



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

Tesis:

**ESTUDIO DE PORFIRINAS MEDIANTE TÉCNICAS
ESPECTROSCÓPICAS NO LINEALES**

Presenta:

Laura Aparicio Ixta

Asesor:

Dr. Gabriel Ramos Ortiz

*Como requisito para obtener el grado de
Maestro en Ciencias (Óptica)*

León, Guanajuato, México, 2009

CONTENIDO

RESUMEN

CAPÍTULO 1. Introducción

1.1 Introducción	1
1.2 Objetivos generales	6
1.3 Objetivos específicos	7
1.4 Estructura de la tesis	8

CAPÍTULO 2. Efectos no lineales de tercer orden

2.1. Introducción	9
2.2. Ecuación de onda	11
2.2.1. Ecuación de onda para el vacío	12
2.2.2. Ecuación de onda para un medio dieléctrico	13
2.3. Ecuación de onda con la contribución de polarización no lineal cúbica	14
2.4. Coeficiente del índice de refracción no lineal (n_2)	16
2.5. Coeficiente de absorción no lineal (β)	19

CAPÍTULO 3. Técnica Z-scan

3.1 Introducción	20
3.2 Z-scan de apertura cerrada	20
3.3 Z-scan de apertura abierta	29

CAPÍTULO 4. Limitación óptica

4.1 Introducción	32
4.2 Limitación óptica	33
4.3 Absorción saturable reversible (RSA) y absorción de dos fotones (TPA)	40
4.3.1 Absorción saturable reversible (RSA)	40
4.3.2 Absorción de dos fotones (TPA)	43

CAPÍTULO 5. Porfirinas estudiadas

5.1 Introducción	44
5.2 Compuestos orgánicos conjugados	44
5.3 Porfirinas	46
5.3.1 Definición de porfirina	47
5.3.2 Química de la porfirina	49
5.3.3 Grupo de porfirinas 1	50
5.3.4 Grupo de porfirinas 2 (meso-sustituidas)	54
5.4 Sol-gel	56
5.4.1 Ventajas y desventajas del proceso sol-gel	61

CAPÍTULO 6. Desarrollo experimental y resultados

6.1 Introducción	63
6.2 Preparación de muestras y espectros de absorción	64
6.3 Arreglos experimentales y resultados	69
6.3.1 Arreglo experimental de Z-scan de apertura abierta	69
6.3.2 Resultados z-scan de apertura abierta	70
6.3.3 Z-scan de apertura abierta para diferentes concentraciones de las soluciones de porfirinas	79
6.3.4 Z-scan con flujo variable	82
6.3.5 Arreglo para Z-scan de apertura cerrada	85
6.3.6 Z-scan para algunas porfirinas en sol-gel	88
6.3.7 Arreglo para limitación óptica	91
6.3.8 Arreglo experimental para determinar la sección transversal de fluorescencia excitada por dos fotones	96
6.3.9 Resultados de la sección transversal de fluorescencia excitada por dos fotones	98
6.3.10 Técnica THG Maker-Fringe para determinar la susceptibilidad de Tercer armónico	101
6.3.11 Resultados de la susceptibilidad de tercer orden por medio de THG	103

CONCLUSIONES

108

REFERENCIAS

111

ESTUDIO DE PORFIRINAS MEDIANTE TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS NO LINEALES

RESUMEN

Con el extenso uso de la radiación óptica (láser) en distintos dispositivos científicos e industriales se ha visto la necesidad de encontrar materiales que protejan nuestros ojos, sensores, detectores o en general sistemas ópticos ante esta radiación intensa; estos materiales protectores, para que sean de utilidad práctica, deben cumplir con el requisito de permanecer inactivos para bajas intensidades de radiación pero volverse opacos a altas intensidades; a este tipo de materiales se les conoce como limitadores ópticos. Recientemente se han dedicado esfuerzos considerables para encontrar materiales que exhiban la propiedad de limitar la radiación láser en base a fenómenos no lineales tales como absorción saturable reversible (por sus siglas en inglés, RSA), absorción de dos fotones (TPA) o efectos termo-ópticos. En este caso la limitación óptica resulta de la dependencia no lineal de la transmisión óptica respecto a la intensidad incidente. Actualmente existen varias técnicas para la medición de la respuesta no lineal de ciertos materiales al interactuar con un campo electromagnético intenso, una de estas técnicas es la de Z-scan, la cual permite determinar el coeficiente refractivo no lineal (n_2) y el coeficiente de absorción no lineal (β).

En este trabajo se presenta el estudio de propiedades ópticas no lineales de algunas moléculas pertenecientes al grupo de las porfirinas. Estos materiales poseen estructuras moleculares que contienen sistemas de conjugación π y sus principales bandas de absorción lineal se encuentran entre 400-440 nm (banda Soret) y 500-650 nm (banda Q).

Las porfirinas estudiadas son: 5,10,15,20-Tetrafenilporfirina (TPP), 5,10,15,20-Tetra(4-bromofenil)porfirina (BrTPP), 5,10,15,20-Tetrafenilporfirina de zinc (II) (ZnTPP), 5,15-Difenilporfirina (DPP), 10,20-Dibromo-5,15-Difenilporfirina (Br₂DPP), Sal trisódica de la 2-sulfonato-5,15-bis(4-sulfonatofenil)porfirina (DPPS3), Sal trisódica de la 10-bromo-2-sulfonato-5,15-bis(4-sulfonatofenil)porfirina (BrDPPS3), Sal trisódica de la 2-sulfonato-5,15-bis(4-sulfonatofenil)porfirina de zinc (II) (ZnDPPS3) y 5,15-bis(2,4,5-trimetoxifenil)porfirina (D(TMeOP)P).

Mediante la técnica Z-scan se determinó el coeficiente de absorción no lineal (β) y el coeficiente refractivo no lineal (n_2) de las porfirinas mencionadas anteriormente, esto para soluciones estáticas y dinámicas; para ello se utilizó un láser pulsado Nd:YAG con emisión en 532 nm (8 ns/pulso, 10 Hz) y un láser de Titanio-Zafiro con emisión en 800 nm (100 fs/pulso, 80 MHz). Para radiación en el visible se estudió el efecto que tiene la frecuencia de repetición del haz pulsado sobre el coeficiente β , obteniéndose resultados similares a varias frecuencias, por lo que se deduce que la contribución térmica no es significativa.

Por otra parte, también se estudió la parte refractiva de las porfirinas DPSS₃, BrDPSS₃ y ZnDPSS₃ en sol-gel para la excitación pulsada a 800 nm (100 fs/pulso, 80 MHz).

En algunos de los materiales analizados en este trabajo el coeficiente β podría estar relacionado simultáneamente con absorción saturable y con TPA y la técnica Z-scan tiene la desventaja de que en muchos casos no discrimina el origen de los procesos no lineales. Es por esta razón que es de interés determinar con una técnica diferente la sección transversal de absorción de dos fotones σ de estos materiales no lineales, ya que si éstos presentan TPA eficiente podrían tener otras aplicaciones fotónicas como por ejemplo en la microscopía de fluorescencia o como en memorias ópticas 3D. Por esta razón, mediante técnicas de fluorescencia de conversión hacia arriba se obtuvieron las secciones transversales de fluorescencia excitada por dos fotones de las porfirinas TPP, DPP, DPSS₃, ZnDPSS₃ y D(TMeOP)P.

Posteriormente, se determinó el umbral de limitación óptica del grupo de porfirinas en solución a 532 nm, obteniéndose valores típicos para estos compuestos de alrededor de 0.7 J/cm². Esto concluye que estas moléculas son candidatas para esta aplicación.

Finalmente se determinó la susceptibilidad de tercer orden ($\chi^{(3)}$) de un segundo grupo de porfirinas por medio de la técnica de generación de tercer armónico (THG Maker-Fringes, por sus siglas en inglés), estas moléculas son: 5,10,15,20-Tetraquis(3,5-dimetoxifenil)porfirina (EXF-04), 5,10,15,20-Tetraquis(4-metoxifenil)porfirina (EXF-05), 5,10,15,20-Tetraquis(3,5-dihidroxifenil)porfirina (EXF-11), 5,10,15,20-Tetraquis(4-aliloxifenil)porfirina (EXF-21) y 5,10,15,20-Tetraquis(3,5-dialiloxifenil)porfirina (EXF-22). Estos cálculos de $\chi^{(3)}$ se obtuvieron para tres diferentes longitudes de onda fundamental (1200, 1296 y 1440 nm). Los valores obtenidos para este parámetro son del orden de $\approx 10^{-12}$ *esu*.

DEDICATORIA

Dedico esta tesis en especial a mis papás José Luis y Olívía por su cariño y apoyo en todo momento, por la confianza que han depositado en mí, por sus consejos, por sus palabras de aliento cuando las necesité, por ayudarme a cumplir mis objetivos y salir adelante.

A mis hermanos Rocío, Luis y Jesús que me han hecho sentir que siempre puedo llegar a las metas que me proponga.

A Mauricio, por el apoyo incondicional en todos los aspectos, por el cariño, por creer en mí, por la paciencia y comprensión que me ha demostrado en todo momento, por ser una parte importante en mi vida.

AGRADECIMIENTOS

A mi asesor de tesis, el Dr. Gabriel Ramos Ortiz por su comprensión, por los conocimientos y herramientas que brindó para la realización de este trabajo de tesis.

Al Dr. Héctor García Ortega y al Dr. Farfán de la Facultad de Química de la UNAM, gracias por proporcionarme las moléculas con las que realicé este trabajo.

Al Dr. Sergio Calixto por su amistad y sus valiosas aportaciones para mejorar el presente trabajo de tesis.

A todos aquellos que de alguna manera contribuyeron de manera directa o indirecta en la elaboración de esta tesis, en especial al Dr. José Luis Maldonado por sus comentarios y apoyo cuando lo requerí.

A todos los profesores que en este periodo contribuyeron en mi formación, gracias.

A Rigo, por compartir sus conocimientos y guiarme en el laboratorio.

A Diecenia, Isaac, Panchito, Erick, Manuel, Yadira, Armando, Orlando, Francisco y a César, gracias por todos los momentos que pasamos juntos. A Karla por demostrar que eres una verdadera amiga, por escucharme, por ser un apoyo durante todo este tiempo y por no abandonarme hasta el final.

A Cris, Bianca, Mary, Lupita, Ara, Avith, Luis, Jacob por su amistad de tantos años y que a pesar de la distancia siempre han estado cuando las he necesitado.

A todos mis amigos que estuvieron siempre conmigo en todo este tiempo en las buenas y en las malas y que ahora por descuido omito.

CAPÍTULO 1

1. Introducción

La óptica no lineal en los últimos años ha sido un importante campo de investigación debido a sus múltiples y potenciales aplicaciones en el área de la fotoelectrónica y fotónica. Sin duda alguna, estas tecnologías jugarán un papel importante en los próximos años.

La óptica no lineal (por sus siglas, ONL) estudia los fenómenos que ocurren como consecuencia de la modificación de las propiedades ópticas del material por la presencia de campos electromagnéticos intensos. A los fenómenos ópticos no lineales se les denomina así porque ocurren cuando la respuesta de un material a un campo electromagnético depende de manera no lineal del campo aplicado.

Con la invención del láser en los años sesenta se dio un impulso al desarrollo de la óptica no lineal dado que se observaron una gran variedad de fenómenos ópticos que posteriormente fueron descritos teóricamente. Por ejemplo, solamente algunos meses después de la primera puesta en marcha de una fuente láser por Maiman en 1960, Franken, A. E Hill, *et al.* ^[1] realizaron la primera demostración de la generación del segundo armónico a 2ω a partir de un haz láser a la frecuencia ω , para esto propagaron el haz de un láser de rubí con longitud de onda de 694.2 nm a través de un cristal de cuarzo y observaron la creación de un haz de luz ultravioleta a 347.1 nm. El haz transmitido por el cristal no lineal fue dispersado con un prisma para separar la componente 2ω y, para la detección utilizaron una placa fotográfica. La eficiencia de conversión que obtuvieron fue del orden de 10^{-13} . Desafortunadamente, la imagen del haz doblado en frecuencia ¡fue borrada por la *Physical Review Letters* ^[1] porque se confundió con una mancha en la edición de la revista!

Otro fenómeno óptico no lineal es la generación del tercer armónico (THG), éste fue observado por primera vez en 1962 por Terhune *et al.* ^[2] y en este mismo año Woodbury y W.K. Ng ^[3] realizaron la primera demostración de la dispersión Raman estimulada. Por otro

lado también se encontró que el índice de refracción de un material era dependiente de la intensidad incidente, además de otros fenómenos no lineales en fibras ópticas.

La actividad óptica no lineal se encontró primeramente en semiconductores y en cristales inorgánicos, como el LiNbO_3 , pero la aplicabilidad comercial de este tipo de materiales se encuentra muy limitada, ya que casi todos presentan bajas respuestas (especialmente los materiales semiconductores) y son difíciles de incorporar a dispositivos microelectrónicos por su deficiente procesabilidad. Sin embargo, a mediados de los 80 los materiales orgánicos se revelaron como materiales apropiados para la obtención de altas y rápidas respuestas no lineales, siendo además fáciles de procesar e integrar en dispositivos ópticos. Otra de las ventajas de estos materiales es la inigualable posibilidad de diseño, lo que permite la modulación de las propiedades ópticas no lineales a través de modificaciones estructurales, así como establecer relaciones estructura-actividad que permitan un mejor conocimiento y control de estas propiedades ONL. Los compuestos orgánicos presentan, no obstante, algunos inconvenientes tales como su falta de transparencia y bajo umbral de daño óptico ^[4].

Dado que los procesos ópticos no lineales son el resultado de la interacción del campo electromagnético intenso de un láser con el material, es necesario comprender la razón por la que esta interacción produce dichos efectos. Enseguida se describen brevemente los aspectos teóricos que conllevan a estos fenómenos no lineales, así como algunas de las aplicaciones de algunos materiales orgánicos que se han reportado.

Para describir el significado de la no linealidad óptica y las propiedades ópticas del material cuando se propaga una onda electromagnética a través de él, se considera un momento dipolar por unidad de volumen o polarización $P(t)$ que depende del campo aplicado $E(t)$. En el caso de la óptica convencional (lineal), la polarización inducida depende de manera lineal del campo eléctrico, es decir

$$P(t) = \chi^{(1)}E(t), \quad (1.1)$$

Donde $\chi^{(1)}$ es una constante de proporcionalidad conocida como susceptibilidad eléctrica del material. En óptica no lineal la polarización del material puede ser descrita por medio de una serie de potencias del campo $E(t)$, por lo que considerando la ec. (1.1) se obtiene:

$$P(t) = \chi^{(1)}E(t) + \chi^{(2)}E^2(t) + \chi^{(3)}E^3(t) + \dots, \quad (1.2)$$

Las $\chi^{(2)}$ y $\chi^{(3)}$ son conocidas como susceptibilidades eléctricas no lineales de segundo y tercer orden, respectivamente. Por simplicidad en las ecs. (1.1) y (1.2) se ignoró la naturaleza vectorial de la polarización $P(t)$ y del campo $E(t)$, pero si se considera el carácter vectorial de éstos se tiene que $\chi^{(2)}$ y $\chi^{(3)}$ son tensores.

Los efectos o interacciones ópticas no lineales de segundo orden tales como la generación del segundo armónico, generación de la suma y diferencia de frecuencias así como efectos ópticos paramétricos pueden ocurrir solo en materiales no centro-simétricos mientras que los efectos no lineales cúbicos como son la generación de tercer armónico, efecto óptico Kerr, conjugación de fase óptica, mezcla de cuatro ondas degeneradas y no degeneradas, esparcimiento Raman, esparcimiento Brillouin, entre otros ^[5] pueden ser observados en cualquier material, ya sea centro-simétrico o no.

Actualmente existen varias técnicas para la medición de la respuesta no lineal de ciertos materiales al interactuar con un campo electromagnético intenso, estas técnicas son: interferometría no lineal ^[6], mezcla de tres ondas semidegeneradas ^[7], mezcla de cuatro ondas degeneradas ^[8], SHG Maker Fringes, SHG en polvos con la técnica de Kurtz-Perry ^[9], medición de distorsión de haz ^[10], rotación de elipse ^[11], Esparcimiento hiper-Rayleigh ^[12], EFISH, fluorescencia inducida por absorción de dos fotones ^[13], generación del tercer armónico (THG) ^[14], además de la técnica Z-scan. Los primeros métodos son potencialmente sensibles pero estos requieren de arreglos experimentales complejos y un estudio detallado de la propagación del haz. Las últimas tres técnicas se implementan experimentalmente de manera muy sencilla y son métodos estándar para la caracterización de materiales fotónicos. Estas técnicas son utilizadas en esta tesis y se detallan en capítulos posteriores.

Los avances que se han obtenido después de varias décadas de investigaciones en el campo de la ONL han permitido desarrollar tecnologías como: dobladores de frecuencia para láseres, procesamiento de imágenes o de señales ópticas, memorias ópticas, interruptores, entre otros. Es por esta razón que se han dedicado esfuerzos considerables en la búsqueda de nuevos y más eficientes materiales con propiedades ópticas no lineales debido a las numerosas aplicaciones.

Los materiales orgánicos con respuestas ópticas no lineales grandes son de gran interés en este aspecto debido a que su tiempo de respuesta es rápido, son de bajo costo, fácil procesamiento, y presentan estabilidad térmica y química, entre otras ventajas. El requisito estructural que deben satisfacer los materiales orgánicos para que puedan exhibir fenómenos ópticos no lineales es la presencia de una red de electrones π -conjugados deslocalizados, los cuales infieren una alta polarizabilidad y una rápida redistribución de carga cuando la molécula conjugada interactúa con una intensa y rápida variación de los campos electromagnéticos como la de los pulsos del láser ^[15]. La no linealidad grande y ultrarrápida de estos materiales puede ser explotada para aplicaciones como interruptores ópticos, moduladores ópticos, procesamiento de información cuántica, procesamiento de señales ópticas y como limitadores ópticos ^[16,17].

Una de las aplicaciones de la óptica no lineal arriba mencionadas, y que es tema central de esta tesis, está relacionada con el desarrollo de dispositivos protectores ante la radiación láser. Con el extenso uso de los detectores y sensores ópticos para propósitos científicos e industriales surgió la necesidad de encontrar materiales capaces de proteger dichos componentes fotosensibles contra la radiación óptica (láser) intensa y que al mismo tiempo permanezcan inactivos para bajas intensidades. Esta necesidad de protección ante radiación láser intensa se extiende inclusive a la visión humana, dado que las aplicaciones láser son cada vez más comunes tanto en laboratorios de investigación como fuera de ellos. Cabe destacar, por ejemplo, que la máxima exposición permitida para el ojo humano en la región del espectro visible es de $\sim 2.5 \text{ mW/cm}^2$ aproximadamente ^[18]. Recientemente se han dedicado esfuerzos considerables al desarrollo de materiales que exhiban limitación óptica,

el cual es un fenómeno óptico basado en efectos no lineales, como la absorción no lineal de dos fotones, absorción saturable reversible o efectos termo-ópticos.

La limitación óptica resulta de la dependencia no lineal de la transmisión óptica exhibida por algunos materiales. Un limitador óptico es un dispositivo que presenta una transmisión de la luz dependiente de la intensidad, es decir, a intensidades normales presenta una transmisión alta, decreciendo ésta para haces de luz intensos.

En un limitador óptico, la luz intensa incidente en este material altera las propiedades refractivas y de absorción, dando como resultado una reducción no lineal en la intensidad transmitida, es por esta razón que para determinar si un material es útil para este tipo de aplicaciones primeramente se tiene que determinar la magnitud de la no linealidad por medio de alguna técnica espectroscópica, siendo Z-scan una técnica apropiada. Esta técnica proporciona información sobre el valor y signo del coeficiente refractivo no lineal (n_2), así como del valor y signo del coeficiente de absorción no lineal (β). Sin embargo, esta técnica tiene la desventaja de que en muchos casos no discrimina el origen de los procesos no lineales; por ejemplo, el coeficiente β puede estar relacionado simultáneamente con absorción saturable y con la absorción de dos fotones (TPA) ^[19]. Por esa razón es de interés determinar con una técnica diferente a la de Z-scan la sección transversal de absorción de dos fotones σ de estos materiales, ya que si éstos presentan TPA eficiente podrían tener otras aplicaciones fotónicas en la microscopía de fluorescencia ^[20], como memorias ópticas 3D ^[21,22], en terapia fotodinámica y en laseo con conversión hacia arriba de dos fotones ^[13].

Materiales orgánicos como los fulerenos ^[23,24], compuestos organometálicos, ftalocianinas (Pcs) y sus derivados ^[18], además de algunas porfirinas, se han reportado como buenos limitadores ópticos por su no linealidad de tercer orden grande. Existen muchos trabajos reportados sobre Pcs y porfirinas, ya que estos materiales se comportan como buenos absorbedores saturables reversibles (RSA) con excitación láser pulsada. Las principales bandas de absorción lineal de las porfirinas se encuentran entre 400-440 nm (banda Soret) y 500-650 nm (banda Q).

La mayoría de los trabajos reportados sobre estas moléculas son en estado líquido, sin embargo esto dificulta su manipulación y utilidad práctica. Esto sugiere el uso de matrices en estado sólido que incorporen a estas moléculas y que además solucionen este problema, manteniendo la respuesta no lineal grande. En los métodos de síntesis sol-gel se ha encontrado que los materiales ópticos de estado sólido exhiben grandes ventajas en su preparación para el estudio de sus propiedades fotofísicas. La flexibilidad en la fabricación de los materiales, buena transparencia en un amplio rango espectral, aunado con la posibilidad de incrustar moléculas en sistemas sol-gel son algunas de las ventajas que ofrecen estos materiales. Existen en la literatura algunos ejemplos del uso de porfirinas incorporadas a matrices sol-gel ^[25]. Algunas de las porfirinas que se presentan en este trabajo ya han sido estudiadas pero no en su totalidad, puesto que no se han empleado diferentes fuentes y longitudes de onda de excitación, por ejemplo, tal es el caso de la porfirina ZnTPP (Zinc Tetra fenil porfirina), la cual fue incorporada en películas de Nafion por Zhao et al. ^[26]. En este trabajo los autores estudiaron algunas propiedades lineales, así como la absorción y fluorescencia de estas películas. Para los estudios de Z-scan de apertura abierta se utilizó un láser de He-Ne con emisión en 632.8 nm. En este sentido, en el presente trabajo de tesis se amplían este tipo de estudios para radiación pulsada y en otra longitud de onda de excitación para estas moléculas en: soluciones, películas de polímeros y para vidrios dopados con las mismas.

1.2. Objetivo general

El objetivo de este trabajo es estudiar un grupo de moléculas orgánicas y órgano-metálicas llamadas porfirinas en solución, dispersas en películas sólidas de polímero y dispersas en vidrios sol-gel mediante técnicas espectroscopias no lineales, como Z-scan, fluorescencia por absorción de dos fotones y generación de tercer armónico (THG). Por medio de la técnica Z-scan se obtendrá el coeficiente refractivo no lineal (n_2) y la absorción no lineal (β) para soluciones estáticas y dinámicas. Se observarán los efectos que tiene la frecuencia de repetición del haz pulsado sobre el coeficiente β para radiación en el visible. Por otra

parte, se realizarán algunos estudios con Z-scan de algunas de las porfirinas incorporadas en matrices en estado sólido (sol-gel). Una vez conocida la magnitud de la no linealidad de las porfirinas, se estudiará la limitación óptica que exhiben. Por otra parte, se determinará la sección transversal de absorción de dos fotones de algunas porfirinas. Finalmente se determinará la susceptibilidad de tercer orden para otro grupo de porfirinas en película por medio de la generación del tercer armónico (THG).

1.3. Objetivos específicos

- Montar el arreglo experimental de la técnica Z-scan y calibrar el sistema utilizando moléculas de referencia.
- Determinar mediante la técnica Z-scan las propiedades ópticas no lineales como lo son el coeficiente refractivo no lineal (n_2) y el coeficiente de absorción no lineal (β), en 800 nm (100 fs/pulso, 80 MHz) para n_2 y en 532 nm (8 ns/pulso, 10 Hz) para β del grupo de porfirinas bajo estudio.
- Variar la energía y la frecuencia de repetición de los pulsos incidentes en las soluciones, así como del flujo de las mismas para observar si existe una contribución térmica en los resultados obtenidos.
- Determinar el coeficiente refractivo de algunas porfirinas en vidrios sol-gel.
- Implementar el arreglo para Limitación Óptica.
- Determinar los umbrales de Limitación Óptica de las porfirinas.
- Implementar el arreglo experimental para obtener la sección transversal de absorción de dos fotones para algunas de las porfirinas.
- Elaborar películas de un grupo de porfirinas por medio de la técnica de spin-coating.
- Determinar mediante la técnica (THG Maker Fringes) la susceptibilidad de tercer orden.

1.4. Estructura de la tesis

La tesis consta de 6 capítulos. Primeramente en el Capítulo 2 se describen los efectos no lineales de tercer orden en materiales orgánicos. Partiendo de la ecuación de onda de un material dieléctrico y de respuesta lineal y no lineal cúbica, se deducirá tanto el coeficiente de absorción no lineal como el coeficiente refractivo no lineal, ambos relacionados con la susceptibilidad de tercer orden $\chi^{(3)}$. En el Capítulo 3 se describirá la técnica Z-scan de apertura abierta y apertura cerrada, ambas configuraciones son de interés para el desarrollo de esta tesis. Enseguida, en el capítulo 4 se mencionarán algunas de las ventajas de utilizar materiales orgánicos, las principales características de los dos grupos de porfirinas bajo estudio, estructuras moleculares, además del proceso sol-gel. Posteriormente en el Capítulo 5 se describirán los arreglos experimentales y resultados de Z-scan, Limitación Óptica, para la medición de la sección transversal de absorción de dos fotones, además de la técnica Maker fringes para determinar la susceptibilidad de tercer orden. Finalmente se presentan las conclusiones.

CAPÍTULO 2

EFFECTOS NO LINEALES DE TERCER ORDEN

2.1. Introducción

Los efectos no lineales de tercer orden son en general menos intensos que los de segundo orden. Sin embargo, estos tienen un papel importante en la óptica no lineal, ya que en los materiales centrosimétricos no existe la no linealidad de segundo orden y por lo tanto, la no linealidad de tercer orden corresponde al primer efecto no lineal observable en medios centrosimétricos o amorfos (vidrios, guías de onda, soluciones, etc.). Para bastantes aplicaciones es deseable utilizar medios centrosimétricos ya que éstos presentan ventajas en cuanto a su procesabilidad y costo. Contrariamente a los fenómenos de segundo orden, algunos procesos de tercer orden obedecen automáticamente al acoplamiento de fase.

Algunos efectos no lineales de tercer orden son: la Generación del tercer armónico (THG, Third Harmonic Generation), Mezcla de cuatro ondas no degeneradas (FWM, Four Wave Mixing), Mezcla de cuatro ondas degeneradas (Degenerate FWM, Four Wave Mixing), Efecto Kerr óptico (OKE, Optical Kerr Effect), Absorción de dos fotones (TPA, Two Phonon Absorption), Esparcimiento Raman y esparcimiento Brillouin (RS, Raman Scattering). Estos efectos se enlistan en la tabla 1. En el caso de la generación del tercer armónico las tres frecuencias que intervienen en este fenómeno son iguales ($\omega_1 = \omega_2 = \omega_3 = \omega$), las cuales interactúan y dan origen a una cuarta cuyo valor es 3ω ; este fenómeno permite obtener una fuente con emisión en el ultravioleta con una única fuente inicial en el infrarrojo, aunque en la práctica es más eficiente generar el tercer armónico con ayuda de dos procesos de segundo orden en cascada: doblaje de frecuencia $\omega \rightarrow 2\omega$ luego suma de frecuencia $\omega + 2\omega \rightarrow 3\omega$. El fenómeno de mezcla de cuatro ondas también sirve en la práctica para la generación de fuentes ultravioletas además de infrarrojas, mientras que el fenómeno de mezcla a cuatro ondas degeneradas en frecuencia se emplea para la conjugación de fase. En el caso del fenómeno de la mezcla de cuatro ondas no degeneradas,

existen intercambios de energía entre cuatro ondas de frecuencias $\omega_1, \omega_2, \pm\omega_3$, donde $\omega_4 = -(\omega_1 + \omega_2 \pm \omega_3)$. Para el fenómeno de absorción de dos fotones el sistema material pasa de un estado a otro por la absorción simultánea de dos fotones de frecuencias ω_1 y ω_2 , en este proceso no existe una transición resonante a las frecuencias ω_1 y ω_2 .

En el caso del Efecto Kerr óptico, las no linealidades ópticas inducidas en un sistema material no se manifiestan solamente con la interacción de varios haces, un único haz intenso puede inducir una no linealidad en el medio y modificar radicalmente el modo de propagación de dicho haz. En los materiales en los que se presenta este efecto no lineal, el índice de refracción depende de la intensidad de luz con que se mide, es decir, el índice de refracción neto se puede escribir de la forma $n_T = n_b + n_2 I$, donde n_b y n_2 son el índice de refracción lineal y no lineal, respectivamente, e I es la intensidad de la onda electromagnética incidente en el material.

Tabla 1. Efectos no lineales de tercer orden.

$\chi^{(3)}(-3\omega; \omega, \omega, \omega)$	Generación del tercer armónico (<i>THG, Third Harmonic Generation</i>)
$\chi^{(3)}(-(\omega_1 + \omega_2) \mp \omega_3; \omega_1, \omega_2, \pm\omega_3)$	Mezcla de cuatro ondas no degeneradas (<i>FWM, Four Wave Mixing</i>)
$\chi^{(3)}(-\omega; \omega, \omega, -\omega)$	Mezcla de cuatro ondas degeneradas (<i>Degenerate FWM, Four Wave Mixing</i>)
$Re\chi^{(3)}(-\omega; \omega, 0, 0)$	Efecto Kerr óptico (<i>OKE, Optical Kerr Effect</i>)
$Im\chi^{(3)}(-(\omega_1 + \omega_2); \omega_1, \omega_2)$	Absorción de dos fotones (<i>TPA, Two Photon Absorption</i>)
$\chi^{(3)}(-(\omega \pm \Omega); \omega, -\omega, \omega \pm \Omega)$	Esparcimiento Raman y esparcimiento Brillouin (<i>RS, Raman Scattering</i>)

En este capítulo se deducirá la ecuación de onda para una onda propagándose en el vacío y en un medio dieléctrico de respuesta lineal y no lineal cúbica, es decir, se considerará la influencia del término de tercer orden del vector de polarización en la propagación de ondas ópticas monocromáticas, con la finalidad de obtener la parte refractiva no lineal (n_2) y el

coeficiente de absorción no lineal (β), relacionados con la parte real e imaginaria de la susceptibilidad de tercer orden $\chi^{(3)}$, respectivamente.

2.2 Ecuación de onda

Enseguida se muestran las expresiones de Maxwell para un campo electromagnético en el sistema internacional de unidades (SI):

$$\text{Ley Gauss para } \vec{E} \quad \nabla \cdot \vec{D} = \rho \quad (2.1)$$

$$\text{Ley Gauss para } \vec{B} \quad \nabla \cdot \vec{B} = 0 \quad (2.2)$$

$$\text{Ley de Lenz-Faraday} \quad \nabla \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (2.3)$$

$$\text{Ley de Maxwell-Ampere} \quad \nabla \times \vec{H} = \vec{J} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \quad (2.4)$$

La ecuación de onda para \vec{E} se deduce partiendo del rotacional de la Ley de Faraday ec. (2.3), esto es:

$$\nabla \times \nabla \times \vec{E} = -\frac{\partial(\nabla \times \vec{B})}{\partial t}. \quad (2.5)$$

Utilizando la identidad vectorial $\nabla \times \nabla \times = \nabla \nabla \cdot - \nabla^2$ y las relaciones constitutivas, $\vec{B} = \mu_0 \vec{H}$ y $\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P}$, las cuales relacionan las propiedades de la materia a nivel macroscópico con los campos electromagnéticos, se obtiene:

$$\nabla^2 \vec{E} - \epsilon_0 \mu_0 \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = \mu_0 \frac{\partial \vec{J}}{\partial t} + \mu_0 \frac{\partial^2 \vec{P}}{\partial t^2}. \quad (2.6)$$

La ecuación (2.6) es conocida como Ecuación de onda. Los términos $\mu_0 \frac{\partial \vec{J}}{\partial t}$ y $\mu_0 \frac{\partial^2 \vec{P}}{\partial t^2}$ están relacionados respectivamente con la contribución de las cargas libres y cargas ligadas del material, en donde viaja la onda electromagnética.

La solución de esta ecuación es una onda monocromática, dada por:

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \frac{1}{2} \vec{E}(\vec{r}, \omega) e^{-i\omega t} + c. c. \quad (2.7)$$

2.2.1. Ecuación de onda en el vacío

Para una onda propagándose en el vacío se tiene $\vec{J} = \vec{P} = 0$, por lo que la ec. (2.6) se reduce a:

$$\nabla^2 \vec{E}(\vec{r}, t) - \epsilon_0 \mu_0 \frac{\partial^2 \vec{E}(\vec{r}, t)}{\partial t^2} = 0. \quad (2.8)$$

Sabemos que una ecuación diferencial en derivadas parciales, de segundo orden y lineal se utiliza normalmente para definir toda clase de onda física. Esta ecuación diferencial de onda está dada por $\nabla^2 \psi - \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} = 0$. Comparando esta última expresión con la (2.8) se tiene que la velocidad con la que se propaga la onda electromagnética en el vacío es $c = \frac{1}{\sqrt{\epsilon_0 \mu_0}}$.

Sustituyendo la ecuación de la onda monocromática expresada en la ec. (2.7) en la ec. (2.8) se obtiene la siguiente ecuación, conocida como la Ecuación de Helmholtz:

$$\nabla^2 \vec{E}(\vec{r}, \omega) - \frac{\omega^2}{c^2} \vec{E}(\vec{r}, \omega) = 0. \quad (2.9)$$

La solución a la Ecuación de Helmholtz es una onda plana de frecuencia ω , dada por:

$$\vec{E}(\vec{r}, \omega) = \vec{E}_0 e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}, \quad (2.10)$$

donde \vec{k} es el vector de onda y denota la dirección de propagación. Sustituyendo la ec. (2.10) en la ecuación de Helmholtz se tiene:

$$\left[-\vec{k} \cdot \vec{k} + \left(\frac{\omega}{c} \right)^2 \right] \vec{E}_0 e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} = 0 \quad (2.11)$$

Como el campo es diferente de cero, entonces

$$k^2 = \frac{\omega^2}{c^2}, \quad (2.12)$$

siendo k el número de onda.

2.2.2. Ecuación de onda para un medio dieléctrico

Para el caso de un medio no conductor, es decir, $\vec{J} = 0$ y asumiendo que la polarización $\vec{P} \neq 0$ la ec. (2.6) se reduce a

$$\nabla^2 \vec{E}(\vec{r}, t) - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}(\vec{r}, t)}{\partial t^2} = \mu_0 \frac{\partial^2 \vec{P}(\vec{r}, t)}{\partial t^2} \quad (2.13)$$

Si se considera que la polarización es lineal, es decir $\vec{P}^{(1)}(\vec{r}, t) = \epsilon_0 \chi^{(1)} \vec{E}(\vec{r}, t)$ y sustituyendo la ec. (2.7), se obtiene que la ec. (2.13) en el dominio de la frecuencia es

$$\nabla^2 \vec{E}(\vec{r}, \omega) - \frac{\omega^2}{c^2} [1 + \chi^{(1)}] \vec{E}(\vec{r}, \omega) = 0 \quad (2.14)$$

Por lo tanto el nuevo vector de onda para este caso es

$$k^2 = \frac{\omega^2}{c^2} [1 + \chi^{(1)}]. \quad (2.15)$$

Sustituyendo el número de onda, $k = \frac{2\pi}{\lambda}$, la frecuencia angular, $\omega = 2\pi\nu$ y la velocidad de la luz en el vacío, $c = \lambda_0\nu$ en la ec. (2.15) se obtiene

$$\frac{\lambda_0}{\lambda} = \sqrt{1 + \chi^{(1)}} = n \quad (2.16)$$

Donde el cociente $\frac{\lambda_0}{\lambda}$ está definido como el índice de refracción del material (n).

2.3. Ecuación de onda con la contribución de la polarización no lineal cúbica

Recordemos que en la óptica no lineal, la respuesta del material puede ser descrita expresando la polarización $P(\vec{r}, t)$ en serie de potencias del campo $E(\vec{r}, t)$

$$P(\vec{r}, t) = \epsilon_0 \chi^{(1)} E(\vec{r}, t) + \epsilon_0 \chi^{(2)} E^2(\vec{r}, t) + \epsilon_0 \chi^{(3)} E^3(\vec{r}, t) + \dots \quad (2.17)$$

Donde $\chi^{(2)}$ y $\chi^{(3)}$ son conocidas como susceptibilidades ópticas no lineales de segundo y tercer orden, respectivamente. Por simplicidad se ignorará la naturaleza tensorial de las susceptibilidades, además del carácter vectorial de la polarización y del campo eléctrico. Por tanto, la polarización lineal está dada por la ec. (2.18) y la contribución de tercer orden de la polarización no lineal por la ec. (2.19):

$$P^{(1)}(\vec{r}, t) = \epsilon_0 \chi^{(1)} E(\vec{r}, t) \quad (2.18)$$

$$P^{(3)}(\vec{r}, t) = \epsilon_0 \chi^{(3)} E^3(\vec{r}, t) \quad (2.19)$$

Sustituyendo la solución de la ecuación de onda propuesta en la ec. (2.7) en la ec. (2.19) se obtiene:

$$P^{(3)}(\vec{r}, t) = \frac{1}{8} \epsilon_0 \chi^{(3)} [(E^3(\vec{r}, \omega) e^{-i3\omega t} + c.c.) + (3|E(\vec{r}, \omega)|^2 E(\vec{r}, \omega) e^{-i\omega t} + c.c.)] \quad (2.20)$$

La primera parte del lado derecho de la ec. (2.20) está asociada a la generación del tercer armónico y la segunda parte describe el efecto Kerr, el cual es de interés para este trabajo. En realidad si se considerara el carácter tensorial de las susceptibilidades se obtendrían más términos en la ecuación anterior como se muestra en la sección 4.2 del libro “Nonlinear Optics” de Robert W. Boyd ^[5]. Enseguida centramos nuestra atención en el término de polarización que da lugar al efecto Kerr. Cabe mencionar que el tratamiento que se dará no es totalmente formal dado que se abandona el uso de la notación tensorial con el objetivo de ejemplificar mejor el origen del índice de refracción no lineal complejo. Por tanto, la polarización de tercer orden en el dominio de la frecuencia se puede escribir como:

$$P^{(3)}(\vec{r}, \omega) = 3\epsilon_0\chi^{(3)}|E(\vec{r}, \omega)|^2E(\vec{r}, \omega) \quad (2.21)$$

Se sigue entonces que la polarización total del material en el dominio de la frecuencia, que incluye tanto la contribución lineal como no lineal de tercer orden, está dada por:

$$P(\vec{r}, \omega) = P^{(1)}(\vec{r}, \omega) + P^{(3)}(\vec{r}, \omega) \quad (2.22)$$

Recordemos que la ecuación de onda en el dominio de la frecuencia con polarización diferente de cero está representada por la expresión:

$$\left[\nabla^2 + \left(\frac{\omega}{c} \right)^2 \right] E(\vec{r}, \omega) = -\mu_0\omega^2 P(\vec{r}, \omega). \quad (2.23)$$

Sustituyendo los valores de la polarización lineal y cúbica en la ecuación de la polarización total del medio, ec. (2.22) y ésta a su vez en la ec.de onda, ec. (2.23), se obtiene:

$$\left[\nabla^2 + \left(\frac{\omega}{c} \right)^2 \right] E(\vec{r}, \omega) = -\mu_0\omega^2 [\epsilon_0\chi^{(1)}E(\vec{r}, \omega) + 3\epsilon_0\chi^{(3)}|E(\vec{r}, \omega)|^2E(\vec{r}, \omega)] \quad (2.24)$$

Reagrupando términos y utilizando $\mu_0\epsilon_0 = \frac{1}{c^2}$ se obtiene la siguiente expresión:

$$\left[\nabla^2 + \left(\frac{\omega}{c} \right)^2 \right] E(\vec{r}, \omega) = - \left(\frac{\omega}{c} \right)^2 \left[\chi^{(1)} E(\vec{r}, \omega) + 3\chi^{(3)} |E(\vec{r}, \omega)|^2 E(\vec{r}, \omega) \right]. \quad (2.25)$$

Por simplicidad hacemos $\vec{r} \rightarrow z$, agrupando términos se obtiene:

$$\frac{d^2 E(z, \omega)}{dz^2} + \left(\frac{\omega}{c} \right)^2 [1 + \chi^{(1)}] E(z, \omega) = -3 \left(\frac{\omega}{c} \right)^2 \chi^{(3)} |E(z, \omega)|^2 E(z, \omega) \quad (2.26)$$

La solución a la ec. (2.26) es una onda plana a la frecuencia ω propagándose en la dirección $+z$, dada por:

$$E(z, \omega) = \mathcal{E}(z) e^{ik_b z}, \quad (2.27)$$

donde $k_b = \frac{\omega}{c} [1 + \chi^{(1)}] = \frac{\omega}{c} n_b$, el subíndice b denota el efecto de fondo.

2.4. Coeficiente del índice de refracción no lineal (n_2)

Se considerará la influencia del término de tercer orden del vector de polarización en la propagación óptica para ondas monocromáticas. El efecto no lineal que se considera será entonces el de la variación del índice de refracción que presenta el medio a una determinada frecuencia, dependiente de la intensidad y que se caracterizará a partir de los elementos no nulos del tensor de susceptibilidad $\chi^{(3)}$. Existe una diversidad de mecanismos físicos asociados a ese tensor que pueden dar lugar a una variación del índice de refracción, estos efectos pueden ser puramente electrónicos, de electrostricción, efectos termo-ópticos, etc.

Para deducir el coeficiente refractivo no lineal se partirá de algunos resultados de la sección anterior. Si se sustituye la ec. (2.27) y posteriormente el valor de k en la ec. (2.26) se obtiene:

$$\frac{d^2\mathcal{E}(z)}{dz^2} + 2ik_b \frac{d\mathcal{E}(z)}{dz} = -3 \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 \chi^{(3)} |E(z, \omega)|^2 \mathcal{E}(z) \quad (2.28)$$

Utilizando la aproximación de la envolvente de variación lenta (*SVEA*) el primer término de la ec. (2.28) es despreciable respecto al segundo término, entonces la expresión de la ec. (2.28) se reduce a:

$$2ik_b \frac{d\mathcal{E}(z)}{dz} = -3 \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 \chi^{(3)} |E(z, \omega)|^2 \mathcal{E}(z) \quad (2.29)$$

Reacomodando términos se obtiene

$$\frac{d\mathcal{E}(z)}{\mathcal{E}(z)} = i \frac{3}{2k_b} \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 \chi^{(3)} |E(z, \omega)|^2 dz \quad (2.30)$$

Integrando la ec. (2.30) se obtiene la solución para $\mathcal{E}(z)$, cuyo valor es

$$\mathcal{E}(z) = \mathcal{E}_0 e^{i \frac{\omega}{c} \frac{3}{2n_b} \chi^{(3)} |E(z, \omega)|^2 z} \quad (2.31)$$

Sustituyendo la ec. (2.31) en la ecuación $E(z, \omega) = \mathcal{E}(z) e^{ik_b z}$ se obtiene una expresión completa de una onda monocromática propagándose en un medio no lineal de tercer orden, y que está dada por:

$$E(z, \omega) = \mathcal{E}_0 e^{i \left[\frac{\omega}{c} \frac{3}{2n_b} \chi^{(3)} |E(z, \omega)|^2 + k_b \right] z} \quad (2.32)$$

Haciendo

$$n_{2E} = \frac{1}{2} \frac{3}{n_b} \chi^{(3)} \quad (2.33)$$

Se obtiene la ec. (2.34), donde el parámetro n_{2E} es llamado *Coficiente de índice de refracción no lineal para el campo*.

$$E(z, \omega) = \mathcal{E}_0 e^{i\frac{\omega}{c}[n_{2E}|E(z,\omega)|^2 + n_b]z} \quad (2.34)$$

Por lo tanto el índice de refracción total del medio está representado por la siguiente expresión:

$$n_T = n_b + n_{2E}|E(z, \omega)|^2 \quad (2.35)$$

En el sistema MKS, la intensidad del campo está relacionada con el módulo del vector del campo eléctrico por medio de la expresión

$$I = 2n_b \left(\frac{\epsilon_0}{\mu_0}\right)^{1/2} |E(z, \omega)|^2 \quad (2.36)$$

Utilizando la relación y sustituyendo en la ec. (2.35) se obtiene

$$n_T = n_b + \frac{1}{4} \frac{3\chi^{(3)}}{\epsilon_0 c n_b^2} I \quad (2.37)$$

Al término

$$n_{2I} = \frac{3\chi^{(3)}}{4\epsilon_0 c n_b^2} \quad (2.38)$$

Se le conoce como *Coficiente de índice de refracción para la intensidad*.

2.5. Coeficiente de absorción no lineal (β)

En la ec. (2.32) denotamos a todos los términos dentro de los corchetes de la exponencial como $k_T = \frac{\omega}{c} \frac{3}{2n_b} \chi^{(3)} |E(z, \omega)|^2 + k_b$ donde $k_b = \frac{\omega}{c} n_b$. Por lo tanto

$$k_T = \frac{\omega}{c} \left(\frac{3}{2n_b} \chi^{(3)} |E(z, \omega)|^2 + n_b \right) \quad (2.39)$$

Si ahora se considera $\chi^{(3)} = \text{Re}[\chi^{(3)}] + i\text{Im}[\chi^{(3)}]$ y se sustituye esta expresión compleja en la ec. (2.39) se obtiene

$$k_T = \frac{\omega}{c} \left(\frac{3}{2n_b} \text{Re}[\chi^{(3)}] |E(z, \omega)|^2 + n_b + i \frac{3}{2n_b} \text{Im}[\chi^{(3)}] |E(z, \omega)|^2 \right) \quad (2.40)$$

Entonces k_T se puede escribir de la forma $k_T = k_r + ik_{Im}$. Si por otra parte solo se toma la parte imaginaria de k_T se tiene $ik_{Im} = \beta$, se obtiene que:

$$\beta = -\frac{\omega}{c} \frac{3}{2n_b} \text{Im}[\chi^{(3)}] |E(z, \omega)|^2 \quad (2.41)$$

Se sabe del tratamiento clásico de la óptica lineal que la parte imaginaria del índice de refracción está relacionado con efectos de absorción. Por lo tanto, se deduce que en el índice de refracción no lineal complejo el parámetro β está relacionado con efectos de absorción no lineal. Específicamente a este parámetro β se le conoce como *coeficiente de absorción no lineal*.

CAPÍTULO 3

TÉCNICA Z-SCAN

3.1 Introducción

Actualmente existen varias técnicas para la medición de la respuesta no lineal de los materiales al interactuar con un campo electromagnético intenso, tales técnicas ya se mencionaron en el Capítulo 1. La mayoría de éstas son potencialmente sensibles pero requieren de arreglos experimentales complejos y un estudio detallado de la propagación del haz. Z-scan es una técnica que ganó rápidamente la aceptación por su sencillez, es aplicable en sólidos y en líquidos, además puede determinar de manera independiente los cambios no lineales del índice de refracción así como los de la absorción. Se pueden realizar dos técnicas de z-scan, de apertura cerrada y apertura abierta. En las secciones siguientes se describen a detalle.

3.2. Z-scan de apertura cerrada

Z-scan de “apertura cerrada” es una técnica empleada para determinar la refracción no lineal de los materiales, su configuración se muestra en la figura 3.1. En este caso la transmitancia de la muestra a través de una apertura es monitoreada en el campo lejano como función de la posición z , en la vecindad del punto focal de una lente situada antes de la muestra. El rango de escaneo del experimento depende del espesor de la muestra, así como de algunos parámetros del haz. Uno de estos es la longitud de difracción z_0 del haz gaussiano enfocado, este parámetro está definido como $\pi w_0^2/\lambda$, donde w_0 es el tamaño del haz en el punto focal de la lente. Para muestras delgadas, es decir $L \leq n_0 z_0$, (donde L es el espesor de la muestra y n_0 es el índice de refracción lineal) es preferible que el barrido de la muestra sea de al menos $\pm 5z_0$ aunque toda la información se encuentra en el rango $\pm z_0$ ^[27].

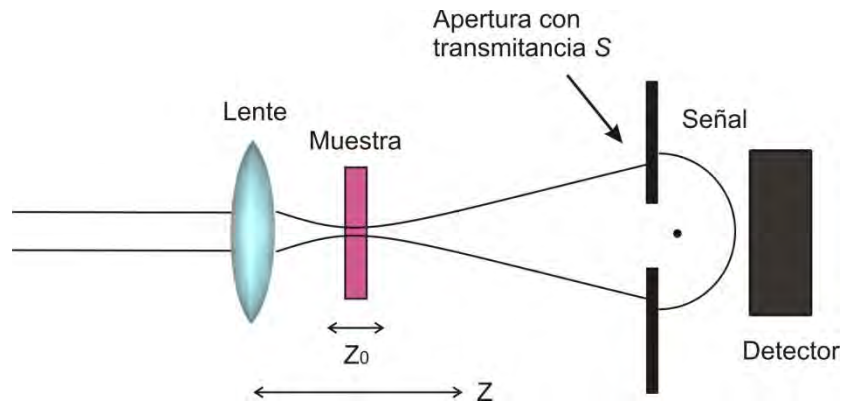


Figura 3.1. Esquema de Z-scan de apertura cerrada. La muestra es trasladada en la vecindad del punto focal de la lente, sobre el eje de propagación, obteniendo así la transmitancia en función de la posición.

Un aspecto importante a considerar en los arreglos experimentales es que durante el barrido de la muestra pueden presentarse fluctuaciones de la potencia del láser, sin embargo esto podría solucionarse fácilmente colocando un detector adicional de referencia para monitorear y normalizar la transmitancia tal como lo muestra la Figura 3.2.

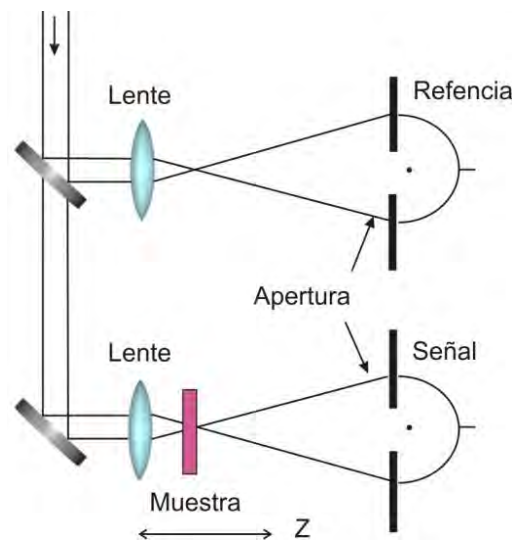


Figura 3.2. Configuración de Z-scan de apertura cerrada empleada para eliminar el ruido producido por las fluctuaciones en la potencia del láser.

Una de las características atractivas de la técnica Z-scan es la simplicidad y precisión con la que los coeficientes no lineales pueden ser determinados. Las no linealidades

refractivas en los materiales son comúnmente asociadas con transiciones resonantes, las cuales pueden ser de un solo fotón o también de naturaleza multifotónica.

En la mayoría de los experimentos reportados de Z-scan de apertura cerrada, se ajusta el arreglo para que los valores de la transmitancia de la apertura (S) en ausencia de la muestra estén entre 0.1 y 0.5. Cuando $S = 1$ se tiene el caso de Z-scan de apertura abierta, toda la luz transmitida es colectada y por lo tanto ya no existe una sensibilidad de la distorsión no lineal del haz debida a la refracción no lineal. Esta configuración se detalla en la siguiente sección.

En la figura 3.3 se muestra una gráfica típica obtenida con Z-scan de apertura cerrada para muestras delgadas. Para una no linealidad de autoenfocamiento, es decir, cuando el cambio del índice de refracción Δn es mayor que cero ($\Delta n > 0$, línea sólida), resulta un valle seguido por un pico en la transmitancia normalizada cuando la muestra se mueve en una vecindad de $-z$ a $+z$ a largo del foco de la lente. En este tipo de curvas de trazos de Z-scan la intensidad está normalizada por lo que la transmitancia en el régimen de respuesta lineal es la unidad, esto es, puede observarse que cuando la muestra está lejos del foco la no linealidad es despreciable, situación que tiene lugar cuando $|z| \gg z_0$. El signo del índice de refracción estará definido por el orden en que se presentan los picos-valles correspondientes a la gráfica de transmitancia normalizada (T) entre pico (p) y valle (v), comúnmente denotada como T_{p-v} . Si hay un valle seguido por un pico el signo del índice de refracción será positivo y en caso contrario, será negativo ^[28].

En los trazos de Z-scan de apertura cerrada de la figura 3.3 aparece el término $\Delta\Phi_0$, dicho parámetro denota el cambio de fase no lineal cuando la muestra se encuentra en el foco ($z=0$), más adelante se definirá esta expresión en términos matemáticos.

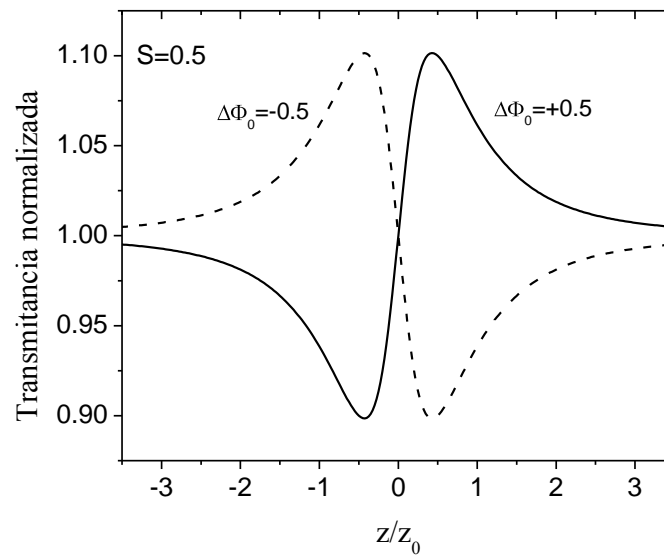


Figura 3.3. Gráficas típicas obtenidas con Z-scan de apertura cerrada para materiales con no linealidades refractivas de tercer orden positivas (línea sólida) y negativas (línea punteada), con cambios de fase no lineal de ± 0.5 ($\Delta\Phi_0 = \pm 0.5$).

Para entender mejor la manera en que el índice de refracción no lineal genera las curvas típicas de Z-scan, a continuación se hace un análisis más detallado de la transmisión en el campo lejano para muestras situadas en diferentes posiciones de z . Por ejemplo, debido a que la muestra es trasladada a lo largo del haz enfocado, el índice de refracción no lineal del material varía de forma gradual conforme la muestra se va desplazando a lo largo de la cintura de Rayleigh. En la figura 3.4 se muestra un material que presenta no linealidades refractivas positivas de tercer orden. Cuando el material se encuentra posicionado antes del foco de la lente, éste traslada el punto focal a una posición más cercana a él, dando como resultado una gran divergencia y por tanto una reducción de la transmitancia de la apertura. Por otra parte, cuando la muestra se encuentra después del foco de la misma lente positiva se reduce la divergencia de campo lejano y por tanto hay una mayor transmitancia por la apertura. Sucede lo opuesto para no linealidades refractivas negativas de tercer orden.

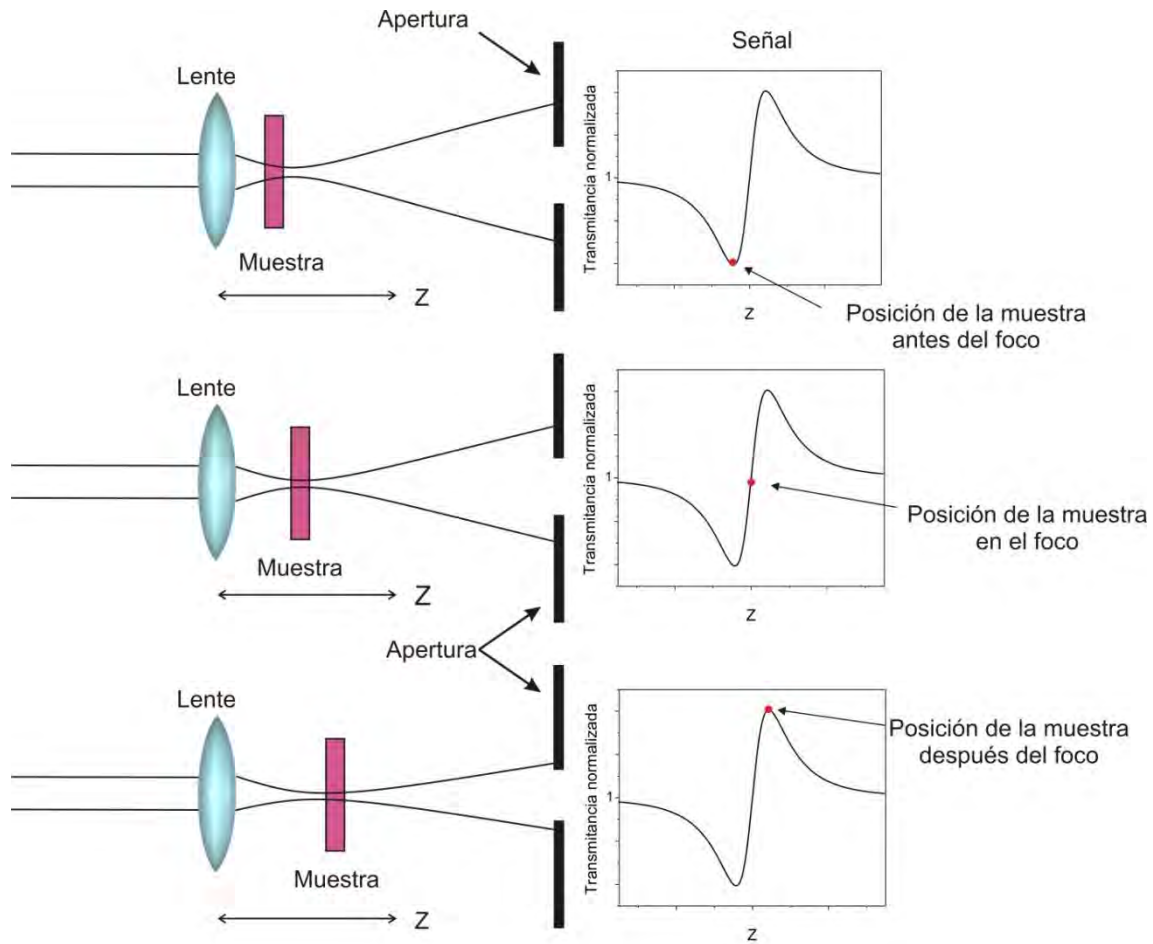


Figura 3.4. Material que presenta no linealidades refractivas positivas de tercer orden.

La técnica de Z-scan puede ser rigurosamente modelada por cualquier forma de haz láser y espesor de la muestra. Sin embargo, un determinado número de aproximaciones permitirá obtener expresiones analíticas simples y por tanto un análisis fácil de los datos experimentales. Una de estas aproximaciones es la de variación de la envolvente lenta (SVEA, por sus siglas en inglés), además el considerar que la muestra no lineal es delgada implica que ni la difracción o refracción del material causarán una alteración o un cambio en el perfil del haz dentro de la muestra. Esto implica que $L \ll n_0 z_0$ y $L \ll z_0 / \Delta\Phi_0$, respectivamente, donde L es la longitud de la muestra, $\Delta\Phi_0$ es el cambio máximo de fase no lineal inducida en $z = 0$ y z_0 es la cintura de Rayleigh ^[27].

Como se mostró en el Capítulo 2, la respuesta no lineal refractiva está expresada en términos del índice no lineal n_2 (esu) a través de

$$n = n_0 + n_2 |E|^2 = n_0 + \Delta n, \quad (3.1)$$

Donde n_0 es el índice de refracción lineal, n_2 es el índice de refracción no lineal, y E es el campo eléctrico (en unidades gaussianas).

Para no linealidades de tercer orden en el sistema *MKS* se tiene

$$\Delta n = n_2 I \quad (3.2)$$

y

$$\Delta \alpha = \beta I, \quad (3.3)$$

donde I denota la irradiancia del haz láser en ausencia de la muestra. β es el coeficiente de absorción no lineal de tercer orden, el cual para absorción no lineal ultra rápida es igual al coeficiente de absorción de dos fotones y $\Delta \alpha$ es el cambio en el coeficiente de absorción. Asumiendo que se tiene un haz gaussiano propagándose en la dirección $+z$, entonces la magnitud de E se puede escribir como

$$|E(r, z, t)| = |E_0(t)| \frac{w_0}{w(z)} e^{-\frac{r^2}{w^2(z)}}, \quad (3.4)$$

Donde $w^2(z) = w_0^2(1 + z^2/z_0^2)$ es el radio del haz en z , k es el vector de onda, $k = 2\pi/\lambda$ y λ es la longitud de onda del láser, todo sumergido en aire. E_0 es el campo eléctrico de la radiación en el foco de la lente.

Si la longitud de la muestra es lo suficientemente pequeña, tal que los cambios en el diámetro del haz dentro de la muestra debido a la difracción o a la refracción no lineal pueden ser despreciados, el medio es considerado como delgado. Tal suposición simplifica considerablemente el problema; la amplitud y cambio de fase no lineal $\Delta \phi$ y la intensidad del campo eléctrico dentro de la muestra se rigen por la ecuación

$$\frac{d\Delta \phi}{dz'} = \frac{2\pi}{\lambda} \Delta n(I), \quad (3.5)$$

y

$$\frac{dI}{dz'} = -\alpha(I)I, \quad (3.6)$$

donde z' es la distancia de propagación en la muestra, la cual no debe confundirse con la posición de la muestra z y $\alpha(I)$ incluye los términos de absorción lineal y no lineal.

La ecuación (3.5) es resuelta para el cambio de fase $\Delta\phi$ dado en la superficie de salida de la muestra, la cual simplemente sigue la variación radial de la irradiancia incidente en una posición z dada de la muestra:

$$\Delta\phi(r, z, t) = \frac{\Delta\Phi_0}{1+z^2/z_0^2} e^{-\frac{2r^2}{w^2(z)}}, \quad (3.7a)$$

Con

$$\Delta\Phi_0(t) = \frac{2\pi}{\lambda} \Delta n_0(t) \frac{1-e^{-\alpha L}}{\alpha}, \quad (3.7b)$$

donde L es el espesor de la muestra y $\Delta n_0(t)$ es el cambio instantáneo del índice de refracción sobre el eje, en el foco ($z = 0$). Al término $\frac{1-e^{-\alpha L}}{\alpha}$ se le conoce como longitud efectiva de la muestra y se denota como L_{eff} .

El campo eléctrico E' en la salida de la superficie de la muestra z_1 ahora contiene la distorsión de fase

$$E'(r, z_1, t) = E(r, z_1, t) e^{-\frac{\alpha L}{2}} e^{i\Delta\phi(r, z_1, t)}, \quad (3.8)$$

Haciendo uso del principio de Huygens se puede obtener un patrón de campo lejano del haz en el plano de la apertura a través de las transformaciones de Hankel de orden cero de E' . Siguiendo un tratamiento para haces gaussianos en la entrada de la muestra por medio del método numérico conocido como “descomposición gaussiana”, el cual fue propuesto por Weaire et al. [29] se obtiene el perfil de campo eléctrico, E_a en la apertura. Una vez haciendo estas consideraciones se obtiene que la transmitancia instantánea de la potencia normalizada está dada por:

$$T(z, t) = \frac{\int_0^a |E_a(\Delta\Phi_0, r, z, t)|^2 r dr}{S \int_0^\infty |E_a(0, r, z, t)|^2 r dr}, \quad (3.9)$$

donde r_a es el radio de la apertura y $S = 1 - e^{-2r_a^2/w_a^2}$ es la transmitancia de apertura en el régimen lineal. Si se desea considerar la forma temporal del pulso láser se debe integrar respecto al tiempo el miembro derecho de la ec. (3.9) obteniendo así una curva característica de Z-scan de la transmitancia ^[30].

Dada una $\Delta\Phi_0$, la magnitud y forma de $T(z)$ no depende de la longitud de onda o de la geometría siempre y cuando la condición de campo lejano esté satisfecha. El tamaño de la apertura S es un parámetro importante ya que para una apertura grande las variaciones en $T(z)$ se reducen, es decir, la sensibilidad se ve afectada. Esta reducción es más prominente en el pico, donde el haz es más estrecho y resulta un pico en la transmitancia que no puede exceder $(1 - S)$. Este efecto desaparece cuando se tienen aperturas grandes o en ausencia de éstas, donde $S = 1$ y $T(z) = 1$ para toda z y $\Delta\Phi_0$ (asumiendo que no existe absorción no lineal). Para $|\Delta\Phi|$ pequeñas, el pico y el valle ocurren a la misma distancia con respecto al foco, para no linealidades cúbicas su separación se ha encontrado es $\approx 1.7Z_0$.

Se puede definir una cantidad que es medible fácilmente ΔT_{p-v} , como la diferencia entre pico de la transmitancia normalizada (máximo) y valle (mínimo), $T_p - T_v$. La variación de esta cantidad como función de $\Delta\Phi_0$ calculada para varios tamaños de apertura es dependiente de manera lineal de dicho parámetro.

$$\Delta T_{p-v} \approx p|\Delta\Phi_0| \text{ para } |\Delta\Phi_0| \leq \pi, \quad (3.10a)$$

Con $p = 0.406(1 - S)^{0.25}$. Particularmente, para transmisión en eje ($S \approx 0$) se tiene

$$\Delta T_{p-v} \approx 0.406|\Delta\Phi_0| \text{ para } |\Delta\Phi_0| \leq \pi. \quad (3.10b)$$

Esta variación de la diferencia entre pico y valle ΔT_{p-v} como función de $\Delta\Phi_0$ para varios tamaños de apertura se muestra en la figura 3.5. Puede observarse que la sensibilidad disminuye lentamente para aperturas grandes ^[30].

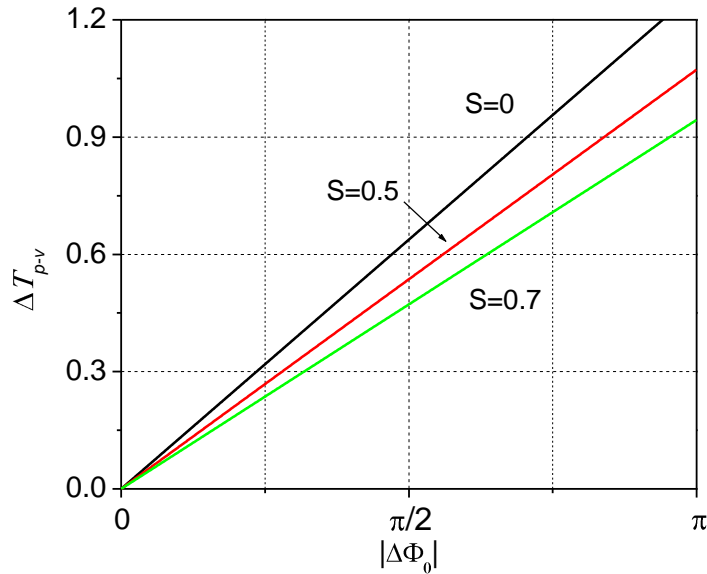


Figura 3.5. Variación de ΔT_{p-v} como función del cambio de fase ($\Delta\Phi_0$) para varios tamaños de apertura. La sensibilidad, tal como lo indica la pendiente de la gráfica, decrece lentamente para aperturas grandes.

La naturaleza lineal de las ecuaciones (3.10) hace que ésta sea conveniente para considerar los efectos temporales y transitorios en la ecuación (3.9), simplemente promediando la distorsión de fase instantánea $\Delta\Phi_0(t)$ sobre la forma del pulso láser. Un promedio de la distorsión de fase $\Delta\Phi_0$ puede ser obtenido como el producto del cambio de fase pico $\Delta\Phi_0(0)$ y un factor promedio que es una constante de la forma del pulso para un tipo de no linealidad. Por ejemplo, para un pulso gaussiano y una no linealidad cúbica rápida este factor es $1/\sqrt{2}$. Para una no linealidad acumulativa, teniendo un tiempo de decaimiento mucho más grande que el ancho del pulso (por ejemplo la térmica) se utilizará un factor de 0.5 para el flujo de energía promedio independientemente de la forma del pulso.

Por lo tanto las relaciones (3.10) pueden ser utilizadas para calcular el índice no lineal dentro de rango de incertidumbre dado como $n_2 \pm 3\%$. Esta ecuación también revela la naturaleza altamente sensible de la técnica Z-scan. Por ejemplo, si el arreglo experimental es capaz de resolver los cambios de transmitancia (ΔT_{p-v}) de $\approx 1\%$, cambios en la fase correspondiente a distorsión de frente de onda de $\lambda/250$ son detectables.

El cambio de fase $\Delta\Phi_0$, está relacionado directamente con el cambio de índice de refracción de la siguiente manera:

$$\Delta\Phi_0 = \frac{2\pi L_{eff}\Delta n_0}{\lambda}. \quad (3.11)$$

Utilizando las ecs. (3.1) y (3.2) se obtiene finalmente la expresión para el índice de refracción no lineal dada por:

$$n_2 = \frac{\Delta\Phi_0\lambda}{2\pi L_{eff}I_0}. \quad (3.12)$$

3.3 Z-scan de apertura abierta

Z-scan de “apertura abierta” es una técnica empleada para determinar la absorción no lineal de los materiales, su configuración es similar a la mostrada en la figura 3.1, solo que en este caso no existe dicha apertura, es decir, ahora $S = 1$. La transmitancia de la muestra es monitoreada en el campo lejano como función de su posición z , en la vecindad del punto focal de la lente.

Mientras no linealidades refractivas en los materiales son comúnmente asociadas con transiciones resonantes (las cuales pueden ser de un solo fotón o también de naturaleza multifotónica), la absorción no lineal en tales materiales puede deberse a la absorción multifotónica directa o a la absorción dinámica de cargas libres, las cuales tienen fuertes efectos en las mediciones de la refracción no lineal usando Z-scan. Como se mencionó anteriormente, cuando $S = 1$ se tiene el caso de apertura abierta, de esta manera no existe sensibilidad a la refracción no lineal (aproximación para muestras delgadas). Los trazos de Z-scan obtenidos son simétricos con respecto al foco ($z=0$), en donde puede existir un máximo en la transmitancia (absorción saturable) o un mínimo en la transmitancia (absorción multifotón) tal como se muestra en la Figura 3.6. Estos fenómenos responsables de la no linealidad (absorción de dos fotones y absorción saturable) se abordan en el siguiente capítulo.

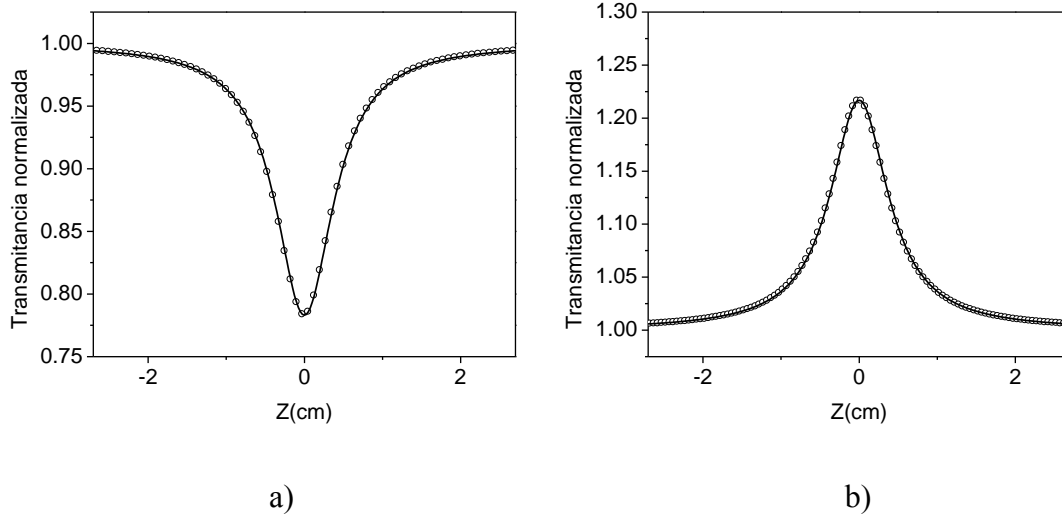


Figura. 3.6. Curva de Z-scan obtenida con apertura abierta cuyo fenómeno responsable es, a) absorción de dos fotones (TPA) y b) absorción saturable (AS).

Enseguida se describe el método para obtener el coeficiente de absorción no lineal por medio de esta técnica.

El cambio en la energía transmitida normalizada ($\Delta T(z) = T(z) - 1$) para pequeñas pérdidas no lineales de tercer orden, es decir, cuando $\Delta\alpha L = \beta I L_{eff} \ll 1$, con tiempos de respuesta mucho menores que la duración del pulso (caso de la absorción de dos fotones) y para un pulso de perfil gaussiano esta dado por la expresión:

$$\Delta T(z) \approx -\frac{q_0}{2\sqrt{2}} \frac{1}{1+z^2/z_0^2} \quad (3.13)$$

con

$$q_0 = \beta I_0 L_{eff}, \quad (|q_0| \ll 1), \quad (3.14)$$

donde I_0 es la irradiancia sobre el eje en la cintura del haz, L_{eff} es la longitud de la muestra efectiva definida en la sección anterior ($L_{eff} = L$ en ausencia de absorción lineal). Cuando la respuesta del material es más grande que la duración del pulso láser, el término $2\sqrt{2}$ se reemplaza por 2. Este factor es independiente de la forma del pulso. Por consiguiente, la interpretación de β cambia; por ejemplo, en el caso de los absorbentes saturables reversibles, el término βI_0 es reemplazado por $\alpha\sigma F/2\hbar\omega$, donde σ es la sección transversal del estado excitado. F es la fluencia ^[27].

Algunos materiales pueden presentar simultáneamente absorción y refracción, ambas no lineales; en el caso de Z-scan de apertura abierta ($S = 1$) no existe sensibilidad a la refracción no lineal (aproximación para muestras delgadas) pero en el caso de Z-scan de apertura cerrada puede existir alguna contribución de la absorción no lineal en el trazo y de esta manera podría obtenerse una medición errónea de la refracción no lineal; el método más apropiado para solucionar este problema es simplemente una división de las gráficas obtenidas de ambas configuraciones de Z-scan (apertura cerrada/apertura abierta).

CAPÍTULO 4

LIMITACIÓN ÓPTICA

4.1 Introducción

Existen muchos procesos físicos que conducen a las no linealidades de tercer orden, es decir, aquellos efectos que son proporcionales a la irradiancia incidente. Los procesos que conducen a estas no linealidades se pueden clasificar en dos tipos: paramétricos y no paramétricos. En los procesos paramétricos las relaciones entre la polarización del material y el campo aplicado son extremadamente rápidas, en el régimen de subpicosegundos, siendo el tiempo de respuesta el que requieren los electrones para redistribuirse bajo la influencia del campo externo aplicado. Por otro lado, los procesos ópticos no lineales denominados no paramétricos se basan en los cambios de la población de los niveles energéticos de las moléculas inducidos por la luz. Estos cambios se traducen asimismo en cambios en las propiedades del medio. El fenómeno de limitación óptica se basa en este tipo de procesos ^[27]. Este fenómeno de transmisión no lineal se puede deber principalmente a una absorción o refracción no lineal por parte del material cuando es irradiado con un láser, como consecuencia de un mecanismo denominado “optical pumping” (bombeo óptico) de los estados electrónicos internos: la luz puede ser absorbida, provocando una transición a un estado excitado. Una población abundante de moléculas en el estado excitado puede originar cambios en las propiedades ópticas del medio y dar lugar a elevadas no linealidades. Sin embargo, la absorción y refracción no lineal no son los únicos mecanismos responsables de la limitación, también el esparcimiento, fotorrefracción y las transiciones de fase inducidas ópticamente pueden originar este fenómeno. En secciones posteriores se mencionarán algunos detalles de estos mecanismos.

La aplicación más importante de un limitador óptico es la protección de sensores ópticos y de componentes, además de nuestros ojos ante daños que pudieran ocasionar los láseres de alta intensidad. Existen otras posibles aplicaciones para estos dispositivos, por ejemplo, la regulación o estabilización de la potencia de láser, la restauración de los niveles de señal en la transmisión de datos ópticos o sistemas lógicos ^[1].

4.2 Limitación óptica

Un limitador óptico es un dispositivo que presenta una transmisión de la luz dependiente de la intensidad, es decir, a intensidades bajas presenta una transmisión alta, la cual va decreciendo para haces de luz intensos.

Tal vez la manera más obvia de obtener la limitación óptica es por medio de un control activo, en donde la luz de entrada es monitoreada por un sensor, que a través de algún procesador activa un modulador o shutter, limitando así la luz transmitida. El ejemplo más conocido de este tipo de mecanismo es la función del iris y la respuesta de parpadeo del ojo. Sin embargo, estos están limitados en velocidad, ya que los pulsos de luz intensos menores a 0.1 segundos puede pasar a través de estos mecanismos y causar daños en la retina antes de que éstos puedan responder.

La velocidad es un problema con la mayoría de los sistemas de control activos para limitación óptica. Para proteger a los sensores, el tiempo de transmisión del sistema debe ser mucho más pequeño que el ancho del pulso potencialmente peligroso. Incluso los shutters electro-ópticos que son muy rápidos están limitados, estos alcanzan tiempos del orden de 1 ns, que pueden ser insuficientes para bloquear adecuadamente los pulsos Q-switched de duración más pequeña que 50 ns. Incluso para la protección contra pulsos más largos, el costo y la complejidad son algunas desventajas de estos sistemas activos de limitación óptica.

Otra forma directa para proteger los sensores contra la potencia láser es utilizar filtros con una línea espectral estrecha. Estos pueden funcionar bien cuando la longitud de onda del láser es conocida (por ejemplo, las gafas de seguridad para los láseres en el laboratorio), sin embargo estos resultan en gran medida ineficaces contra los láseres sintonizables. En cambio, los sistemas pasivos utilizan un material no lineal que funciona como un sensor combinado, procesador y modulador. Esto ofrece potenciales ventajas como la alta velocidad, sencillez, tamaño reducido y bajo costo. Por estas razones, en el presente trabajo solo se estudiarán este tipo de limitadores.

En la figura 4.1 se muestra la respuesta de un limitador óptico ideal. Obviamente, en un sensor óptico se requiere una transmisión lineal T_L alta para bajas intensidades. Sin embargo, para energías de entrada lo suficientemente grandes el limitador debe

restringir la energía transmitida por debajo de un valor E_{\max} . El parámetro E_D es conocido como umbral de daño o energía máxima que puede soportar el material limitador. Usualmente la transmitancia mínima del limitador, T_{\min} , ocurre para esta energía. El funcionamiento de un sistema o dispositivo de limitación óptica es caracterizado por una figura de mérito (FOM, por sus siglas en inglés). Una de las más comúnmente utilizadas es la $FOM = T_L/T_{\min}$, que denota la intención por desarrollar materiales con una transmisión lineal grande y una transmisión mínima pequeña. La FOM puede expresarse en términos del cambio de la densidad óptica (ΔOD) por medio de la ecuación

$$\Delta OD = \log_{10}(T_L/T_{\min}) \quad (4.1)$$

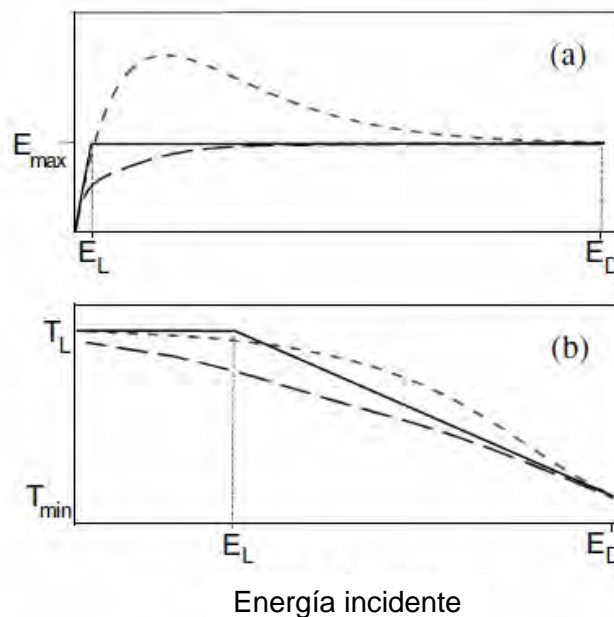


Figura 4.1. Curvas típicas de limitación óptica, a) Energía transmitida en función de la energía incidente y b) transmitancia en función de la energía de entrada (en escala logarítmica). La línea sólida es la respuesta ideal de un limitador óptico, las líneas punteadas son las típicas respuestas reales de algunos sistemas. E_D es la energía en la cual el limitador sufre daños irreversibles por el láser. E_{\max} es la máxima energía transmitida medida en la energía de entrada E_D . E_L es el umbral de limitación para un limitador ideal, T_L es la transmitancia lineal y T_{\min} es la mínima transmitancia, obtenida usualmente para la máxima energía de entrada, E_D .

De la figura 4.1b) se puede observar que las curvas punteadas son muy similares cuando son graficadas como la transmitancia contra energía de entrada. Sin embargo, éstas

muestran que tienen la misma FOM cuando se grafica la energía transmitida contra la energía de entrada, siendo entonces claro que la línea punteada más grande proporciona una mejor protección que la línea con segmentos más pequeños.

Existen varios mecanismos responsables del fenómeno de limitación óptica, éstos son: absorción no lineal, refracción no lineal, esparcimiento no lineal, fotorrefracción y transiciones de fase inducidas ópticamente, ver figura 4.2. La característica común de estos mecanismos es que requieren de un material no lineal colocado cerca de un plano focal, en este lugar es donde se obtiene una mejor limitación óptica aunque, por otro lado se tiene un umbral de energía de daño del material más pequeño.

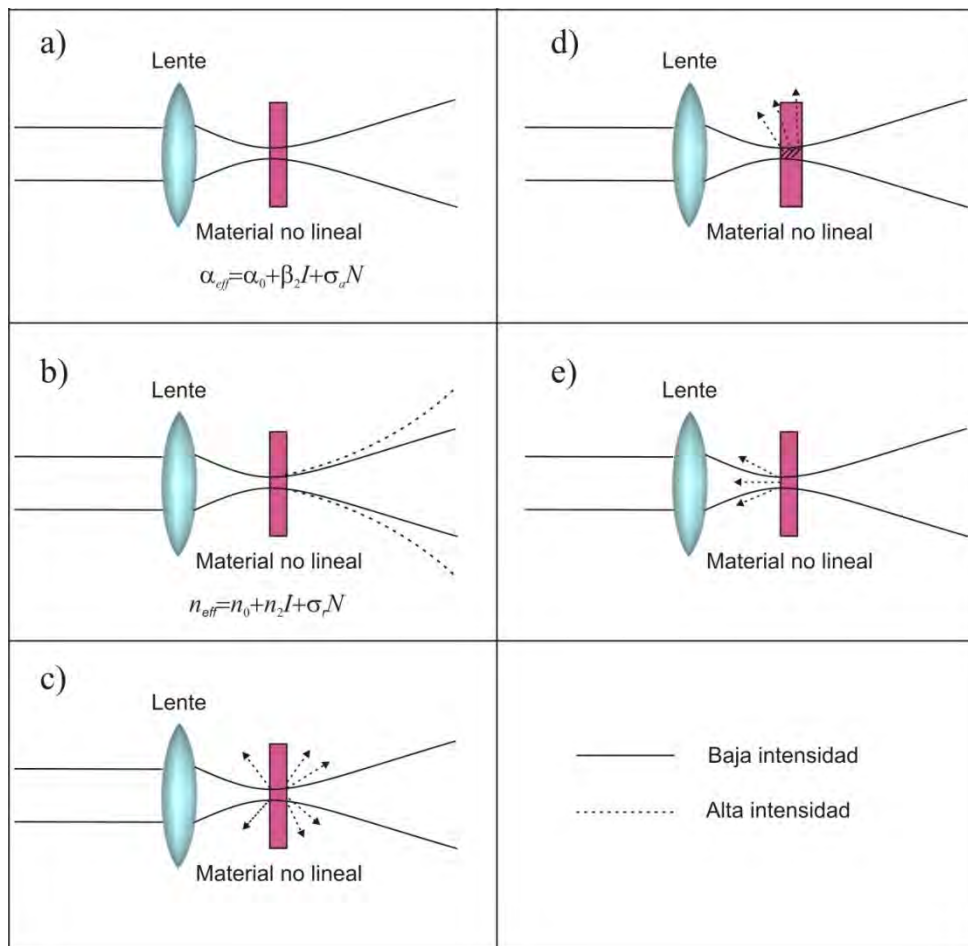


Figura 4.2. Mecanismos fundamentales para limitación óptica: a) absorción no lineal (en la ecuación de esta figura, N es la densidad de población y σ la sección transversal de absorción del estado excitado), b) refracción no lineal, c) esparcimiento no lineal, d) fotorrefracción y e) transiciones de fase inducidas ópticamente.

a) Absorción no lineal

Quizá la forma más obvia y directa de producir limitadores ópticos pasivos es a través de la absorción no lineal. Este fenómeno se define como un cambio (incremento o decremento) en la absorción cuando se incrementa la intensidad. Esta puede ser de tres tipos: absorción de dos fotones, absorción saturable (SA) y absorción saturable reversible (RSA).

Las moléculas muestran absorción no lineal, dependiendo de la intensidad de bombeo y de la sección transversal de absorción en la longitud de onda de excitación. El fenómeno de absorción de dos fotones (TPA) consiste en la absorción simultánea de dos fotones de frecuencias no necesariamente iguales para excitar una molécula a partir de un estado (generalmente estado base) a un estado de energía más alta. La diferencia de la energía entre los estados implicados de la molécula es igual a la suma de las energías de los dos fotones. Por otra parte, si con el incremento de la intensidad, el estado excitado presenta saturación debido a su tiempo de vida, la transmisión mostrará características de SA. Sin embargo, si el estado excitado tiene una absorción fuerte comparada con la del estado base, la transmisión mostrará características de RSA. Para explicar este fenómeno se recurre a un modelo de cinco niveles que se detalla en la siguiente sección. Las características de absorción son altamente dependientes de la longitud de onda, intensidad y tiempo de vida del estado excitado ^[31]. Es importante mencionar que independientemente del mecanismo de excitación, es deseable que el tiempo de vida del estado excitado sea mayor que la duración de los pulsos láser, de ésta manera cada electrón o molécula necesita ser excitada solamente una vez por pulso. No obstante, con tiempos de vida del estado excitado más cortos se reduce la saturación de la absorción del estado excitado y por tanto el funcionamiento de la limitación.

b) Refracción no lineal

Por medio de las relaciones de Kramers-Krönig se conoce que todos los materiales que exhiben absorción no lineal también deberían mostrar refracción no lineal. Una consecuencia de esto es que cada proceso que da lugar a cambios en la absorción

inducida ópticamente también debe dar lugar a cambios en el índice de refracción. Esto usualmente se puede expresar como

$$n_{eff} = n_0 + n_2 I + \sigma_r N_{ex} \quad (4.2)$$

donde n_0 es el índice de refracción lineal, n_2 describe el cambio instantáneo del índice proporcional a la irradiancia incidente y σ_r el cambio en el índice debido a la población de los estados excitados N_{ex} . Enseguida se describe la manera en que la refracción no lineal origina limitación óptica.

Como un haz enfocado tiene una variación espacial en la irradiancia, entonces se produce un cambio en el índice debido a las variaciones del perfil del haz, por tanto, el haz al propagarse se distorsiona drásticamente. Cerca del foco, el haz es más brillante en el centro, por lo que para un cambio de índice negativo (donde el índice disminuye con el aumento de la irradiancia), el material no lineal se comportará como una lente de distancia focal negativa, y el haz se encontrará desenfocado. A este proceso se conoce como auto-desenfocamiento (*self-defocusing*). En cambio, si el signo de la variación del índice es positivo, se obtiene como resultado un autoenfoque.

Una ventaja de este método sobre los dispositivos que emplean la absorción no lineal como mecanismo de limitación es que no hay necesidad que el material no lineal absorba grandes cantidades de energía, evitando así posibles daños irreversibles en el material debido a un sobrecalentamiento.

Por otra parte, las variaciones del índice inducidas térmicamente también son importantes en los limitadores ópticos. En los líquidos, en donde la expansión térmica es grande, los cambios del índice son resultado del cambio en la densidad debido al sobrecalentamiento por la absorción láser. En este caso el índice disminuye con la temperatura, produciendo un efecto de auto-desenfoque ^[32].

El autoenfoque térmico en los limitadores de estado sólido puede ser un problema, que conducen a daños ópticos. Aunque el desenfoque térmico en los líquidos puede ser utilizado para producir la limitación, y algunos de los primeros limitadores ópticos pasivos se basan en este efecto, sin embargo, éstos usualmente se degradan o disminuyen su rendimiento para el mecanismo de absorción no lineal (NLA). Esta es

una razón por la cual se utilizan matrices de polímeros sólidos con tintes para limitación cuyo fenómeno responsable es la RSA.

Existe la limitación óptica como técnica alternativa para la medición del índice de refracción no lineal y por tanto la susceptibilidad de tercer orden, así como la segunda hiperpolarizabilidad. Esta técnica fue desarrollada por Soileau et al. [38], en la figura 4.4 se muestra su representación esquemática. Esta técnica involucra un haz gaussiano que incide sobre una lente (L1), la cual enfoca el haz en el material no lineal; la luz transmitida por este material es colectada por una segunda lente (L2) y posteriormente enfocada hacia el detector. Cuando la potencia de entrada se incrementa y es mayor que un umbral, la lente L2 causará un desenfoque del haz, tal situación se representa con la línea punteada. A este valor umbral se le conoce como Potencia crítica (Pc).

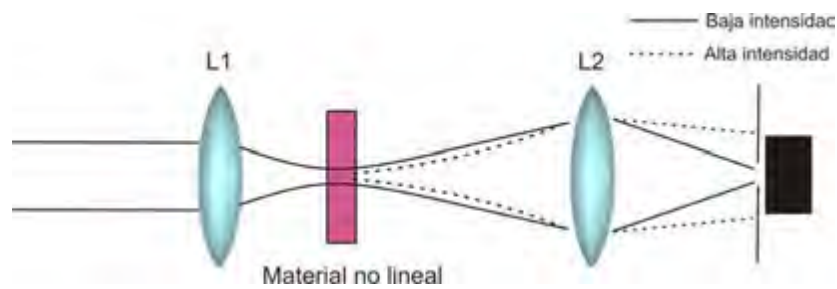


Figura 4.4. Esquema del dispositivo para limitación óptica, empleado para medir el índice de refracción no lineal.

Marburger estableció una relación entre el índice de refracción no lineal n_2 y la potencia crítica [27]

$$P_c = \frac{3.72c\lambda^2}{32\pi^2 n_2} \quad (esu) \quad (4.3)$$

donde c es la velocidad de la luz.

c) *Esparcimiento no lineal*

Al igual que la absorción, el esparcimiento también es capaz de atenuar fuertemente la transmisión de un haz láser. El esparcimiento no lineal es posible mediante la creación

de nuevos centros de esparcimiento inducidos por un láser, o por los cambios en el índice de refracción inducidos por la diferencia de índices de refracción entre los centros de esparcimiento existentes y sus alrededores. Los medios esparsores pueden ser pequeñas partículas, superficies rugosas, vidrios altamente porosos, o un arreglo regular de agujeros en un vidrio. Los índices de refracción de estos materiales pueden ser acoplados con los de sus alrededores con la inmersión en algún líquido, en este estado, el material compuesto es muy transparente. Cuando una pequeña cantidad del colorante se disuelve en el líquido, de tal modo que cuando se ilumina con un láser pulsado intenso, el disolvente se calienta y pierde el acoplamiento de los índices, resultando un fuerte esparcimiento.

La desventaja de este mecanismo de limitación es que destruye las partículas, por lo que lo hace inadecuado para la protección contra los láseres de alta velocidad de repetición. Sin embargo, este problema podría solucionarse mediante el flujo de las suspensiones. Se ha demostrado que el esparcimiento no lineal también puede ser un mecanismo importante, pero no intencional en el funcionamiento de los limitadores de RSA basado en moléculas orgánicas.

d) Fotorrefracción

Este es un fenómeno no lineal de segundo orden que, por lo tanto, se produce en materiales no centrosimétricos. En este mecanismo se produce un cambio local del índice de refracción en el material no lineal, debido a la variación espacial de la intensidad de la luz en el interior y la aplicación de un campo eléctrico externo, siendo éste último necesario solo para materiales orgánicos. El proceso fotorrefractivo se da en cuatro pasos:

- i. Fotosensibilidad para generar portadores de carga.
- ii. Fotoconductividad, es decir, la movilidad de los portadores dentro del material durante la iluminación, teniendo trampas para éstos.
- iii. Formación de un campo eléctrico espacial interno para finalmente obtener la modulación del índice de refracción a través del efecto electro-óptico lineal Pockels.

Una característica interesante de este efecto es que la limitación que produce es dependiente de la coherencia así como de la intensidad. Por otra parte, debido a que se requiere de la difusión de carga, el tiempo de respuesta es relativamente lento, por lo que este tipo de limitador es por lo general, sólo apto para pulsos de duración usualmente del orden de milisegundos o mayores.

e) Cambios de fase inducidos ópticamente

Un número de materiales semiconductor-metal muestran una transición de fase térmicamente reversible debida a la radiación láser intensa. Estos materiales son transparentes a la radiación infrarroja en su estado de semiconductores, pero altamente reflexivos en su estado metálico. Por lo tanto, en el infrarrojo estos materiales pueden ser transparentes para bajas potencias, mientras que a gran potencia, la absorción óptica débil y su posterior calentamiento inducen una reflexión alta en la fase metálica, lo que permite el bloqueo de la luz transmitida. Algunos ejemplos de los materiales de este tipo son Ag_2S , $\text{TmSe}_x\text{Te}_{1-x}$, y los óxidos de vanadio, $\text{V}_x\text{O}_{2x-1}$ ^[32].

Una vez descritos los mecanismos de limitación de manera general, en la siguiente sección se detallará la absorción no lineal, específicamente la absorción saturable reversible y la absorción de dos fotones.

4.3 Absorción saturable reversible (RSA) y absorción de dos fotones (TPA)

4.3.1 Absorción saturable reversible (RSA)

La manera de entender claramente los diferentes mecanismos responsables del comportamiento no lineal de la transmitancia de moléculas orgánicas es mediante su análisis con un modelo de 5 niveles, siendo éste el más general. En la figura 4.3, σ_0

$$\frac{dN_0}{dt} = -\frac{\sigma_0 I N_0}{\hbar\omega} - \frac{\beta I^2}{2\hbar\omega} + \frac{N_1}{\tau_1} + \frac{N_3}{\tau_3} \quad (4.4)$$

$$\frac{dN_1}{dt} = -\frac{\sigma_1 I N_1}{\hbar\omega} + \frac{\sigma_0 I N_0}{\hbar\omega} - \frac{N_1}{\tau_1} - \frac{N_1}{\tau_{ISC}} + \frac{N_2}{\tau_2} \quad (4.5)$$

$$\frac{dN_2}{dt} = -\frac{\sigma_1 I N_1}{\hbar\omega} + \frac{\beta I^2}{2\hbar\omega} - \frac{N_2}{\tau_2} \quad (4.6)$$

$$\frac{dN_3}{dt} = -\frac{\sigma_2 I N_3}{\hbar\omega} - \frac{N_3}{\tau_3} + \frac{N_1}{\tau_{ISC}} + \frac{N_4}{\tau_4} \quad (4.7)$$

$$\frac{dN_4}{dt} = \frac{\sigma_2 I N_3}{\hbar\omega} - \frac{N_4}{\tau_4} \quad (4.8)$$

Bajo la acción de la luz, las moléculas que componen un material pueden absorber un fotón desde el estado fundamental singlete (S_0) a un nivel vibracional (S_{1v}) de un estado electrónico excitado. Este estado puede decaer a un triplete de energía inferior (T_1) que puede absorber otro fotón, de manera que el sistema se excite a un nivel triplete superior T_n . También es posible que se produzca absorción desde el estado singlete S_1 a un estado superior en energía S_n . La absorción de un fotón desde el estado S_1 o desde el T_1 está en función de la duración del pulso del láser empleado, que permite o no la relajación al estado triplete. En cualquiera de los casos, si la sección eficaz desde el estado excitado S_1 o T_1 es mayor que desde el estado fundamental se está produciendo absorción saturable reversible y por tanto al cumplir con esta condición de observa el fenómeno de limitación óptica.

La búsqueda de materiales con mejores respuestas como limitadores ópticos requiere la optimización de los parámetros fotoquímicos (tiempos de vida y secciones eficaces). Entre la gran variedad de materiales que se han investigado para RSA, los mejores resultados que se han obtenido son con las porfirinas, ftalocianinas y fulerenos ^[33,34].

4.3.2 Absorción de dos fotones (TPA)

Del modelo de cinco niveles descrito en la sección anterior, si se desprecia el cruce entre los sistemas singulete y triplete, es decir, la contribución del estado T_1 , los parámetros de absorción no lineal son calculados para un sistema de 3 niveles, en donde uno de los estados es virtual (figura 4.4). Utilizando el valor de β , determinado por medio del ajuste teórico de los datos experimentales obtenidos mediante alguna técnica (por ejemplo Z-scan o técnicas de conversión hacia arriba) se puede calcular la sección transversal TPA (σ_{TPA}) con la siguiente relación

$$\beta = \frac{N_0}{h\nu} \sigma_{\text{TPA}} \quad (4.9)$$

Donde h es la constante de Planck, ν es la frecuencia de la luz y N_0 es el número de moléculas por unidad de volumen ^[31].

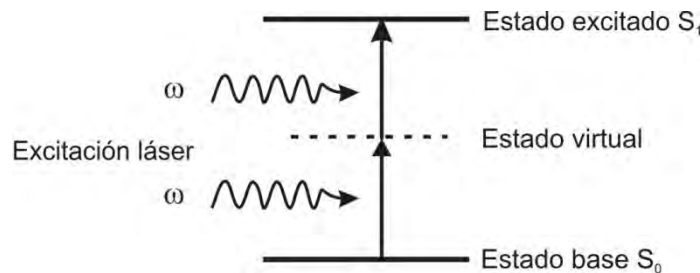


Figura 4.4. Proceso de absorción de dos fotones. Este proceso de absorción bifotónica involucra dos fotones que de manera simultánea generan una transición de excitación; no obstante, cada fotón por sí sólo no puede generar dicha transición dado que su energía intrínseca es menor que la energía del estado excitado.

Además de la limitación óptica, la absorción de dos fotones es de gran importancia en los aparatos de swicheo para las aplicaciones en telecomunicaciones y comunicación óptica. Existen otras aplicaciones donde este fenómeno es de gran ayuda, por ejemplo, en los láseres de colorante con longitud de onda sintonizable, en donde el proceso de absorción se usa para poblar directamente los estados excitados.

CAPÍTULO 5

PORFIRINAS ESTUDIADAS

Introducción

Los compuestos orgánicos son sustancias que contienen principalmente carbono, formando enlaces covalentes carbono – carbono y carbono – hidrógeno. Existen otros compuestos orgánicos que contienen otros elementos, tales como oxígeno, nitrógeno, azufre, fósforo, boro, halógenos y otros elementos. Sin embargo, los carburos, carbonatos y óxidos de carbono no son considerados como moléculas orgánicas.

Los compuestos orgánicos en los que los átomos de carbono forman cadenas se denominan alifáticos, en cambio, si estos átomos de carbono forman anillos se les llaman cíclicos; en estos últimos, si se encuentra presente otro elemento diferente al carbono se les conoce como heterocíclicos.

Existe otra manera de clasificar a los compuestos orgánicos, esto es, de acuerdo a los tipos de enlaces que se presentan en la molécula, obteniéndose compuestos saturados e insaturados; los primeros presentan únicamente enlaces simples (covalentes) entre sus átomos constituyentes, mientras que en los segundos puede haber dobles y triples enlaces ^[35].

Debido a su estructura química, estabilidad y versatilidad con que los compuestos orgánicos pueden ser sintetizados, los sistemas π – conjugados son de gran interés en el campo de la óptica no lineal debido a sus potenciales aplicaciones fotónicas. En este capítulo se mencionan algunos elementos de estos sistemas π – conjugados, así como el grupo de moléculas a estudiar.

5.2 Compuestos orgánicos conjugados

Un compuesto π -conjugado es aquél en el que los átomos que lo componen están unidos mediante enlaces covalentes simples y múltiples alternados (por ejemplo, C=C-C=C-C).

El sistema conjugado resulta en una deslocalización general de los electrones a través de todos los orbitales p alineados paralelamente, lo que incrementa la estabilidad y disminuye la energía global de la molécula. Esto es porque la estructura electrónica del carbono permite que éste presente dos tipos de hibridación o formas del átomo, la sp^2 y la sp^3 . Cuando se combinan dos átomos de carbono con hibridación sp^3 se obtiene un enlace denominado σ . Por otro lado, si los átomos a unir presentan hibridación sp^2 , se formará además del enlace σ , un enlace π . Para este último caso, cuando el orbital p de un carbono con hibridación sp^2 se encuentra lo suficientemente cerca de un orbital p de otro átomo de carbono con hibridación sp^2 , estos se traslapan, los electrones se aparean y forman un enlace covalente adicional que se denomina enlace π . La presencia simultánea de un enlace π y uno σ forman un doble enlace ^[36]. En la figura 5.1 se muestra un ejemplo de la formación de los enlaces π y σ en la molécula de etileno, C_2H_4 .

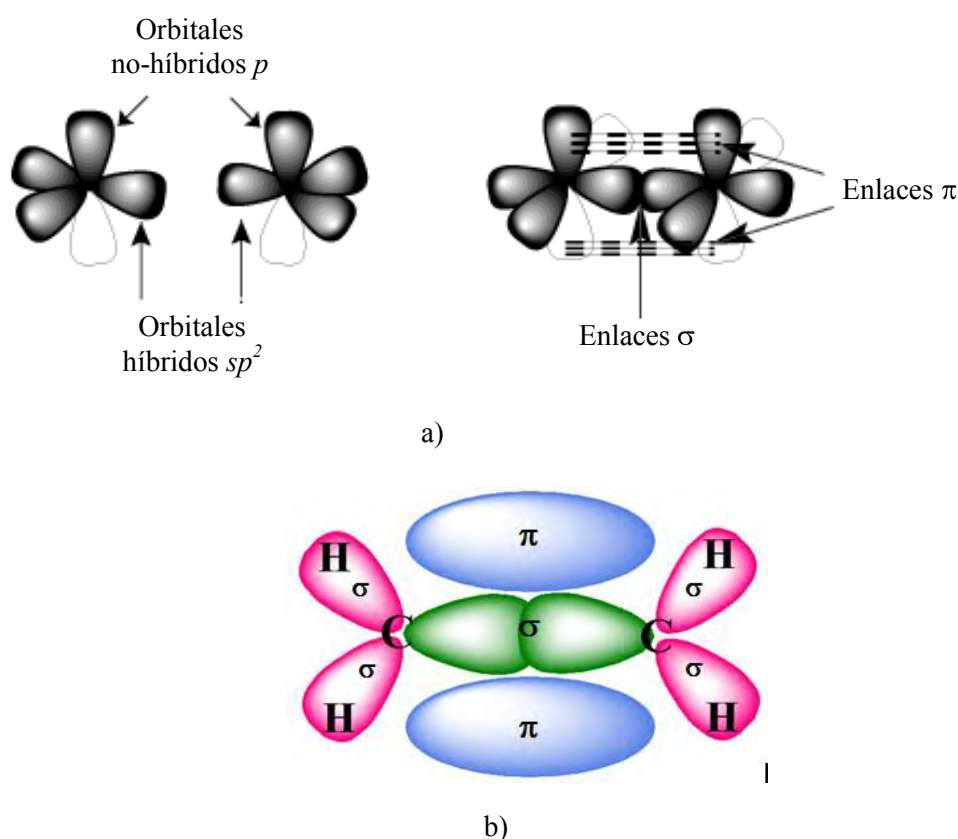


Figura 5.1 Enlaces presentes en la molécula de etileno, C_2H_4 . Existen enlaces σ entre los átomos de carbono-carbono y carbono-hidrógeno. Los dos orbitales $2p_z$ de los átomos de carbono se traslapan produciendo un enlace π , que se encuentra por encima y por debajo del plano de la molécula.

Las no linealidades electrónicas en la mayoría de los materiales orgánicos eficientes esencialmente están basadas en unidades moleculares con una alta deslocalización de electrones π a lo largo de la cadena (conjugación π), además poseen grupos donadores y aceptores de electrones en lados opuestos de la molécula, esto hace que las moléculas sean fácilmente polarizables bajo la influencia de un campo eléctrico de una onda electromagnética. En la figura 5.2 se muestra una representación de un sistema conjugado π con doble anillo ^[37].

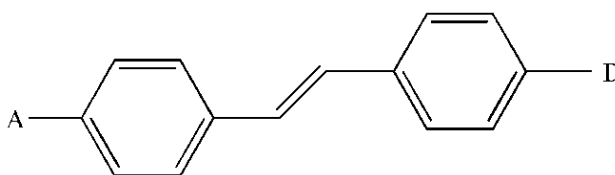


Figura 5.2. Sistema de conjugación π con doble anillo. D representa el grupo donador y A el grupo aceptor.

Una característica de los sistemas conjugados es que absorben, en general, a frecuencias más bajas que los sistemas no conjugados. Además, la banda de absorción de un compuesto orgánico puede modificarse incrementando la longitud de conjugación π o insertando grupos donadores y aceptores de electrones en el sistema conjugado. Un grupo donador puede proveer electrones adicionales al sistema π conjugado, permitiendo una fuerte interacción a partir de la combinación donador-aceptor. Esta interacción no solamente se ve afectada por la longitud de conjugación sino también por las posiciones relativas en el sistema conjugado. Debido a que las estructuras orgánicas pueden ser químicamente modificadas, las propiedades ópticas lineales y no lineales pueden alterarse. Otra de las ventajas de los materiales orgánicos es que tienen un costo relativamente bajo comparado con algunos materiales inorgánicos. Además, exhiben efectos no lineales considerables y tiempos de respuesta ultrarrápidos ^[38].

5.3 Porphirinas

Las porfirinas son materiales orgánicos π -conjugados con electrones deslocalizados que llaman la atención tanto de químicos como de físicos por sus singulares propiedades

electrónicas y ópticas, tales propiedades las hacen apropiadas para aplicaciones en óptica no lineal ^[39]. Otras aplicaciones de interés que han sido reportadas son: en la generación de huecos espectrales en la región del visible (“hole-burning”), como memorias de almacenamiento ^[40,41] terapia fotodinámica ^[42], sensores ópticos y electroquímicos ^[43], además de limitación óptica ^[44].

Una de las razones por las que las porfirinas son materiales atractivos para la última aplicación mencionada es que las bandas de absorción lineal de las porfirinas se encuentran en el espectro visible, estas son denominadas banda Soret (también conocida como banda B) y las bandas Q, las cuales son atribuidas a las transiciones entre orbitales moleculares π, π^* del anillo de la porfirina. Generalmente la banda Soret se encuentra cerca de 400 nm, mientras que las bandas Q se localizan entre 450 y 650 nm ^[45]. Esto representa una gran ventaja, puesto que existe una absorción lineal en una gran parte del espectro visible, que aunada a una posible absorción eficiente del estado excitado se podría obtener una limitación óptica.

En el presente capítulo se presentan los dos grupos de moléculas bajo estudio (ambos grupos de moléculas son porfirinas), sus estructuras moleculares, algunas de sus características como lo son el punto de fusión y los disolventes orgánicos en que son solubles. Además, se define brevemente el proceso sol-gel, así como sus principales ventajas y desventajas, puesto que en el presente trabajo se estudiaron algunas porfirinas como dopantes de vidrios sol-gel.

5.3.1 Definición de porfirina

Las porfirinas son compuestos formados por cuatro unidades de pirrol cuyas posiciones alfa están unidas por puentes CH (metínicos). Figura 5.3. Las porfirinas no son en realidad derivados del pirrol, sino de un sistema aromático nuevo, muy estable, cuyo término más sencillo es la porfina. A pesar de su estructura simple, ésta presenta grandes dificultades para su síntesis. La primera porfirina fue descrita por Rothmund ^[46] y por Fischer y Gleim ^[47] en 1936. La característica más sobresaliente de las porfirinas es la facilidad que tienen para formar quelatos con iones de muchos metales; el metal queda firmemente aprisionado en el espacio que limitan los cuatro átomos de

nitrógeno del sistema plano. Las porfirinas tienen colores vivos. El sistema básico tiene color rojo anaranjado, pero el color de cada compuesto depende de la naturaleza de los sustituyentes utilizados en su estructura y de la del átomo metálico central en caso de que lo tenga. Algunas porfirinas parcialmente reducidas son verdes.

El sistema porfirínico tiene gran importancia porque forma las unidades básicas del pigmento rojo de la sangre, hemoglobina, y del pigmento verde de las hojas, la clorofila [48].

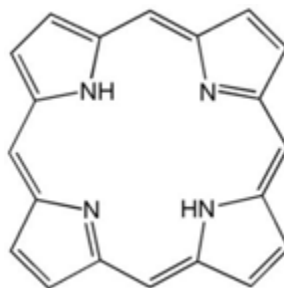


Figura 5.3. Estructura del núcleo de porfirina.

Las porfirinas ofrecen dos tipos de sustitución (Figura 5.4), las de las posiciones β -pirrólicas y la de las posiciones puente, denominadas *meso*, las cuales pueden ser sustituidas en el proceso de síntesis del anillo, mientras que las primeras requieren la introducción de sustituyentes en la síntesis previa de las unidades pirrólicas.

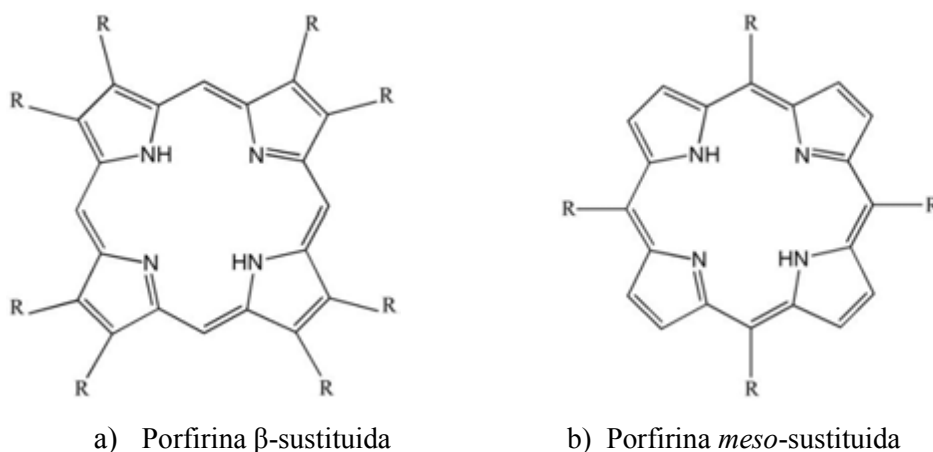


Figura 5.4. Tipos de sustitución de las porfirinas.

5.3.2 Química de la porfirina

Los carbonos metínicos (meso) y los carbonos beta-pirrólicos, son los responsables de que la porfirina experimente reacciones químicas muy típicas de los compuestos aromáticos, como en las reacciones electrofílicas, a las que se ven afectadas muy a menudo.

La transformación química de los macrociclos naturales y sintéticos de la porfirina y de sus sustitutos periféricos ha sido un área importante de investigación. Con el paso de los años se han desarrollado nuevas metodologías para el estudio de la funcionalización de la porfirina y de sus derivados.

Por otra parte, la existencia de ciertos sustitutos en una molécula de porfirina conduce a la disponibilidad de una gran variedad de porfirinas. Estas moléculas tienen una importante capacidad de ser metalizadas o desmetalizadas por elementos como el Fe, Zn, Cu, Ni y Mg, produciendo sales de metal. Los complejos de zinc(II), del cadmio (II) y del magnesio(II) tienden a ceder muy fácilmente un electrón a los compuestos de los macrociclos de la porfirina, por esto no son los mejores compuestos para la metalización, mientras que los complejos de níquel(II), del cobre (II), hierro (II) son los más comúnmente utilizados.

La estructura que adopta el anillo de una porfirina depende en gran parte del pH del medio. Esta estructura y la disposición en el espacio de los sustituyentes en *meso* en la periferia del macrociclo son claves en el proceso de homoasociación. Aunque en los dibujos de las estructuras moleculares de la tabla 5.1 no se muestra, en algunos casos como el de la molécula 5,15-diarilporfirinas (DPP), el anillo central es esencialmente plano y los grupos arilo se encuentran casi perpendiculares respecto a este plano central de tal forma que se reduce la repulsión estérica entre los anillos fenilo y los hidrógenos de las posiciones β vecinas. Estas moléculas son relativamente grandes y esto determina que en su empaquetamiento cristalino existan huecos en donde se incorporan moléculas de disolvente u otras moléculas orgánicas para dar estructuras de tipo clatrato (porfirinas esponja). Las metaloporfirinas tetrafenilsustituidas han sido propuestas como materiales moleculares microporosos con aplicaciones en reconocimiento molecular y separaciones químicas.

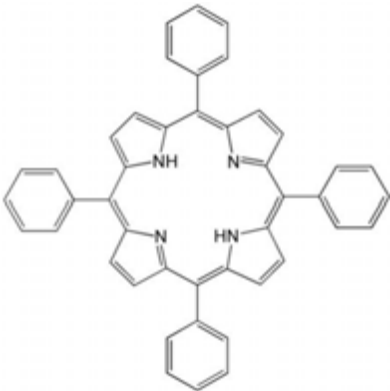
La solubilidad de un material depende del pH del medio. Por ejemplo, porfirinas que contengan grupos amino o piridilio serán solubles en medio ácido, las que contengan grupos de ácido carboxílico o fenóxido lo serán en un medio básico, mientras que las que contengan grupos iónicos serán solubles en medio neutro ^[49].

5.3.3 Grupo de porfirinas 1

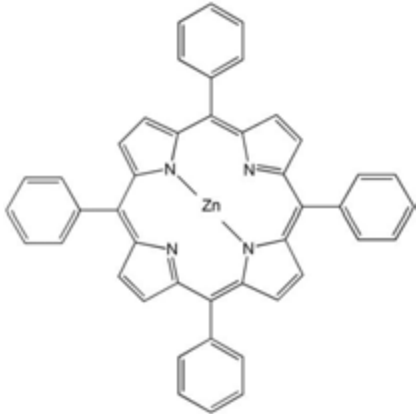
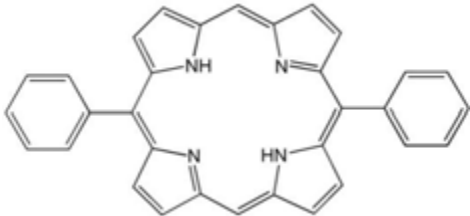
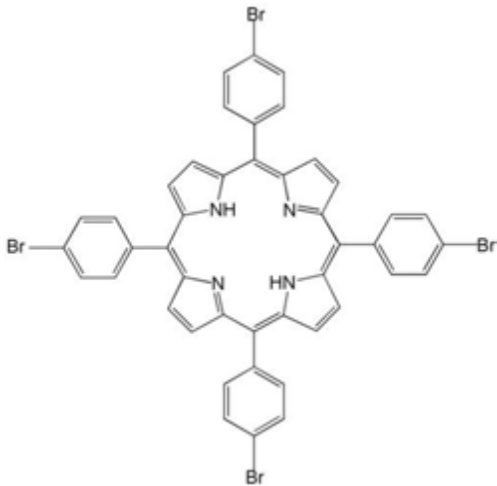
El primer grupo de porfirinas a estudiar en esta tesis consta principalmente de porfirinas meso-sustituidas y metaloporfirinas, aunque también hay porfirinas que presentan los dos tipos de sustitución (β y *meso*). Este grupo de porfirinas fue sintetizado por el Dr. H. García Ortega de la Facultad de Química, UNAM. Como el objetivo de este trabajo no se centra en la parte química, la síntesis de las porfirinas no se detallará, sin embargo estos procesos se pueden encontrar en los trabajos de las referencias 49 y 50.

Por simplicidad estas moléculas se denotarán como: TPP, ZnTPP, BrTPP, DPP, Br₂DPP, D(TMeOP)P, DPPS₃, BrDPPS₃ y ZnDPPS₃. La nomenclatura, estructura molecular y algunas características como su peso molecular, punto de fusión y los respectivos disolventes de estas porfirinas se muestra en la tabla 5.1.

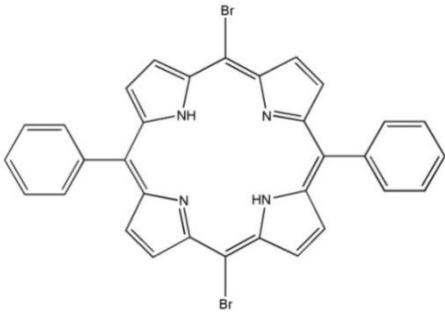
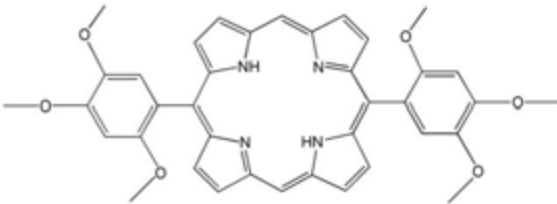
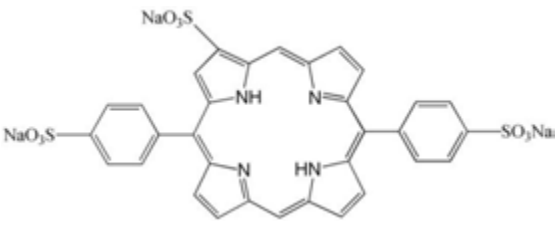
Tabla 5.1. Estructuras moleculares de las porfirinas.

<p style="text-align: center;">TPP</p> 	<p style="text-align: center;">5,10,15,20-Tetraferenilporfirina $C_{44}H_{30}N_4$ PM=614.74 g/mol p. f. > 300 °C Soluble en CH₂Cl₂ y CHCl₃</p>
--	---

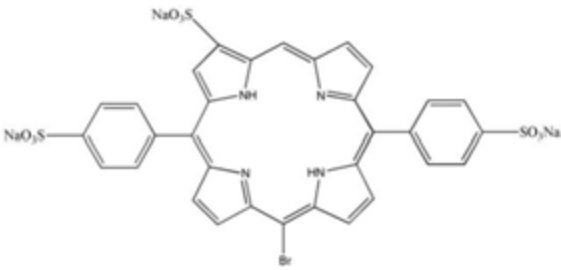
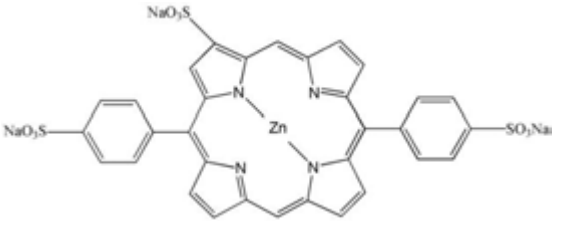
Continuación de la Tabla 5.1. Estructuras moleculares de las porfirinas.

<p style="text-align: center;">ZnTPP</p> 	<p>5,10,15,20-Tetrafenilporfirina de zinc (II)</p> <p>$C_{44}H_{28}N_4Zn$</p> <p>PM=678.11 g/mol</p> <p>p. f. > 300 °C</p> <p>Soluble en CH_2Cl_2 y $CHCl_3$</p>
<p style="text-align: center;">DPP</p> 	<p>5,15-Difenilporfirina</p> <p>$C_{32}H_{22}N_4$</p> <p>PM=462.54 g/mol</p> <p>p. f. > 300 °C</p> <p>Soluble en CH_2Cl_2 y $CHCl_3$</p>
<p style="text-align: center;">BrTPP</p> 	<p>5,10,15,20-Tetra-(4-bromofenil)porfirina</p> <p>$C_{44}H_{28}N_4Br_4$</p> <p>PM=930.32 g/mol</p> <p>p. f. > 300 °C</p> <p>Soluble en CH_2Cl_2 y $CHCl_3$</p>

Continuación de la Tabla 5.1. Estructuras moleculares de las porfirinas.

<p style="text-align: center;">Br₂DPP</p> 	<p>10,20-Dibromo-5,15-Difenilporfirina</p> <p>$C_{32}H_{20}Br_2N_4$</p> <p>PM=620.34 g/mol</p> <p>p. f. > 300 °C</p> <p>Soluble en CH₂Cl₂ y CHCl₃</p>
<p style="text-align: center;">D(TMeOP)P</p> 	<p>5,15-bis(2,4,5-trimetoxifenil)porfirina</p> <p>$C_{38}H_{24}N_4O_6$</p> <p>PM=642.70 g/mol</p> <p>p. f. > 300 °C</p> <p>Soluble en CH₂Cl₂ y CHCl₃</p>
<p style="text-align: center;">DPSS3</p> 	<p>Sal trisódica de la 2-sulfonato-5,15-bis(4-sulfonatofenil)porfirina</p> <p>$C_{32}H_{19}N_4Na_3O_9S_3$</p> <p>PM=768.68 g/mol</p> <p>p. f. > 300 °C</p> <p>Soluble en H₂O, MeOH, EtOH, DMSO y DFM</p>

Continuación de la Tabla 5.1. Estructuras moleculares de las porfirinas.

<p style="text-align: center;">BrDPPS₃</p> 	<p>Sal trisódica de la 10-bromo-2-sulfonato-5,15-bis(4-sulfonatofenil)porfirina</p> <p>$C_{32}H_{18}BrN_4Na_3O_9S_3$</p> <p>PM=847.58 g/mol</p> <p>p. f. > 300 °C</p> <p>Soluble en H₂O, MeOH, EtOH, DMSO y DFM</p>
<p style="text-align: center;">ZnDPPS₃</p> 	<p>Sal trisódica de la 2-sulfonato-5,15-bis(4-sulfonatofenil)porfirina de zinc (II)</p> <p>$C_{32}H_{17}N_4Na_3O_9S_3Zn$</p> <p>PM=832.05 g/mol</p> <p>p. f. > 300 °C</p> <p>Soluble en H₂O, MeOH, EtOH, DMSO y DFM</p>

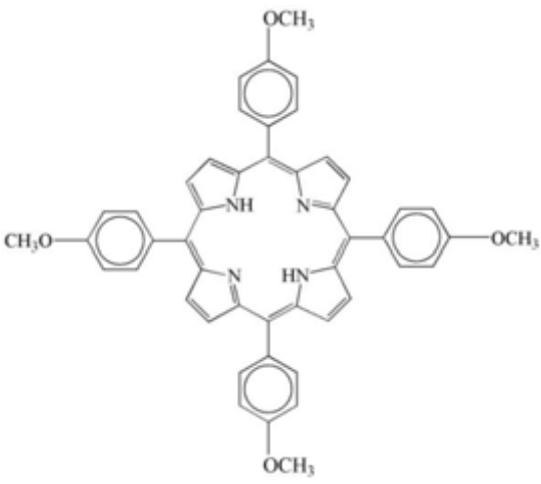
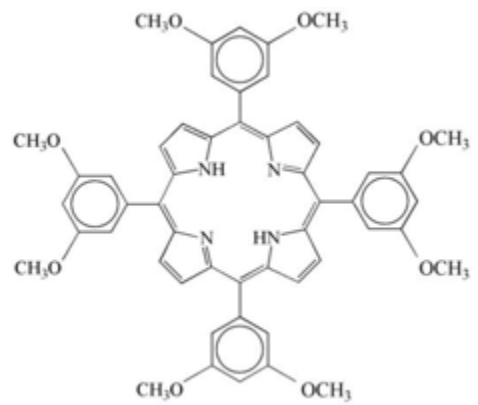
En el caso de las moléculas DPPS₃, BrDPPS₃ y ZnDPPS₃ son solubles en agua ya que poseen grupos polares como lo es el grupo sulfonato, además de este grupo existen otros grupos responsables de la solubilidad de las moléculas en agua como lo son los grupos amino o amonio, estos grupos hacen que la molécula pueda presentar interacciones intermoleculares fuertes con el centro de otras moléculas de porfirinas.

En general, las porfirinas en disolución presentan el fenómeno de agregación, sin embargo éste se puede evitar. Una manera de hacerlo es mediante la sustitución en las posiciones *meso* con grupos sulfonato, otra forma es con un metal en el centro de la estructura de la porfirina como es el caso de las metaloporfirinas.

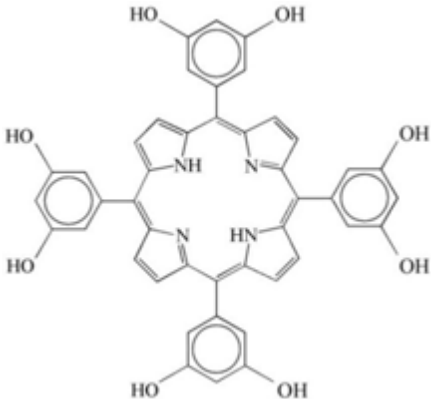
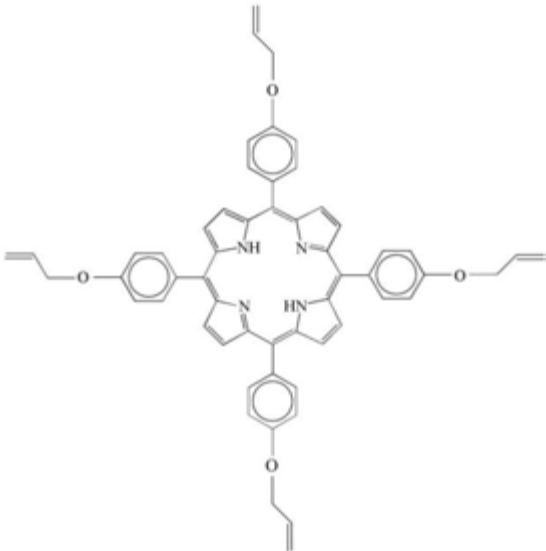
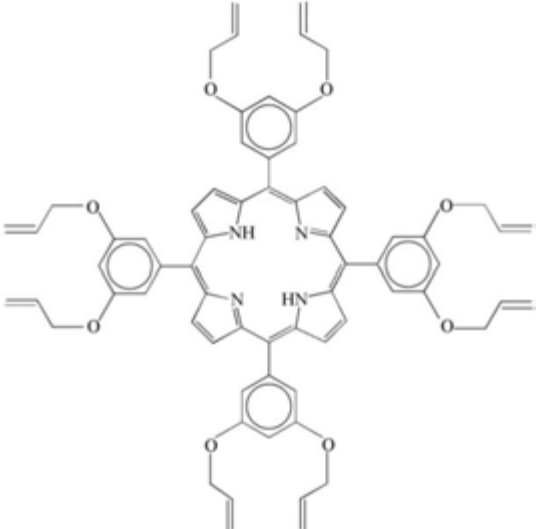
5.3.4 Grupo de porfirinas 2 (meso-sustituidas)

El segundo grupo de moléculas estudiadas también pertenece a la familia de las porfirinas, este grupo consta de 5 moléculas, que por simplicidad se denotarán como: EXF-04, EXF-05, EXF-11, EXF-21 y EXF-22. Enseguida se muestran sus estructuras moleculares, nomenclatura y respectivos disolventes. A diferencia del grupo 1 de porfirinas, este nuevo grupo de moléculas presenta estructuras más complejas, éstas tienen como base la estructura de la porfirina, es decir, las cuatro unidades de pirrol unidas por puentes metínicos y en sus posiciones meso (5, 10, 15 y 20) tienen bencenos con radicales hidroxilo y metoxi.

Tabla 5.2. Estructuras moleculares del segundo grupo de moléculas bajo estudio.

<p style="text-align: center;">EXF-04</p> 	<p style="text-align: center;">5,10,15,20-Tetraquis(4- metoxifenil)porfirina $C_{48}H_{38}N_4O_4$ PM=734.86 g/mol p. f. > 300 °C Soluble en $CHCl_3$, CH_2Cl_2</p>
<p style="text-align: center;">EXF-05</p> 	<p style="text-align: center;">5,10,15,20-Tetraquis(3,5- dimetoxifenil)porfirina $C_{52}H_{46}N_4O_8$ PM=854.96 g/mol p. f. > 300 °C Soluble en $CHCl_3$, CH_2Cl_2</p>

Continuación de la Tabla 5.2. Estructuras moleculares del segundo grupo de moléculas bajo estudio.

<p style="text-align: center;">EXF-11</p> 	<p style="text-align: center;">5,10,15,20-Tetraquis(3,5- dihidroxifenil)porfirina</p> <p style="text-align: center;">$C_{44}H_{30}N_4O_8$</p> <p style="text-align: center;">PM=742.75 g/mol</p> <p style="text-align: center;">p. f. > 300 °C</p> <p style="text-align: center;">Soluble en MeOH</p>
<p style="text-align: center;">EXF-21</p> 	<p style="text-align: center;">5,10,15,20-Tetraquis(4- aliloxifenil)porfirina</p> <p style="text-align: center;">$C_{52}H_{38}N_4O_4$</p> <p style="text-align: center;">PM=782.9 g/mol</p> <p style="text-align: center;">p. f. > 300 °C</p> <p style="text-align: center;">Soluble en $CHCl_3$, CH_2Cl_2</p>
<p style="text-align: center;">EXF-22</p> 	<p style="text-align: center;">5,10,15,20-Tetraquis(3,5- dialiloxifenil)porfirina</p> <p style="text-align: center;">$C_{60}H_{46}N_4O_8$</p> <p style="text-align: center;">PM=951.05 g/mol</p> <p style="text-align: center;">p. f. > 300 °C</p> <p style="text-align: center;">Soluble en $CHCl_3$, CH_2Cl_2</p>

5.4 Sol-gel

Las porfirinas y sus derivados son materiales fotónicos interesantes conocidos por su gran no linealidad de tercer orden y por su aplicación en limitación óptica ^[46]. La mayoría de los trabajos reportados de estos materiales son en estado líquido, sin embargo esto dificulta su manipulación al incorporarlos en dispositivos o arreglos experimentales. Esto sugiere el uso de matrices en estado sólido que incorporen a las porfirinas y que solucionen este problema, manteniendo la respuesta no lineal grande. Un proceso que ha sido bien estudiado para generar vidrios dopados a bajas temperaturas es el método de sol-gel. Se han reportado algunas porfirinas mezcladas con aluminosilicatos sol-gel como la TPPS, CuTPPS y la ZnTPPS para aplicaciones en limitación óptica; estos estudios se realizaron a 584 nm con un láser excimer (Lambda Physik), bombeado por un láser de colorante. El ancho del pulso fue 15 ns y la energía por pulso 4.2 mJ. El fenómeno responsable de esta aplicación fue atribuido a la absorción saturable reversible. De acuerdo a su análisis concluyeron que la ZnTPPS es un potencial candidato para aplicaciones en limitación óptica ^[51]. Esta fue una de las motivaciones del estudio en este trabajo de tesis de las porfirinas incorporadas en vidrios sol-gel bajo radiación láser CW a longitudes de onda infrarrojas.

Enseguida se define brevemente el proceso sol-gel y se mencionan sus principales ventajas y desventajas. No se profundizará en el proceso de elaboración de las porfirinas en sol-gel ya que no es el objetivo de esta tesis.

El proceso *sol-gel* se utiliza para sintetizar cerámicas y vidrios de alta pureza y homogeneidad que posean propiedades texturales (superficie específica y porosidad) determinadas. Asimismo, el proceso permite sintetizar materiales híbridos orgánico-inorgánicos ya que las bajas temperaturas que utiliza preservan la integridad del polímero orgánico. Por este proceso se han obtenido gran diversidad de materiales en formas muy variadas: partículas, fibras, recubrimientos, películas delgadas, monolitos, membranas porosas, etc.

El método comienza con la preparación de una suspensión coloidal, *sol*, que evoluciona hasta convertirse en un sólido continuo embebido en un líquido, *gel*, que se trata térmicamente para obtener un material sólido.

Las partículas coloidales del *sol* tienen un tamaño comprendido entre 1 y 1000 nm, por lo que entre ellas predominan las fuerzas de corto alcance (Van der Waals y electrostáticas) sobre las gravitacionales, quedando suspendidas en la matriz líquida. La estabilidad de un coloide depende de la resistencia a la agregación de las partículas.

Para la obtención del *sol* se pueden utilizar como precursores sales inorgánicas o alcóxidos metálicos. Una vez obtenido el *sol*, se deja en reposo para que puedan tener lugar los procesos de *hidrólisis* y *policondensación* que conducen a la formación del *gel*. Posteriormente, se somete al *gel* a diversos tratamientos térmicos para obtener el material con las propiedades deseadas ^[52].

El proceso *sol-gel* consta de 7 etapas, enseguida se describen brevemente.

1. Preparación del sol
2. Hidrólisis
3. Condensación
4. Gelificación
5. Envejecimiento
6. Secado
7. Estabilización y densificación

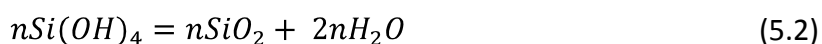
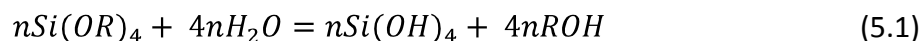
1. Preparación del sol

En esta etapa se deben considerar dos aspectos muy importantes como lo son la selección e influencia del precursor y la proporción de agua en la preparación del sol. El objetivo de la selección de los precursores es identificar aquellos que contengan los monómeros que formen, mediante polimerización, el producto $M - O - M$ (donde M es un metal y O el oxígeno), a la vez se busca que los subproductos de la reacción puedan abandonar el sistema fácilmente. Los alcóxidos metálicos, $M(OR)_n$, poseen las características citadas, donde M es el metal y R es un radical alquilo. Por tanto, la selección de la solución precursora se basa en las reacciones de hidrólisis y policondensación de los alcóxidos metálicos.

Además de los efectos eléctricos y estéricos de los sustituyentes, debe tomarse en cuenta el carácter hidrofóbico o hidrofílico del precursor. El tetrametoxisilano, $Si(OCH_3)_4$, y el tetraetoxisilano, $Si(OC_2H_5)_4$, también conocidos como tetrametilortosilicato (TMOS) y tetraetilortosilicato (TEOS) son algunos de los precursores utilizados comúnmente en la preparación de vidrios sol-gel de silicio.

Como el TEOS o TMOS y el agua son inmiscibles en todas las proporciones, es necesario adicionar un codisolvente para conseguir la miscibilidad que facilita la hidrólisis. Sin embargo, dado que el alcohol es un producto de la hidrólisis, si se mezclan mecánicamente el TEOS y el agua, con el tiempo se forma una sola fase.

Sin embargo, la cantidad de agua agregada para la hidrólisis del TMOS o el TEOS es determinada por las ecuaciones de reacción:



La proporción estequiométrica agua/alcóxido para la hidrólisis completa es 4. Puede emplearse una proporción menor ya que la reacción de condensación da lugar a la producción de agua (ec. 5.2). Sin embargo, si la cantidad de agua es demasiado pequeña, la hidrólisis se retarda debido a la reducción de las concentraciones de reactivos. Análogamente, si se emplean cantidades de agua muy grandes se diluye el alcóxido y aumenta el *tiempo de gelificación* ^[54]; además de asegurar la hidrólisis completa y la formación de enlaces cruzados que a su vez forman una red tridimensional fuerte de uniones Si – O – Si (silicio, oxígeno, silicio), a través del gel ^[53]. Se ha reportado que la velocidad de hidrólisis es máxima cuando la proporción molar agua/alcóxido es 8 ^[54].

El alcohol y el agua dejan de ser necesarios después de que se ha formado el sol.

2. Influencia del catalizador en los procesos de hidrólisis y policondensación

Los procesos de hidrólisis y policondensación pueden acelerarse o retardarse mediante el empleo de un catalizador ácido o básico. Los catalizadores ácidos tal como el ácido clorhídrico y el ácido nítrico promueven la hidrólisis mediante una reacción electrofílica. La velocidad de hidrólisis de la mezcla aumenta linealmente conforme el

pH de la mezcla precursora decrece a partir de 7. Los soles preparados a partir de soluciones ácidas requieren de un largo tiempo para gelatinizar, y el gel resultante sufre una gran contracción durante el secado.

La hidrólisis de TMOS y TEOS usando un catalizador básico se lleva a cabo por una reacción nucleofílica. Bajo estas condiciones la hidrólisis se efectúa lentamente y los monómeros de silicato tienden a condensarse antes de que se hidrolicen totalmente. En general, los geles generados a partir de soluciones con catalizadores básicos, tales como el amoníaco, tienden a contraerse en menor medida que aquellos producidos a partir de una solución ácida. El xerogel resultante tiene una baja densidad ^[55].

3. Policondensación

La polimerización para formar enlaces siloxano ocurre mediante una reacción de condensación que produce agua o alcohol (como en la reacción siguiente):



Una vez iniciadas las reacciones de hidrólisis y policondensación con la solución de $TMOS + H_2O$, se obtienen suficientes uniones de Si-O-Si. Estas uniones forman partículas (submicrométricas) coloidales llamadas sol. El tamaño de las partículas depende del pH y del cociente de la solución ($[H_2O]/[Si(OR)_4]$), así como de otras variables mostradas en la referencia 56.

4. Gelificación

En la gelificación, las partículas de sílice producidas por hidrólisis y condensación se unen hasta formar un agregado gigante que ocupa todo el recipiente. En ese instante, a pesar de que la mezcla tiene una alta viscosidad, existen muchas partículas del sol atrapadas en el agregado gigante aunque no unidas a él. Este gel inicial tiene una alta viscosidad pero baja elasticidad. En el punto de gelificación no hay intercambio de energía, ni algún cambio químico; sólo un repentino incremento de la viscosidad. A partir de entonces, la gelificación continúa con más entrecruzamiento e inclusión de partículas sol aisladas, dando lugar a un aumento de la elasticidad ^[54].

5. Envejecimiento

Los estudios de RMN (Resonancia Magnética Nuclear) de muestras gelificadas muestran un incremento gradual en el número de especies Q^3 y Q^4 (silicio unido vía 4 puentes de oxígeno a otros 3 ó 4 átomos de silicio) debido a entrecruzamiento vía reacciones de condensación de los grupos hidroxilo en los poros de la superficie. Este proceso puede continuar durante meses para muestras a temperatura ambiente. El efecto resultante es el aumento de rigidez y la contracción de la muestra. La reducción de volumen ocurre porque se forman nuevos enlaces donde antes había sólo interacciones débiles entre los grupos hidroxilo y alcoxi. Esta reducción conduce a la expulsión de líquido de los poros del *gel*, de modo que las muestras en recipientes herméticos cambian gradualmente de aspecto de *geles* homogéneos a monolitos reducidos transparentes inmersos en líquido. A este proceso se le conoce como *sinéresis*.

Con el proceso de envejecimiento se obtiene un mejoramiento de las propiedades del material. Además este proceso puede controlarse variando el pH, temperatura, presión, medio líquido y composición de la mezcla precursora consiguiendo así una optimización.

6. Secado

Al secarse, un *gel* reducirá su tamaño una cantidad igual al volumen de agua o de otro líquido que se ha evaporado. Esta fase puede ocurrir sólo en *geles* que son aún muy flexibles y capaces de adaptarse a un volumen reducido. Durante el *secado*, la estructura de los *geles* es más compacta y el entrecruzamiento adicional da lugar a una rigidez creciente. En el *punto crítico*, el *gel* está demasiado rígido como para soportar más reducción a medida que el líquido se evapora. En este punto el líquido retrocede dentro de los poros de la estructura del *gel*. Debido a su tensión superficial y al pequeño tamaño de los poros, se generan grandes tensiones. A menos que el *gel* se haya preparado cuidadosamente para tener un entrecruzamiento óptimo, así como un cuidadoso envejecimiento, se fracturará debido a estrés capilar. Como efecto del *secado*, algunas muestras tienden a desarrollar superficies cóncavas. Para evitar la fractura de los *geles* puede realizarse un secado supercrítico, liofilización, etc.

7. Estabilización y densificación

El tratamiento térmico necesario para la estabilización de los vidrios para que puedan manejarse en condiciones ambiente recibe el nombre de *estabilización*. El calentamiento de los xerogeles produce una disminución del número de hidroxilos eliminados por condensación, reduciendo la energía libre del gel y aumentando su estabilidad. Como consecuencia de ello, tiene lugar un aumento de la viscosidad del xerogel y una pérdida de peso. Asimismo, a temperaturas todavía superiores tiene lugar la *densificación* en la que se produce una reducción de volumen y se elimina la porosidad obteniéndose vidrios y cerámicas densas ^[54].

5.4.1 Ventajas y desventajas del proceso sol-gel

Como en cualquier proceso de fabricación de los materiales, existen ventajas y desventajas, enseguida se enlistan algunas de ellas.

Las ventajas son:

1. La posibilidad de preparar materiales muy porosos y nanocristalinos.
2. La degradación debida a la temperatura en el proceso de fabricación del sol-gel es mínima ya que en la mayor parte del proceso se realiza a bajas temperaturas (excepto en la estabilización y densificación), obteniéndose de esta manera una gran pureza.
3. Se puede controlar, modificando los precursores, las velocidades de hidrólisis y condensación, el tamaño de partícula, la porosidad y la estructura química del material final.
4. Mediante la regulación de las condiciones de secado y envejecimiento se consigue controlar el tamaño de poro y la resistencia mecánica.
5. Empleando precursores organometálicos que contienen ligandos orgánicos polimerizables se pueden obtener materiales que contengan redes poliméricas orgánicas e inorgánicas.
6. Dado que los precursores son líquidos, es posible obtener películas, fibras y monolitos sin necesidad de maquinaria o fundido.

Entre las principales desventajas en el proceso sol-gel se encuentran:

1. Elevados costos de fabricación, ya que los precursores son un tanto caros y sensibles a la humedad, de esta manera se limita la producción a gran escala.
2. El proceso requiere demasiado tiempo y en la etapa de secado se pueden producir fracturas del material.
3. Una gran porosidad en los materiales implica que se degradarán más fácilmente al entrar en contacto con el medio ambiente.
4. Esta tecnología no es fácilmente aplicable a la producción de materiales con composiciones químicas complicadas, dado que el proceso implica una serie de reacciones químicas complejas y puede hacerse muy difícil o casi imposible tener un seguimiento de todas las posibles reacciones involucradas y detectar aquellas en donde se pudiese degradar el producto final.

CAPÍTULO 6

DESARROLLO EXPERIMENTAL Y RESULTADOS

6.1 Introducción

La mayor parte de los estudios de las propiedades ópticas de las porfirinas se han hecho en estado líquido, sin embargo para aplicaciones fotónicas es preferible tener materiales en estado sólido. Tomando en cuenta el punto anterior, la motivación de esta tesis surge de la necesidad de ampliar los estudios de las porfirinas en películas de estado sólido y en vidrios dopados, los cuales fueron fabricados por el método de sol-gel. En la literatura se han reportado algunos casos de materiales orgánicos empleados para dopar vidrios sol-gel, los cuales han sido utilizados en varias aplicaciones, entre las que se encuentran medios láser de estado sólido, películas delgadas, revestimientos, sensores químicos y limitación óptica [19-21]. Particularmente para esta última aplicación se han reportado materiales como las ftalocianinas y metaloporfirinas [22-28]. En este capítulo se presentan los estudios de caracterización de porfirinas en soluciones, películas solidas y vidrios dopados sol-gel. Para esto, primeramente se presentarán las concentraciones molares de las soluciones, se describirá brevemente el proceso de preparación de las muestras y el proceso de elaboración de películas de polímeros dopadas con las porfirinas. Por otra parte, se describirán los arreglos experimentales para Z-scan, limitación óptica, el arreglo para determinar la sección transversal de fluorescencia excitada por dos fotones, además del arreglo para determinar el valor de la susceptibilidad no lineal de tercer orden de un segundo grupo de porfirinas. Finalmente se muestran los resultados obtenidos en cada experimento.

6.2 Preparación de muestras y espectros de absorción

Se prepararon diferentes muestras en solución, película y sol-gel para analizar sus propiedades ópticas no lineales. A continuación se menciona el procedimiento para preparar cada una de ellas.

a) Porfirinas en solución

El primer grupo de porfirinas usadas fueron diluidas en tolueno o metanol de acuerdo a lo mencionado en la sección 6.3.1. Es decir, las moléculas TPP, BrTPP, ZnTPP, DPP, Br₂DPP, D(TMeOP)P fueron diluidas en tolueno y la DPPS₃, BrDPPS₃ y ZnDPPS₃ en metanol, las concentraciones de estas soluciones se ajustaron de tal forma que su transmisión lineal en una celda de cuarzo de 1 mm fuera del ~75% a la longitud de onda de 532 nm. En la tabla 6.1 se muestran sus respectivas concentraciones y transmitancias de cada porfirina.

Tabla 6.1. Concentraciones de las soluciones de las porfirinas.

Porfirina	Concentración (mol/L)	Transmisión (a 532 nm)
TPP	2.4×10^{-4}	0.72
BrTPP	2.45×10^{-4}	0.72
ZnTPP	1×10^{-4}	0.75
DPP	2.15×10^{-4}	0.74
Br ₂ DPP	3.2×10^{-4}	0.72
D(TMeOP)P	2×10^{-4}	0.77
DPPS ₃	3.75×10^{-4}	0.76
BrDPPS ₃	4.5×10^{-4}	0.76
ZnDPPS ₃	2.4×10^{-4}	0.76

Se obtuvieron los espectros de absorción de las porfirinas para las concentraciones mostradas en la tabla 6.1 con un espectrofotómetro Lambda 900 de Perkin-Elmer. Estos espectros se muestran en la figura 6.1. Para observar mejor las bandas de absorción secundarias se realizó una amplificación de éstas, tal como se muestra en la parte superior derecha de cada figura.

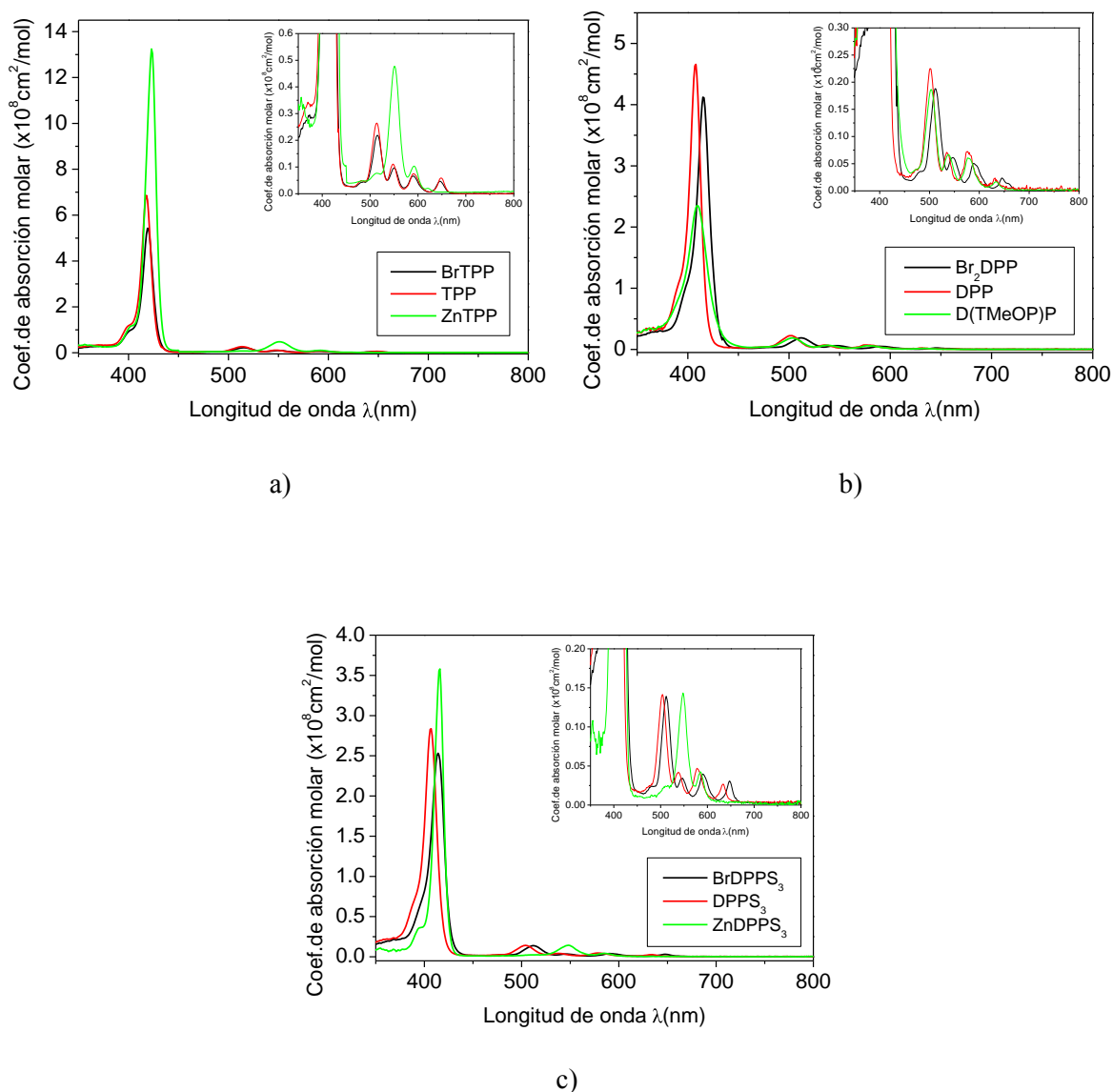


Figura 6.1. Espectros de absorción molar de las porfirinas, a) BrTPP, TPP y ZnTPP, b) Br₂DPP, DPP y D(TMeOP)P, c) BrDPPS₃, DPPS₃ y ZnDPPS₃.

Como puede observarse de los espectros mostrados anteriormente y cuyas concentraciones fueron mostradas en la tabla 6.1, las bandas de absorción de las porfirinas se encuentran entre 407-423 nm (banda Soret) y 500-650 nm (banda Q); en la Tabla 6.2 se muestran las longitudes de onda en las que se encuentran estos máximos de absorción.

Tabla 6.2. Posiciones de la banda Soret y de las bandas Q de las porfirinas en la longitud de onda máxima.

Porfirina	Posición de la banda Soret (nm)	Posición de las bandas Q (nm)
TPP	418	515, 549, 588 y 646
BrTPP	419	515, 550, 591 y 646
ZnTPP	423	554 y 595
DPP	407	502, 536, 575 y 531
Br ₂ DPP	416	513, 548, 589 y 645
D(TMeOP)P	409	504, 539, 576 y 632
DPSP ₃	407	504, 538, 578 y 634
BrDPSP ₃	415	512, 546, 590 y 647
ZnDPSP ₃	416	548 y 585

Por otra parte se estudió un segundo grupo de porfirinas, denominado grupo EXF, los espectros de absorción se obtuvieron con el espectrofotómetro antes mencionado. Estos espectros se muestran en la figura 6.2. En la parte superior derecha de cada figura se muestra el mismo espectro amplificado con la finalidad de observar sus picos de absorción secundarios.

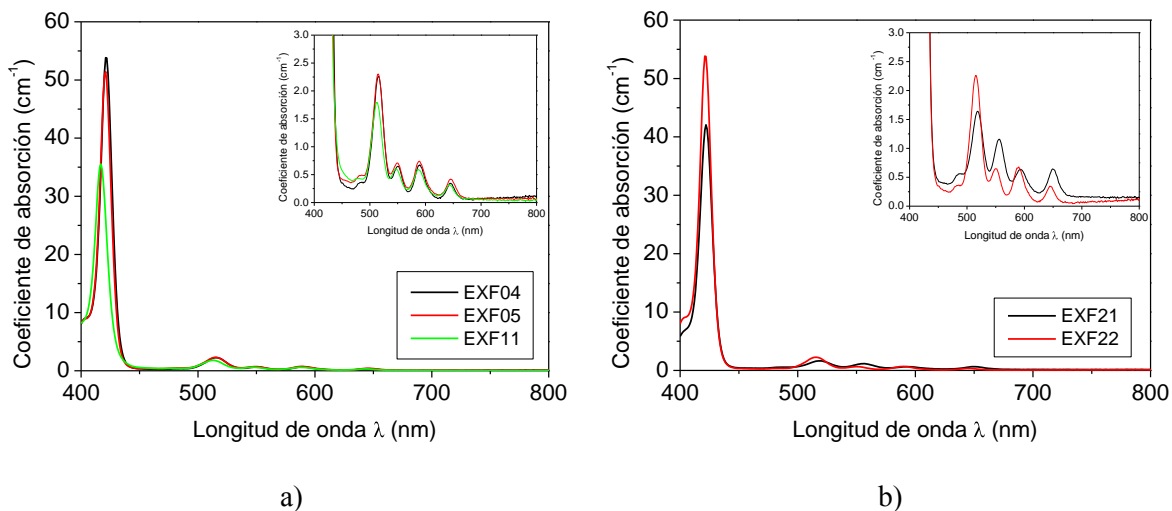


Figura 6.2. Espectros de absorción del segundo grupo de porfirinas. a) EXF-04, EXF-05 y EXF-11 y b) EXF-21 y EXF-22.

b) Porphirinas en película

Se prepararon películas sólidas de poliestireno dopadas con cada porfirina. Para preparar estas películas se utilizó una razón de 70:30 % en peso, correspondiendo el 70% del poliestireno (PS) y 30% de cada porfirina (TPP, DPP, D(TMeOP)P, DPPS3 o ZnDPPS3); estos materiales fueron disueltos en su respectivo disolvente (tolueno o diclorometano). Este material fue depositado en portaobjetos por medio de la técnica de spin coating. Las películas obtenidas fueron de buena calidad óptica y tuvieron un espesor aproximado de 200 nm que fue medido por medio de un perfilómetro Dektak 6M, Veeco. Posteriormente se tomaron los espectros de absorción de las películas con el espectrofotómetro Lambda 900. Para el segundo grupo de moléculas (EXF) se utilizó una razón de 50:50 % en peso del poliestireno (PS) y la molécula. El disolvente empleado en este caso fue el diclorometano. Las películas obtenidas fueron de buena calidad óptica y tuvieron un espesor típico entre 150 y 200 nm.

c) Porfirinas en Sol-Gel

Como el objetivo principal de este trabajo no es la elaboración de porfirinas en sol-gel, sino la caracterización de éstas por medio de técnicas espectroscopias no lineales, se utilizaron algunas porfirinas en sol-gel obtenidas previamente por el Ing. O. Bautista Félix en su trabajo de tesis profesional titulado “Preparación de sistemas híbridos orgánicos-inorgánicos mediante la técnica sol-gel y su caracterización óptica no lineal de tercer orden”^[57]. Estas porfirinas fueron la DPPS₃, BrDPPS₃ y la ZnDPPS₃, ya que son las únicas porfirinas del primer grupo que son solubles en metanol. A continuación se describe brevemente el proceso de formación de estos monolitos dopados con dichas porfirinas.

Para la formación de monolitos dopados se utilizó una solución precursora para el proceso sol-gel con la siguiente composición: 1 mol de Tetrametilortosilicato, $Si(OCH_3)_4$ (TMOS), 3 moles de Metanol (CH_3OH), 3 moles de Formamida (98%, H_2NCO_2H), 3 moles de Ácido Nítrico (HNO_3) y 9.82 moles de Agua (H_2O).

Primeramente la molécula dopante se disolvió en la mitad de la cantidad total de metanol a agregar, una vez hecho esto, se integró a la solución precursora, de tal forma que se mezclaron el TMOS, la Formamida y el Metanol (1.5 moles); y la solución de la molécula dopante (molécula, 1.5 moles de Metanol). Posteriormente se integró la solución resultante a la solución ácida (Agua, Ácido Nítrico); las dos soluciones obtenidas, se mezclaron por un lapso de 20 minutos mediante agitación magnética. La mezcla final se vació en un molde, el cual fue una caja de petri de 60 mm de diámetro por 15 mm de profundidad, hecha de Polietilentereftalato (PETE).

Finalizado el proceso de gelado, las muestras se introdujeron en una mufla a una temperatura de 35 °C y un tiempo de 48 horas; esto con el fin de eliminar el líquido remanente en ellas (agua y etanol). Finalmente, el monolito vítreo se cortó en pequeños segmentos, éstos a su vez fueron montados en láminas de mica donde quedaron expuestos como muestras sol-gel.

6.3 Arreglos experimentales y resultados

Una vez que las muestras se prepararon de acuerdo a la sección anterior, se caracterizaron sus propiedades ópticas no lineales con las técnicas de Z-scan, fluorescencia inducida por absorción de dos fotones, y THG. Los arreglos ópticos empleados en cada caso se describen brevemente en la siguiente sección.

6.3.1 Arreglo experimental de Z-scan de apertura abierta

Para determinar el coeficiente de absorción no lineal se empleó la técnica Z-scan de apertura abierta descrita en el capítulo 3. El arreglo experimental utilizado se muestra en la figura 6.3, éste consiste de un láser pulsado Nd:YAG con emisión en 532 nm (8 ns/pulso, 10 Hz) enfocado por una lente convergente f_1 sobre la porfirina en solución contenida en una celda de cuarzo de 1 mm, la cual se colocó en una montura sobre un riel y por medio de un motor a pasos controlado por computadora se desplazó en la vecindad del punto focal de la lente f_1 , estos desplazamientos fueron de $250 \mu\text{m}$; posteriormente la luz es colectada y enfocada hacia un detector de área grande de silicio (Marca New Focus, modelo 2031) por la lente f_2 , obteniéndose de esta manera la transmitancia de este medio no lineal en función de la posición. La adquisición de datos se llevó a cabo por medio de un programa hecho en LabView con el que se cuenta en el laboratorio.

Para obtener una mayor precisión en trazo de Z-scan se deben tomar un número de datos considerable, en este caso se tomaron aproximadamente 360 puntos por cada trazo. En el sistema de adquisición de datos utilizado se pueden manipular otros parámetros para obtener mejores resultados, éstos son: la resolución por paso (siendo la mínima resolución de $25 \mu\text{m}$), el número de adquisiciones por cada desplazamiento, opción promedio y el tiempo de adquisición por dato.

Haciendo uso de las opciones del sistema mencionadas anteriormente para reducir los errores producidos por las fluctuaciones del láser, se tomaron 3 lecturas de la transmitancia del material por cada desplazamiento y el tiempo de adquisición de cada dato fue 400 ms.



Figura 6.3. Arreglo de Z-scan de apertura abierta

6.3.2 Resultados z-scan de apertura abierta

Para conocer la potencia utilizada y la distancia de Rayleigh fue necesario medir el diámetro del haz, siendo el método de la navaja una herramienta apropiada ^[58]. Esta técnica consiste en desplazar el perfil de una navaja ubicada entre el haz y el detector, dicho desplazamiento es perpendicular al eje de propagación del haz (eje Z) y en el plano focal de la lente, finalmente la intensidad transmitida por la obstrucción es registrada por el detector. Figura 6.4. Para los desplazamientos perpendiculares se utilizó un motor de pasos de $2.5 \mu\text{m}$, para asegurarse que realmente se encontraba en el punto focal se tomaron varias mediciones a lo largo del eje de propagación hasta encontrar el diámetro menor.

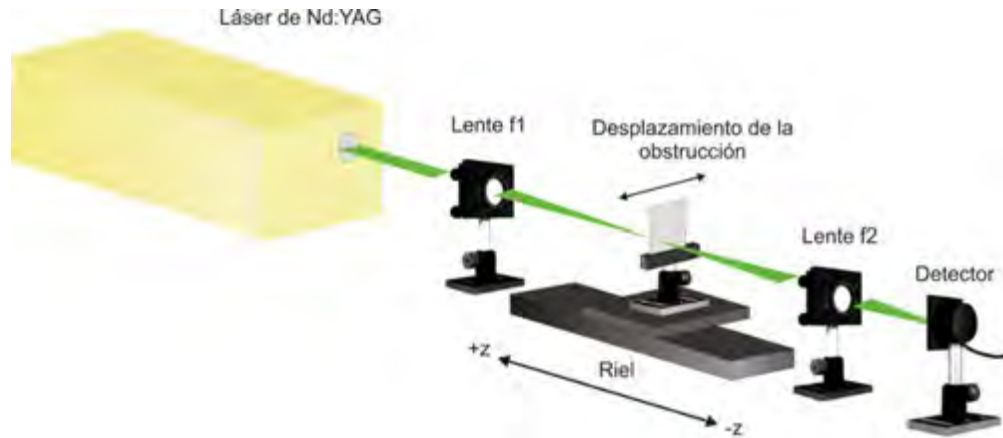


Figura 6.4. Esquema experimental del método de la navaja para la medición del diámetro del haz.

En la gráfica de la figura 6.5 se muestra la medición del diámetro del haz, para determinar este parámetro se consideró la ecuación

$$\varphi = 2\sqrt{2}\gamma^{-1}, \quad (6.1)$$

donde φ es el radio del haz, $\gamma^{-1} = 0.552(x_{90} - x_{10})$, x_{90} y x_{10} son los puntos donde la potencia del haz no bloqueado por la navaja está al 90% y 10%, respectivamente. Para nuestro arreglo experimental se determinó que el diámetro del haz era de $68 \mu\text{m}$; una vez obtenido este parámetro se calculó el rango de Rayleigh (z_0), siendo este $\sim 0.682 \text{ cm}$.

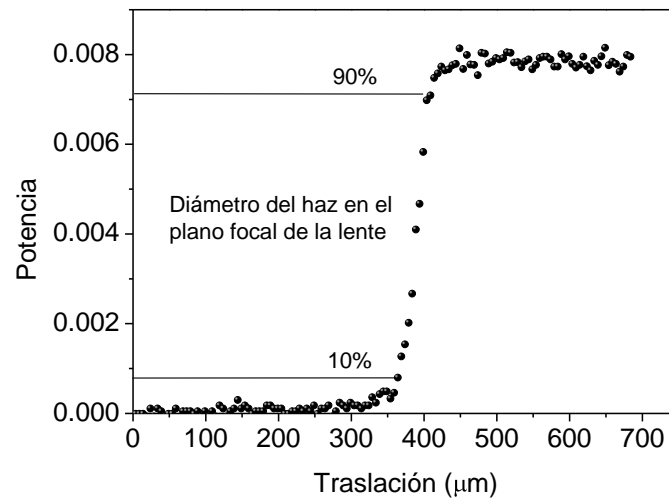
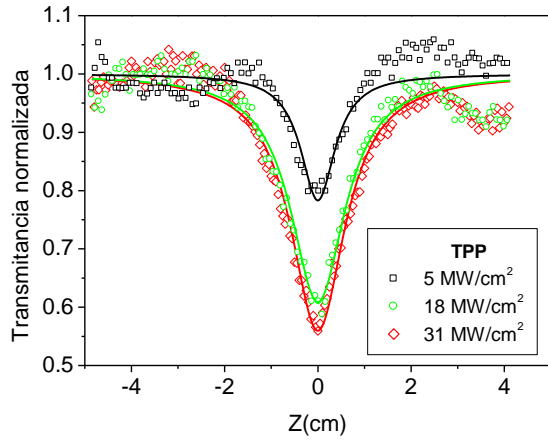
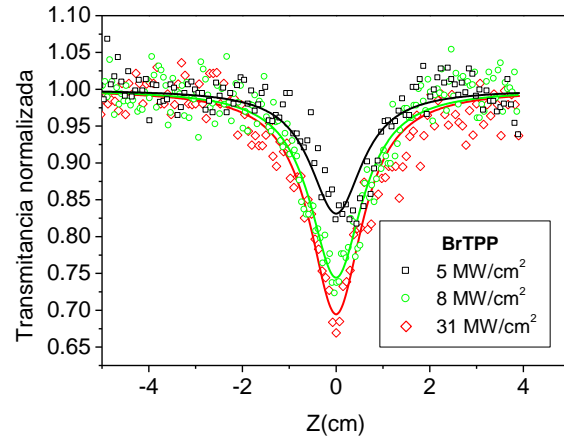


Figura 6.5. Medición del diámetro del haz en el plano focal. La distancia de traslación es la posición de la navaja y ésta a su vez es perpendicular al eje de propagación del haz (z).

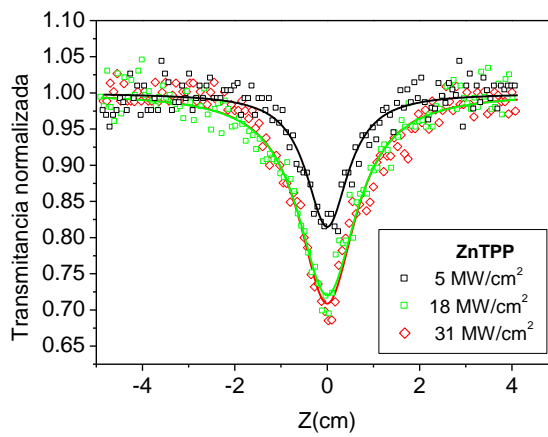
Una vez montado el arreglo experimental con las condiciones mencionadas anteriormente y conocida la intensidad incidente, se obtuvo una curva de Z-scan en el régimen de apertura abierta ($S = 1$) usando como material una solución del fulereno C_{60} ; esta molécula fue utilizada como referencia para calibrar el arreglo ya que ha sido ampliamente estudiada. Una vez hecho esto se obtuvieron las curvas para las porfirinas en solución (cuya transmitancia es $\approx 75\%$ a 532 nm) para tres diferentes intensidades ($I_0 = 5, 18$ y 31 MW/cm^2). Figura 6.6. La línea continua en las curvas es el ajuste que se realizó para los datos experimentales obtenidos por medio de las ecuaciones 3.12 y 3.13 descritas en el capítulo 3. Aquí puede observarse que estas curvas de transmitancia normalizada son simétricas respecto al origen ($z=0$), las cuales indican la presencia de absorción no lineal en esta longitud de onda y que se debe solo a la porfirina ya que en ausencia de ésta los disolventes bajo las mismas condiciones experimentales no presentan algún tipo de absorción.



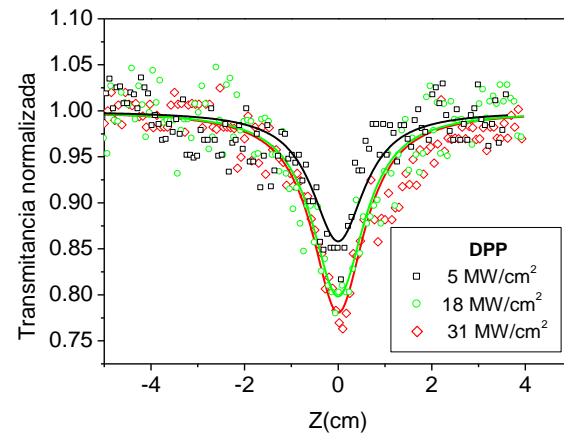
a)



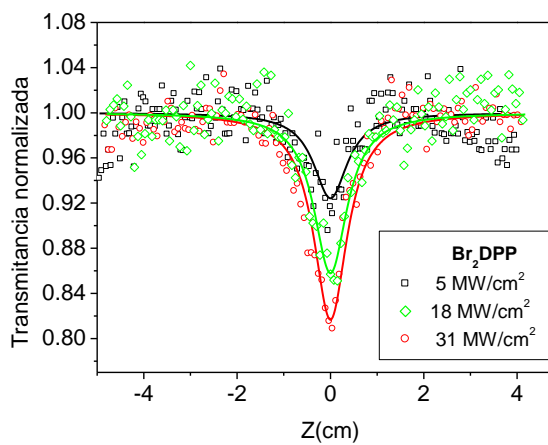
b)



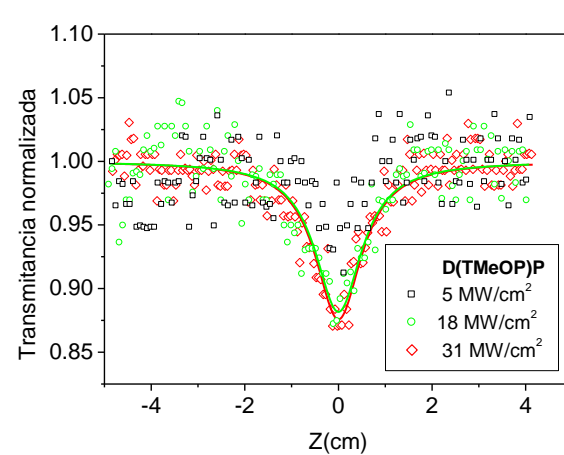
c)



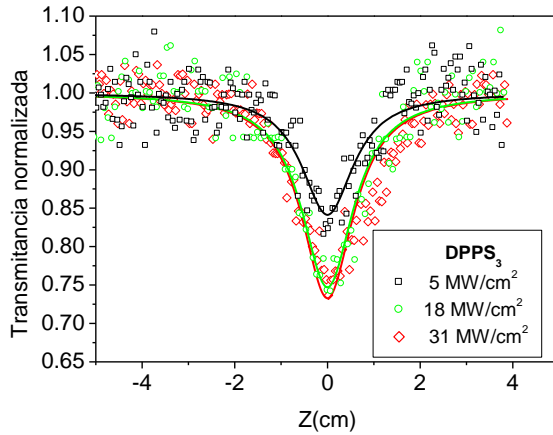
d)



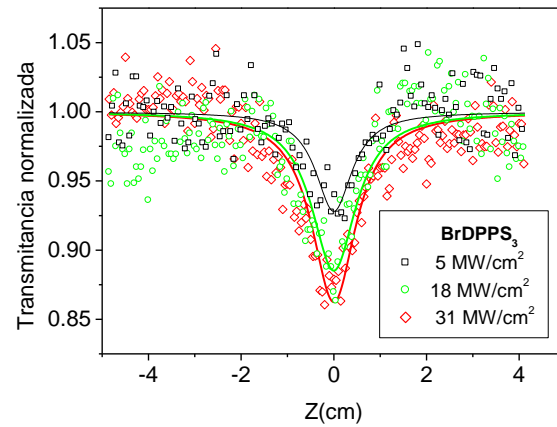
e)



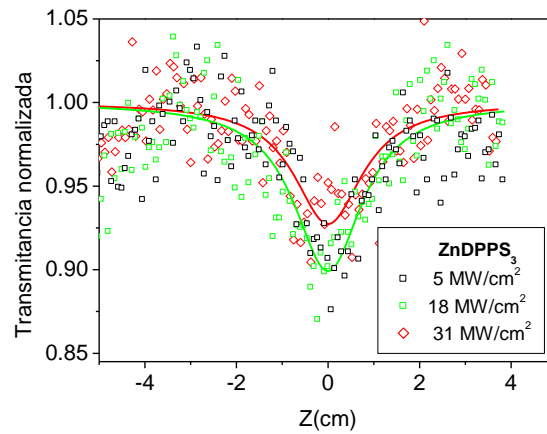
f)



g)



h)



i)

Figura 6.6. Gráficas de Z-scan de apertura abierta ($S = 1$) de las porfirinas en solución (cuya transmitancia es $\approx 75\%$) para tres diferentes intensidades.

En la figura 6.6 se observa que en todas las porfirinas hay una saturación del efecto no lineal para las dos intensidades mayores (18 y 31 MW/cm^2). Esto es, al variar la intensidad incidente de 5 a 18 MW/cm^2 , la amplitud del mínimo no aumentó considerablemente, recordemos que en las ecs. 3.13 y 3.14 descritas en el capítulo 3 se relaciona la intensidad incidente (I_0) con la diferencia de las transmitancias máxima y mínima ($\Delta T(z)$).

Por otra parte, la absorción no lineal obtenida a 18 MW/cm^2 origina cambios en la transmisión que van desde 10% para el caso de la porfirina ZnDPPS₃ y hasta el 45% en el caso de la porfirina TPP.

Para observar mejor el comportamiento de la transmisión exhibida por el grupo de porfirinas, en la figura 6.7 se muestran todas las curvas de Z-scan de apertura abierta para las tres intensidades utilizadas, de esta manera se observa claramente que la porfirina TPP es la que muestra el efecto mayor y la D(TMeOP)P el menor.

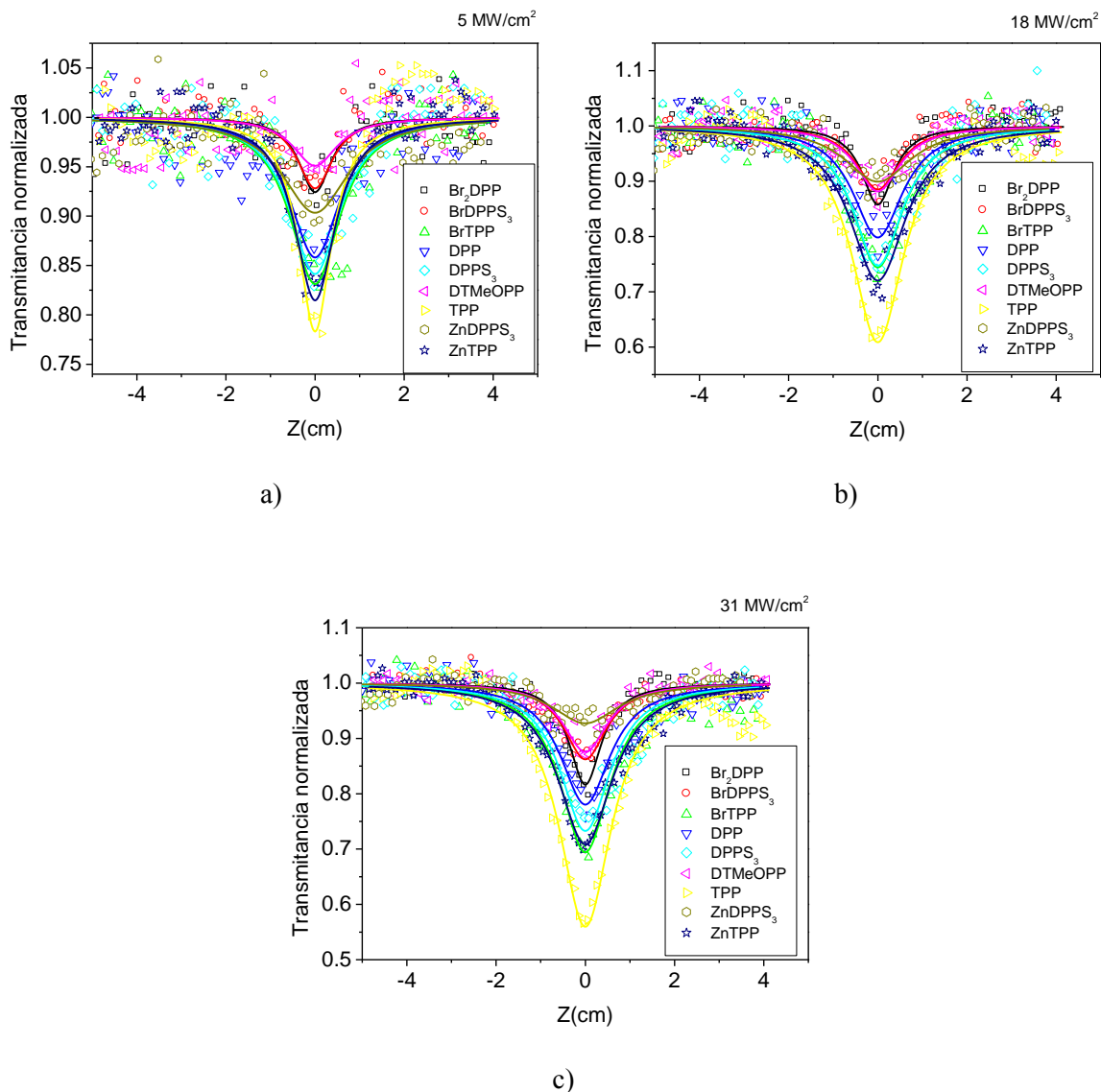


Figura 6.7. Comparación de las gráficas de Z-scan de apertura abierta de las porfirinas para 3 intensidades diferentes: a) 5, b) 18 y c) 31 MW/cm^2 .

En la figura 6.8 se presenta una gráfica de los coeficientes de absorción no lineales obtenidos para diferentes intensidades incidentes en las porfirinas. Puede observarse que los valores de β para cada porfirina no son constantes aunque en principio deberían serlo. El uso de intensidades pequeñas asegura que el efecto no se sature y por tanto, se obtendría un error mucho menor en los cálculos de β . Sin embargo, por cuestiones técnicas el ruido podría afectar de manera significativa en las mediciones, como puede ser el caso de las moléculas D(TMeOP)P y la ZnDPPS₃.

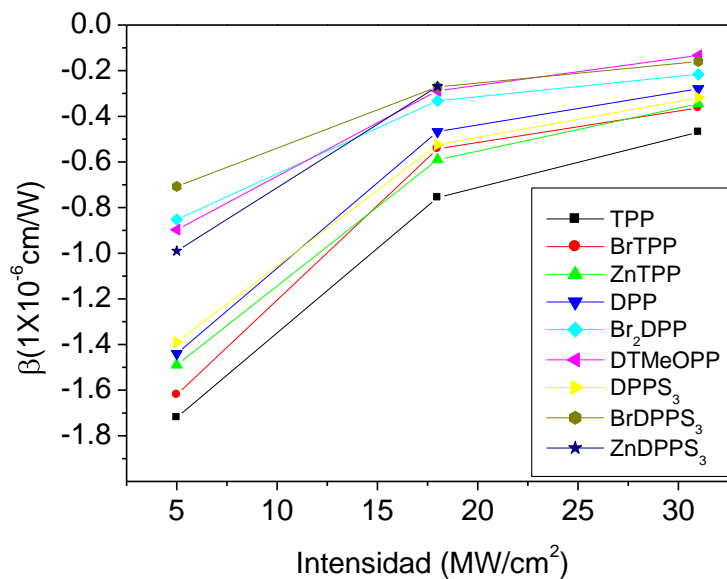


Figura 6.8. Valores del coeficiente de absorción no lineal β de las porfirinas.

Los trazos de Z-scan se realizaron varias veces y en diferentes días, obteniendo resultados muy similares. Las variaciones mínimas en los trazos se debieron a que la intensidad del láser no fue la misma. Por esta razón se concluye que los resultados son totalmente reproducibles.

Por otro lado se observó que hay una correlación entre los valores de transmitancia no lineal $\Delta T(z)$ y el valor de la absorción lineal a 532 nm para cada molécula. Este último parámetro está relacionado con la sección transversal de absorción del estado base (σ_0) y la transmitancia no lineal con la sección transversal de absorción del estado excitado (σ_{exc}). Ver Tabla 6.3. Por esta razón es razonable suponer que absorción saturable reversible

(RSA) es el mecanismo responsable de la absorción no lineal observado en la Figura 6.6. Esto es, después de la absorción eficiente del estado base mediante un fotón, un segundo fotón promueve una segunda excitación a un estado singulete de mayor energía o a un estado triplete ^[9]. La duración relativamente larga de los pulsos (nanosegundos) favorece este tipo de transiciones.

Tabla 6.3. Coeficiente de absorción no lineal y transmitancia no lineal de las porfirinas en 532 nm.

Porfirina	$\alpha(\text{cm}^{-1})$ en 532 nm	$\Delta T(z)$
TPP	3.15	0.26
BrTPP	3.16	0.24
Br ₂ DPP	3.13	0.12
DPP	3.04	0.22
ZnTPP	2.8	0.23
DPPS ₃	2.78	0.21
ZnDPPS ₃	2.74	0.15
BrDPPS ₃	2.60	0.11
D(TMeOP)P	2.55	0.14

El mecanismo de absorción saturable reversible depende solamente de la razón entre las secciones transversales de absorción del estado excitado y del estado base $\left(\frac{\sigma_{exc}}{\sigma_0}\right)$, ya que el tiempo de vida del estado excitado es más grande que la duración del pulso. Por esta razón es de interés determinar este cociente, para a su vez determinar el potencial de estos materiales como limitadores ópticos de pulsos ultracortos. Por tanto, es necesario determinar las secciones transversales de absorción tanto del estado base como la del estado excitado. Para la σ_0 se tiene la relación $\sigma_0 = \alpha/N$, donde α es el coeficiente de absorción lineal y N es la densidad de absorbedores. Este último parámetro es igual al número de Avogadro multiplicado por la concentración. Por otro lado, para calcular la sección transversal se recurre a la relación $\beta I_0 = \alpha \sigma_{exc} F / 2h\nu$, donde F es la fluencia; h , la constante de Planck y ν , la frecuencia de la longitud de onda de excitación. Se tendrá RSA

si $\frac{\sigma_{exc}}{\sigma_0} > 1$. En la tabla 6.4 se muestra el coeficiente de absorción no lineal, así como los valores de las secciones transversales de absorción de ambos estados para el grupo de porfirinas.

Tabla 6.4. Coeficientes de absorción no lineal, secciones transversales de absorción del estado base y del estado excitado de las porfirinas.

Porfirina	$\beta(\text{cm/W})$	$\sigma_0(\text{cm}^2)(\text{ns})$ en 532 nm	$\sigma_{exc}(\text{cm}^2)$	σ_{exc}/σ_0
TPP	-1.72×10^{-6}	2.18×10^{-17}	5.81×10^{-17}	2.67
BrTPP	-1.62×10^{-6}	2.14×10^{-17}	5.45×10^{-17}	2.55
ZnTPP	-1.49×10^{-6}	4.66×10^{-17}	5.68×10^{-17}	1.22
DPP	-1.44×10^{-6}	2.35×10^{-17}	5.05×10^{-17}	2.15
Br ₂ DPP	-8.52×10^{-7}	1.63×10^{-17}	2.89×10^{-17}	1.78
D(TMeOP)P	-8.97×10^{-7}	2.12×10^{-17}	3.74×10^{-17}	1.77
DPSP ₃	-1.39×10^{-6}	1.23×10^{-17}	5.33×10^{-17}	4.32
BrDPSP ₃	-7.07×10^{-7}	9.60×10^{-18}	2.89×10^{-17}	3.02
ZnDPSP ₃	-9.9×10^{-7}	1.90×10^{-17}	3.84×10^{-17}	2.02

En la literatura se han reportado valores del cociente σ_{exc}/σ_0 para algunas tetrafenilporfirinas (como la H₂TPP, CoTPP y FeTPP) y tetrabenzoporfirinas entre 2.1 y 3.9, siendo la absorción saturable reversible una característica en este tipo de materiales ^[65]. Estos valores reportados son muy similares a los obtenidos en el presente trabajo, aunque son pequeños comparados con los materiales estudiados recientemente, éstos han servido de base para el estudio de estructuras cada vez más complejas.

6.3.3 Z-scan de apertura abierta para diferentes concentraciones de las soluciones de porfirinas

Se realizó Z-scan de apertura abierta para otras concentraciones de las porfirinas en solución, cuyas transmitancias en 532 nm son menores que las reportadas en la sección anterior. Ver tabla 6.5.

Tabla 6.5. Otras concentraciones de las porfirinas en solución estudiadas.

Porfirina	Concentración (mol/L)	Transmisión (a 532 nm)
TPP	6×10^{-4}	0.45
BrTPP	4.3×10^{-4}	0.58
DPP	8.6×10^{-4}	0.32
D(TMeOP)P	6×10^{-4}	0.42
DPPS ₃	5×10^{-4}	0.7
ZnDPPS ₃	4.5×10^{-4}	0.6

Como las concentraciones de las soluciones de las porfirinas se incrementaron, las intensidades de excitación empleadas disminuyeron puesto que el efecto no lineal se satura con menos intensidad. Enseguida se muestran algunas de las gráficas obtenidas.

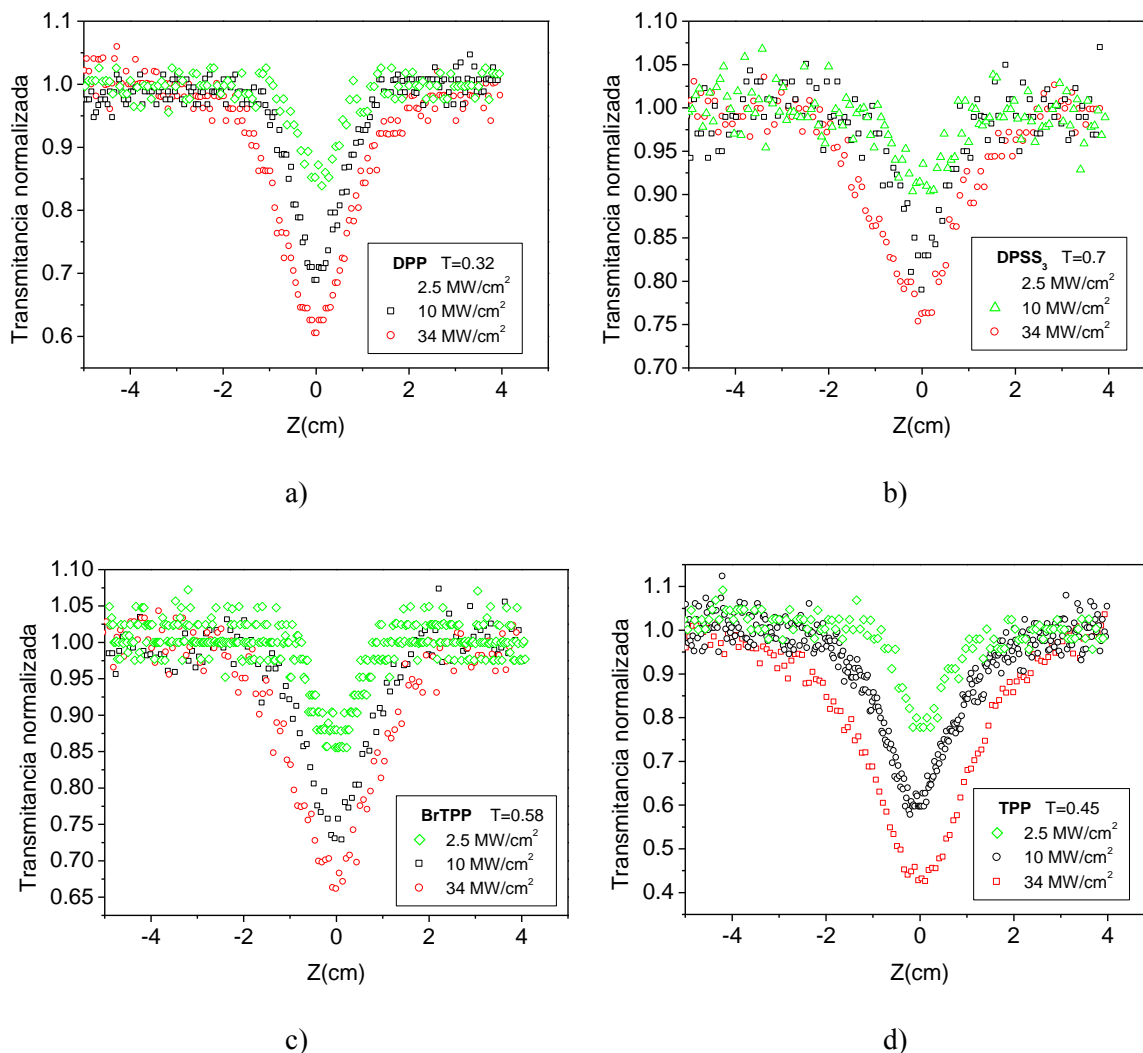


Figura 6.9. Gráficas de Z-scan de apertura abierta ($S = 1$) de las porfirinas en solución DPP, DPSS₃, BrTPP y TPP (con diferentes transmitancias en 532 nm) para tres intensidades diferentes.

Aunque no se muestran las gráficas en la figura 6.9, también se realizaron trazos de Z-scan de apertura abierta para las porfirinas Br₂DPP, D(TMeOP)P y ZnDPSS₃. En estos trazos se utilizaron intensidades más pequeñas que en los casos de la sección anterior, y aun así ésta fue demasiado grande ya que se observó nuevamente la saturación del fenómeno para las dos intensidades mayores (10 y 34 MW/cm²). Por tanto, el ajuste con los datos experimentales para estos trazos no fue bueno, la razón es que como las concentraciones son mayores, existe una mayor absorción y se produce más calor, el cual hace que se

distorsione el haz. Enseguida se muestra una gráfica de los coeficientes de absorción no lineal obtenidos. Figura 6.10.

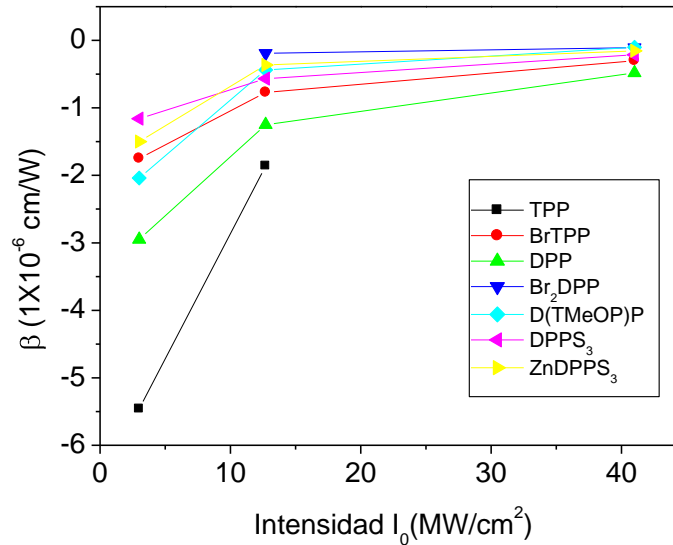


Figura 6.10. Valores del coeficiente de absorción no lineal β de las porfirinas.

En la tabla 6.6 se muestran los valores de la sección transversal de absorción de los estados excitados obtenidos para diferentes concentraciones de las porfirinas, esto para una $I_0 = 2.5 \text{ MW/cm}^2$.

Tabla 6.6. Coeficientes de absorción no lineal, secciones transversales de absorción del estado base y del estado excitado de las porfirinas.

Porfirina	$\alpha(\text{cm}^{-1})$	$\beta(\text{cm/W})$	$\sigma_0(\text{cm}^2)(\text{ns})$ en 532 nm	$\sigma_{exc}(\text{cm}^2)$	σ_{exc}/σ_0
TPP	7.69	-6.55×10^{-6}	2.13×10^{-17}	9.08×10^{-17}	4.26
BrTPP	5.21	-2.1×10^{-6}	2.01×10^{-17}	4.29×10^{-17}	2.13
DPP	11.57	-3.55×10^{-6}	2.23×10^{-17}	3.26×10^{-17}	1.46
D(TMeOP)P	8.78	-2.04×10^{-6}	2.43×10^{-17}	2.47×10^{-17}	1.01
DPPS ₃	3.97	-1.39×10^{-6}	1.32×10^{-17}	3.72×10^{-17}	2.81
ZnDPPS ₃	5.18	-1.8×10^{-6}	1.91×10^{-17}	3.69×10^{-17}	1.92

Como puede observarse de la tabla 6.6, el cociente σ_{exc}/σ_0 obtenido para cada porfirina es mayor que 1, esto implica que el mecanismo físico responsable de la absorción no lineal presente en estas moléculas es la RSA, tal como se obtuvo en la sección anterior.

6.3.4 Z-scan con flujo variable

Otro factor importante por estudiar es el efecto que tiene la frecuencia de repetición del haz pulsado sobre el coeficiente β , esto con la finalidad de observar si existe alguna contribución térmica significativa en los resultados obtenidos. En esta sección se discutirá la modificación en el arreglo experimental de Z-scan de apertura abierta para observar estas contribuciones térmicas en caso de que existan y se discutirán los resultados.

Por ejemplo, para las porfirinas TPP, BrTPP, ZnTPP, mostradas en la figura 6.6 se observa que la absorción no lineal que presentan se encuentra entre el 30 y 40%, dado que estas muestras no fluorescen, la energía absorbida es transformada en calor. Esto no es tan conveniente ya que con éste, las moléculas podrían degradarse y con el transcurso del tiempo disminuir su rendimiento para este mecanismo de absorción no lineal.

El arreglo utilizado para observar las contribuciones térmicas es muy similar al descrito en la sección anterior, solo se reemplazó la celda de cuarzo por una de flujo del mismo espesor, la cual fue conectada a un equipo utilizado para bombear la solución (llamado en inglés Gear Pump Drive), esto con la finalidad de hacer que el material circulara a través de la celda con una velocidad de flujo controlada. Figura 6.11.

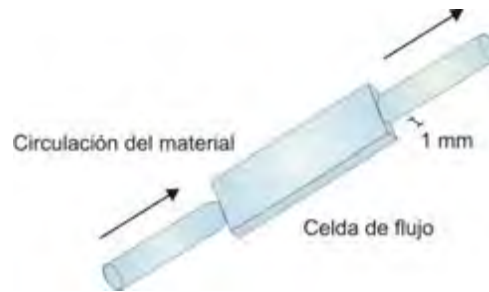


Figura 6.11. Celda de flujo.

Para estos experimentos se utilizó la porfirina DPP, la razón principal se debió a que esta molécula era uno de los materiales con que se contaba en mayor cantidad. Es del todo conocido que al sintetizar este tipo de materiales apenas se obtienen pocos miligramos. Otra de las razones por las que se eligió esta porfirina es que el efecto no lineal es apreciable en los trazos de Z-scan mencionados en las secciones anteriores, es decir, existe una dependencia de la intensidad incidente en el material sobre la transmisión y se deseaba verificar si dicha transmisión no lineal estaba influenciada por efectos térmicos.

Utilizando el arreglo de la figura 6.3 con la celda de flujo se obtuvieron las curvas de Z-scan de la solución dinámica que contiene la porfirina DPP (cuya concentración es 2.15×10^{-4}), es decir, se hizo circular el material a través de una celda de cuarzo de 1 mm de espesor a diferentes velocidades, siendo el flujo 1 la velocidad menor y el flujo 5 la velocidad mayor (estas velocidades se encuentran entre 0.4 y 3 ml/s). En la figura 6.12 se presentan las curvas obtenidas para tres diferentes intensidades.

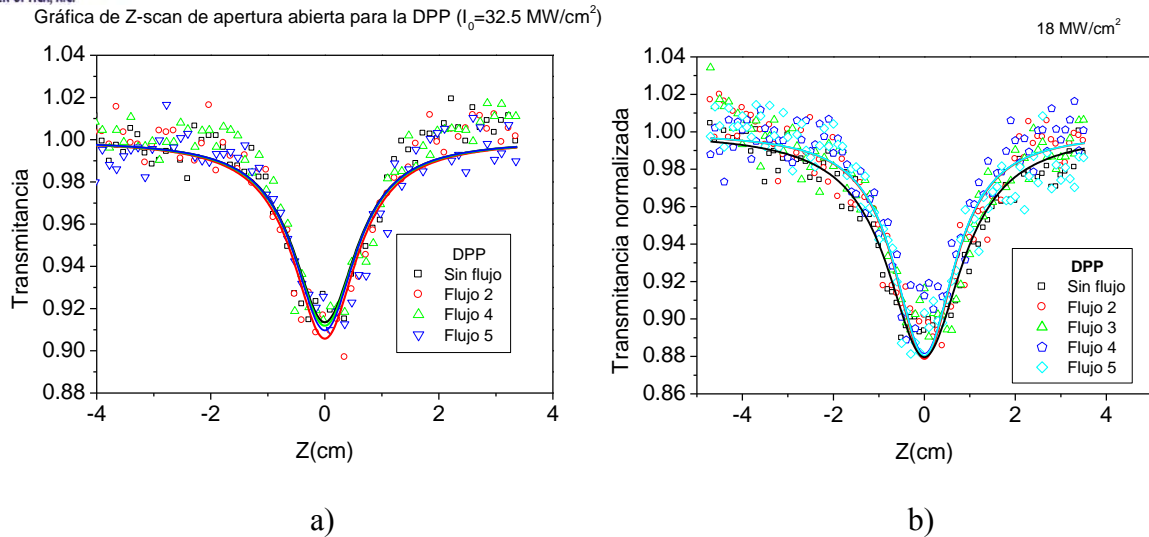


Figura 6.12. Curvas de Z-scan de apertura abierta para las porfirinas en solución con flujo variable y diferentes intensidades, a) 5 y b) 18 MW/cm^2 .

En la figura 6.12 a) puede observarse que los trazos de z-scan son muy similares, es decir, las curvas prácticamente no se modifican y por tanto el efecto producido por el calor casi no es apreciable. Sin embargo, al incrementarse la intensidad incidente, figura 6.12 b), los trazos se modifican ligeramente tanto en amplitud como en el ancho del mínimo; de este último parámetro se infiere la presencia de un mayor calentamiento de la muestra que en el caso anterior. Es conocido que estas pequeñas acumulaciones del calor en las muestras, pueden generar en consecuencia efectos no lineales de origen termo-óptico. Las pequeñas variaciones en la amplitud de los mínimos de las curvas obtenidas podrían atribuirse a la inestabilidad del láser. Por otra parte, puede observarse que a partir del flujo 4 se elimina por completo el calor de la región de excitación, provocando una reducción en el ancho del mínimo hasta un 25 % (medido en la mitad de la amplitud de éste). No se utilizaron velocidades mayores a 3 ml/s porque ya no se tenía un flujo laminar, es decir, se generaban turbulencias que afectaban los trazos de Z-scan.

Por otra parte, el uso de pulsos de nanosegundos a frecuencias relativamente altas también puede dar paso a la acumulación de calor en la muestra, generando en consecuencia efectos no lineales de origen termo-óptico. Por esta razón se estudió el efecto que tiene la frecuencia de repetición del haz pulsado sobre el coeficiente β para radiación en el visible.

Para realizar este estudio se utilizó un láser de Nd:YAG (LOTIS II, modelo LS-2130), ya que en este modelo de láser se puede variar la frecuencia de repetición del pulso de 1 a 20 Hz. Se midió la transmisión de la muestra para diferentes frecuencias y se obtuvieron resultados similares, por lo que se concluye que la contribución térmica observada en las gráficas de la figura 6.12 no es significativa.

6.3.5 Arreglo para Z-scan de apertura cerrada

Para estudiar la parte refractiva no lineal del primer grupo de porfirinas, cuya transmitancia de las soluciones están entre el 72 y 77 % se utilizó la configuración de apertura cerrada descrita en el capítulo 3. En esta configuración no se observaron efectos refractivos significativos para las mismas intensidades de excitación a 532 nm, utilizadas para la obtención de los trazos de Z-scan de apertura abierta de la Fig. 6.6. Por esa razón se probó la capacidad refractiva de las soluciones bajo excitación de pulsos de alta frecuencia de repetición (fs) pero en una región de mínima absorción, en este caso alrededor de 800 nm.

En la figura 6.13 se muestra el esquema del arreglo experimental, el cual es similar al de apertura abierta (fig. 6.3.1), en este caso se utilizó un láser de Titanio-Zafiro con emisión en 800 nm (100 fs/pulso, 80 MHz); para aumentar el diámetro del haz se colocó un sistema óptico de conjugados infinitos (lentes f_1 y f_2 , cuyas distancias focales son 2.5 y 15 cm respectivamente), con la lente f_3 se enfocó el haz sobre el material montado sobre el riel. Posteriormente se colocó una apertura cuya transmitancia es igual a 0.4 ($S=0.4$) y finalmente el detector de silicio de área grande para registrar la transmitancia en función de la posición. Al igual que en Z-scan de apertura abierta, los desplazamientos del material y la adquisición de datos se llevó a cabo por medio del programa hecho en LabView. Se realizaron 425 desplazamientos de $100 \mu m$, se tomaron 3 mediciones de la transmitancia del material por cada desplazamiento y el tiempo adquisición por dato fue 400 ms. Por lo tanto, el tiempo para obtener cada curva fue 8.5 minutos. Obviamente, al aumentar el número de datos y el tiempo de adquisición de éstos se obtendrán mediciones con mayor precisión.

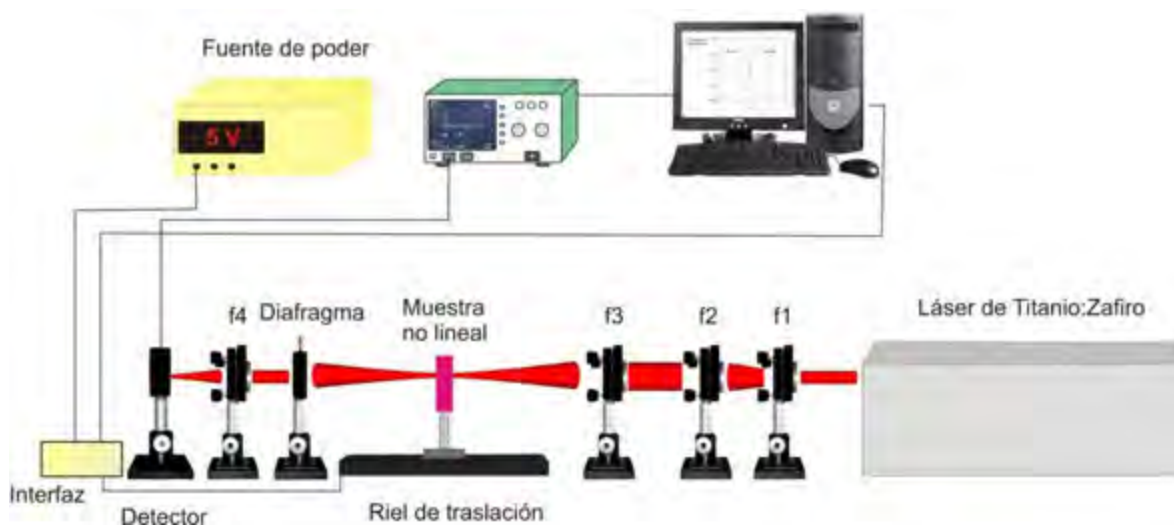


Figura 6.13. Arreglo de Z-scan de apertura cerrada.

Los resultados en este caso se muestran en la figura 6.14, para observar mejor todos los trazos se dividió el grupo de moléculas en dos. Como se puede apreciar en esta figura, los procesos refractivos exhibidos por cada porfirina son muy similares, con variaciones de la transmisión no lineal ΔT_{p-v} de aproximadamente 15–20 % a excepción de la porfirina D(TMeOP)P que exhibe variaciones del 60 %. Obsérvese que esta misma porfirina fue la que exhibió el ΔT_{p-v} más pequeño en los trazos de Z-scan de apertura abierta.

Por otra parte, las moléculas que tienen mayor absorción lineal (como es el caso de las porfirinas TPP y BrTPP) presentaron variaciones de la transmisión no lineal más pequeñas.

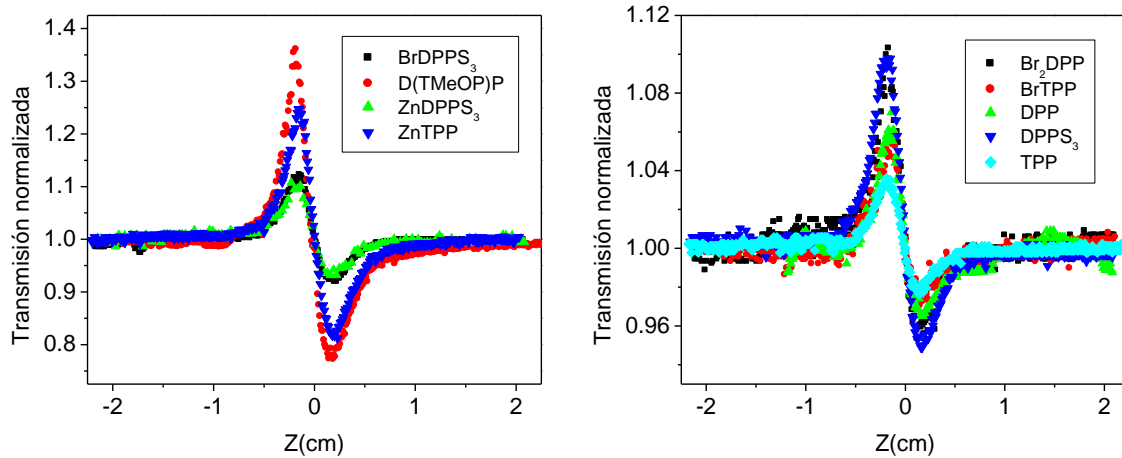


Figura 6.14. Curvas de Z-scan de apertura cerrada ($\lambda = 800 \text{ nm}$, $S=0.4$, $I_0=25464 \text{ W/cm}^2$) del grupo de porfirinas.

Se midió el diámetro del haz por medio del método de la navaja, siendo éste de $25 \mu\text{m}$. Por medio de la ecuación 3.12 descrita en el capítulo 3 se obtuvieron los valores del coeficiente refractivo no lineal, en la tabla 6.7 se muestran dichos valores.

Tabla 6.7. Coeficiente refractivo no lineal del primer grupo de porfirinas, obtenido por medio de la ecuación 3.12 del capítulo 3.

Porfirina	$n_2 \text{ (cm}^2/\text{W)}$
TPP	8.40×10^{-10}
BrTPP	1.31×10^{-9}
DPP	1.47×10^{-9}
DPPS ₃	2.08×10^{-9}
Br ₂ DPP	2.10×10^{-9}
ZnDPPS ₃	2.46×10^{-9}
BrDPPS ₃	2.84×10^{-9}
ZnTPP	6.09×10^{-9}
D(TMeOP)P	8.24×10^{-9}

Existen diversos mecanismos físicos que pueden dar lugar a la variación no lineal del índice de refracción. Estos efectos pueden ser de origen puramente electrónico (proceso ultrarrápido, 10^{-15} segundos), de orientación molecular, electrostricción, absorción atómica saturada, efectos termo-ópticos (procesos acumulativos, lentos, 10^{-6} segundos), por el efecto fotorrefractivo, etc. [5].

En el caso de los mecanismos electrónicos, los electrones π de los sistemas π -conjugados se encuentran deslocalizados a lo largo de la cadena que conforma la estructura molecular, lo cual hace que las moléculas sean fácilmente polarizables (de manera ultrarrápida) bajo la influencia del campo eléctrico (haz láser). Por otro lado, cuando al incidir un haz láser sobre una muestra, ésta solo absorbe cierta cantidad de energía, si el material no es fluorescente, esta energía se transformará en calor y por lo tanto existirá una variación en su densidad y por consiguiente en su índice de refracción. En este caso se dice que el mecanismo responsable de la variación no lineal del índice de refracción se debe a un efecto termo-óptico.

De los trazos de Z-scan de la figura 6.14 se observa que todas las porfirinas exhibieron un índice de refracción no lineal negativo, lo cual se deduce del hecho de que en los trazos de Z-scan el valle de transmisión está precedido de un pico. Esto, aunado al hecho de que los trazos de Z-scan en la figura 6.14 son asimétricos, lleva a concluir que el origen del índice refractivo no lineal en este caso es un efecto termo-óptico, que es consecuencia de la absorción residual lineal de las moléculas a 800 nm excitadas con pulsos de alta frecuencia de repetición (80 MHz). Dicha absorción residual es del orden de 10^3 cm^{-1} .

6.3.6 Z-scan para algunas porfirinas en sol-gel

Por otra parte, también se estudió la parte refractiva de las porfirinas DPPS₃, BrDPPS₃ y la ZnDPPS₃ dispersas en vidrios sol-gel. El espesor de estos monolitos dopados fue 1.5 mm, aproximadamente. Las curvas obtenidas se muestran en la figura 6.15 y los coeficientes del

índice de refracción no lineal en la tabla 6.8. Todas las porfirinas exhibieron índices de refracción no lineal negativos. La porfirina DPPS₃ en sol-gel presentó un efecto no lineal muy pequeño comparado con las otras dos porfirinas, en particular, con la porfirina ZnDPPS₃.

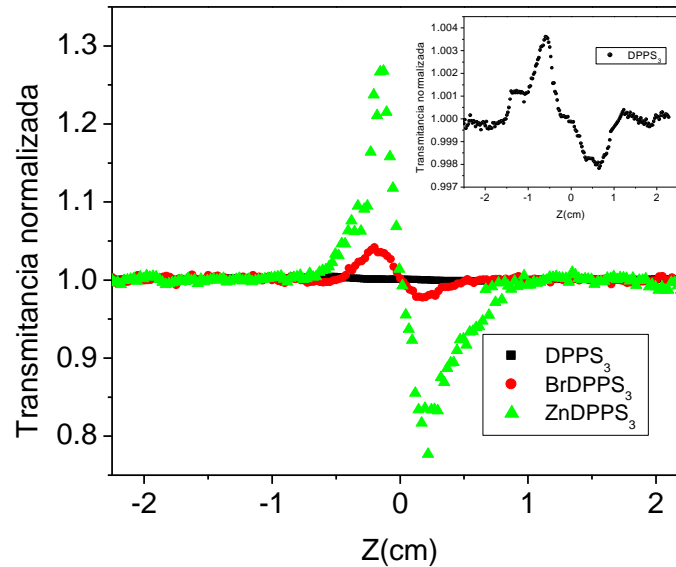


Figura 6.15. Z-scan de apertura cerrada para las porfirinas DPPS₃, BrDPPS₃ y ZnDPPS₃ en sol-gel.

Tabla 6.8. Coeficientes de refracción no lineal para las porfirinas DPPS₃, BrDPPS₃ y ZnDPPS₃ en sol-gel.

Porfirina en Sol-gel	n_2 (cm^2/W)
DPPS ₃	2.70×10^{-10}
BrDPPS ₃	3.02×10^{-9}
ZnDPPS ₃	2.29×10^{-8}

Para la obtención de estas curvas se tuvieron varios inconvenientes, uno de éstos es que las porfirinas en sol-gel son susceptibles a la humedad. Se observaron fluidos en su superficie de la muestra después de ser expuesta varios minutos a las condiciones del ambiente. Por otro lado, la muestra no era totalmente uniforme, es decir, presentaban pequeñas curvaturas

en los extremos del material y en algunos casos, pequeñas irregularidades en la superficie (rugosidad), por esta razón se buscó el área máxima en la que se tuviera mayor planaridad para obtener mejores trazos. Sin duda, estos son factores muy importantes, por esta razón es necesario utilizar un recipiente adecuado al momento de elaboración, ya que el material adoptará la forma del recipiente que lo contiene.

De la magnitud del coeficiente refractivo no lineal obtenido experimentalmente se puede determinar el efecto responsable de éste, por ejemplo, los coeficientes de refracción no lineal obtenidos para las porfirinas DPPS₃, BrDPPS₃ y ZnDPPS₃ en sol-gel fueron del orden de $\approx 10^{-8}$ y 10^{-10} cm²/W, por tanto el fenómeno es el termo-óptico [5].

El estudio del coeficiente de refracción no lineal para moléculas orgánicas ya ha sido reportado tanto para muestras sol-gel como en solución, la tabla 6.9 muestra algunos de estos resultados. Sin embargo, no es posible hacer una comparación directa entre estos materiales (reportados en la literatura) con los resultados mostrados en tablas 6.7 y 6.8, puesto que estos no se encuentran en las mismas condiciones, es decir, las moléculas estudiadas se encontraban en diferente estado: solución (empleando diferentes disolventes y concentraciones), matrices poliméricas y vidrios sol-gel dopados. Por otra parte, también se utilizó diferente longitud de onda, fuente de excitación y modo de emisión de la luz incidente (continua y pulsada). Sin embargo, se puede observar que los valores de n_2 reportados en esta tesis difieren en promedio dos órdenes de magnitud (sol-gel dopado con porfirinas DPPS₃, BrDPPS₃ y ZnDPPS₃) con los reportados.

Tabla 6.9. Valores reportados en la literatura para n_2 en muestras dopadas con moléculas orgánicas.

Muestra	Longitud de onda del haz láser (nm)	$n_2 \left(\frac{cm^2}{W} \right)$
Fluorescein 548 doped organically modified sol-gel silica films ^[66]	457.9 y 476.5	-2.17×10^{-3}
Películas sólidas del pigmento Negro amida 10B ^[67]	633	del orden de 10^{-7} .
Membrana de polímero Nafion dopado con Zinc-tetra-feni-porfirina ^[26]	633	1.26×10^{-8}
Sol-gel dopado con el pigmento DR1 (rojo disperso) ^[68]	514.5	del orden de 10^{-5}
Polimetilmetacrilato dopado con Violeta de Metilo 2B. (Sólido) ^[69]	633	-4.291×10^{-7}
Polimetilmetacrilato dopado con Violeta de Metilo 2B. (Líquido) ^[69]	633	-4.14×10^{-7}

6.3.7 Arreglo para limitación óptica

De los resultados obtenidos con la técnica Z-scan tanto con la aproximación de apertura cerrada como de apertura abierta, se deduce que el origen de los efectos no lineales observados es termo-óptico para el caso refractivo, y de absorción saturable reversible (RSA) para el caso de absorción. Obviamente estos mecanismos pueden ser utilizados como limitadores ópticos. Por esta razón, en este trabajo se probaron las porfirinas en solución como limitadores ópticos utilizando como mecanismo RSA. En esta sección se detalla esta posible aplicación.

Una vez determinada la no linealidad de los porfirinas se montó el arreglo para limitación óptica, el cual es muy sencillo y se muestra en la figura 6.16, en este caso se utilizó el láser pulsado Nd:YAG con emisión en 532 nm (8 ns/pulso, 10 Hz). En estos experimentos se posicionó la porfirina en el plano focal de la lente f1, posteriormente se varió la energía incidente en el material por medio de una serie de filtros y finalmente se midió la transmitancia.

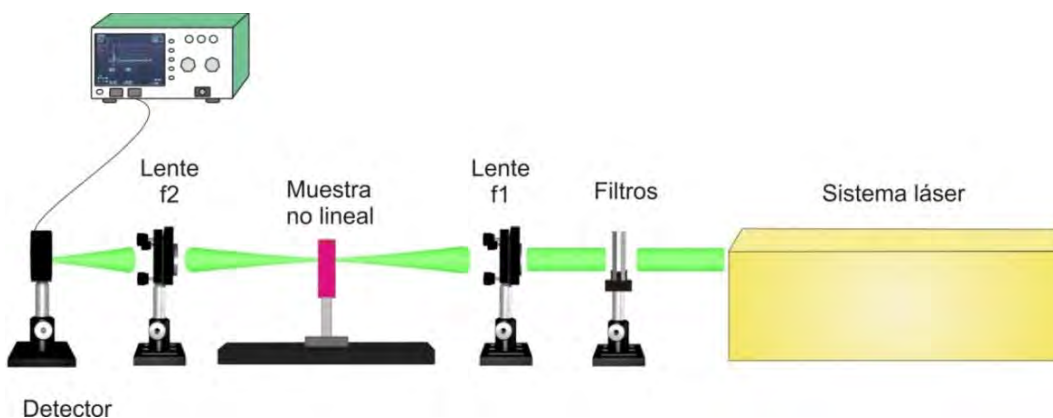


Figura 6.16. Arreglo para limitación óptica.

Las concentraciones de las soluciones empleadas para limitación óptica son las mostradas en la tabla 6.1, cuyas transmisiones lineales son $\approx 75\%$, excepto la de la solución 2 de la porfirina D(TMeOP)P, en cuyo caso fue 42% . También se utilizó una solución del fulereno C_{60} en tolueno cuya concentración es 75% como referencia, la razón se debió a que esta molécula ha sido ampliamente estudiada este tipo de aplicaciones en la misma longitud de onda bajo estudio. En la Figura 6.17 a) se presenta la curva de limitación óptica reportada para el fulereno C_{60} en tolueno (con transmisiones lineales de 63% y 80%) ^[59] y en la 6.17 b) los resultados obtenidos para el grupo de porfirinas. El eje de las abscisas representa la fluencia incidente y el eje de las ordenadas la fluencia transmitida por las moléculas en solución. Puede observarse de la gráfica de la figura 6.17 b) que la línea continua es la transmisión lineal en ausencia de material.

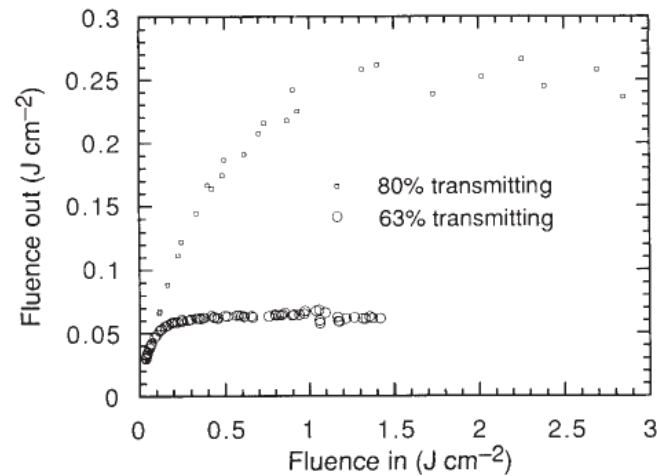


Figura 6.17a) Limitación óptica observada en soluciones de C_{60} en tolueno con transmitancia del 63 y 80% para pulsos del orden de ns y 532 nm.

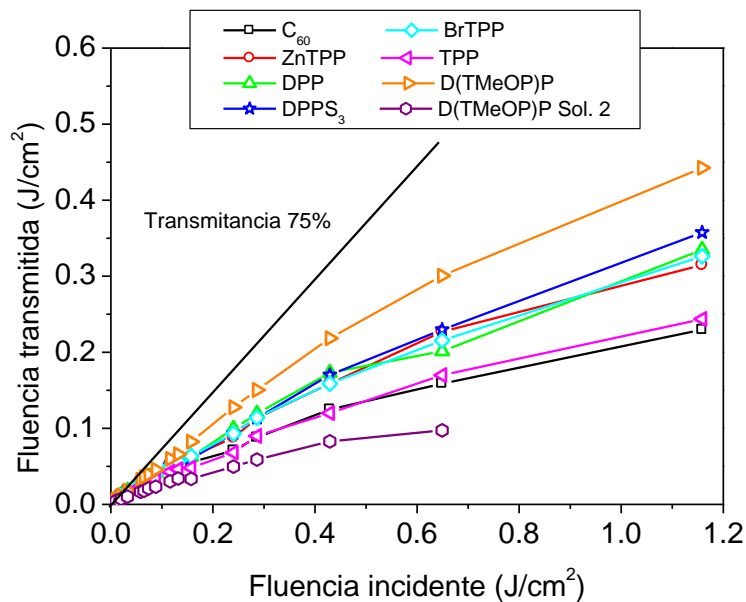


Figura 6.17 b) Gráficas de limitación óptica de las porfirinas a 532 nm, cuya transmisión lineal en la misma longitud de onda es $\sim 75\%$.

En la gráfica de limitación óptica de la figura 6.17 a) se puede observar que la transmisión del C_{60} comienza a decrecer a partir de 0.5 J/cm^2 y en los resultados experimentales obtenidos en este trabajo a 4.5 J/cm^2 , esta pequeña diferencia se debe a que no se

emplearon las mismas concentraciones de las soluciones, sin embargo son muy similares y por lo tanto el comportamiento de las curvas es de la misma manera. Esto permitió de cierta manera, calibrar el arreglo y obtener las curvas de limitación óptica del grupo de porfirinas.

Como ya se mencionó en el capítulo 4, el funcionamiento de un sistema o dispositivo de limitación óptica es caracterizado por una figura de mérito (FOM). Una de las más utilizadas es la $FOM = T_L/T_{min}$, donde T_L es la transmisión lineal y T_{min} es la transmitancia mínima del limitador, donde esta última usualmente ocurre para la energía umbral de daño o energía máxima que puede soportar el material limitador. Como la transmisión lineal del grupo de soluciones empleadas como limitadores fue $\approx 75\%$, excepto la de la solución 2 de la porfirina D(TMeOP)P, en cuyo caso fue 42% y la transmisión mínima del grupo de soluciones obtenida está entre el 30 y 55% , por lo tanto los valores obtenidos para la FOM se encuentran entre 2 y 5.17.

La molécula que mejor funcionó como limitador óptico es la TPP, puesto que la energía transmitida por esta molécula comenzó a disminuir a partir de 0.4 mJ/cm^2 de la energía incidente. Esta molécula (TPP) al igual que el resto cumple el requisito estructural que deben satisfacer los materiales orgánicos para que puedan exhibir fenómenos ópticos no lineales, esto es, la presencia de una red grande de electrones π -conjugados deslocalizados, los cuales infieren una alta polarizabilidad y una rápida redistribución de carga cuando la molécula conjugada interactúa con una intensa y rápida variación de los campos electromagnéticos como la de los pulsos del láser. La porfirina TPP al igual que la ZnTPP y BrTPP tiene dos anillos aromáticos extras, sin embargo esta última porfirina tiene cuatro átomos de bromo (Br) adicionales, los cuales disminuyen la planaridad de la molécula, siendo esta última un requisito adicional para que los materiales orgánicos puedan exhibir este tipo fenómenos ópticos no lineales.

Era de esperarse obtener mejores resultados con la porfirina TPP puesto que el mecanismo responsable de la limitación óptica para este grupo de porfirinas es la absorción no lineal, particularmente la RSA y esta molécula fue la que presentó un efecto mayor que el resto. En el caso de la porfirina D(TMeOP)P se obtuvo el menor valor de la FOM por tener la

menor absorción no lineal. El resto de las porfirinas (ZnDPP, DPP, DPPS₃ y BrTPP) tuvieron un comportamiento similar.

Observe de la figura 6.17 b) que la curva de la porfirina TPP y la del fulereno C₆₀ son muy similares, siendo este último, un material que se ha estudiado ampliamente para esta aplicación y del cual se han reportado buenos resultados ^[59]. Por tanto, se puede concluir que la porfirina TPP es un potencial candidato como limitador óptico.

Una de las ventajas de este tipo de dispositivos de limitación óptica en solución es que se puede manipular la máxima energía transmitida por el material con tan solo modificar la concentración de las soluciones, tal como se muestra en el caso de las curvas de la porfirina D(TMeOP)P de la figura 6.17 b). Sin embargo se presenta una desventaja, se pierde la información contenida en las energías pequeñas.

Resulta difícil comparar los resultados obtenidos en limitación óptica de las porfirinas estudiadas en este trabajo con el gran número de materiales reportados en los últimos años, dado que no todos los estudios se han realizado bajo las mismas condiciones, es decir, se han empleado diferentes longitudes de onda y fuentes de excitación, continuas y pulsadas (esta en el régimen de picosegundos o nanosegundos, que es donde los efectos térmicos juegan un papel importante en el proceso de limitación). La porfirina Zn⁺² (ZnTPyP) ^[60] ha sido la que ha presentado el cociente σ_{exc}/σ_0 más grande que se ha reportado en la literatura (cerca de 40 en el azul) para absorbedores saturables reversibles; como la absorbancia es baja en esta región, las porfirinas tienen una gran ventana espectral con alta transmitancia lineal y fuerte absorción no lineal, los cuales son dos requisitos para limitación óptica ^[59]. Comparando este valor con los obtenidos para las porfirinas estudiadas en este trabajo se puede decir que algunas moléculas como la TPP, BrTPP, DPP y DPPS₃ presentan un efector mayor del fenómeno de RSA que el resto, no obstante aun este valor está por debajo del máximo limitador reportado (porfirina ZnTPyP). Cabe resaltar nuevamente que la idea de trabajar con estas porfirinas fue observar el comportamiento no lineal de las diferentes estructuras básicas, para en un futuro cercano y en colaboración con grupos de química realizar otros estudios con moléculas más complejas, con otras subunidades donadoras y aceptoras con el fin de entender eficientar estos mecanismos, lo cual no es una tarea nada trivial. En general, se puede decir que existe

un menor conocimiento de las relaciones estructura propiedad, aunque se podría establecer una serie de tendencias con los resultados obtenidos de estos estudios. Por ejemplo, es conocido que la respuesta no lineal se ve afectada por la extensión de la conjugación, por la fortaleza dadora y aceptora de los sustituyentes, así como de la geometría del doble enlace. Por otro lado, el ion central de las porfirinas tiene una fuerte influencia en las propiedades ópticas no lineales de las mismas ^[58]. En particular, los tiempos de relajación dependen de la configuración electrónica de éste. Puede haber dos casos, que el ion central tenga su capa externa llena (caso de las porfirinas regulares que incluyen a metaloporfirinas) o que esté vacía (porfirinas irregulares). Se ha reportado que cuando se tiene el segundo caso, las porfirinas presentan transiciones de transferencia de carga que contribuyen a la reducción en tres órdenes de magnitud de la relajación típica y los tiempos de cruce entre los sistemas (singulete-triplete, en caso de que existan). En particular, el tiempo de cruce entre sistemas y el tiempo de relajación del primer estado singulete excitado se reduce en decenas de nanosegundos (porfirinas regulares) a cientos o decenas de picosegundos (porfirinas irregulares) ^[60].

6.3.8 Arreglo experimental para determinar la sección transversal de fluorescencia excitada por dos fotones

Una desventaja que tiene la técnica Z-scan es que en muchos casos no discrimina el origen de los procesos no lineales; por ejemplo, el coeficiente de absorción no lineal β obtenido mediante esta técnica podría estar relacionado simultáneamente con los fenómenos no lineales de absorción saturable y con TPA. Por esa razón es de interés determinar con una técnica diferente a la de Z-scan el origen de β . Una opción es por medio de “Técnicas de fluorescencia de conversión hacia arriba”, es decir, utilizando la sección transversal de fluorescencia excitada por dos fotones (TPEF). Para calcular este parámetro se requiere que los materiales fluorescan y no todos lo hacen. No obstante, cuando es posible obtenerlo,

éste se puede relacionar con la sección transversal de absorción de dos fotones (TPA) de los materiales no lineales. Enseguida se describe esta relación, el procedimiento experimental, así como los resultados de éstos.

La sección transversal de absorción de dos fotones σ y la sección transversal de fluorescencia excitada por dos fotones σ' son parámetros fundamentales en materiales que presentan fluorescencia excitada por absorción de dos fotones (TPEF). El método para determinar σ y σ' consiste en seleccionar una molécula de referencia que haya sido previamente caracterizada. La sección transversal de fluorescencia excitada por dos fotones σ' , se puede medir comparando la integral de la intensidad de la fluorescencia excitada por dos fotones (F) con la de integral de intensidad de la fluorescencia de la referencia (F_{ref}) bajo las mismas condiciones por medio de la ecuación:

$$\sigma' = \sigma'_{ref} \frac{C_{ref} n_{ref}}{C} \frac{F}{F_{ref} n} \quad (6.1)$$

donde C_{ref} y n_{ref} son la concentración y el índice de refracción de la molécula de referencia, respectivamente; C y n son la concentración y el índice de refracción de la molécula a la que se desea conocer la σ' [13].

El arreglo empleado para determinar la sección transversal de fluorescencia excitada por dos fotones se muestra en la figura 6.18. Este arreglo consiste en un láser de Titanio-Zafiro con emisión sintonizable entre 730 y 835 nm (100 fs/pulso, 80 MHz). Por medio de la lente 1 se enfocó el haz cerca de una de las paredes laterales de la celda de cuarzo de 1 cm, esto con la finalidad de evitar la absorción de la fluorescencia debido a efectos de absorción lineal. Para recolectar la radiación de fluorescencia se colocó la lente 2, seguida por filtros para evitar el paso de la radiación infrarroja; posteriormente la señal se hizo incidir en un espectrómetro y a salida de éste se colocó una cámara CCD, en donde se registró la variación de la señal para las diferentes frecuencias del intervalo de detección.

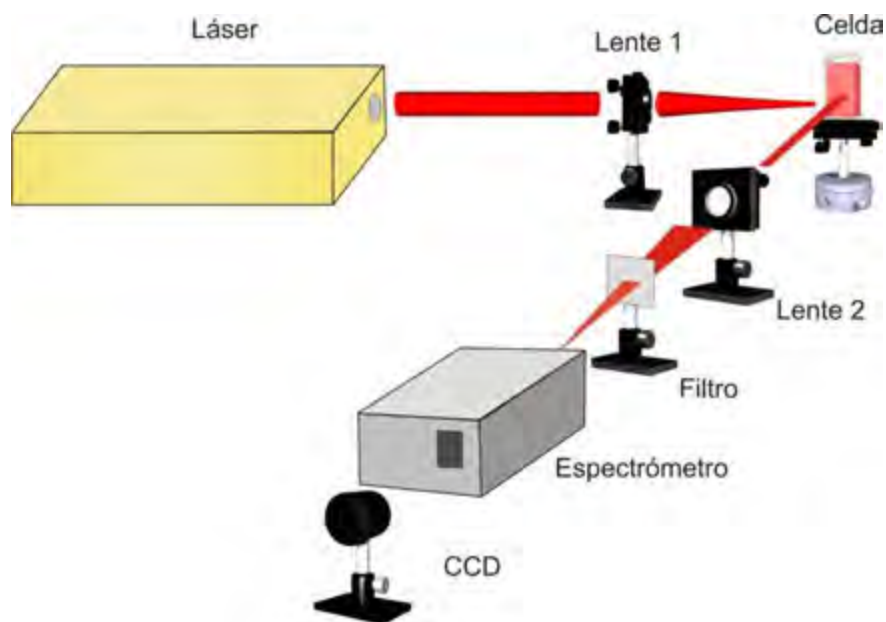


Figura 6.18. Arreglo experimental para determinar la sección transversal de Fluorescencia excitada por dos fotones.

6.3.9 Resultados de la sección transversal de fluorescencia excitada por dos fotones

Por medio del arreglo experimental mostrado en la figura 6.16 se obtuvieron los espectros de fluorescencia del grupo de porfirinas para las longitudes de onda de excitación a 750, 800 y 835 nm (ver figura 6.19). Esta fluorescencia podría ser inducida por la absorción lineal pero principalmente se debe a la TPA ya que en los espectros de absorción lineal de la Figura 6.1 se puede observar que en el rango de 700-800 nm la absorción lineal es casi nula, es decir, no hay niveles de energía que corresponden a una transición electrónica en este rango espectral. Una evidencia de que el proceso es de TPEF es que las frecuencias de la fluorescencia detectada es mayor que la frecuencia de excitación. Nótese que de los picos relativos de los espectros de fluorescencia de cada porfirina se deduce que esas moléculas tienen diferentes secciones transversales de TPA a diferentes longitudes de onda.

Para determinar la sección transversal TPEF (σ') de las porfirinas se emplearon las concentraciones de la tabla 6.1 (éstas son las mismas concentraciones utilizadas para Z-scan y limitación óptica). Se seleccionó a la Rodamina B como referencia, esta molécula presenta una absorción máxima en 544 nm, la cual está muy cercana a una de las bandas Q de las porfirinas, siendo los espectros de emisión de éstas muy similares, consistiendo en una transición electrónica producida casi justo por el doble de la longitud de onda donde presenta el pico de absorción principal. Haciendo las correspondientes sustituciones en la ec. (6.1) se obtuvo la sección transversal TPEF (σ')^[13] (ver Tabla 6.10 y Figura 6.20).

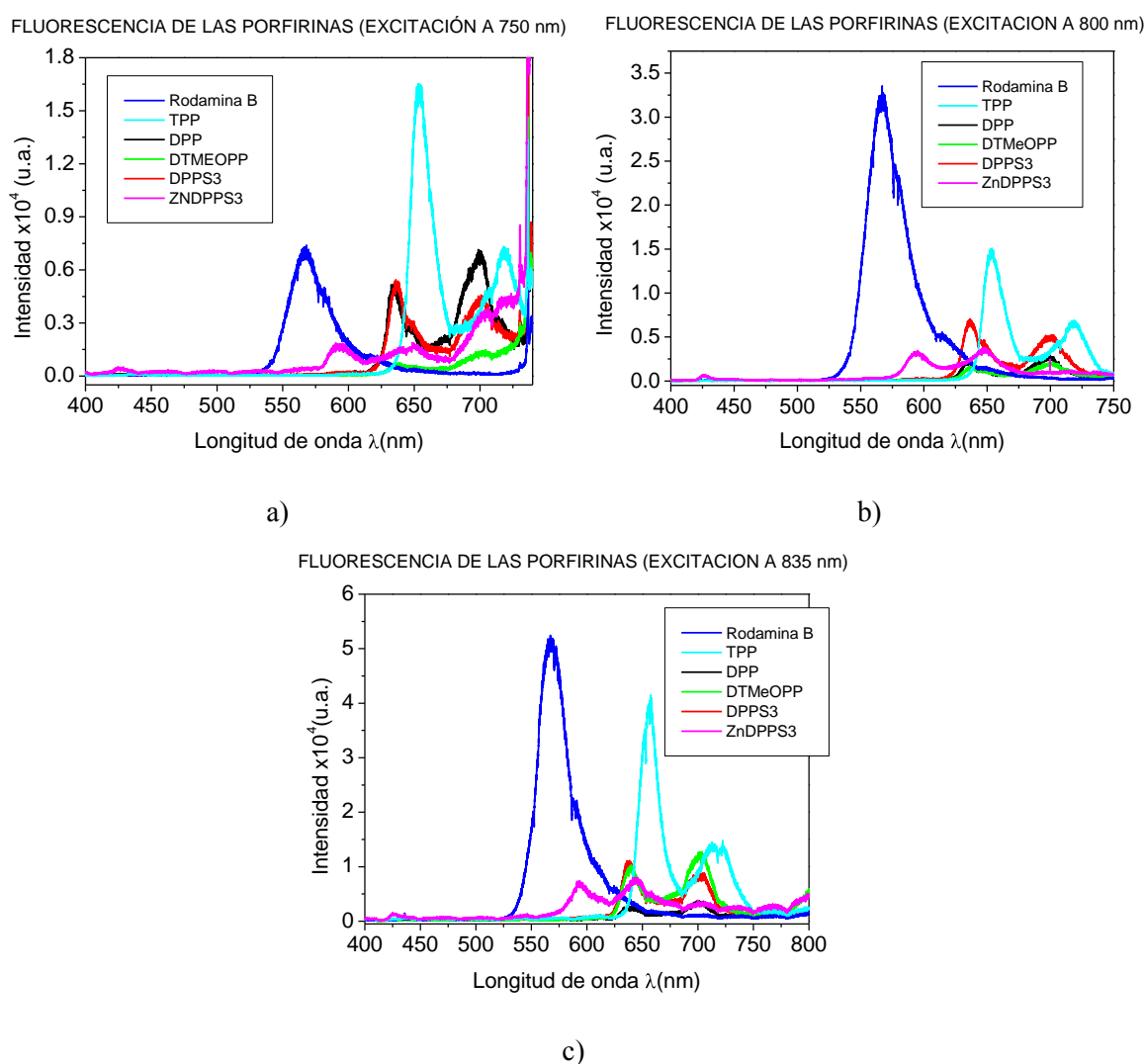


Figura 6.19. Fluorescencia excitada por la absorción de dos fotones del grupo de porfirinas para la longitud de onda de excitación de a) 750 nm, b) 800 nm y c) 835 nm.

Tabla 6.10. Secciones transversales TPEF (GM) para las diferentes longitudes de onda de excitación.

(1GM=10⁻⁵⁰ cm⁴ s foton⁻¹).

Porfirina	$\sigma'(\lambda_{excitación} = 750 \text{ nm})$	$\sigma'(\lambda_{excitación} = 800 \text{ nm})$	$\sigma'(\lambda_{excitación} = 835 \text{ nm})$
TPP	4.2	1.6	0.7
DPP	2.9	0.5	0.2
D(TMeOP)P	0.7	0.5	0.4
DPSS ₃	1.4	0.7	0.2
ZnDPSS ₃	1.5	0.9	0.4

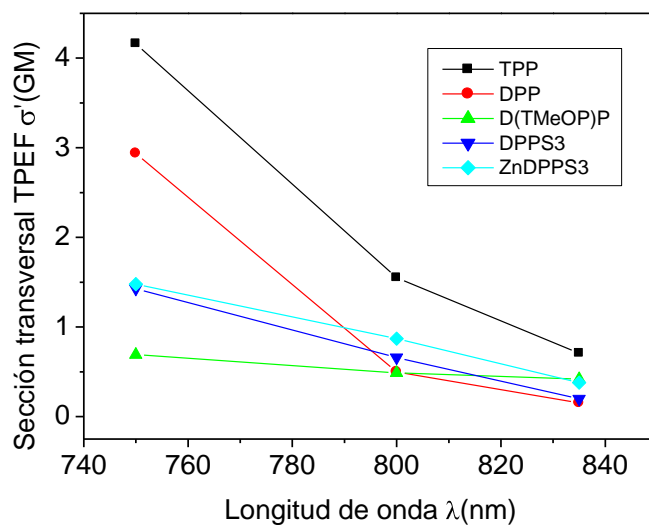


Figura 6.20. Comportamiento de las secciones transversales TPEF (GM) para las diferentes longitudes de onda de excitación.

Como puede observarse de la gráfica de la figura 6.20, se obtuvieron secciones transversales de fluorescencia excitada por la absorción de dos fotones (σ') máximas entre 0.7 y 4.2 GM a excitación de 750 nm, y estas disminuyeron conforme se incremento la

longitud de onda. Dado que para excitación bifotónica a longitudes de onda de 800 y 830 nm corresponden a energías de un solo fotón a 400 y 415 nm, los valores de la sección transversal de TPEF obtenidos para dichas porfirinas comienzan a estar en resonancia en la banda Soret, esto puede observarse claramente en los espectros mostrados en la sección 6.2 del presente capítulo.

Dado que este grupo de moléculas bajo estudio son materiales fluorescentes con eficiencias cuánticas pequeñas (típicamente de 0.1) ^[61], se concluye que las secciones transversales de TPA máximas podrían variar entre 7 y 44 GM, las cuales no son suficientemente grandes para garantizar que se pueda utilizar TPA como mecanismo eficiente de limitación óptica con pulsos de femtosegundos. Por tanto, con estos valores se puede concluir que los trazos de Z-scan de apertura abierta a 532 tienen como origen primordialmente al efecto de RSA, dado que los valores de la sección transversal de absorción de dos fotones son pequeños.

6.3.10 Técnica THG Maker-Fringe para determinar la susceptibilidad de tercer orden

La técnica conocida como Maker-Fringes permite determinar la susceptibilidad de tercer orden, $\chi^{(3)}$, en películas delgadas en longitudes de onda en el IR que sean mayores a 1200 nm (de interés en la ventana de telecomunicaciones). La figura 6.21 muestra su configuración experimental. Se utilizó un láser de Nd-YAG, el cual bombea a un oscilador paramétrico (OPO) con pulsos de 8 ns y con una frecuencia de repetición de 10 Hz. El haz “idler” del OPO (cuya energía promedio por pulso es 6 mJ), fue enfocado por medio de la lente 1 sobre una película de polímero dopada con porfirina, la cual se colocó en una montura giratoria. Por medio de la lente 2 se recolectó la radiación del tercer armónico emergente de la película; esta radiación fue separada de la del bombeo por medio de filtros y para su detección se utilizó un tubo fotomultiplicador (PMT), además de un amplificador Lock-in. Las mediciones del tercer armónico (THG) fueron obtenidas para el rango de

ángulos de incidencia de -43° a 43° . Todo el experimento fue controlado por medio de una computadora.



Figura 6.21. Arreglo experimental de THG Maker-Fringes.

En la técnica Maker-Fringes, la intensidad del tercer armónico de la película-substrato ($I_f^{3\omega}$) es comparada con la del substrato solo ($I_s^{3\omega}$). La susceptibilidad $\chi^{(3)}$ de una película de espesor L_f es determinada por medio de la ecuación [62]:

$$\chi^{(3)} = \chi_s^{(3)} \frac{2}{\pi} L_{c,s} \left(\frac{\alpha/2}{1 - e^{-\alpha L_f/2}} \right) \left(\frac{I_f^{3\omega}}{I_s^{3\omega}} \right)^{1/2} \quad (6.3)$$

Donde $\chi_s^{(3)}$ y $L_{c,s}$ son la susceptibilidad no lineal y la longitud de coherencia, respectivamente, del substrato en la longitud de onda fundamental; α es el coeficiente de absorción de la película en la longitud de onda del armónico. La ecuación (6.3) es aplicable solo cuando el espesor del material es mucho menor que la longitud de coherencia $L_{c,s}$.

En los cálculos de la $\chi^{(3)}$ de las porfirinas se consideró que el valor de la susceptibilidad de tercer orden para el sustrato ($\chi_s^{(3)}$) es igual a $4.65 \times 10^{-14} \text{esu}$. Por otra parte, la longitud de coherencia $L_{c,s}$ se determinó por medio de la ecuación (6.4).

$$L_{c,s} = \frac{\lambda}{6(n^{3\omega} - n^\omega)} \quad (6.4)$$

Aquí $n^{3\omega}$ y n^ω son los índices de refracción para la longitud de onda del armónico y en la frecuencia fundamental, respectivamente.

6.3.11 Resultados de la susceptibilidad de tercer orden por medio de THG

La técnica THG Maker-Fringes se empleó para las películas de poliestireno dopadas con cada porfirina del primer grupo (TPP, DPP, D(TMeOP)P, DPSS₃, ZnDPSS₃ y ZnTPP), cuya descripción se detalla en la sección 6.2 del presente capítulo. En general, en el primer grupo de porfirinas no se obtuvieron buenos resultados, el valor $\chi^{(3)}$ resultó ser muy pequeño porque la señal de tercer armónico generada por éstas fue muy pequeña, es decir, la señal de THG de las películas no se pudo diferenciar de la producida por el sustrato. No obstante, solo para la película de la porfirina ZnTPP se observó una señal de tercer armónico, en la figura 6.22 se muestra de manera cualitativa la intensidad de la señal generada por esta porfirina.

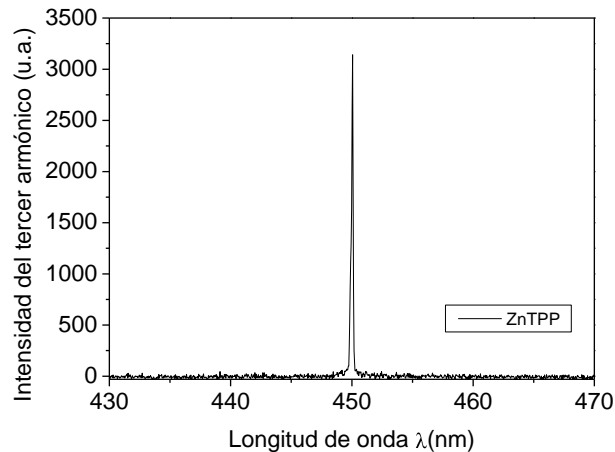
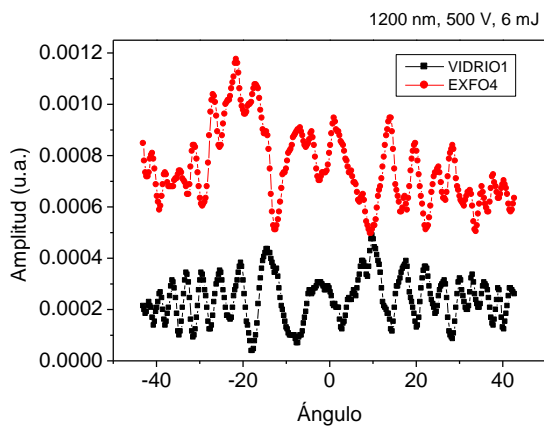


Figura 6.22. Intensidades del tercer armónico generadas por un portaobjetos y la porfirina ZnTPP.

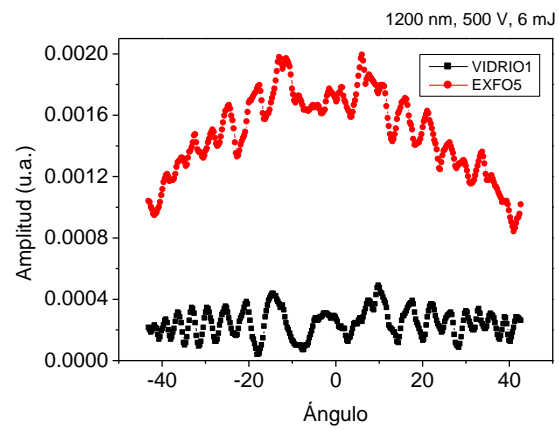
En el caso del segundo grupo de porfirinas (denominadas por simplicidad como: EXF-04, EXF-05, EXF-11, EXF-21 y EXF-22) se encontró que éstas generaban una señal de THG mucho más intensa, y en consecuencia fue posible medir el valor de $\chi^{(3)}$ para las películas de polímero dopadas con las mismas. Como se mencionó en la sección 6.2 del presente capítulo, el espesor de las películas fue medido con un perfilómetro Dektak 6M, Veeco. Los espesores de cada una de estas películas son: para la EXF-04 se tiene 67 nm; la EXF-05, 154 nm; la EXF-11, 53 nm; la EXF-21, 200 nm y finalmente la EXF-22, 200 nm.

En la figura 6.22 se muestran las gráficas de la amplitud del tercer armónico en función del ángulo de incidencia para este grupo de porfirinas. Estas mediciones se realizaron para la longitud de onda fundamental en 1200 nm. Puede observarse que para las porfirinas EXF-04, EXF-05, EXF-21 y EXF-22 se distingue claramente la contribución de la película en la señal del tercer armónico. Sin embargo, en el caso de la gráfica de la porfirina denominada EXF-11, ambas señales están superpuestas (señal del sustrato y sustrato-película), es decir, no existe una contribución no lineal significativa por parte de la película que contiene esta porfirina, por tanto no es posible obtener un valor de $\chi^{(3)}$, la ecuación (6.3) no es aplicable por lo siguiente: primeramente el cociente de intensidades se puede aproximar a 1, ya que ambas señales son casi iguales, así que solo es necesario considerar los factores restantes de la ecuación. Por un lado, el coeficiente de absorción lineal es grande y como la

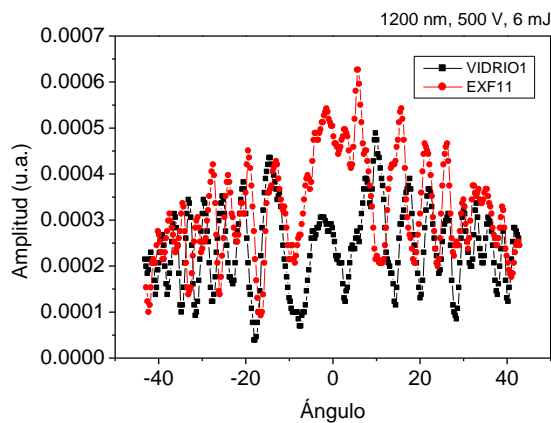
exponencial negativa contiene este término, este factor tiende a cero. Por otra parte, se pueden comparar los órdenes de magnitud de los parámetros restantes, en el caso de la absorción lineal, es del orden de 10^5 cm^{-1} , mientras que la longitud de coherencia es del orden de 10^{-3} cm y finalmente del factor $2/\pi$ se obtiene 10^{-1} . Por lo tanto, se obtiene que el valor de la susceptibilidad de tercer orden de la película de poliestireno dopada con la porfirina es aproximadamente un orden de magnitud más grande que la del substrato, con esto se obtiene una “contradicción” ya que inicialmente se consideró que las intensidades de las señales de los armónicos son aproximadamente iguales y por tanto no se podría obtener un valor tan grande de la susceptibilidad para la película.



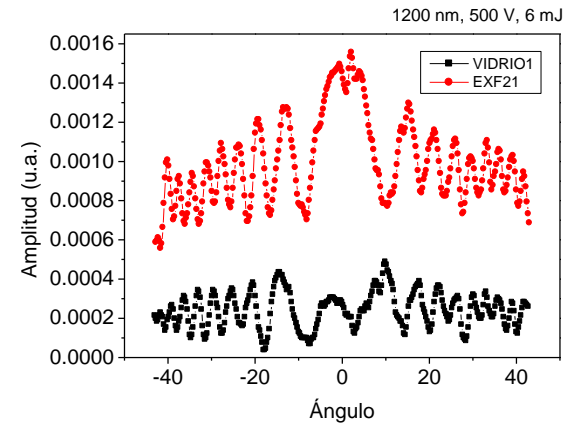
a)



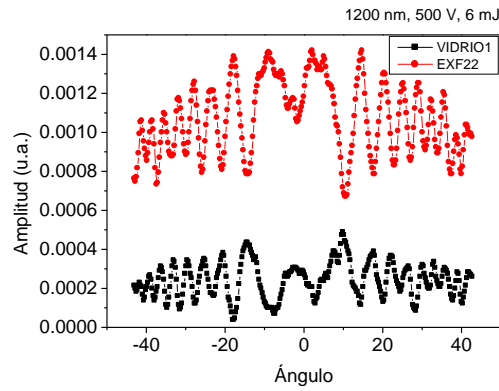
b)



c)



d)



e)

Figura 6.22. Patrones obtenidos con la técnica THG Maker-Fringes para las porfirinas en película cuya proporción en peso fue 50:50 % del poliestireno (PS) y la molécula. a) EXF-04 (67 nm de espesor), b) EXF-05 (154 nm), c) EXF-11 (53 nm), d) EXF-21 (200 nm) y e) EXF-22 (205 nm); las mediciones se realizaron para la longitud de onda fundamental en 1200 nm.

Se realizaron otras mediciones para las películas de las porfirinas EXF-05 y EXF-21 longitudes de onda fundamentales en 1296 y 1440 nm.

Utilizando la ecuación (6.3) se calculó la susceptibilidad de tercer orden de este grupo de porfirinas para tres diferentes longitudes de onda fundamental (1200, 1296 y 1440 nm). Ver tabla 6.11. En el caso de las películas EXF-21 y EXF-22 se realizaron varias mediciones, el valor que se reporta en la tabla es un promedio de éstas.

Tabla 6.11. Valores obtenidos de $\chi^{(3)}(esu)$ para el segundo grupo de porfirinas (EXF), cuyas longitudes de onda de bombeo fueron: 1200, 1296 y 1440 nm.

$\lambda_{armónico}$	EXF-04	EXF-05	EXF-11	EXF-21	EXF-22
400	8.5×10^{-12}	7.4×10^{-12}	-	4.95×10^{-12}	3.3×10^{-12}
432	-	-	-	6×10^{-12}	-
480	-	-	-	-	-

Como puede observarse en la tabla 6.11, no se presentan todos los valores de $\chi^{(3)}$ para todas las películas dopadas con las porfirinas, esto se debió a que la señal de THG generada por la porfirina era muy pequeña. Los valores obtenidos de $\chi^{(3)}$ para las porfirinas del grupo dos son del orden de $\approx 10^{-12} \text{ esu}$, esto para la longitud de onda fundamental en 1200 nm. El valor de $\chi^{(3)}$ encontrado para estas porfirinas es un orden de magnitud más pequeño que el reportado para materiales como el poliino hiperramificado o el MEH:PPV [70], donde este último es un polímero conjugado bien conocido con una estructura lineal molecular y considerado como un prototipo de materiales no lineales para aplicaciones fotónicas. No obstante, los resultados obtenidos para la mayoría de las porfirinas son aceptables y del mismo orden de magnitud que los materiales como los reportados en la referencia 71.

Una de las razones por las que se utilizó la técnica THG para determinar la $\chi^{(3)}$ del segundo grupo de porfirinas se debió a que con esta técnica solo se obtiene la contribución electrónica que, a diferencia de otros métodos tales como Z-scan pueden incluir las contribuciones térmicas.

CONCLUSIONES

En este trabajo se realizaron estudios de las propiedades no lineales de dos grupos de porfirinas con el fin de obtener materiales que pudieran ser posibles candidatos para aplicaciones en limitación óptica. Las técnicas utilizadas para tal fin fueron Z-scan (en ambas configuraciones, apertura abierta y apertura cerrada), limitación óptica, técnica de fluorescencia de conversión hacia arriba y THG maker fringes.

Las porfirinas estudiadas en el primer grupo fueron: TPP, BrTPP, ZnTPP, DPP, Br₂DPP, DPSS₃, BrDPSS₃, ZnDPSS₃ y D(TMeOP)P.

Mediante la técnica Z-scan se determinó el coeficiente de absorción no lineal (β) y el coeficiente refractivo no lineal (n_2) de las porfirinas mencionadas anteriormente, esto para soluciones estáticas y dinámicas; para ello se utilizó un láser pulsado Nd:YAG con emisión en 532 nm (8 ns/pulso, 10 Hz) y un láser de Titanio-Zafiro con emisión en 800 nm (100 fs/pulso, 80 MHz). Se estudió el efecto que tiene la frecuencia de repetición del haz pulsado sobre el coeficiente β , esto para radiación en el visible, obteniéndose resultados similares a varias frecuencias, por lo que se deduce que la contribución térmica no es significativa.

Los valores del coeficiente de absorción no lineal para la excitación pulsada a 532 nm (8 ns/pulso, 10 Hz) fueron del orden de $\beta \approx 10^{-7} \text{ cm/W}$, mientras que los valores de n_2 para la excitación pulsada a 800 nm (100 fs/pulso, 80 MHz) fueron del orden de $\approx 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{W}$. Todas las porfirinas exhibieron un índice de refracción no lineal negativo, lo cual se deduce del hecho de que en los trazos de Z-scan el valle de transmisión está precedido de un pico. Esto, aunado al hecho de que los trazos de Z-scan son asimétricos, lleva a concluir que el origen del índice refractivo no lineal en este caso es un efecto termo-óptico, que es consecuencia de la absorción residual lineal de las moléculas a 800 nm excitadas con pulsos de alta frecuencia de repetición (80 MHz).

Por otra parte, también se estudió la parte refractiva de las porfirinas DPSS₃, BrDPSS₃ y ZnDPSS₃ en sol-gel para la excitación pulsada a 800 nm (100 fs/pulso, 80 MHz). Estas porfirinas exhibieron índices de refracción no lineal negativos del orden de $\approx 10^{-8}$ y

$10^{-9} \text{ cm}^2/\text{W}$. Aunque no es apropiado hacer una comparación directa, se puede decir que los valores de n_2 reportados en esta tesis difieren en promedio dos órdenes de magnitud con los reportados.

Como Z-scan en muchos casos no proporciona la información acerca de los fenómenos no lineales responsables de estos efectos, fue necesario utilizar una técnica diferente. Por esta razón, mediante técnicas de fluorescencia de conversión hacia arriba se obtuvieron las secciones transversales de fluorescencia excitada por dos fotones (σ') de las porfirinas TPP, DPP, DPPS₃, ZnDPPS₃ y D(TMeOP)P. Los valores para σ' obtenidos máximos se encuentran entre 0.7 y 4.2 GM a excitación de 750 nm, y estas disminuyeron conforme se incremento la longitud de onda. Dado que estas moléculas son materiales fluorescentes con eficiencias cuánticas pequeñas (típicamente de 0.1), se concluye que las secciones transversales de TPA máximas podrían variar entre 7 y 44 GM, las cuales no son suficientemente grandes para garantizar que se pueda utilizar TPA como mecanismo eficiente de limitación óptica con pulsos de femtosegundos.

De los resultados obtenidos con la técnica Z-scan tanto con la aproximación de apertura cerrada como de apertura abierta, se deduce que el origen de los efectos no lineales observados es termo-óptico para el caso refractivo, y de absorción saturable reversible (RSA) para el caso de absorción. Es del todo conocido que estos mecanismos son responsables del fenómeno de limitación óptica, por esta razón, se probaron las porfirinas para esta aplicación usando RSA como mecanismo. Los valores típicos de los umbrales de limitación óptica del grupo de porfirinas en solución a 532 nm obtenidos para estos compuestos se encuentran alrededor de 0.7 J/cm^2 , mientras que los valores para la FOM están entre 2 y 5.17. La porfirina que actuó mejor como limitador óptico fue la TPP, cuyo comportamiento fue muy similar al fullereno C₆₀, el cual ha sido reportado como un buen limitador. Con esto se puede concluir que esta molécula es candidata para esta aplicación.

El uso de dispositivos de limitación óptica en solución ofrece la ventaja de que se puede manipular la máxima energía transmitida por el material con tan solo modificar la concentración de la solución. Sin embargo se presenta una desventaja, se pierde la información contenida en las energías pequeñas.

Una vez obtenido los estudios mencionados anteriormente, por medio de la técnica de generación de tercer armónico (THG Maker-Fringes) se intentó determinar la susceptibilidad de tercer orden ($\chi^{(3)}$) de películas de poliestireno dopadas con cada porfirina del primer grupo (TPP, DPP, D(TMeOP)P, DPPS₃, ZnDPPS₃ y ZnTPP). En general no se obtuvieron buenos resultados, el valor $\chi^{(3)}$ fue muy pequeño debido a que la señal de tercer armónico generada por éstas fue muy pequeña. Sin embargo, para el segundo grupo de porfirinas (denominadas por simplicidad como: EXF-04, EXF-05, EXF-11, EXF-21 y EXF-22) se encontró que éstas generaban una señal de THG mucho más intensa, y en consecuencia fue posible medir el valor de $\chi^{(3)}$ para las películas de polímero dopadas con las mismas. Los experimentos se realizaron para tres diferentes longitudes de onda fundamental (1200, 1296 y 1440 nm); solo se reportan los valores de $\chi^{(3)}$ para longitud de onda fundamental en 1200 y 1296 nm. Estos valores obtenidos son del orden de $\approx 10^{-12}$ esu, esto es, un orden de magnitud más pequeño que los reportados para materiales como el poliino hiperramificado o el MEH:PPV, sin embargo, estos resultados son aceptables y dan la pauta para continuar con el estudio de estructuras más complejas (por ejemplo, dendrímeros utilizando como base a estas moléculas).

Se utilizó THG para determinar la $\chi^{(3)}$ de este segundo grupo de porfirinas debido a que con dicha técnica se obtiene la $\chi^{(3)}$ cuyo origen es puramente electrónico y que, a diferencia de otras técnicas como Z-scan, podrían incluir contribuciones térmicas.

En general, este trabajo se cumplió con el objetivo, caracterizar diferentes estructuras básicas de porfirinas y observar su comportamiento no lineal, esto con la finalidad de que en un futuro cercano y en colaboración con grupos de química realizar otros estudios con moléculas más complejas, con otras subunidades donadoras yceptoras con el fin de entender y eficientar estos mecanismos, además de buscar otras aplicaciones, lo cual no es una tarea nada fácil.

REFERENCIAS

1. P.A. Franken, A.E Hill, C.W. Peters y G. Weinreich, *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 7, 1961, pp. 118.
2. R.W. Terhune, P.D. Marker y C.M. Savage, *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 8, 1962, pp. 404.
3. E.J. Woodbury y W.K. Ng, *Proc. IRE* Vol. 50, 1962, pp. 2347.
4. Gema de la Torre, Luis Sanchez, et. al; “Compuestos orgánicos con propiedades ópticas no lineales: hacia las nuevas tecnologías fotónica y fotoelectrónica”; *Anales de la Real Sociedad Española de Química*; Segunda Época Octubre-Diciembre 2002.
5. R. W. Boyd, *Nonlinear Optics*, 2da Edición, 2003, Academic Press.
6. M. J. Weber, D. Milan, W.L. Smith, “Nonlinear refractive index of glasses and crystals”, *Optical Engineering*, Vol. 17, 1978, pp. 463-469.
7. R. Adair, L.L. Chase, and S.A. Payne, *J. Opt. Soc. Am. B*. Vol. 4, 1987, pp. 875.
8. S. R. Friberg, A. M. Weiner, Y. Silberberg, B. G. Sfez, and P. W. Smith, “Femtosecond Switching in a dual-core-fiber nonlinear coupler”, *Optics Letters*, Vol. 13, 1988, pp. 904-906.
9. A Powder Technique for the Evaluation of Nonlinear Optical Materials *J. Appl. Phys.* Vol. 39, 1968, pp. 3798.
10. W. E. Williams, M. J. Soileau, and E. W. van Stryland, “Optical switching and n_2 measurements in CS₂”, *Optics Communications*, Vol. 50, 1984, pp. 256-260.
11. A. Owyong, *IEEE J. Quantum Electron* QE-9, 1064 (1963).
12. Koen Clays and Andre Persoons, Hyper-Rayleigh scattering in solution, *Rev. Sci. Instrum.*, Vol. 63, No. 6, June 1992, pp. 3285-3289.

13. Zhi-qiang Liu, Qi. Fang et al. “Trivalent Boron as an Acceptor in Donor – π – Acceptor-Type Compounds for Single- and Two-Photon Excited Fluorescence”, *Chem. Eur. J.* 2003, 9, pp. 5074-5084.
14. E. Klimova et al., “5-Aryl-1-ferrocenylpenta-1,4-dien-3-ones: Synthesis, structures, electrochemistry and third-order nonlinear optical properties”, *Inorganica Chimica* Vol. 362, 8, June 2009, pp. 2820-2827.
15. S.J. Mathews, et al., “Nonlinear optical and optical limiting properties of phthalocyanines in solution and thin films of PMMA at 633 nm studied using a cw laser”, *Materials Letters*, Vol. 61, 2007, pp. 4426–4431.
16. K. Sasaki, T. Nagamura, “Ultrafast wide range all-optical switch using complex refractive-index changes in a composite film of silver and polymer containing photochromic dye”, *J. Appl. Phys.*, Vol. 83, 1998, pp. 2894.
17. C. J. G. Kirkby, et al., *Optics Communications*, Vol. 56, 1985, pp. 288.
18. S.J. Mathews, et al., “Large third-order optical nonlinearity and optical limiting in symmetric and unsymmetrical phthalocyanines studied using Z-scan”, *Optics Communications*, Vol. 280, 2007, pp. 206–212.
19. N. K. M. Naga Srinivas, et al., “Saturable and reverse saturable absorption of Rhodamine B in methanol and water”, *J. Opt. Soc. Am. B*, Vol. 20, No. 12/December 2003.
20. W. R. Zipfel, R. M. Williams, and W. W. Webb, “Nonlinear magic: multiphoton microscopy in the biosciences”, *Nat. Biotechnol.* Vol. 21, 2003, pp. 1369-1377.
21. D. A. Parthenopoulos and P. M. Rentzepis, “Three-dimensional optical storage,” *Science* Vol. 245, 1989, pp. 843-845.

22. G. W. Burr, "Volumetric storage" in Encyclopedia of Optical Engineering, R. B. Johnson and R. G. Driggers, eds., (Marcel Dekker, New York, 2003).
23. J. E. Wray, et al., "Optical power limiting of fullerenes", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 64 (21), 1994, pp. 2785-2787.
24. Denis Vincent, et al., "Optical limiting with C60 and other fullerenes", *Applied Optics*, Vol. 36 (30), 1997, pp. 7794-7798.
25. Kai Dou, et al., "Optical Limiting and Nonlinear Absorption of Excited States in Metalloporphyrin-Doped Sol Gels", *IEEE JOURNAL OF QUANTUM ELECTRONICS*, Vol. 35, No. 7, Julio 1999.
26. Kaladevi Sendhil, et al., "Nonlinear optical properties of a porphyrin derivative incorporated in Nafion polymer", *Optical Materials* 27, 2005, pp. 1606–1609.
27. Mark G. Kuzyk; "Characterization and techniques and tabulations for organic nonlinear optical materials"; 1998.
28. Mansoor Sheik-Bahae, et al.; "Sensitive Measurement of Optical Nonlinearities Using a Single Beam "; *IEEE LEOS NEWSLETTER*; Special 30th Anniversary Feature, 2007, pp. 17-26.
29. D. Weaire, B. S. Wherrett, et al. "Effect of low-power nonlinear refraction on laser beam propagation in InSb", *Optics Letters*, Vol. 4, 1974, pp. 331-333.
30. M. Sheik-Bahae, A. A. Said, and van Stryland, "High-sensitivity, single-beam n_2 measurements", *Optics Letters*, Vol. 14, 1989, pp. 955-957.
31. N. K. M. Naga Srinivas, et al., "Saturable and reverse saturable absorption of Rhodamine B in methanol and water", *J. Opt. Soc. Am. B*, Vol. 20, No. 12/ Diciembre 2003.

32. Michael Bass; HANDBOOK OF OPTICS, Fiber Optics and Nonlinear Optics; Segunda Edición; Vol. IV; 2001.
33. C. R. Mendonça, L. Gaffo, L. Misoguti, W. C. Moreira, O. N. Oliveira, Jr., and S. C. Zilio, *Chem. Phys. Lett.* Vol. 323, 300, 2000.
34. Denis Vincent and James Cruickshank; “Optical limiting with C₆₀ and other fullerenes”; *Applied Optics*; Vol. 36, No. 30; 20 October 1997.
35. Whitten, Gailey, Davis. Química General. Editorial McGraw – Hill. 1992. ISBN 9 – 6842–298 –2. 884.
36. R.C. Cabriales – Gómez. “Luminiscencia en polímeros conductores”. Vol. 23. 12 – 16. 2004.
37. Ch. Bosshard, K. Shutter, et al.; “Organic Nonlinear Optical Materials”; Vol. 1, 1995.
38. P.N. Prasad, D.J. Williams. Introduction to nonlinear optical effects in molecules and polymers. Editorial Wiley and Sons. 1991. Estados Unidos de América. ISBN 0 –471–51562–0. 307 pp.
39. J. Heldt, D. Gormin, M. Kasha, *Chem. Phys.* 1989, 136, 321.
40. A. Aviram, P. E. Seiden, M. A. Ratner, *Molecular Electronic Devices*. F. L. Carter Ed., Marcel Dekker, New York 1982.
41. a) S. Voelker, R. M. MacFarlane, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1979**, 50, 213.
b) S. Voelker, R. M. MacFarlane, *IBM J. Res. Devel.* **1979**, 23, 547.
c) S. Voelker, R. M. MacFarlane, *J. Chem. Phys.* **1980**, 73, 4476.
42. E. D. Sternberg, D. Dolphin, C. Brückner, *Tetrahedron* **1998**, 54, 4151.

43. Young-Jea Kang; “Optical and electrochemical anion sensors based on metalloporphyrins and metallotexaphyrins; Tesis para obtener el grado de Doctor of Philosophy (Chemistry) in The University of Michigan 2008.
44. Mathias O. Senge, et al., “Nonlinear Optical Properties of Porphyrins”; *Advanced Materials*, Vol. 19, 2007, pp. 2737–2774.
45. K. Kalyanasundaram, Photochemistry of Polypyridine and Porphyrin Complexes (Academic, San Diego, 1992).
46. Rothmund P., *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 1936, 58, 625.
47. Fisher H., Gleim W., *Liebigs Ann. Chem.*, Vol. 1936, 521, 157.
48. Química orgánica, Allinger, Cava, et al.; Wayne State University, Segunda edición.
49. Carlos Escudero Rodríguez; “Homoasociación de porfirinas solubles en agua”; Tesis para obtener el grado de Doctor en Química; Departamento de Química Orgánica, Universidad de Barcelona. Octubre de 2007.
50. Hector García Ortega; “Porfirinas Solubles en Agua: Síntesis, Homoasociación y Propiedades Fotofísicas de Porfirinas Sulfonadas 5,15-Difenilsustituidas”; Tesis para obtener el grado de Doctor en Química; Departamento de Química Orgánica, Universidad de Barcelona. Abril de 2003.
51. Kai Dou, et al., “Optical Limiting and Nonlinear Absorption of Excited States in Metalloporphyrin-Doped Sol Gels”, *IEEE JOURNAL OF QUANTUM ELECTRONICS*, Vol. 35, No. 7, July 1999.
52. J. D. Wright, N. A. J. M. Sommerdijk en *Sol-Gel Materials Chemistry and Applications*, Advanced Chemistry Texts Vol. 4, Ed: Gordon and Breach Science Publishers, Liverpool, (2001).

53. M. Yamane. *Monolith formation from the Sol – Gel process*. Sol – Gel technology for thin films, fibers, performs, electronics and specialty shapes. Editorial Noyes Publications. 1988. Nueva Jersey, Estados Unidos de América. ISBN 0 – 8155 – 1154 – X. 407.
54. C. J. Brinker, G. W. Sherer, en *Sol-Gel Science the Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Ed: Academic Press, Inc. San Diego, 1990.
55. Ana Isabel Martín Barral; “Bioactividad y biocompatibilidad de materiales sol-gel con contenido constante en CaO”; Memoria para optar al grado de Doctor, Universidad Complutense de Madrid, Facultad de Farmacia, Departamento de Química Inorgánica y Bioinorgánica, 2005.
56. Larry L. Hench; SOL-GEL SILICA, Properties, Processing and Technology Transfer.
57. O. Bautista Félix; “Preparación de sistemas híbridos orgánicos-inorgánicos mediante la técnica sol-gel y su caracterización óptica no lineal de tercer orden”; Tesis profesional, CIO, 2009.
58. Yasuzi Suzuki and and Atsushi Tachibana; “Measurement of the μm sized radius of Gaussian laser beam using the scanning knife-edge”; *Applied Optics*; Vol. 14, No. 12; December 1975.
59. Lee W. Tutt y Alan Kost; “Optical limiting performance of C₆₀ and C₇₀ solutions”; *Nature*; Vol. 356; 19 march 1992, pp. 225-226.
60. N. M. Barbosa Neto, et al.; “Singlet excited state absorption of porphyrin molecules for pico- and femtosecond optical limiting application”; *Journal of Applied Physics* Vol. 99, 123 103, 2006.
61. C. R. Mendonça, L. Gaffo, L. Misoguti, W. C. Moreira, O. N. Oliveira, Jr., and S. C. Zilio, *Chem. Phys. Lett.*, Vol. 323, 300, 2000.

62. I. V. Sazanovich, V. A. Ganzha, B. M. Dzhagarov, and V. S. Chirvony, *Chem. Phys. Lett.*, Vol. 382, 57, 2003.
63. Eugenia Fagadar-Cosma, et al.; “UV-VIS and Fluorescence Spectra of Meso-Tetraphenylporphyrin and Meso-Tetrakis-(4-Methoxyphenyl) Porphyrin in THF and THF-Water Systems. The Influence of pH”; *REV. CHIM. (Bucureºti)*; 58; Nr. 5; 2007.
64. X. H. Wang and D. P. West , et al.; “Determining the cubic susceptibility $x^{(3)}$ of films or glasses by the Maker fringe method: a representative study of spin-coated films of copper phthalocyanine derivation”; *J. Opt. Soc. Am. B* , Vol. 15, No. 7, July 1998.
65. Blau, W., et al. “Reverse saturable Absorption in tetrphenylporphyrins”; *Optics Communications*; Vol. 56, 25, 1985.
66. S. K. Lam, et al.; “Z-scan measurements of the nonlinear absorption and refractive index for fluorescein 548-doped organically modified sol-gel silica films”; *Optical materials*; 18, 2001, pp. 235-241.
67. Sree – Kumar G., et al.; “Nonlinear refraction and optical limiting in solid films of amido black dye under CW laser illumination”; *Optical Materials*, Vol. 30, 2007, pp. 311–313.
68. Rosso V., et al.; “Optical non – linearity in Disperse Red 1 dye – doped sol – gel”; *Journal of Non – Crystalline Solids*, Vol. 342, 2004, pp. 140–145.
69. Vinitha G., et al. “Spectral characterictics and nonlinear studies of Methyl Violet 2B Dye in Liquid and Solid media”; *Laser physics*, Vol. 18, 2008, pp. 37–42.

70. R. Castro-Beltrán, et al.; “Optical nonlinearities in hyperbranched polyene studied by two photon excited fluorescence and third-harmonic generation spectroscopy”; *Applied Physics*, Vol. 97, 2009, pp. 489-496.
71. Elena Klimova, et al.; “5-Aryl-1-ferrocenylpenta-1,4-dien-3-ones: Synthesis, structures, electrochemistry and third-order nonlinear optical properties”; *Inorganica Chimica Acta*, Vol. 362, n°8, 2009, pp. 2820-2827 .