era correcto.

Posteriormente a estas pruebas se realizaron mediciones de absorción transiente para el polimero PCPDTBT con una concentración de 1×10^{-4} M en cloroformo. A diferencia del terciofeno, el PCPDTBT absorbe gran parte del espectro visible del Supercontinuo, por lo que para obtener señal del haz de supercontinuo fue necesario reducir la concentración de la muestra.

Las mediciones se realizaron con un bombeo de $2 \mu\text{J}$ y una longitud de onda de bombeo de 800 nm . Esta longitud de onda se seleccionó para verificar la absorción de dos fotones. El Supercontinuo (haz de prueba) se detectó en la región espectral de 420 nm a 630 nm . El cero del sistema fue definido por el cero obtenido por el proceso de correlación entre el haz de Supercontinuo de prueba y el haz de bombeo de 800 nm .

La medición del polímero se realizó a diferentes tiempos: $+0.6$, $+0.3$, 0 ns ; el primer y último valor corresponden con los límites de la plataforma y el signo denota la llegada del pulso de prueba respecto al de bombeo (-) antes o (+) después.

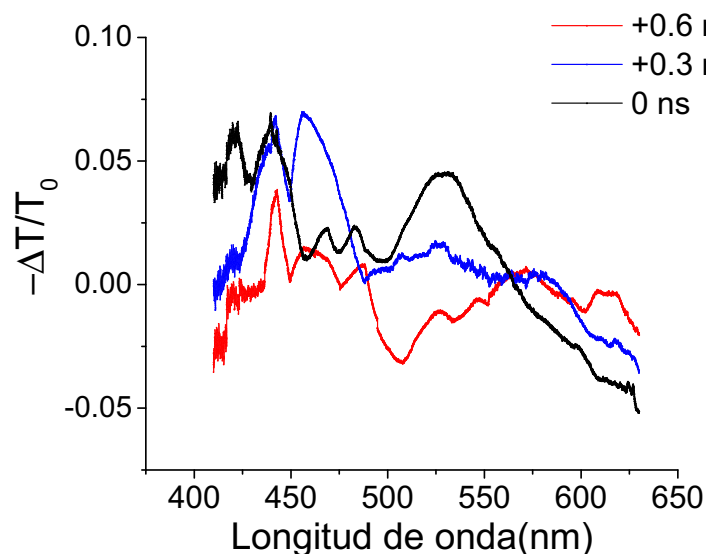


Fig. 3.21 Espectro de absorción transiente de PCPDTBT en cloroformo a una concentración de $1 \times 10^{-4} \text{ M}$ bombeado a 800 nm con $2 \mu\text{J}$ a distintos tiempos de retardo.

El espectro de absorción transiente de PCPDTBT se presenta en la Fig 3.21. Se puede notar a tiempo 0 ns un incremento de la absorción alrededor de 525 nm , esta pequeña banda puede relacionarse con la absorción fotoinducida. La presencia de absorción fotoinducida se debe a la absorción de estados excitados como se menciona en la sección 3.2 cuando se obtienen señales $-\Delta T$ positivas, el haz de prueba es resonante con una transición entre dos niveles i y j . Relacionando esto con el proceso de absorción de dos fotones podemos

suponer en esta región la existencia de una absorción no lineal cuyo proceso es multipasos, con un fotón de 800 nm proveniente del haz de bombeo (que es absorbido por la cola de la absorción lineal) y otro de mayor energía en torno a 525 nm, explicando el incremento en la sección transversal en dicha región. Al incrementar el tiempo, observamos que para 300 ps se nota una clara reducción de la absorción fotoinducida, al llegar a 600 ps notamos un valor negativo para la absorción dicho valor se atribuye al ruido del sistema. En longitudes mayores a 550 nm observamos una señal negativa la cual se relaciona con el fotoblanqueado en la muestra correspondiente con el máximo de absorción lineal del PCPDTBT. Al incrementar el tiempo de retardo se nota la reducción del fotoblanqueado.

Hwang y colaboradores[50-52] observaron señal de estados excitados en longitudes alrededor de 525nm y determinaron un tiempo de decaimiento para estados excitados del PCPDTBT en película de alrededor de 100 ps (ver Figura 3.22). Alrededor de 800 nm presentan una señal $-\Delta T$ negativa, la cual relacionan con el fotoblanqueado de la molécula debido a la absorción de un fotón. A su vez del tiempo de decaimiento determinado podemos definir una de las dificultades en la detección del espectro de absorción transiente, el cual se atribuye a la elección de grandes rangos temporales de medición. Los datos reportados por Hwang y colaboradores respaldan los datos obtenidos en esta tesis para el sistema de absorción transitoria.

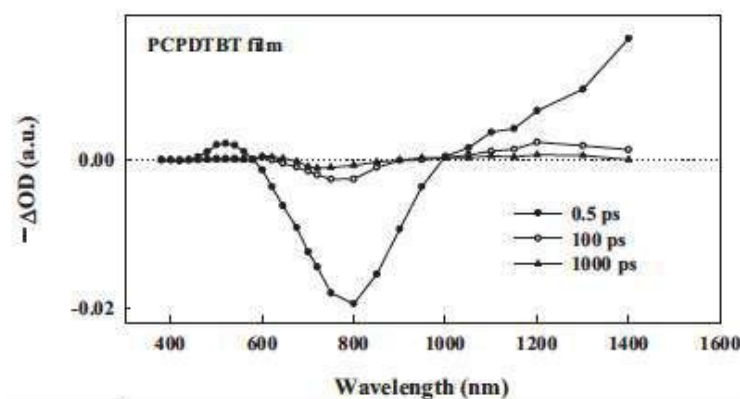


Fig. 3.22 Espectro de absorción transiente de PCPDTBT
bombeado a 700 nm con $200 \mu J/cm^2$ [50].

Al comparar con materiales usados para celdas solares, Löslein y colaboradores [53] reportan curvas de absorción transitoria similares para la mezcla de PCPDTBT:PCBM, a su vez también reportan la absorción transitoria para la mezcla de P3HT:PCBM. En el espectro de absorción transiente para P3HT:PCBM observamos un comportamiento similar al presentado por PCPDTBT donde alrededor de la zona de absorción lineal se presenta fotoblanqueado relacionado a una absorción multi foton

En general el mayor problema del sistema de absorción transiente se basa en la dificultad de obtener señales de absorción transitorias lo suficientemente claras para la determinación de señales reales o artefactos del proceso de detección. Debido que dichas señales se encuentran fuertemente limitadas por la calibración en intensidad lo cual genera la indeterminación de los espectros de absorción transitoria.

Debido a lo anterior dentro de las mejoras a considerar esta la calibración en intensidad de la CCD de manera que las variaciones en intensidad de ventana a ventana espectral sea reducido al mínimo, incrementando la señal de absorción transiente y reduciendo el ruido de la señal obtenida por la diferencia entre el espectro con y sin bombeo presente.

Capítulo 4: Conclusiones y perspectivas a futuro

La caracterización de semiconductores orgánicos, en específico el estudio de las propiedades ópticas no lineales, es un elemento importante e imprescindible para el desarrollo de nuevas tecnologías basadas en dichos materiales.

Para llevar a cabo la caracterización de la susceptibilidad de tercer orden se implementó un sistema basado en la técnica de Z-scan, sintonizable en un rango de 600 a 1600 nm, usando como excitación de la muestra, el haz proveniente de un amplificador óptico paramétrico para varias longitudes de onda. Se pudo realizar un ajuste satisfactorio a los datos de Z-scan que mostraron la respuesta no lineal de nuevos carbomeros, diseñados para incrementar la respuesta no lineal por medio de un anillo central.

Se determinó que la molécula Re2 presentó el doble de la respuesta de Re1, debido a los extensores π conjugados que unen el macrociclo central (grupo aceptor) con los grupos fluoreno en los extremos. Debe resaltarse que antes de este trabajo no existían estudios previos sobre la actividad de absorción no lineal en este tipo de sistemas, de ahí la contribución del presente trabajo. La magnitud de la sección transversal de absorción de dos fotones de Re2 fue de $\sigma_{TPA} = 656 \text{ GM}$ a 800 nm, dicho valor se encuentra dentro del orden de magnitud reportado anteriormente para moléculas orgánicas con absorción no lineal eficiente. Su susceptibilidad $\chi^{(3)}(\omega = \omega - \omega + \omega)$ a 800 nm fue de 19×10^{-12} esu, siendo un valor un poco mayor en comparación con algunos fulerenos y cromoforos. Esto indica que la molécula Re2 es un buen candidato para aplicaciones donde sea necesario una polarizabilidad grande como biomarcadores. De las estructuras de las moléculas Re1 y Re2 es de destacar el diseño de los carbomeros el cual es novedoso para el desarrollo de semiconductores orgánicos presentando una amplia planaridad. La respuesta de los materiales se presenta como una oportunidad de desarrollo y estudio.

Igualmente se analizó la respuesta no lineal para el polímero PCPDTBT, del cual se ha reportado poco de sus propiedades no lineales a pesar del grado de conjugación π que posee, la cual se ha aprovechado en aplicaciones optoelectrónicas tales como celdas solares orgánicas. Se observó una respuesta de $\sigma_{TPA} = 1930$ GM a 800 nm, esto es, actividad de absorción no lineal del orden de 10^3 GM lo que la hace bastante competitiva respecto a otros polímeros. La curva de respuesta no lineal presentó un incremento de σ_{TPA} conforme la longitud de onda se acercaba a regiones resonantes. También presentó una susceptibilidad no lineal de tercer orden de $\chi^{(3)}(\omega = \omega - \omega + \omega) = 4.54 \times 10^{-12}$ esu. En comparación con Re2 esta molécula presenta una gran sección transversal de absorción de dos fotones pero una susceptibilidad un orden menor. Su gran absorción de dos fotones lo vuelve un material interesante para aplicaciones biofotónicas. Entre las aplicaciones podría ser la terapia térmica sobre células cancerígenas o biomarcadores donde únicamente sería necesaria la transferencia de energía del polímero a algún otro material fluorescente.

Para complementar la caracterización de $\chi^{(3)}$ de origen puramente electrónico se presentaron los resultados obtenidos por mediciones realizadas con la técnica de THG Maker Fringes a varias longitudes de onda. Del análisis anterior se construyó la curva de respuesta no lineal de PCPDTBT. Se obtuvieron valores de $\chi^{(3)}(3\omega = \omega + \omega + \omega)$ un orden de magnitud mayores que los obtenidos por Z-scan, esto se atribuye a la preparación de la muestra en película, ya que en este caso la densidad molecular es mayor respecto a las muestras en solución medidas en Z-scan.

Posterior a que se verificó una alta actividad de absorción no lineal en el polímero PCPDTBT en la región del infrarrojo, se buscó determinar si la magnitud del valor de σ_{TPA} medido por Z-scan correspondía a un valor efectivo o intrínseco. Cuando el valor de σ_{TPA} es efectivo, las transiciones promovidas por dos fotones son apoyadas por estados excitados reales intermedios, por ejemplo, aquellos estados correspondientes a las

bandas de absorción lineal; en contraste, para el caso de σ_{TPA} intrínsecos, la absorción no lineal es instantánea, por lo que en las transiciones de dos fotones solo participan estados intermedios virtuales. El tipo de proceso se puede verificar mediante absorción transitoria, que permite seguir la fotodinámica de los estados excitados a diferentes energías.

La caracterización de la fotodinámica se realizó por medio del sistema de absorción transitoria. El sistema implementado contó como fuente con un láser fibra HE. Para la detección el haz de prueba permite selección entre 400nm, 800nm o supercontinuo. El bombeo puede ser sintonizable desde 300 hasta 2200 nm, usando para ello un oscilador óptico paramétrico. La caracterización del sistema se realizó por medio de trazos de correlación con los cuales se determinó la duración temporal del pulso para dos configuraciones principales. Para 800nm-800nm se obtuvo una duración temporal promedio de 90 fs. Para SC-800nm se encontró una duración temporal promedio de 140 fs.

La detección se realizó por medio de una CCD instalada a un monocromador para su uso en configuración de espectrómetro y calibrada con una fuente de mercurio como referencia. El control de ambos equipos se realizó por medio del software de Princeton instruments Lightfield. El Supercontinuo implementado se generó sobre un cristal de zafiro de 2 mm de grueso. El espectro de SC generado inicia alrededor de 450 nm y se extiende hasta 1100nm. Con el sistema de absorción transitoria se desarrollaron mediciones en tertiofeno, material que se usó como estándar para corroborar el buen funcionamiento del sistema. A partir de esta muestra se obtuvo una señal difícil de discriminar pero que coincide con los datos reportados por otros autores para este material de referencia. Finalmente se realizaron las mediciones sobre el polímero de interés PCPDTBT. El espectro de absorción transiente obtenido presentó un incremento alrededor de 525 nm atribuido a un proceso de absorción inducida, el cual se debe a la presencia de absorción de estados excitados. La absorción de estados excitados en términos del proceso de absorción de dos fotones nos demuestra un proceso de tipo

multipasos. Dentro de la región alrededor de 800 nm donde se presenta el fotoblanqueo podemos suponer un proceso de dos fotones multipasos debido a que la absorción de la molécula alrededor de 800 nm es bastante considerable, por lo que sería poco probable que un proceso de absorción de dos fotones intrínseco fuera el causante del blanqueo de la muestra. Dichos datos se compararon con espectros reportados; donde se observó que a tiempos mayores a 100 ps la señal transitoria prácticamente se volvía nula. Es posible que la selección de tiempos para las adquisiciones de espectros hayan sido muy grandes por lo que la señal no pudiera ser fácilmente discriminada.

Finalmente la variación en intensidad entre espectros de SC presentó un gran problema para el proceso de detección, la cual por muy pequeña que sea presenta una fuente de ruido bastante grande en la detección debido al que el espectro transitorio se obtiene de una diferencia entre espectros de SC.

Entre las mejoras al sistema se plantean la adquisición simultánea de la señal de un haz de referencia de SC y de la señal de SC del haz de prueba. También se plantea la calibración en intensidad de la CCD, debió a que no se contaba con el software de calibración durante el proceso de realización de la tesis. Dicha calibración fue uno de los factores determinantes por los cuales no se logró obtener buenas señales ya que introduce errores del orden de la señal transitoria. A pesar de esto fue posible discriminar una señal. Para solventar dicho problema se adquirió un software de calibración modelo Intelicall de la marca Princeton Instruments, pero éste llegó al CIO después de culminado este trabajo de tesis

Como trabajo a futuro se planea repetir las mediciones con el SC de referencia y la CCD calibrada en intensidad, esperando obtener señales transitorias con mayor claridad al mejorar la razón entre la señal y el ruido.

En conclusión se cuenta con varios sistemas implementados para la caracterización de las propiedades fotofísicas de moléculas orgánicas. Es posible determinar sus propiedades no lineales y su respuesta a lo largo de distintas longitudes de onda. Con dichos sistemas se pueden analizar diversos elementos del tensor de susceptibilidad de 3er orden $\chi^{(3)}$.

Se cuenta también con un sistema capaz de determinar la fotofísica por medio de la técnica de absorción transitoria para varias configuraciones con resolución temporal de 90 hasta 140 fs. Dicho sistema necesita mejoras en el proceso de la detección en específico, incremento de la relación ruido-senal y sensibilidad.

De las moléculas analizadas se determinaron sus propiedades no lineales de tercer orden obteniendo buenas respuestas no lineales para los carbomeros; cuya estructura abre una nueva oportunidad de estudio; deseando entender sus efectos sobre las propiedades no lineales. El polímero PCPDTBT presenta una interesante respuesta no lineal en comparación con otros materiales. Presenta una absorción de dos fotones multipasos para la región de 650 a 800 nm e intrínseca para la región de 1200 a 1600 nm con una moderada polarizabilidad pero un alto valor de sección transversal.

El área de la caracterización de las propiedades no lineales y fotofísicas de moléculas semiconductoras orgánicas no es solo un paso fundamental del estudio de nuevos materiales, sino también una gran herramienta para determinar las aplicaciones de dichos materiales, lo que permite obtener una mayor comprensión de los fenómenos dominantes en cada sistema.

Referencias

1. W. Kaiser; C. G. B. Garrett (1961). "Two-Photon Excitation in $\text{CaF}_2: \text{Eu}^{2+}$ ". *PRL.* ,vol. 7,num.6. American Physical Society. p.229-230.
2. Stolen , R.; Ashkin, A. (1973). "Optical Kerr effect in glass waveguide". *APL.* AIP Publishing. p.294-296.
3. Franken; Hill, P.A.; Peters, A.E.; Weinreich, C.W.; G. (1961). "Generation of Optical Harmonics". *PRL.* ,vol. 7,num.4. American Physical Society. p.118-119.
4. Camacho, M.A.,[et al] (2005). All optical switching potentiality in Fabry-Perot devices containing poly-DCHD. *Opt. Commun.*, 251:376-387.
5. Yu, B.L., [et al] (2003). Femtosecond optical Kerr shutter using lead-bismuth-gallium oxide glass. *Opt. Commun.*, 215: 407-411.
6. Rangel Rojo, R. , Matsuda, H., Kasai, H., y Nakanishi, H. (2000) Irradiance dependence of the resonant nonlinearities in an organic material. *J. Opt. Soc. Am. B*, 17(8): 1376-1382.
7. Kachynski, A.V. [et al.] (2014). "Photodynamic therapy by in situ nonlinear photon conversion". *Nature Photon.* ,num.8: Nature Publishing Group. p.455-461.
8. Butko, M.T. [et al.] (2011). "Simultaneous multiple-excitation multiphoton microscopy yields increased imaging sensitivity and specificity". *BMC Biotechnol.* ,vol. 11 Springer. p.1-20
9. Shirakawa, H. [et al.] (1977). " Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, $(\text{CH})_x$ ". *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, vol. 16. Royal Society of Chemistry. p.578-580.
- 10.P.N. Prasad and D.J. Williams,(1991). *Introduction to nonlinear optical effects in molecules and polymers.*

11. Kajzar, F. And Messier, J., (1985). *Third-harmonic generation in liquids*, *Phys. Rev. A*, 32, 2352.
12. Soci, C. [et al.] (2007). "Photoconductivity of a Low-Bandgap Conjugated Polymer". *Adv. Funct. Mater.*, vol. 17, num.4. Wiley. p.632-636.
13. Bernardo, G.; Charas, A.; Alcácer, L.; Morgado, J. (2007). "Improving polymer light-emitting diodes efficiency using interlayers based on cross-linkable polymers". *APL.*, vol. 91. AIP Publishing.
14. Bernardo, G. [et al.] (1996). "Exciton diffusion and dissociation in a poly(p-phenylenevinylene)/C60 heterojunction photovoltaic cell on cross-linkable polymers". *APL.*, vol. 68. AIP Publishing. p.3120-3122.
15. Bagla, I.; Anda-Villa, M.; Barba-Barba, R.M.; Poidevin, C.; Ramos-Ortíz, G.; Maraval, V.; Lepetit, C.; Saffon Merceron, N.; Maldonado, J.L.; Chauvin, R. (2015). "Difluorenyl-carbo-benzenes, hydrocarbon quadrupolar chromophores: synthesis, electronic structure, and two-photon absorption properties". *Chem. Eur. J.* Wiley. p.14186-14195.
16. Van Stryland, E. W., & Sheik-Bahae, M. (1998). Z-scan measurements of optical nonlinearities. *Characterization techniques and tabulations for organic nonlinear materials*, 18(3), p.655-692.
17. Meredith, G.R.; Buchalter, B.; Hanzlik, C. "Third-order optical susceptibility determination by third harmonic generation". *J. Chem. Phys.*, num.78: AIP. p.1533-1542
18. Berera, R. [et al.] (2009). "Ultrafast transient absorption spectroscopy: principles and application to photosynthetic systems". *Photosynthesis Research.*, vol. 101. Springer. p.105-118.
19. Robert W., B.R. *Nonlinear optics*. 3rd ed. ed. London: Academic. ISBN: 9780123694706.

20. Ganeev, R.A [et al.] (2004). "Nonlinear refraction in CS₂". *Appl. Phys. B.*, vol. 78,num.3. Springer. p.433-438.
21. Ganeev, R.A. [et al.] (2006). "Nonlinear optical characteristics of carbon disulfide". *Opt. Spectrosc.*, vol. 100,num.1: Springer. p.108-118.
22. Polyanskiy, M.N. *Refractive index database.* [consulta: 10/05/16].
Disponibile en Internet:
<http://refractiveindex.info/?shelf=main&book=CS2&page=Kedenburg>.
23. Kauffman, J.M. [et al.] (1988). "Cyclic Ether Auxofluorson Oligophenylene Laser Dyes". *Laser chem.*, vol. 8 Hardwood academic publisher. p.335-348.
24. Huang, T. [et al.] (2013). "Effects of p-spacers on the linear and nonlinear optical properties of novel fluorenone-based D-p-A-p-D type conjugated oligomers with different donors". *Opt. mater.*, vol. 35,num.7. Elsevier. p.1373-1377.
25. Kafafi, Z. [et al.] (1992). "Off-resonant nonlinear optical properties of C₆₀ studied by degenerate four-wave mixing". *Chem. Phys. Lett.*, vol. 188,num.5-6. Elsevier. p.492-496.
26. Liu, X. [et al.] (1999). "Third-order optical nonlinearity of the carbon nanotubes". *APL.*, vol. 74,num.2:AIP. p.164-166.
27. Ramos-Ortíz, G. [et al.] (2010). "Synthesis, characterization and third-order non-linear optical properties of novel fluorene monomers and their cross-conjugated polymers". *Polymer.*, vol. 51,num.11: Elsevier. p.2351-2359.
28. Anusha, P.T. [et al.] (2012). "Ultrafast Excited-State Dynamics and Dispersion Studies of Third-Order Optical Nonlinearities in Novel Corroles". *J. Phys. Chem. C.*, vol. 116,num.33: ACS publications. p.17828-17837.
29. Peet, J. [et al.] (2007). "Efficiency enhancement in low-bandgap polymer solar cells by processing with alkane dithiols". *Nat. Mater.*, vol. 6,num.7. Nature. p.497-500.

30. Ayi, B. [et al.] (2012). "Molecular Weight Effects in the Third-Harmonic Generation Spectroscopy of Thin Films of the Conjugated Polymer MEH-PPV". *J. Phys. Chem. B*, vol. 112, num.12: ACS publications. p.3605-3610.
31. Szeremeta, J.; Kolkowski, R.; Nyk, M. (2013). "Wavelength Dependence of the Complex Third-Order Nonlinear Optical Susceptibility of Poly(3-hexylthiophene) Studied by Femtosecond Z-Scan in Solution and Thin Film". *J. Phys. Chem. C*, vol. 117. ACS publication. p.26197-26203.
32. Adegoke, O.O. (2015). "Effect of Acceptor Strength on Optical and Electronic Properties in Conjugated Polymers for Solar Applications". *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 137, num.17 ACS publications. p.5759-5769.
33. Charra, F.; Agranovich, V.M.; Kajzar, F. (2005). "Highly efficient multiphoton absorption in a new quadrupolar heterocyclic dye". *Organic Nanophotonics*. Dordrecht: Springer Science & Business Media. p.231-240.
34. Periasamy, N.; Danieli, R.; Ruani, G.; Zamboni, R.; Taliani, C. (1992). "Location of the Low-Energy π^* State in a Polythiophene Oligomer by Two-Photon Absorption Spectroscopy: α -Sexithienyl". *PRL*, vol. 68, num.7. APS physics. p.919-922.
35. Buchalter, B.; Meredith, G.R. (1982). "Third-order optical susceptibility of glasses determined by third harmonic generation". *Appl. Opt.*, vol. 21, num.17: OSA publishing. p.3221-3224.
36. D'amore, F. [et al.] (2002). "Third order optical characterisation of a π -conjugated polydiacetylene by Maker fringes technique". *Synt. Met.*, vol. 127, num.1-3. Elsevier. p.143-146
37. Kurihara, T. [et al.] (1991). "Spectra of $\chi^{(3)}$ ($-3\omega; \omega, \omega, \omega$) in poly(2,5-dimethoxy *p*-phenylene vinylene) (MO-PPV) for various conversion levels". *Chem. Phys. Lett.*, vol. 183, num.6. Elsevier. p.534-538.
38. Cabanillas-Gonzalez, J.; Grancini, G.; Guglielmo Lanzani, A. (2011). "Pump-Probe Spectroscopy in Organic Semiconductors: Monitoring Fundamental

Processes of Relevance in Optoelectronics". Adv. Mater. ,vol. 23. Wiley. p.5468-5485.

39. *Pérez Gonzáles, E., Caracterización del Pulsos Láser Ultracortos, in Escola Tecnica Superior d'Enginyeria de Telecomunicació de Barcelona 2005, Universitat Politècnica de Catalunya: Barcelona. p. 123.*

40. *Alfano, R.; Shapiro, S. (1970). "Emission in the Region 4000 to 7000 Å Via Four-Photon Coupling in Glass". PRL. APS physics. p.584-587*

41. *Topp; Rentzepis, M.R.; Jones, P.M.; P., R. (1971). "Time-Resolved Absorption Spectroscopy in the 10^{-12} -sec Range". J. Appl. Phys. ,vol. 42,num.9. AIP physics. p.3415-3419*

42. *Gustafson, T.K. [et al.] (1969). "Self-Modulation, Self-Steepening, and Spectral Development of Light in Small-Scale Trapped Filaments". PRL. ,vol. 177,num.306. APS physics. p.306-313.*

43. *Shimizu, F. (1967). "Frequency Broadening in Liquids by a Short Light Pulse". PRL. ,vol. 177. APS physics. p.1097-1100.*

44. *Romero-Servin, S. [et al.] (2015). "Photophysical Study of Polymer-Based Solar Cells with an Organo-Boron Molecule in the Active Layer". Materials. ,vol. 8,num.7: MDPI. p.4258-4272*

45. *Corporation, N. (08/2010). Standard Grating Options. consulta: 25/07/15]. Disponible en Internet: <http://www.princetoninstruments.com/products/spec/actonseries/dsheet.aspx#gratings>.*

46. *Kubin; F., R.; Fletcher, A.N. (1982). "Fluorescence quantum yields of some rhodamine dyes". JOL. ,vol. 27,num.4. Elsevier. p.455-462.*

47. *Wu, P. [et al.] (2011). "Ultrafast ablation dynamics in fused silica with a white light beam probe". Opt. Express. ,vol. 19,num.17. OSA Publishing. p.16390-16400.*

48. *Yang, J.; PAA, W.; Rentsch, S. (2000). "Femtosecond investigations of photophysics of ultrafast intersystem crossing in terthiophene by*

wavelength dependent excitation". *Chem. Phys. Lett.* ,vol. 320,num.5. Elsevier. p.665-672

49.Chlorobenzene. Royal Society of Chemistry. [consulta: 18/05/16]. Disponible en Internet: <http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.7676.html>.

50.Hwang, I. [et al.] (2007). "Ultrafast Electron Transfer and Decay Dynamics in a Small Band Gap Bulk Heterojunction Material". *Adv. Mater.* ,num.19. Wiley. p.2307-2312

51.Soci, C. [et al.] "Charge carrier photogeneration and transport properties of a novel low-bandgap conjugated polymer for organic photovoltaics". *Proc. SPIE.* ,vol. 6334

52.Soci, C.; Hwang, I. (2015). "The effect of oxygen induced degradation on charge carrier dynamics in P3HT:PCBM and Si-PCPDTBT:PCBM thin films and solar cells". *J. Mater. Chem. A.* ,vol. 3,num.7: Royal Society of Chemistry. p.3399-3408

53.Löslein , H. [et al.] (2013). "Transient Absorption Spectroscopy Studies on Polythiophene–Fullerene Bulk Heterojunction Organic Blend Films Sensitized with a Low-Bandgap Polymer". *Macromol. Rapid Commun.* ,vol. 34,num.13: Wiley. p.1090-1097.