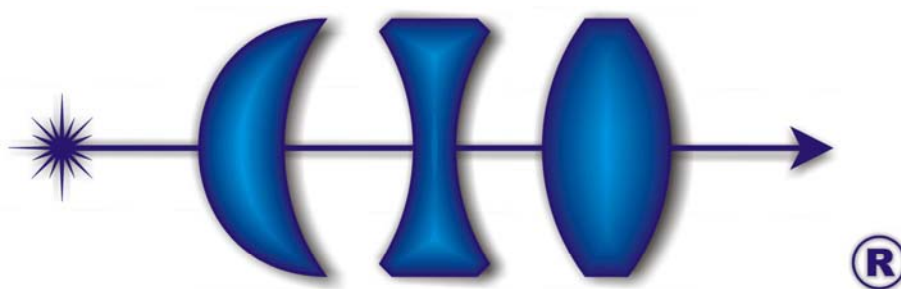


*A Dana Moses*



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

## *TESIS*

*Estudio de efectos no lineales cúbicos en moléculas orgánicas mediante la técnica de Z-scan con láseres continuos y pulsados de nanosegundos*

*Presenta:*

*Ing. Rigoberto Castro Beltrán*

*Asesor:*

*Dr. Gabriel Ramos Ortiz*

*Como requisito para obtener el grado de*

*Maestro en Ciencias (Óptica)*

*León, Guanajuato, México, Diciembre 2007*

## *Agradecimientos*

Agradezco a cada persona que confió en mí y me motivó a culminar mis estudios de maestría. Agradezco el tiempo dedicado por parte de mi asesor Dr. Gabriel Ramos Ortiz. Así mismo al Dr. José Luis Maldonado, Dr. Marco Antonio Meneses y al grupo de propiedades ópticas de la materia por su disponibilidad y atención. A su vez al Ing. Quim. Martín Olmos y M. en C. Ricardo Valdivia por la ayuda que me brindaron en el periodo de tesis. Agradezco al M. en C. David Rodríguez Carrera por su tiempo y por compartir sus conocimientos de programación.

Agradezco las enseñanzas por parte de mis profesores en este periodo de maestría, a la dirección de formación académica (DFA) por la amistad, confianza y apoyo que siempre me han brindado.

A mis padres y hermanos (todos importantes) por el apoyo moral, el cual siempre ha estado presente. En especial a mi madre de la cual estoy tan orgulloso.

Agradezco la amistad que me brindaron mis compañeros de grupo (y de los que no son de mi grupo igual), sus tiempos, sus alegrías y sobre todo la disposición de compañerismo que siempre tendré presente.

Agradezco al CONACYT por su apoyo económico durante el periodo de maestría.

...odivres ah em odal al ut a odatse eh euq opmeit IE

## CONTENIDO

RESUMEN	6
<b>CAPITULO I. Introducción</b>	7
1.1 Objetivos	12
<b>CAPÍTULO II. Efectos no lineales de tercer orden en materiales orgánicos</b>	14
2.1 Ecuación de onda	14
2.2 Solución de la ecuación de onda	16
2.3 Solución de la ecuación de onda con contribución de polarización no lineal cúbica	19
2.4 Deducción de los parámetros $n_2$ y $\beta$ relacionados con la parte real e imaginaria de la susceptibilidad de tercer orden $\chi^{(3)}$ respectivamente	21
2.4.1 Coeficiente de índice de Refracción no lineal ( $n_2$ )	21
2.4.2 Coeficiente de absorción no lineal ( $\beta$ )	22
2.5 Ejemplos de uso de $n_2$ y $\beta$	24
<b>CAPITULO III. Técnica de Z-scan</b>	26
3.1 Configuración experimental de la técnica	28
3.2 Aspectos teóricos	31
<b>CAPITULO IV. Desarrollo experimental</b>	38
4.1 Introducción	38
4.2 Características del sistema óptico	38
4.3 Estructuras Moleculares	43
4.3.1 Derivados de trifenilmetano	43

4.3.2 Derivados de ferrocenil	45
4.3.3 Derivados de boronatos	47
4.4 Preparación de muestras	50
<b>CAPITULO V. Resultados</b>	<b>52</b>
5.1 Introducción	52
5.2 Técnica de Z-scan aplicada a derivados de trifenilmetano (1a – 2b)	53
5.3 Técnica de Z-scan aplicada a derivados de ferrocenil (3c – 4d)	58
5.4 Técnica de Z-scan aplicada a derivados de boronatos (5e – 6f)	62
5.4.1 Absorción Saturable Reversible	66
5.5 Técnica de Z-scan aplicada a derivados de trifenilmetano y boronato bajo una irradiancia continua a 780 nm (Ti:Safiro) (1a – 5e)	71
5.6 Técnica de Z-scan aplicada a derivados de trifenilmetano (1a–5e–2b) irradiadas a 532 nm por un láser continuo de Nd:YVO4.	77
<b>CONCLUSIONES</b>	<b>83</b>
<b>Referencias</b>	<b>85</b>
<b>APÉNDICE A</b>	<b>89</b>
<b>APÉNDICE B</b>	<b>92</b>
<b>APÉNDICE C</b>	<b>96</b>

## RESUMEN

La técnica de Z-scan se ha convertido en un método estándar para la caracterización de nuevos materiales orgánicos con propiedades no lineales para potenciales aplicaciones fotónicas. 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 ( $\beta$ ).

En este trabajo se implementó la técnica de Z-scan para estudiar las propiedades ópticas no lineales de tercer orden en materiales orgánicos derivados de trifenilmetano, ferrocenil y boronatos, todos presentados en solución de cloroformo.

Los barridos en Z para dichas moléculas se llevaron a cabo en resonancia y fuera de resonancia usando radiación láser continua a 532 nm y 780 nm, así como radiación pulsada a 532 nm.

Se analizaron los resultados obtenidos con esta técnica tanto con la aproximación de apertura cerrada como de apertura abierta, de donde se deduce que el origen de los efectos no lineales observados es termo-óptico y tipo óptico Kerr para el caso refractivo, y de absorción saturable reversible (ASR) y absorción saturable (AS) para el caso de absorción.

Los valores típicos de  $n_2$  fueron del orden de  $n_2 \approx \times 10^{-4} \text{ cm}^2 / \text{GW}$  para excitación pulsada (8 ns) a 532 nm, y  $n_2 \approx \times 10^{-4} \text{ cm}^2 / \text{W}$  para excitaciones continuas. Respecto a  $\beta$  los valores encontrados fueron del orden de  $\beta \approx \times 10^{-10} \text{ cm} / \text{W}$ . Los datos obtenidos para cada tipo de excitación, fueron proporcionales a los datos reportados en la literatura, los cuales muestran ordenes de  $n_2 \approx \times 10^{-5} \text{ cm}^2 / \text{GW}$  y  $\beta \approx \times 10^{-9} \text{ cm} / \text{W}$ .

## CAPITULO I

### INTRODUCCIÓN

La invención del láser en los años sesenta permitió examinar el comportamiento de la luz dentro de materiales a intensidades elevadas. Muchos de los experimentos mostraron resultados fascinantes. Debido a que las propiedades del medio se modifican en presencia de un campo, como primeros resultados se observaron la generación de nuevas frecuencias correspondientes a los armónicos de la luz incidente. A su vez, se encontró que el índice de refracción y, consecuentemente la velocidad de la luz dentro de un medio óptico, no eran constantes del material sino que varían en función de la intensidad incidente. Este y otros fenómenos son el resultado de una interacción no lineal entre la radiación incidente y el medio.

La óptica no lineal es el estudio de fenómenos que ocurren a consecuencia de la interacción de campos electromagnéticos intensos con la materia [1]. Las propiedades del medio a través del cual se propaga una onda electromagnética son descritas por la relación entre la polarización  $\mathbf{P}$  del medio y la amplitud del campo eléctrico  $\mathbf{E}$ , la cual está dada por.

$$\mathbf{P} = \mathbf{P}_0 + \chi^{(1)} \cdot \mathbf{E} + \chi^{(2)} \cdot \mathbf{E} \cdot \mathbf{E} + \chi^{(3)} \cdot \mathbf{E} \cdot \mathbf{E} \cdot \mathbf{E} + \dots, \quad (1.1)$$

donde  $\chi$ , la susceptibilidad eléctrica del material, está definida como el valor de proporcionalidad entre el campo incidente y la respuesta del medio.

La propagación de la luz a través de un medio caracterizado por una relación cuadrática entre la polarización y el campo electromagnético esta definida como  $\mathbf{P}^{(2)} = \chi^{(2)} \cdot \mathbf{E} \cdot \mathbf{E}$ .

Nos referiremos solamente a  $\mathbf{E}$  y no a  $\mathbf{B}$ , ya que el valor de  $\mathbf{B}$  está dado por  $B = \frac{E}{c}$ , el cual es pequeño en comparación con  $\mathbf{E}$ .

Este tipo de efectos no lineales han encontrado aplicaciones prácticas, por ejemplo dobladores de frecuencia para láseres, amplificadores y osciladores paramétricos, entre otros [2-3]. Una característica de este tipo de efectos cuadráticos es que pueden ocurrir solamente en materiales no centro-simétricos, a diferencia de los efectos cúbicos  $P^{(3)} = \chi^{(3)} \cdot E \cdot E \cdot E$  que pueden ser observados en cualquier material, tanto en centro-simétricos como en no centro-simétricos. Ejemplos de efectos no lineales cúbicos son la generación de tercer armónico, efecto óptico Kerr, conjugación de fase óptica, entre otros. Las aplicaciones prácticas de estos fenómenos son interruptores ópticos, y procesamiento de imágenes, entre otros [4-5].

La finalidad de este trabajo de tesis es estudiar efectos tipo Kerr y térmicos en moléculas orgánicas, algunas de las cuales han sido diseñadas y sintetizadas recientemente y para las cuales se requiere conocer sus propiedades no lineales. Esto es, se busca medir el índice de refracción no lineal  $n_2$  y los coeficientes de absorción no lineal  $\beta$  (coeficiente de absorción de dos fotones, A2F) y  $\sigma$  (coeficiente de absorción saturable, AS) de dichos materiales; estos tres parámetros se relacionan con la parte real e imaginaria de la susceptibilidad eléctrica no lineal de tercer orden  $\text{Re}[\chi^{(3)}]$  e  $\text{Im}[\chi^{(3)}]$  respectivamente:

$$\text{Re } \chi^{(3)} (\text{esu}) = 10^{-4} \frac{\epsilon_0 c^2 n_0^2}{\pi} n_2, \quad (1.2)$$

$$\text{Im } \chi^{(3)} (\text{esu}) = 10^{-2} \frac{\epsilon_0 c^2 n_0^2 \lambda}{4\pi^2} \beta. \quad (1.3)$$

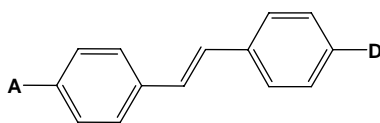
Donde  $n_0$  es el índice de refracción lineal,  $c$  es la velocidad de la luz,  $\lambda$  es la longitud de onda, y  $\epsilon_0$  es la permitividad del vacío. ver referencia [20].



El interés por estudiar efectos no lineales en materiales orgánicos radica en que son de bajo costo, fácil procesabilidad e integración en dispositivos, además de que es posible realizar ingeniería molecular para optimizar sus propiedades no lineales [6]. La capacidad de los materiales orgánicos para adquirir, procesar, transmitir y almacenar información, ha permitido que se les considere como elementos importantes al manejar grandes volúmenes de información a gran velocidad. Los efectos ópticos no lineales en estos materiales fueron reportados por primera vez en la década de los setenta, pero no fue sino hasta la década de los noventa que la síntesis de nuevas moléculas orgánicas y polímeros conjugados condujo a materiales con grandes coeficientes no lineales.

Las propiedades ópticas de los sistemas orgánicos y poliméricos se originan en las excitaciones del electrón, las cuales ocurren a nivel molecular, o en la cadena del polímero. En particular, son las estructuras moleculares conteniendo sistemas de conjugación  $\pi$  las que realzan la respuesta no lineal dado que facilitan una gran movilidad electrónica. Las moléculas que analizamos en este trabajo de tesis, están referidas todas a una configuración de conjugación  $\pi$ . Las bandas  $\pi$  son regiones de distribución de carga eléctrica deslocalizables por encima y por debajo de los ejes interatómicos ver referencia [7], Fig. 1.1.

El aumento de una funcionalidad apropiada en los extremos de un sistema conjugado  $\pi$ , puede realzar la distribución electrónica asimétrica en cualquiera o ambas configuraciones de estado excitado y estado base.



**Fig. 1.1** Sistema de conjugación  $\pi$  con doble anillo.

Por ello, actualmente se llevan a cabo investigaciones sobre la optimización de la estructura molecular, buscando el control del ensamble molecular bajo el ordenamiento de grupos individuales, con la finalidad de perfeccionar las propiedades ópticas no lineales de los sistemas orgánicos.

La amplia diversidad de las propiedades de los componentes orgánicos se debe principalmente a la habilidad del átomo de carbono para formar enlaces estables por sí mismo y poder interactuar con otros elementos.

El poder contar a futuro con sistemas de computación óptica ha llamado la atención desde hace tres décadas, junto con ello el desarrollo de materiales para procesamiento de imágenes va en incremento, nuevas tecnologías se ven justificadas bajo este fin, sin embargo, la respuesta no lineal de los mismos no es suficiente, el orden de respuesta aún se encuentra hasta tres ordenes de magnitud por debajo de lo requerido. Por lo tanto es necesario que los materiales en estudio cumplan con cierta estabilidad térmica, mecánica y química.

El trabajo de tesis que presentamos a lo largo de los siguientes capítulos, se fundamenta en el estudio de ciertas moléculas orgánicas contenidas dentro de tres grandes grupos, las moléculas dipolares, moléculas octopolares y dendrimeros. La respuesta óptica no lineal correspondiente a las moléculas octopolares ocurre con la foto-excitación de la transferencia de carga a lo largo de sus tres ejes diferentes, por el contrario a la excitación unidireccional que se da en la molécula dipolar Fig. 1.2.



**Fig. 1.2** Diagrama de moléculas orgánicas caracterizadas para diferentes dimensiones: a) sistema dipolar y b) sistema octopolar. Las líneas de unión entre los grupos de donador (D) y aceptor (A) denotan puentes conjugados  $\pi$ .

Ejemplos de compuestos octopolares derivados de trifenilmetano son Cristal Violeta, Verde Malaquita y Etil Violeta [8]. Otro de los compuestos correspondientes al grupo octopolar se encuentra un derivado de la Boroxina [BO]. La importancia de su estudio es debida a la transferencia de carga multi-direccional que se presenta en su estructura octopolar.

Algunos compuestos dipolares que estudiaremos son derivados del Ferrocenil como lo son la síntesis de las moléculas 5-aryl-1-ferrocenilpenta-1,4-dieno-3-ona [9]. Estos compuestos dipolares son de interés debido a la alta donación de electrones del grupo ferrocenil, los cuales se combinan con los sistemas conjugados  $\pi$  produciendo una alta respuesta óptica no lineal, resultando esto en materiales potencialmente útiles para aplicaciones fotónicas.

Otra clase de compuestos dipolares son los derivados de boronatos de la condensación de series de salicilaldeido y 2-amino-4-nitrofenol con 1 y 2 -ácidos naftolboronicos, y 0-tiolboronico [10]. Donde las no linealidades cúbicas elevadas que presentan, son debidas a la fuerte transferencia de carga intra-molecular en estado excitado en presencia de las fuertes extensiones de grupos donadores/aceptores y a la eficiente deslocalización de cargas a lo largo del puente de conjugación  $\pi$  entre ellos. El arreglo molecular y aspectos generales de cada molécula se mostrarán en el capítulo IV.

El objetivo principal en este trabajo, como lo hemos mencionamos, será medir  $n_2$ ,  $\beta$  y dependiendo de la excitación,  $\sigma$  de algunas de las moléculas orgánicas ya referidas. En la actualidad existen diversas técnicas usadas para medir los efectos no lineales de tercer orden de una muestra no lineal. La gran mayoría de estas técnicas requieren de arreglos experimentales complicados y laboriosos, otras requieren de un análisis complejo del haz de propagación. Los datos que presentaremos, serán resultados llevados a cabo bajo la técnica de Z-scan, conocida también como técnica de barrido en Z, capaz de medir los coeficientes  $n_2$ , el signo del coeficiente refractivo y  $\beta$  o  $\sigma$ .

El estudio de las propiedades no lineales de las moléculas se llevará a cabo a diferentes longitudes de onda (resonantes y no resonantes), con haces continuos y pulsados, con la finalidad de discriminar efectos electrónicos y termo-ópticos. Una respuesta electrónica no lineal, tiene un tiempo de respuesta muy rápido, limitado solamente por el ancho de la duración del pulso láser. En contraste, el tiempo de una respuesta óptica no lineal resonante, está limitado por el tiempo de vida de la excitación. Otra desventaja asociada con no linealidades ópticas resonantes son la deflexión del haz debida a la absorción y el daño térmico.

Esta tesis está organizada de la siguiente manera. El capítulo II presenta un análisis detallado de la solución de la ecuación de onda para diferentes casos particulares, que van desde su comportamiento en el vacío hasta nuestro interés que es la contribución no lineal cúbica. Así también se deducirán los coeficientes  $n_2$  y  $\beta$ , su relación con la parte real e imaginaria de la susceptibilidad no lineal de tercer orden  $\chi^{(3)}$ , respectivamente.

El capítulo III describe detalladamente la técnica Z-scan, mostrando los aspectos teóricos de ella. Posteriormente el capítulo IV, muestra los datos específicos de los componentes ópticos utilizados en cada medición, así también las estructuras moleculares de los compuestos y la preparación de muestras. El capítulo V presenta el análisis de las moléculas mencionadas mediante la técnica antes dicha. Para concluir, el capítulo VI muestra las conclusiones de la tesis y los apéndices (A, B y C) muestran los detalles de la teoría de propagación de haces Gaussianos, una explicación sobre el programa utilizado para la obtención de datos y medición del diámetro del haz por el método de la navaja, respectivamente.

Los efectos de absorción saturable y absorción de dos fotones, se explican más adelante en el capítulo V.

## 1.1 Objetivos

1. Implementación motorizada y automatizada de un sistema de posicionamiento de traslación lineal con resolución de 12.5 micras por medio paso de un motor a pasos.
2. Implementación del sistema Z-Scan con un sistema Ti:Zafiro sintonizable en el cercano infrarrojo (700-800 nm) y un sistema YAG pulsado (532nm). Así también con un láser continuo a 532 nm (Millenia V).
3. Medición apropiada de las propiedades de divergencia, del rango de Rayleigh y cintura de los haces láser gaussianos utilizados en la técnica Z-Scan.
4. Automatización de adquisición de datos mediante una PC usando LabView.
5. Modelar y ajustar teoría-experimento del comportamiento no lineal de tercer orden como de absorción de las moléculas estudiadas.

6. Interpretación de resultados, discriminando efectos resonantes o no resonantes, en función de la excitación a la cual estemos caracterizando.

## CAPÍTULO II

### EFFECTOS NO LINEALES DE TERCER ORDEN EN MATERIALES ORGÁNICOS.

#### 2.1 Ecuación de onda.

A lo largo de este capítulo daremos solución a la ecuación de onda para diferentes casos particulares como son la propagación de una onda en el vacío, en un medio dieléctrico de respuesta lineal y no lineal cúbica. Esto nos permitirá deducir expresiones matemáticas para el índice de refracción y sus contribuciones no lineales  $n_2$ . Así también mostraremos la solución a la ecuación de onda con contribución de absorción no lineal, resultando una expresión para el coeficiente de absorción no lineal  $\beta$ .

A continuación se presentan el conjunto de ecuaciones de Maxwell en el sistema SI:

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

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

$$\nabla \cdot \vec{D} = \rho \quad \text{Ley de Gauss para } \vec{E} \text{ o } \vec{D}.$$

$$\nabla \cdot \vec{B} = 0 \quad \text{Ley de Gauss para } \vec{B}.$$

Cada una de estas ecuaciones representa una generalización de ciertas observaciones experimentales.

Por otra parte, si están presentes cuerpos materiales, para poder usar las ecuaciones de Maxwell se deben conocer las relaciones constitutivas, las cuales relacionan las propiedades de la materia a nivel macroscópico con los campos electromagnéticos,  $\vec{B} = \mu_0 \vec{H}$  ,  $\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P}$  .

Una de las consecuencias más importantes de las ecuaciones de Maxwell es la deducción de las ecuaciones de propagación de ondas electromagnéticas en un medio lineal.

La ecuación de onda para  $\vec{E}$  se deduce tomando el rotacional de la ley de Lenz-Faraday, haciendo uso de las relaciones constitutivas, y utilizando la identidad vectorial  $\nabla \times \nabla \times = \nabla \nabla (\cdot) - \nabla^2$  :

$$\nabla^2 \vec{E} - \epsilon_0 \mu_0 \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = \mu_0 \frac{\partial \vec{J}}{\partial t} + \mu_0 \frac{\partial^2 \vec{P}}{\partial t^2} \quad (2.1)$$

La ecuación 2.1 es conocida como *Ecuación de una onda Electromagnética*.

En donde los términos  $\mu_0 \frac{\partial \vec{J}}{\partial t}$  y  $\mu_0 \frac{\partial^2 \vec{P}}{\partial t^2}$  están relacionados con la contribución de cargas libres y cargas ligadas del material respectivamente, en donde viaja la onda electromagnética.

Podemos observar que en la Ec. (2.1) el campo eléctrico de la onda interacciona con el medio, dando como resultado que las cargas presentes en el medio afectan la forma de propagación del campo. De lo cual se observa que las cargas determinan las propiedades ópticas del medio, debido a que todos los medios materiales se componen de moléculas, y las moléculas de los dieléctricos son afectadas por la presencia de un campo eléctrico. El campo eléctrico produce una fuerza que se ejerce sobre cada partícula cargada, esta fuerza está limitada por otras fuerzas restauradoras que se forman por el cambio de la configuración de las cargas de la molécula. De ahí el hecho de que se les llame cargas

ligadas ya que tales cargas no están libres para moverse muy lejos o ser extraídas del material dieléctrico. Por lo que el efecto total de estas fuerzas se vera como un desplazamiento de cargas internas, dando como resultado que el dieléctrico se polarice. Un dieléctrico polarizado, aun cuando sea eléctricamente neutro en promedio, produce un campo eléctrico, dentro del dieléctrico.

Por lo que la polarización del dieléctrico depende del campo eléctrico total del medio, pero una parte del campo eléctrico es producida por el dieléctrico mismo.

## 2.2 Solución a la ecuación de onda

### *Onda Monocromática propagándose en el vacío*

Haciendo uso de la Ec. (2.1) y considerando  $\vec{J} = \vec{P} = 0$ , tenemos

$$\nabla^2 \vec{E}(\vec{r}, t) - \epsilon_0 \mu_0 \frac{\partial^2 \vec{E}(\vec{r}, t)}{\partial t^2} = 0. \quad (2.2)$$

Sabemos que cuando cierta perturbación  $A$  viaja a una velocidad  $v$  dentro de un medio, la ecuación que describe su comportamiento está dada por  $\nabla^2 A - \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 A}{\partial t^2} = 0$ . Si

hacemos la analogía con la ecuación de onda propagándose en el vacío llegaremos a la conclusión de que  $c = \frac{1}{\sqrt{\epsilon_0 \mu_0}}$ , que es la velocidad con la que la onda electromagnética

se propaga en el vacío. Donde el radical  $\sqrt{\epsilon_0 \mu_0}$  tiene un valor aproximado de  $\frac{1}{3 \times 10^8}$  s/m, lo cual es recíproco de  $c$  [11-12].

Para dar solución a la Eq. (2.2) hacemos referencia a una onda monocromática oscilando a la frecuencia  $\omega$ .

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

Sustituyendo la Ec. (2.3) en la Ec. (2.2) tenemos:



$$\nabla^2 \vec{E}(\vec{r}, \omega) - \frac{(i\omega)^2}{c^2} \vec{E}(\vec{r}, \omega) = 0. \quad (2.4)$$

La Ec. (2.4) es conocida como *ecuación de Helmholtz*.

La solución a la Ec. (2.4) por una onda plana a la frecuencia  $\omega$  propagándose en la dirección +z es:

$$\vec{E}(\vec{r}, \omega) = \vec{E} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}; \quad (2.5)$$

donde  $\vec{E}$  es una constante vectorial y  $\vec{k}$  el vector de onda.

Sustituyendo la Ec. (2.5) en la Ec.(2.4) y haciendo uso del caso unidireccional a lo largo del eje z, tenemos:

$$\left[ -\vec{k} \cdot \vec{k} + \left( \frac{\omega}{c} \right)^2 \right] \vec{E} e^{i\vec{k}z} = 0. \quad (2.6)$$

Debido a que el campo es diferente de cero, deducimos que el término

$$\left[ -\vec{k} \cdot \vec{k} + \left( \frac{\omega}{c} \right)^2 \right] = 0 ; \text{ de lo cual tenemos:}$$

$$k^2 = \frac{\omega^2}{c^2}. \quad (2.7)$$

Hacemos referencia a la relación 2.7 siendo  $k$  el número de onda.

### ***Onda Monocromática propagándose en un dieléctrico***

Debido a que en un medio no conductor  $\vec{J} = 0$  (cargas libres) la Ec. (2.1) puede escribirse de la siguiente manera:

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

Donde  $\vec{P}$  es definida como la polarización del material, dependiente de la intensidad del campo electromagnético  $\vec{E}$ . En el estudio de la óptica no lineal la respuesta óptica del material puede ser descrita expresando la polarización como una serie de potencias dependientes de la intensidad del campo  $\vec{E}$ :

$$P(\vec{r}, t) = \varepsilon_0 \chi^{(1)} E(\vec{r}, t) + \varepsilon_0 \chi^{(2)} E^2(\vec{r}, t) + \varepsilon_0 \chi^{(3)} E^3(\vec{r}, t) + \dots \quad (2.9)$$

Donde  $\chi^{(1)}$  es la susceptibilidad eléctrica del material y representa la parte lineal. Los términos  $\chi^{(2)}$  y  $\chi^{(3)}$  son conocidos como las susceptibilidades no lineales de segundo y tercer orden. Nos referiremos a  $P^{(2)}(\vec{r}, t) = \varepsilon_0 \chi^{(2)} E^2(\vec{r}, t)$  como la polarización de segundo orden y a  $P^{(3)}(\vec{r}, t) = \varepsilon_0 \chi^{(3)} E^3(\vec{r}, t)$  como la polarización de tercer orden.

La solución a la Ec. (2.8) en el dominio de la frecuencia, asumiendo una onda monocromática y un medio con respuesta lineal, esta dada por:

$$\nabla^2 E(\vec{r}, \omega) - \frac{(i\omega)^2}{c^2} E(\vec{r}, \omega) = \frac{(i\omega)^2}{c^2} \chi^{(1)} E(\vec{r}, \omega); \quad (2.10)$$

agrupando términos semejantes:

$$\nabla^2 E(\vec{r}, \omega) - \frac{(i\omega)^2}{c^2} [1 + \chi^{(1)}] E(\vec{r}, \omega) = 0. \quad (2.11)$$

Los procedimientos para dar solución a la Ec. (2.12) son los mismos que los que se dieron para dar solución a la Ec. (2.4), por lo que tenemos:

$$\left[ -\vec{k} \cdot \vec{k} + \left( \frac{\omega}{c} \right)^2 (1 + \chi^{(1)}) \right] = 0; \quad (2.12)$$

lo que resulta:

$$k^2 = \frac{\omega^2}{c^2} [1 + \chi^{(1)}]. \quad (2.13)$$

Siendo la ecuación 2.13 la *relación de dispersión*.

Donde el término  $[1 + \chi^{(1)}]$  está definido como el índice de refracción del material.

### 2.3 Solución de la ecuación de onda con contribución de polarización no lineal cúbica.

Considerando la contribución de tercer orden para la polarización no lineal:

$$P^{(3)}(\vec{r}, t) = \varepsilon_0 \chi^{(3)} E^3(\vec{r}, t). \quad (2.14)$$

Por simplicidad asumimos que la luz está linealmente polarizada por lo que omitimos los índices del tensor  $\chi^{(3)}$ .

Haciendo referencia a la solución propuesta en la Eq. (2.3) y sustituyendo en la Eq. (2.14), tenemos:

$$P^{(3)}(\vec{r}, \omega) = \frac{\varepsilon_0}{2} \chi^{(3)} \left[ \left( E^3(\omega) e^{-i3\omega t} + c.c \right) + \left( 3|E(\omega)|^2 E(\omega) e^{-i\omega t} + c.c \right) \right]. \quad (2.15)$$

La primera parte de la Ec. (2.15)  $P^{(3)}(\vec{r}, 3\omega) = \varepsilon_0 \chi^{(3)} E^3(\omega)$  está referida a la generación del tercer armónico y la segunda  $P^{(3)}(\vec{r}, \omega) = 3\varepsilon_0 \chi^{(3)} |E(\omega)|^2 E(\omega)$  describe el efecto Kerr, efecto sobre el cual estamos interesados.

Por lo que la polarización total del material está dada por:

$$P(\vec{r}, t) = \varepsilon_0 \chi^{(1)} E(\vec{r}, t) + 3\varepsilon_0 \chi^{(3)} E^2(\vec{r}, t) E(\vec{r}, t). \quad (2.16)$$

La solución para la Ec. (2.8) en el dominio de la frecuencia, asumiendo una onda monocromática y un medio con respuesta lineal cúbica, esta dada por:

$$\nabla^2 E(\vec{r}, \omega) + \frac{\omega^2}{c^2} E(\vec{r}, \omega) = -\frac{\omega^2}{c^2} \chi^{(1)} E(\vec{r}, \omega) - 3\frac{\omega^2}{c^2} \chi^{(3)} E^2(\vec{r}, \omega) E(\vec{r}, \omega). \quad (2.17)$$

Donde 2.17 es la *Ecuación de onda expresada en el dominio de la frecuencia con contribución de polarización no lineal cúbica*.

Agrupando términos:

$$\left[ \nabla^2 + \frac{\omega^2}{c^2} (1 + \chi^{(1)}) \right] \bar{E}(\vec{r}, \omega) = -3\frac{\omega^2}{c^2} \chi^{(3)} E^2(\vec{r}, \omega) E(\vec{r}, \omega). \quad (2.18)$$

Sustituyendo la Ec. (2.5) en la Ec. (2.18) tenemos:

$$-k_T^2 E(\omega) + \frac{\omega^2}{c^2} [1 + \chi^{(1)}] E(\omega) + 3k_v^2 \chi^{(3)} E^2(\omega) E(\omega) = 0; \quad (2.19)$$

Donde  $k_T$  es el vector de onda total,  $k_v$  es el vector de onda en el vacío. Definiremos el término  $k_b^2 = \frac{\omega^2}{c^2} [1 + \chi^{(1)}]$ , donde el subíndice  $b$  está definido como efecto de fondo, especificando los términos lineales del material, la Ec. (2.19) queda de la siguiente forma:

$$\left[ -k_T^2 + k_b^2 + 3k_v^2 \chi^{(3)} \bar{E}^2(\omega) \right] \bar{E}(\omega) = 0. \quad (2.20)$$

Debido a que el campo es diferente de cero  $\bar{E}(\omega) \neq 0$ :

$$k_T^2 = k_b^2 + 3k_v^2 \chi^{(3)} \bar{E}^2(\omega). \quad (2.21)$$

Podemos observar que la contribución no lineal cúbica del material al interactuar con un campo electromagnético intenso está dada por  $3k_v^2 \chi^{(3)} \bar{E}^2(\omega)$ .

## 2.4 Deducción de los parámetros $n_2$ y $\beta$ relacionados con la parte real e imaginaria de la susceptibilidad de tercer orden $\chi^{(3)}$ respectivamente.

### 2.4.1 Coeficiente de índice de Refracción no lineal ( $n = n_0 + n_2 I$ )

Haciendo uso de la Ec. (2.21) y sabiendo qué la forma que debe tomar el vector de onda  $k_T$  está dada por la *relación de dispersión*, tenemos lo siguiente:

$$n_T^2 \frac{\omega^2}{c^2} = n_b^2 \frac{\omega^2}{c^2} + 3 \frac{\omega^2}{c^2} \chi^{(3)} \bar{E}^2(\omega); \quad (2.22)$$

Donde  $n_T$  es el índice de refracción total,  $n_b$  representa el índice de refracción de fondo o lineal y  $\omega$  es la frecuencia de oscilación.

Factorizando y multiplicando por  $\frac{1}{k_v^2}$ , tenemos la Ec. (2.22) expresada solo en términos de los índices de refracción presentes en el material:

$$n_T^2 = n_b^2 \left( 1 + \frac{3\chi^{(3)}}{n_b^2} \bar{E}^2(\omega) \right). \quad (2.23)$$

Desarrollando la serie de Taylor y haciendo referencia solamente a los dos primeros términos.

$$n_T = n_b + \frac{1}{2} \frac{3\chi^{(3)}}{n_b} \bar{E}^2(\omega); \quad (2.24)$$

donde:

$$n_{2E} = \frac{1}{2} \frac{3\chi^{(3)}}{n_b} \quad (2.25)$$

Definido como *Coeficiente de índice de Refracción no lineal para el campo*.

Tomando en cuenta que la intensidad está dada por  $I = \frac{E^2(\omega)}{2\mu v}$  donde el campo es un valor pico y no su correspondiente en rms y  $v$  es la velocidad del campo al propagarse a través de un medio, la cual está dada por  $v = \frac{c}{n_b}$ , expresamos el índice de refracción no lineal para la intensidad:

$$n_T = n_b + \frac{3\chi^{(3)}}{\epsilon_0 c n_b^2} I(\omega), \quad (2.26)$$

$$n_{2I} = \frac{3\chi^{(3)}}{\epsilon_0 c n_b^2}. \quad (2.27)$$

Nos referiremos a 2.27 como el *Coefficiente de índice de Refracción no lineal para la intensidad*.

#### 2.4.2 Coeficiente de absorción no lineal ( $\beta$ )

Haciendo referencia a la Ec. (2.18) consideramos el caso unidireccional a lo largo del eje  $z$  y notando que la magnitud del campo  $\mathbf{E}$  varía su valor a lo largo de la muestra, se deduce que:

$$\left[ \frac{d^2}{dz^2} + k_b^2 \right] E(\bar{z}, \omega) = -3 \frac{\omega^2}{c^2} \chi^{(3)} E^2(\bar{z}, \omega) E(\bar{z}, \omega); \quad (2.28)$$

donde:

$$E(\bar{z}, \omega) = E(z) e^{ik_b z} \quad (2.29)$$

$\therefore$

$$\frac{d^2}{dz^2} E(z) e^{ik_b z} = -k_b^2 E(z) e^{ik_b z} + 2ik_b \frac{d}{dz} E(z) e^{ik_b z} + \frac{d^2}{dz^2} E(z) e^{ik_b z}; \quad (2.30)$$

Haciendo uso de la aproximación de la envolvente de variación lenta (SVEA) por sus siglas en inglés:

$$\left| 2ik_b \frac{d}{dz} E(z) e^{ik_b z} \right| \gg \left| \frac{d^2}{dz^2} E(z) e^{ik_b z} \right| \quad (2.31)$$

∴ la Ec. (2.28) tiene la forma:

$$-k_b^2 E(z) + 2ik_b \frac{d}{dz} E(z) + k_b^2 E(z) = -3k_v^2 \chi^{(3)} \langle E \rangle^2 E(z); \quad (2.32)$$

$$\frac{d}{dz} E(z) = \frac{3ik_v^2 \chi^{(3)}}{2k_b} \langle E \rangle^2 E(z). \quad (2.33)$$

Haciendo uso del término  $k_b^2 = \frac{\omega^2}{c^2} n_b^2$ , la Ec. (2.33) queda expresada de la siguiente

forma:

$$\frac{d}{dz} E(z) = \frac{3ik_v \chi^{(3)}}{2n_b} \langle E \rangle^2 E(z). \quad (2.34)$$

Al tratar la frecuencia  $\omega$  como una cantidad compleja  $\omega = \text{Re } \omega + i \text{Im } \omega$ , y sabiendo que la susceptibilidad no lineal depende de la frecuencia del campo aplicado debido a su tratamiento tensorial, podemos expresar la susceptibilidad no lineal de tercer orden  $\chi^{(3)}$  como  $\chi^{(3)}(\omega = \omega + \omega - \omega) = \chi_R^{(3)}(\omega = \omega + \omega - \omega) + i \chi_{\text{Im}}^{(3)}(\omega = \omega + \omega - \omega)$ . Podemos dar el siguiente tratamiento matemático a la Ec. (2.34):

$$\frac{d}{dz} E(z) = \frac{3ik_v}{2n_b} \text{Re}[\chi^{(3)}] \langle E \rangle^2 E(z) - \frac{3k_v}{2n_b} \text{Im}[\chi^{(3)}] \langle E \rangle^2 E(z). \quad (2.35)$$

Haciendo uso de la ecuación 2.35, considerando solo su contribución imaginaria y refiriéndonos a la solución de 2.29:

Tomando en cuenta la parte imaginaria de la Ec. (2.35):

$$k = -\frac{3k_v}{2n_b} \text{Im}[\chi^{(3)}] \langle E \rangle^2; \quad (2.36)$$

Sabemos de  $k = k_r + ik_{\text{Im}}$ , haciendo uso de la parte imaginaria  $ik_{\text{Im}} = \beta$ , lo que tenemos es una expresión para el coeficiente de absorción no lineal:

$$\beta = -\frac{3k_v}{2n_b} \text{Im}[\chi^{(3)}] \langle E \rangle^2 \quad (2.37)$$

En la cual el signo negativo indica un coeficiente de absorción.

Haciendo el mismo análisis para para la parte real de 2.35 y considerando  $k_r$ , encontramos una expresión que se relaciona con el índice de refracción:

$$n_2 = -\frac{3ck_v}{2\omega n_b} \text{Re}[\chi^{(3)}] \langle E \rangle^2 \quad (2.38)$$

## 2.5 Ejemplos de usos de $n_2$ y $\beta$ .

Los nuevos materiales ópticos no lineales son elementos importantes para el futuro de tecnologías fotónicas, los cuales pueden ser integrados con componentes electrónicos, ópticos y magnéticos para aplicaciones dentro de la rama de telecomunicaciones. Las ventajas más importantes de los materiales orgánicos son la habilidad para ser transformados en una variedad de cromóforos (sistemas conjugados pi o complejo metálico) para ampliar sus características fotónicas.

La mayor parte de los cromóforos que exhiben cierta absorción no lineal juegan un rol importante como materiales que pueden ser utilizados como limitadores ópticos.

Este tipo de materiales pueden ser utilizados para protección de la vista y sensores para pulsos de luz intensos, también como amarre de modos [13], y para aplicaciones de procesamiento.

La protección de la vista y sensores es un problema que ha estado y sigue demandado extrema importancia en su perfeccionamiento. Como ejemplo, pensemos en la protección contra pulsos láser, tales como los demandados por un Q-switched en el visible donde la energía promedio se encuentra alrededor de los  $3\mu J$  por pulso de ns, ps etc., suficiente para contar con una lesión en la retina.



Recientemente existe un interés por utilizar cromóforos como dispositivos de limitación óptica, esto ya que son materiales que cuentan con una razón grande entre el estado excitado y el estado base, con lo cual podemos contar con grandes atenuaciones no lineales y mantener una alta transmitancia lineal.

Finalmente la habilidad para modificar sistemática y foto físicamente sus propiedades moleculares ha permitido aprovechar la ingeniería molecular para el desarrollo de cromóforos con respuestas ópticas no lineales elevadas [14].

## CAPÍTULO III

### TÉCNICA Z-SCAN.

La obtención de los coeficientes no lineales en materiales orgánicos es un problema que se ha investigado por diversas técnicas. Actualmente existe un gran número de técnicas encargadas de la medición de la respuesta no lineal de ciertos materiales al interactuar con un campo electromagnético intenso: mezcla de tres ondas semidegeneradas [15], mezcla de cuatro ondas degeneradas [16], interferometría no lineal [17], medición de distorsión de haz [18], rotación de elipse [19] y unas más recientes como generación del tercer armónico (THG) por sus siglas en inglés Marker Finger, nos proporcionan la magnitud de  $\chi^{(3)}$ , esto respecto a los datos obtenidos con Z-scan puede ser muy similar, pero aún así no los podemos comparar, debido a que los fenómenos resonantes y no resonantes son distintos para cada técnica. Los primeros métodos son potencialmente sensibles pero estos requieren de arreglos experimentales complejos, y un estudio detallado de propagación del haz.

Debido a la gran problemática que presenta la implementación de estas técnicas M. sheik-bahae, A. A. Sald, y E. W. Van Stryland presentan en el año de 1989 ver referencia [20], una técnica de implementación muy simple, técnica de Z-scan, capaz de medir los coeficientes de absorción no lineal e índice de refracción no lineal, además del signo del índice refractivo del material. La técnica es de alta sensibilidad, requiere de un solo haz de prueba que interactúe con el material no lineal.

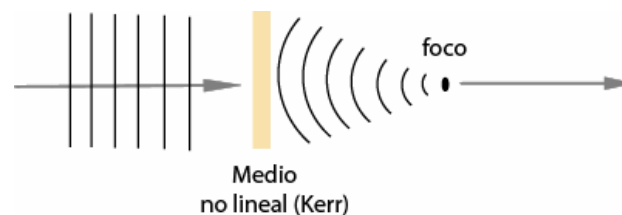
Gracias al arreglo experimental de la técnica, es posible usar tanto haces pulsados como continuos de baja o alta potencia. La técnica se fundamenta en la teoría de distorsión de campo espacial al propagarse por un medio grueso o delgado, dando como resultado una distorsión tanto de fase como de amplitud durante la propagación del campo.

Otra de sus características es su fácil obtención de datos, ya que para esto no requiere de desarrollos matemáticos complicados. La versatilidad que se presenta en este método, nos permite trabajar en gran parte del espectro electromagnético (visible-infrarrojo).

En esta técnica la propagación del haz a lo largo del eje  $z$ , es enfocando en un cintura angosta. La muestra es trasladada a lo largo del eje óptico del haz láser, la intensidad de la transmitancia es medida a través de una apertura finita en el campo lejano como una función de la posición  $z$  de la muestra. La traslación de la muestra permite un cambio en la intensidad incidente, lo que resulta una variación del índice de refracción  $n_2$  de la muestra [21-22].

El efecto que se produce al trasladar la muestra no lineal a través de la vecindad del foco se conoce como *auto enfocamiento* el cual es un fenómeno asociado con el efecto de *auto modulación de auto fase*. Los materiales que presentan este fenómeno son materiales conocidos como medios ópticos Kerr cuando el origen del efecto es electrónico, aunque la modulación de fase puede tener otros orígenes, como efectos termo-ópticos, como veremos mas adelante.

En el fenómeno de *auto enfocamiento*, si un haz láser es transmitido a través de un medio óptico delgado, el cambio del índice de refracción refleja la variación de la intensidad en el plano transversal (Fig. 3.1) [23].



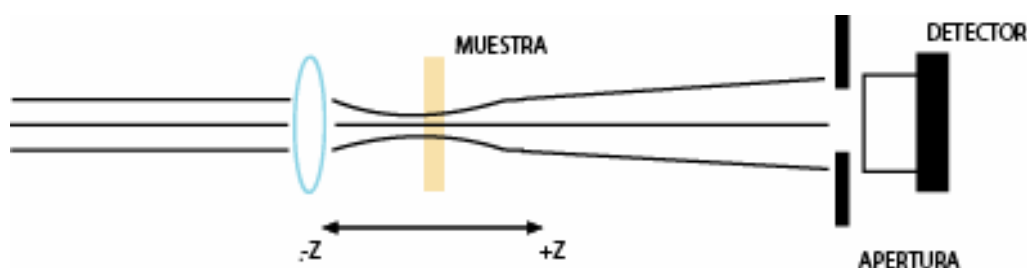
**Fig. 3.1.** Medio Kerr actuando como una lente en el cual el enfocamiento depende de la intensidad del campo incidente.

Existen diferentes modificaciones en el arreglo experimental, las cuales nos proporcionan información más detallada y precisa de la distorsión del haz a través de la transmitancia después de la muestra, tal es el caso de la técnica EZ-scan [24]. Otra modificación del arreglo sencillo permite medir la no degeneración de los coeficientes  $\beta$  y  $n_2$  en un semiconductor, como es la técnica Z-scan de dos colores [25], Z-scan para campos no Gaussianos [26], nos permite trabajar con haces donde su perfil está lejos de ser un haz gaussiano, entre otras modificaciones.

El estudio de ciertos materiales orgánicos que presentaremos a lo largo de este trabajo se llevará a cabo con el arreglo sencillo de la técnica de Z-scan, ya que la finalidad no es medir la distorsión del haz y nuestros haces cumplen con las condiciones y forma de un perfil Gaussiano.

### 3.1 Configuración experimental de la técnica

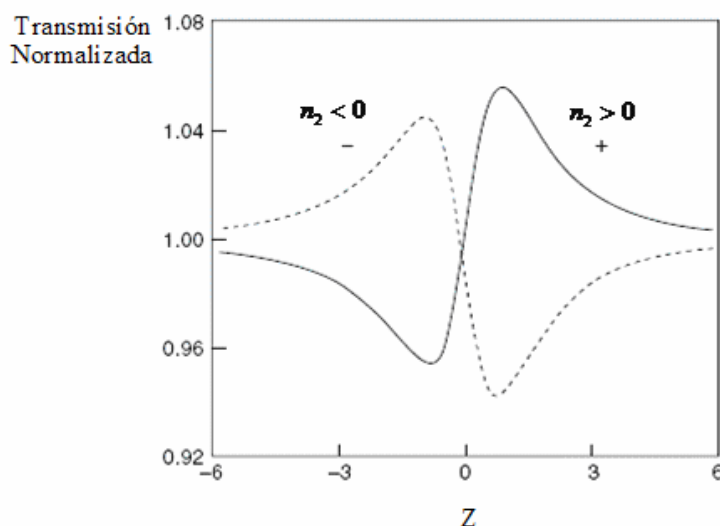
La técnica de Z-scan solo requiere un haz láser (Gaussiano) enfocado por una lente convergente y una apertura circular colocada en el campo lejano detrás de la muestra. La muestra a probar está montada sobre un riel automatizado, la cual es trasladada a lo largo del eje óptico (dirección z del haz) a través del haz láser enfocado (Fig. 3.2). Después de la muestra es colocada una apertura (IRIS), que permite pasar solo cierta porción de la señal proveniente de la muestra, por último, el detector es colocado justo detrás de la apertura, midiendo los cambios de intensidad.



**Fig. 3.2** Arreglo experimental de la técnica de Z-scan para la medición de las propiedades no lineales cúbicas de los materiales orgánicos. La transmitancia de un medio no lineal es medida a través de un diafragma localizado en el campo lejano como una función de la posición z de la muestra.

Algunos arreglos presentan un divisor de haz y dos detectores. El divisor de haz es colocado en la trayectoria del haz antes de interactuar con la muestra permitiendo así que el haz desviado llegue a uno de los detectores y el otro haz interactúe con la muestra, logrando así normalizar la señal proveniente de la muestra con la señal sin alteraciones debidas al láser.

Debido a que la muestra es trasladada a lo largo del haz enfocado, el índice de refracción no lineal del material va variando de forma gradual conforme la muestra se va recorriendo a lo largo de la cintura de Rayleigh. Dependiendo del haz y las características de la muestra, será el efecto resultante de una lente, la cual puede ser positiva para valores de  $n_2 > 0$  y una lente negativa para valores de  $n_2 < 0$  (Fig. 3.3)



**Fig. 3.3** Curvas de Z-scan para una lente inducida negativa (línea punteada) y lente inducida positiva (línea sólida).

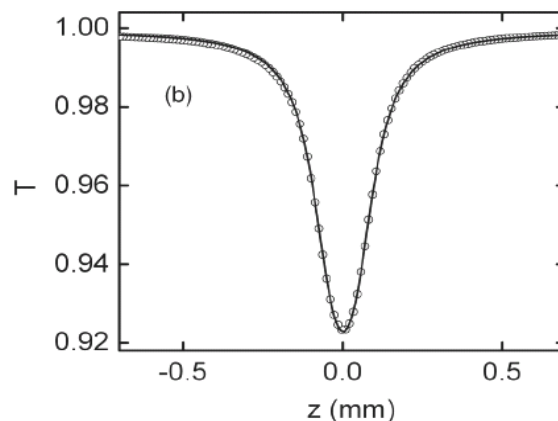
Refiriéndonos a la Fig. 3.3 la cual muestra una gráfica típica de Z-scan exhibiendo una refracción no lineal a apertura cerrada. Por ejemplo, para una no linealidad de auto enfocamiento,  $n_2 > 0$  (línea sólida), resultando un valle seguido por un pico en la transmitancia normalizada. Cuando la muestra se mueve a lo largo del foco (de  $-z$  a  $+z$ ), el efecto de auto enfocamiento incrementa. La característica de lente positiva dentro de la muestra cuando ésta es posicionada antes del foco, mueve traslada la distancia focal a una posición más cerrada para la muestra, resultando un incremento en

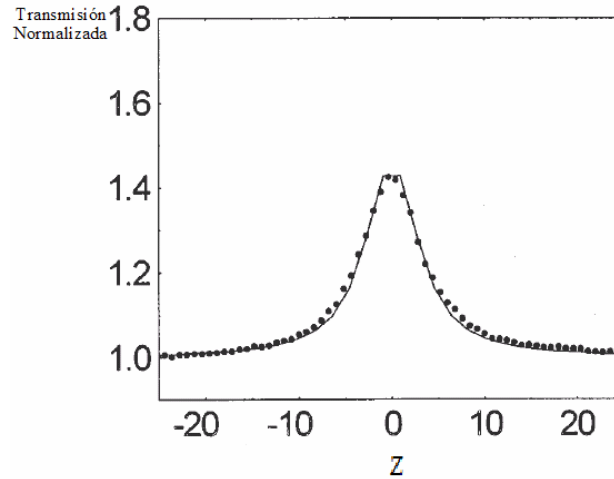
la divergencia de campo lejano. Una analogía similar se le da al análisis de una muestra con valores de  $n_2 < 0$ . Resultando un gráfico diferente, ya que en este caso ahora un pico va seguido por un valle pico.

Es una característica extremadamente útil que la señal del índice de refracción no lineal sea inmediatamente reconocible en las gráficas de Z-scan. Y el signo del índice de refracción estará definido por el orden en que se presentan los picos-valles correspondientes a la gráfica  $T_{p-v}$ .

Hasta este punto, hemos considerando solamente las no linealidades refractivas, asumiendo que las de absorción no se encuentran presentes. Por otro lado, notamos en la Fig. (3.4) que la absorción multifotón sofoca el pico y aumenta el valle, mientras la saturación causa el efecto opuesto. La sensibilidad para no linealidades refractivas es enteramente debida a la apertura, y el retiro de la apertura elimina completamente el efecto. Sin embargo, en este caso, el escaneo sería aún sensitivo para la absorción no lineal. El coeficiente de absorción no lineal podrá ser extraído considerando la apertura abierta en el escaneo.

La Figura 3.4 muestra el tipo de gráfica correspondiente al coeficiente  $\sigma$  y  $\beta$ , misma que se obtiene al dejar pasar toda la transmitancia a través de la apertura (abierta), logrando capturar la luz proveniente de la muestra.





**Fig. 3.4** Curva de Z-scan para un corrimiento a apertura abierta, de izquierda a derecha Absorción saturable (AS) y absorción de dos fotones (A2F).

Las gráficas de absorción saturable (resonancia), se pueden observar cuando el material se encuentra en  $z = 0$  justo en el foco, la absorción del mismo se satura.

El efecto de absorción de dos fotones y absorción saturable, serán tratados más a detalle en el capítulo V.

### 3.2 Aspectos Teóricos

Una vez que hemos especificado el tipo de no linealidades que queremos analizar, 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 nos permitirá contar con expresiones analíticas simples, lo que traerá como resultado un análisis sencillo, como son las aproximaciones de variación de la envolvente lenta, considerar que la muestra no lineal es delgada con la finalidad que ni la difracción o refracción del material causen 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,  $Z_0$  es la cintura de Rayleigh, definida como  $\frac{\pi w_0^2}{\lambda}$ ,  $w_0$  es el radio del haz en foco. [27].

La no linealidad cúbica del índice Refractivo  $n_T$  es expresada en términos de un índice no lineal dado por:

$$n_T = n_b + \frac{1}{2} n_2 E^2(\omega) = n_b + \gamma I, \quad (3.1)$$

donde  $n_b$  es el índice de refracción lineal,  $E$  es el campo eléctrico pico expresado en unidades Gaussianas,  $I$  denota irradiancia en (MKS). La expresión que relaciona la intensidad con el campo eléctrico esta dada por la ecuación (3.1):

$$I = \frac{n_b}{4\pi \times 10^{-7} c} \langle E \rangle_{rms}^2. \quad (3.2)$$

Donde:

$$|E|_p = \sqrt{2} \langle E \rangle_{rms}. \quad (3.3)$$

Si hacemos uso de la expresión  $\bar{E}(MKS) = 3 \times 10^4 \bar{E}(cgs)$ , llegamos a una relación entre  $n_2$  y  $\gamma$ :

$$\gamma = \frac{cn_2}{40\pi}. \quad (3.4)$$

Suponiendo un haz Gaussiano que se propaga a lo largo de  $+z$ , podemos escribir la magnitud de campo eléctrico  $\mathbf{E}$  como sigue:

$$E(z, r, t) = E_0(t) \frac{w_0}{w(z)} \exp\left(-\frac{r^2}{w^2(z)} - \frac{ikr^2}{2R(z)}\right). \quad (3.5)$$

Debido a que hemos considerado una muestra delgada, la Ec. (3.4) se expresa de siguiente forma:

$$E(z, r, t) = E_0(t) \frac{w_0}{w(z)} \exp\left(-\frac{r^2}{w^2(z)}\right). \quad (3.6)$$



Donde  $w^2(z) = w_0^2(1 + z^2/z_0^2)$  está definido como el radio del haz en la posición  $z$ ,  $z_0 = kw_0^2/2$  es la longitud de difracción del haz,  $k = 2\pi/\lambda$  es el vector de onda y  $\lambda$  es la longitud de onda del láser, propagándose el haz en el aire.  $E_0(t)$  denota la radiación de campo eléctrico en el foco y contiene la envolvente temporal del pulso láser.

Estamos interesados en calcular las variaciones de la fase radial  $\Delta\phi(r)$ , por lo que podemos aplicar la aproximación de la variación de la envolvente lenta (SVEA).

El cambio en la fase no lineal  $\Delta\phi$  y la intensidad del campo eléctrico dentro de la muestra están dados por las siguientes expresiones:

$$\frac{d\Delta\phi}{dz} = \Delta n(I)k \quad (3.7)$$

$$\frac{dI}{dz} = -\beta(I)I. \quad (3.8)$$

Donde  $z'$  denota la profundidad de propagación dentro de la muestra, la cual no se debe confundir con la posición de la muestra  $z$ , y  $\beta(I)$  es el coeficiente de absorción no lineal.

Las ecuaciones (3.6) y (3.7) se resuelven para el corrimiento de fase  $\Delta\phi$  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. Por lo tanto:

$$\Delta\phi(z, r, t) = \frac{\Delta\phi_0(t)}{1 + z^2/z_0^2} \exp\left(-\frac{2r^2}{w^2(z)}\right). \quad (3.9)$$

Donde  $\Delta\phi_0(t)$  esta definida como:

$$\Delta\phi_0(t) = k\Delta n_0(t)L_{eff}. \quad (3.10)$$

La diferencia de fase en el foco,  $\Delta n_0$  es el cambio instantáneo de índice sobre eje, en el foco  $z = 0$ , donde la longitud efectiva  $L_{eff}$  está dada por:

$$L_{eff} = \frac{(1 - e^{-\alpha L})}{\alpha}; \quad (3.11)$$

con  $L$  como longitud de la muestra y  $\alpha$  como el coeficiente de absorción lineal.

El campo eléctrico  $\mathbf{E}'$  en la superficie de salida de la muestra  $z_1$  contiene ahora la distorsión de fase no lineal:

$$E'(r, z_1, t) = E(r, z_1, t) \exp(-\alpha L / 2) \exp[i\Delta\phi(r, z_1, t)]. \quad (3.12)$$

Haciendo uso del Principio de Huygens podemos obtener un patrón de campo lejano del haz en el plano de la apertura a través del orden cero de transformación de Hankel de  $\mathbf{E}'$ . usando el método numérico simple de descomposición Gaussiana de Waire et al [28].

Una vez que hemos calculado el perfil del campo eléctrico en la apertura  $E_a$ , la transmitancia instantánea normalizada esta dada por:

$$T(z, t) = \frac{\int_0^{r_a} |E_a(\Delta\phi_0, r, z, t)|^2 r dr}{S \int_0^{\infty} |E_a(0, r, z, t)|^2 r dr}; \quad (3.13)$$

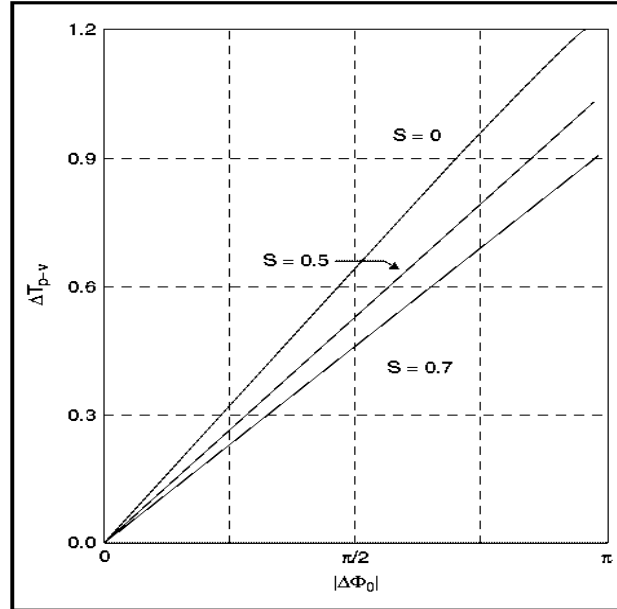
donde  $r_a$  es el radio de la apertura y  $S = 1 - \exp(-2r_a^2/w_a^2)$  es la transmitancia de la apertura, ambos en el régimen lineal. Donde  $w_a$  denota el radio del haz en la apertura en el régimen lineal.

La forma temporal del pulso puede ser tomada integrando en el tiempo ambos casos de la Ec. (3.13). Obteniendo así una curva característica de Z-scan de la transmitancia.

Dada una  $\Delta\phi_0$ , la magnitud y forma de  $T(z)$  no depende de  $\lambda$  o geometría hasta donde la condición de campo lejano se satisface.

Para cambios en  $\Delta\phi$  pequeños, el pico y el valle ocurren a una misma distancia respecto al foco, mientras que para una no linealidad cúbica la separación es del orden de  $\Delta Z_{p-v} 1.7 z_0$ .

Podemos definir una cantidad fácilmente medible  $\Delta T_{p-v}$  como la diferencia de transmitancias entre pico normalizado (máximo) y valle (mínimo),  $T_p - T_v$ . La variación de esta cantidad como función de  $\Delta\phi_0$ , fue calculada para varios tamaños de apertura Fig. (3.5).



**Fig. 3.5** Cálculo de  $\Delta T_{p-v}$ , como una función de  $\Delta\phi_0$ . La sensibilidad, se observa como una función de las pendientes de las curvas, decrece lentamente para tamaños de apertura largos ( $S > 0$ ).

Respecto a la Fig. 3.5, para cualquier tamaño de la apertura, la variación de  $\Delta T_{p-v}$  es linealmente dependiente de  $\Delta\phi_0$ . Para distorsiones de fase pequeña y una apertura pequeña,

$$\Delta T_{p-v} \approx 0.406 |\Delta\phi_0| \text{ Para } |\Delta\phi_0| \leq \pi. \quad (3.14)$$

Podemos observar que para aperturas grandes, el coeficiente lineal 0.406 decrece en n orden del 2%, por lo que la Ec. (3.13) podemos expresarla de la siguiente forma:

$$\Delta T_{p-v} \approx 0.406(1 - S)^{0.25} |\Delta\phi_0|. \quad (3.15)$$

Debido a la naturaleza de linealidad de las ecuaciones (3.13) y (3.14), pueden ser usadas para calcular el índice de refracción no lineal  $n_2$  con  $\pm 3\%$ . Estas ecuaciones

también revelan la alta sensibilidad que puede estar presente en la técnica de Z-scan. Por ejemplo, debido a que el dispositivo experimental es capaz de resolver cambios en la transmitancia  $\Delta T_{p-v}$  del orden de 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:

$$\Delta\phi_0 = \frac{2\pi L_{eff} \Delta n_0}{\lambda}; \quad (3.16)$$

debido a que estamos interesados en conocer los efectos tipo Kerr, el cambio en el índice de refracción lo referimos solamente a el efecto no lineal, haciendo uso de la Ec. (3.1), estamos en condiciones de expresar  $n_2$  en función de los parámetros que hemos venido manejando [29]:

$$n_2 = \frac{\Delta\phi_0 \lambda}{2\pi L_{eff} I_0}. \quad (3.17)$$

La susceptibilidad óptica de tercer orden consiste de su parte real e imaginaria  $\chi^{(3)} = \chi_R^{(3)} + i\chi_I^{(3)}$ . En absorción de dos fotones, la parte imaginaria esta relacionada con  $\beta$  a través de:

$$\beta = -\frac{3k_v}{2n_b} \text{Im}[\chi^{(3)}] \langle E \rangle^2, \quad (3.18)$$

$$n_2 = -\frac{3ck_v}{2\omega n_b} \text{Re}[\chi^{(3)}] \langle E \rangle^2. \quad (3.19)$$

Para el caso de  $\beta$ , consideramos la siguiente expresión:

$$\Delta T(z) \approx -\frac{q_0}{2\sqrt{2}} \frac{1}{(1 + Z^2 / Z_0^2)} \quad (3.20)$$

donde:

$$q_0 = \beta I_0 L_{eff} \quad (|q_0| \ll 1) \quad (3.21)$$

Para el caso de absorbedores saturables (AS) sustituimos el término de la ecuación 3.21  $\beta I_0$  por  $\sigma \alpha F / 2\hbar\omega$ . Donde  $\sigma$  es la absorción de la sección transversal de estado excitado y F es la fluencia definida como la energía por unidad de área.

## CAPÍTULO IV

### DESARROLLO EXPERIMENTAL

#### 4.1 Introducción.

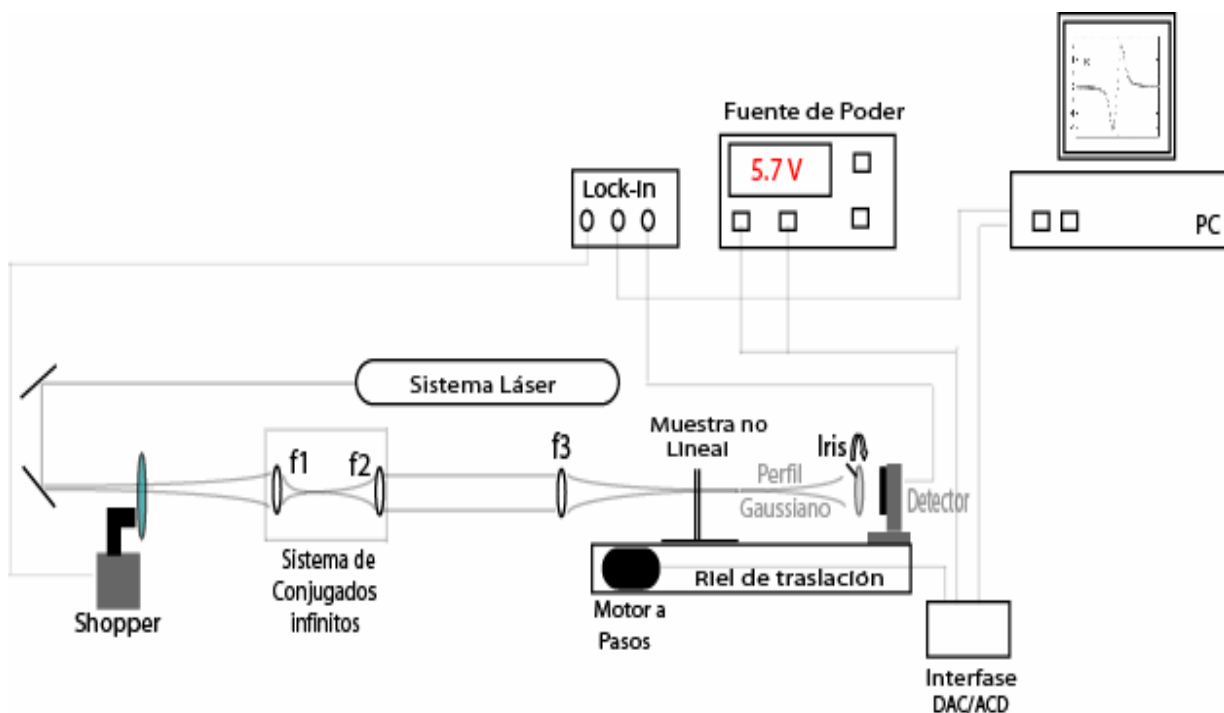
A lo largo de este capítulo presentaremos las características del arreglo óptico utilizado al aplicar el método de Z-scan, la modificación en el arreglo óptico debido a cada láser utilizado, así como la estructura molecular de las sustancias utilizadas y los espectros de absorción lineal de cada molécula a estudiar. A su vez estableceremos una nomenclatura, para referirnos a cada molécula, con la finalidad de llevar un orden y simplificar términos.

#### 4.2 Características del sistema óptico.

El arreglo experimental utilizado para el barrido en Z, consistió de un sistema óptico y un riel automatizado mostrado en la Fig. 4.1. A manera de ejemplo, a continuación describimos el montaje experimental para el caso de un láser continuo a 532 nm (Millenia V), con una potencia de salida de 200 mW. Con la finalidad de contar con un diámetro de haz más grande, se colocó antes de la muestra un sistema óptico de conjugados infinitos, la distancia focal de la lente positiva  $f_1$  era de 2.5 cm, la segunda distancia focal  $f_2$  era de 10 cm. Una vez que el haz se encontró perfectamente colimado, la lente positiva  $f_3$  (23cm) enfocó el haz sobre la muestra. Las distancias focales de cada lente se eligieron de tal forma que el análisis de propagación de haces gaussianos cumpliera con la condición de campo lejano,  $L \ll n_0 Z_0$ , para una muestra

delgada. La cintura de Rayleigh sobre la cual se propagaba la muestra era de 1.5 cm y el fotodetector se encontraba a una distancia aproximada de  $20Z_0$  después de la muestra. La adquisición de datos se llevo a cabo con el programa de LabView, el cual se describirá en el apéndice B. El diámetro del haz, el cual fue obtenido con el método de la navaja (ver apéndice C), en foco fue de aproximadamente  $50\mu\text{m}$  como se observa en la Fig. 4.2.

El medio utilizado fue líquido, el cual estaba contenido en una celda de cuarzo de 1 mm de espesor, el haber utilizado celdas de cuarzo solamente es para evitar efectos de absorción por parte de la misma en el rango de ultra violeta, aunque nuestro desarrollo experimental se encuentra lejos de esa longitud de onda.



**Fig. 4.1.** Esquema del sistema óptico y sistema automatizado, utilizados en la técnica de Z-scan.

En la Fig. 4.1 se observa un sistema de modulación del haz láser (chooper), el cual se utilizó para establecer la frecuencia a la cual trabajará el sistema, con la finalidad de evitar filtraciones de frecuencias parasitas que pudiesen estar presentes al momento de hacer las mediciones. Una vez que el sistema tuvo una frecuencia característica, la señal del fotodetector y la del chopper son enviadas a un sistema de amplificación de Lock-in con la finalidad de acoplar las fases de ambas señales.

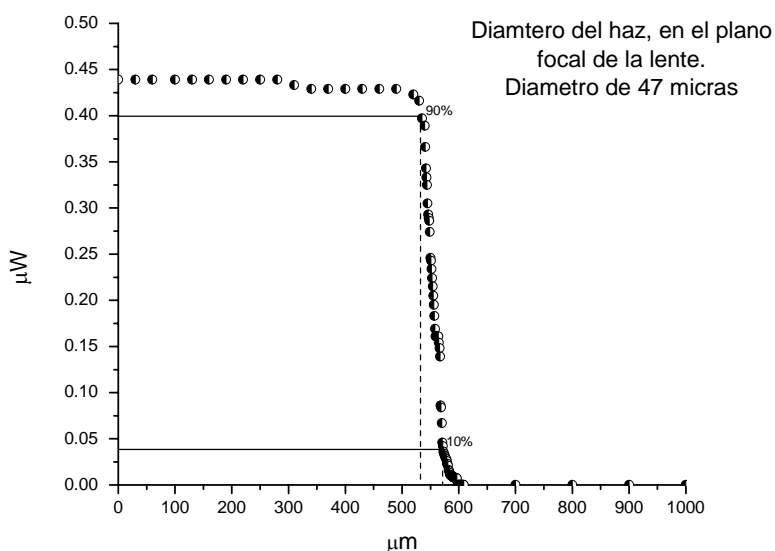
La señal perteneciente a la muestra es escaneada en función de la posición de la misma a lo largo de la cintura de Raleyigh.

Podemos observar que la precisión de la técnica de barrido en z se basa principalmente en la cantidad de mediciones que se realicen a cierta distancia, por lo que entre más muestras adquiridas a lo largo de un barrido tendremos mejores mediciones respecto a cada escaneo. El sistema de adquisición de datos pudo realizar lecturas con una separación entre cada una de  $12.5 \mu m$  cada medio paso. El tiempo promedio total de barrido fue de 6 minutos, lográndose obtener alrededor de 900 puntos por barrido. El sistema de barrido también contaba con la característica de promediar y variar el tiempo de adquisición de cada lectura.

Las especificaciones del tipo de fotodetector utilizado (fotodetector de área grande, modelo 2031 marca new focus), sobre las cuales trabajaba se muestran en la siguiente tabla 4.1:

**Tabla 4.1.** Especificaciones de trabajo del detector de área grande utilizado en el arreglo Z-scan.

	Baja	Media	Alta
Ganancia (V/A)	$2 \times 10^3$	$10^5$	$2 \times 10^6$
Ancho de Banda	1 MHz	150 KHz	90 KHz



**Fig. 4.2.** Diámetro del haz a una distancia focal de 23 cm, obtenido haciendo uso del método de la navaja. Para el caso del láser Millenia V a 532 nm.



La condición de campo lejano para muestras con un espesor menor a la cintura de Rayleigh se muestra a continuación.

Basados en la teoría de propagación de haces gaussianos y tomando en cuenta la condición para campo lejano:

$$L \ll n_0 Z_0 \text{ con } n_0 = 1.5. \quad (4.1)$$

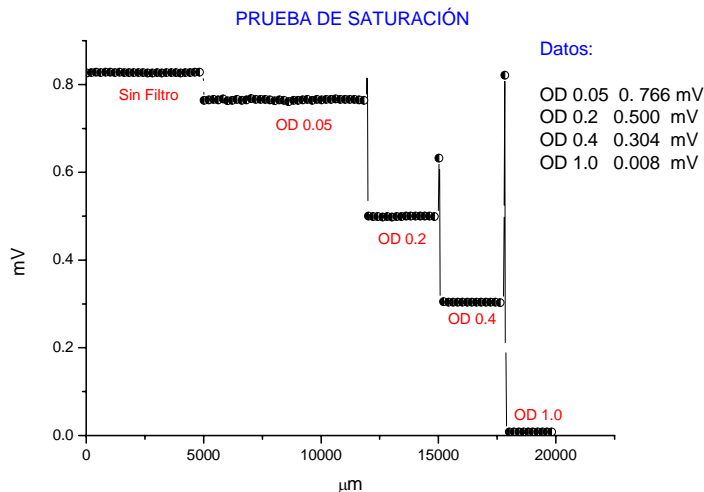
Donde la distancia focal (ideal) de la lente  $f_3$  propuesta en la Fig. 4.1 esta dada por:

$$f = (M + 1)z \quad (4.2)$$

Considerando un factor de amplificación de 0.1 y un valor de  $z = 20\text{cm}$ , tenemos que  $f = 20\text{cm}$ . Debido a que las condiciones del laboratorio no eran las ideales, los corrimientos en  $z$  se llevaron a cabo con una lente de distancia focal de 23 cm, misma que nos permitió contar con un valor de cintura de Rayleigh de  $Z_0 = 1.5\text{cm}$ . Con lo cual cumplimos con la condición 4.1 tomando en cuenta que  $n_0 = 1.5$ .

La muestra se propago a una distancia de  $\pm 5Z_0$  lo que equivale a hacer un barrido de  $\pm 7.5\text{cm}$  alrededor del foco.

Uno de los aspectos más sobresalientes que consideramos antes de cualquier muestreo, fue ver si el fotodiodo estaba o no saturado. Una vez que ya se han montado todos los componentes del sistema óptico hicimos una prueba de saturación, en la cual se colocaron filtros de varias densidades ópticas, la respuesta del fotodetector se observa en la Fig. 4.3.



**Fig.4.3.** Respuesta del fotodetector, haciendo uso de diferentes filtros de densidad óptica.

Podemos observar de la Fig. 4.3 que la respuesta del fotodetector a diferentes densidades ópticas es la deseada. Por lo tanto se trabajó en el rango de linealidad del fotodetector.

Los tipos de láseres que se utilizaron en el arreglo para los siguientes barridos se enlistan a continuación:

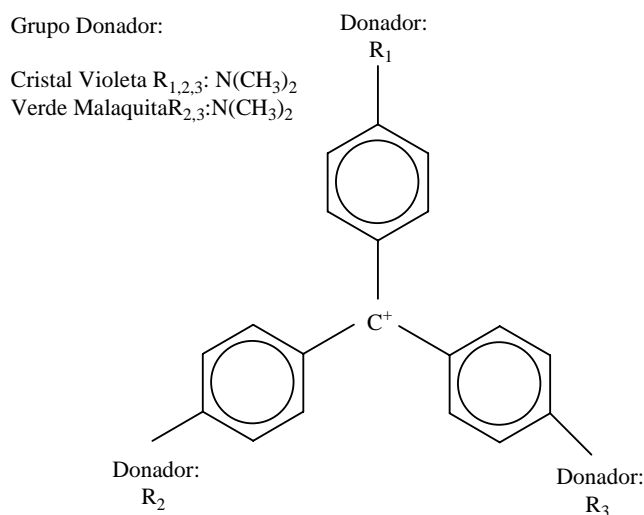
1. Láser de Nd:YVO<sub>4</sub> (Millenia V), láser continuo el cual emite a 532 nm con una potencia de salida de 5W ajustable, su valor de  $Z_0 = 1.5cm$ .
2. Láser de Titanio-Safiro (modelo 3900), bombeado por el Milenia V, con longitud de onda sintonizable desde 700 nm a 1  $\mu m$  con una potencia de salida de 1.5 W a 780 nm, su valor de  $Z_0 = 0.7cm$ .
3. Láser de Nd:YAG pulsado a 8ns a 10 Hz, trabajamos con su salida fundamental a 1064 nm y con su segundo armónico en 532 nm. Energía de salida de 55 mJ. El sistema de conjugados infinitos se retiró, debido a que el haz láser se comportaba bastante uniforme a lo largo de  $z$ , su valor de  $Z_0 = 2.2cm$ .

### 4.3 Estructuras moleculares.

Cada uno de los arreglos moleculares que se presentan a continuación están referidos a un sistema de conjugación  $\pi$ . La importancia del estudio de las moléculas que estudiaremos radica en que gran parte de ellas no han sido antes analizadas. Por su estructura, reordenamiento molecular y por su grupo donador (boronato y el ferroceno), para algunas de ellas, las hace de gran interés por la aceptación y donación de electrones interactuando con el sistema de conjugación  $\pi$  de cada molécula. Nuestro grupo de trabajo (Grupo de propiedades ópticas de la materia) trabaja de manera adjunta con un grupo de investigadores químicos. Los cuales nos proporcionaron gran parte de las moléculas a estudiar en este trabajo de tesis. En los laboratorios del Doctor Norberto Farfán (UNAM), se pueden realizar análisis de la estructura molecular y cristalina. Se cuenta con la capacidad para sintetizar compuestos orgánicos con coordinación en las que existe el enlace nitrógeno boro, etc.

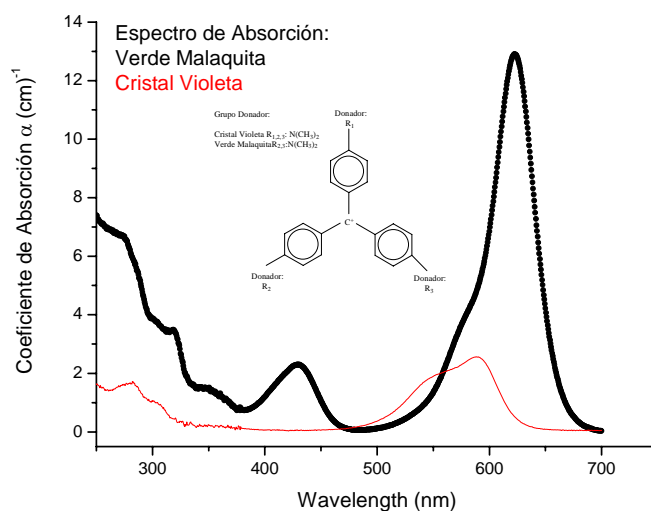
#### 4.3.1 *Derivados de trifenilmetano:*

- Estructura Molecular de la componente octopolar de Cristal Violeta (CV) y estructura cuasioctopolar Verde Malaquita (VM) Fig. (4.4). Las moléculas cuasioctopolares, son aquellas que solo cuentan con dos ejes de transferencia de carga o con grupos aceptor-donador distintos en cada eje de transferencia [30-31]. En un arreglo simétrico de grupos de donadores/aceptores, se cancela el momento dipolar (tanto en el estado base como en el excitado) mientras que la respuesta no lineal se da por la foto-excitación debida a la contribución octopolar, derivada de la transferencia de carga a lo largo de sus tres ejes diferentes.



**Fig. 4.4** Estructura molecular de la componente octopolar del Cristal Violeta y estructura cuasioctopolar Verde Malaquita. En este sistema no lineal la transferencia de carga puede ocurrir a lo largo de sus tres grupos de donadores de electrones.

La Fig. (4.5) muestra los espectros de absorción en el régimen lineal de las moléculas CV y VM. Como ya se mencionó, utilizaremos nuestra propia nomenclatura para referirnos a las moléculas a estudiar. Para las moléculas Cristal Violeta y Verde Malaquita, nos referiremos a ellas como **1a** y **2b** respectivamente.



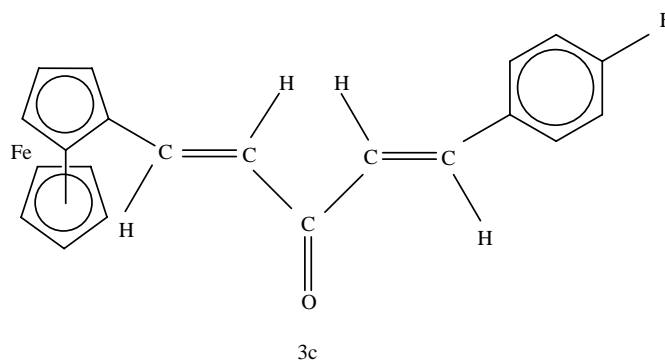
**Fig. 4.5.** Espectros de absorción (lineal) de las moléculas Cristal Violeta y Verde Malaquita, ambas a 0.3mM en solución de cloroformo. En un barrido de 200 nm a 700 nm.

Las moléculas **1a** y **2b** fueron escogidas para este estudio, debido a que pueden ser consideradas como una serie de donadores de la estructura octopolar mostrada en la Fig. 1.2.

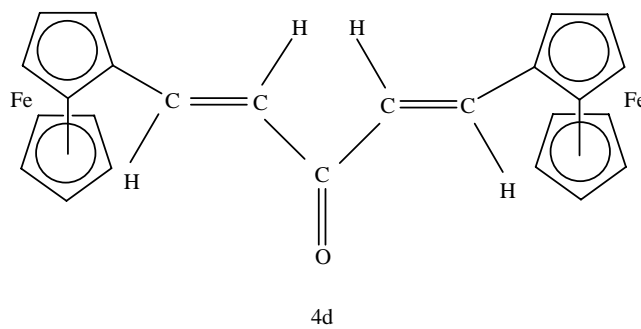
#### 4.3.2 Derivados de ferrocenil:

La importancia del ferroceno y sus derivados, se debe a sus propiedades, estabilidad y un gran número de aplicaciones como: catálisis homogénea, sales de transferencia de carga, óptica no lineal, polímeros y cristales líquidos. Para el caso de óptica no lineal, este material es muy apto para aplicaciones fotónicas, ya que posee la presencia de un centro dador y aceptor de densidad electrónica unida a través de un sistema conjugado, un sistema dipolar distinto de cero, entre otras más características. La estabilidad y el comportamiento redox del ferroceno y sus derivados han producido su incorporación en muchas estructuras poliméricas [32].

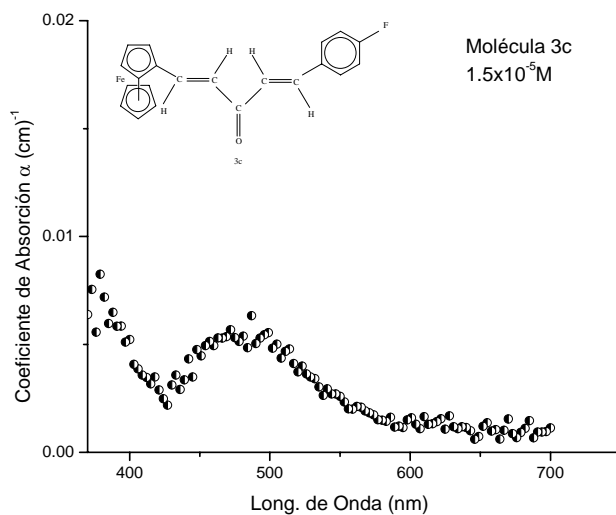
Estas moléculas organo-metálicas son de interés debido a la fuerte donación de electrones del grupo ferrocenil lo cual permite una combinación con un sistema de conjugación  $\pi$ . Al condensar 3-ferrocenilmetildenopenta-2,4-dieno con arenecarboxaldeides en presencia de una solución alcalina, obtenemos una síntesis de 5-aryl-1-ferrocenil-penta-1,4-dieno-3-ona, a la cual nombraremos (**3c**). Una reducción redox de diferina da como resultado la molécula *trans*-/*trans*-1,5-diferrocenil-penta-1,4-dieno-3-ona, nos referiremos como (**4d**). La presencia de un sustituyente ferrocenil contenido en una banda múltiple de carbono-carbono en cadenas conjugadas extendidas, da como resultado: estabilidad térmica, efectos ópticos no lineales, conductividad eléctrica e incluso superconductividad.



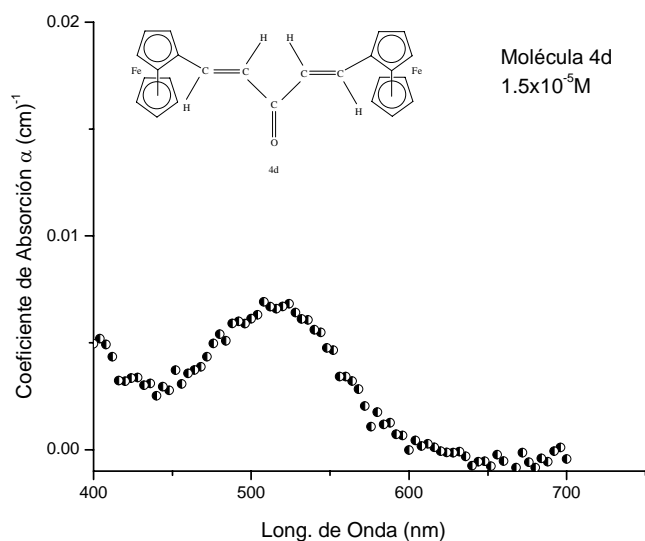
**Fig. 4.6** Estructura Molecular **3c**.



**Fig. 4.7** Estructura Molecular 4d.



**Fig. 4.8** Espectros de absorción (lineal) de la molécula 3c en solución de cloroformo.



**Fig. 4.9** Espectros de absorción (lineal) de la molécula **4d** en solución de cloroformo.

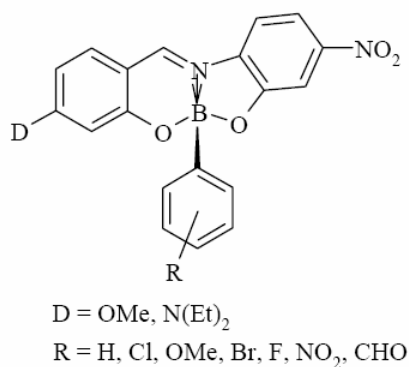
#### 4.3.3 Derivados de boronatos:

Los compuestos orgánicos de boro representan una serie de aplicaciones interesantes en química-médica como agentes anticancerígenos y debido a sus propiedades fluorescentes y optoelectrónicas ; en particular, para el estudio de las no linealidades se encontraron propiedades del tipo aceptor-donador electrónico, como ocurre en las moléculas dipolares y octopolares. Los átomos de boro se han utilizado de tres formas distintas:

1. Como dimeros de boro.
2. Sistema Zwitterionic.
3. Ácidos y bases con  $\text{BF}_3$  y  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ .

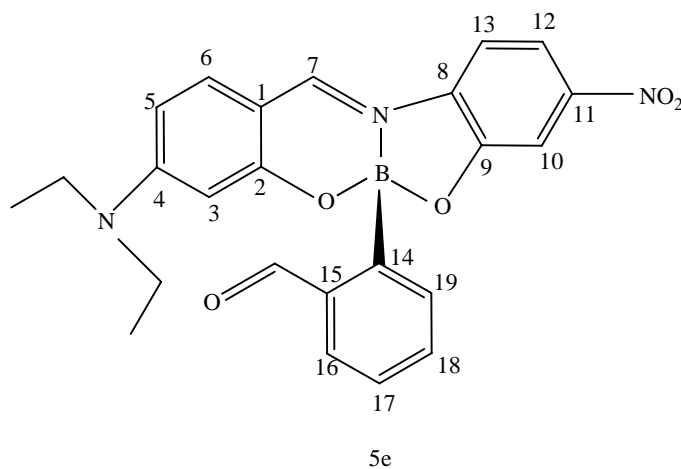
Correspondiente a los dimeros de boro, la no linealidad se debe al hecho del par electrónico en el orbital  $p$  provocando un enlace de tipo  $\pi$ -electrón aceptor. Para el sistema Zwitterionic el átomo de boro posee una carga negativa y el nitrógeno es una sal amonio; mostrando con esto un sistema dipolar grande en el estado base y pequeño en el excitado. Finalmente para ácidos y bases de boro, las propiedades ópticas no lineales son debidas a la formación de un enlace de boro con un átomo de nitrógeno en una arista de un anillo heterocíclico.

Para el estudio de las propiedades ópticas no lineales de tercer orden en boronatos utilizando el método Z-scan, se sintetizaron cromóforos tipo “push-pull”, con una estructura estilbeno unida a un grupo de boronatos, como se muestra en la figura 4.10 [33-34]:



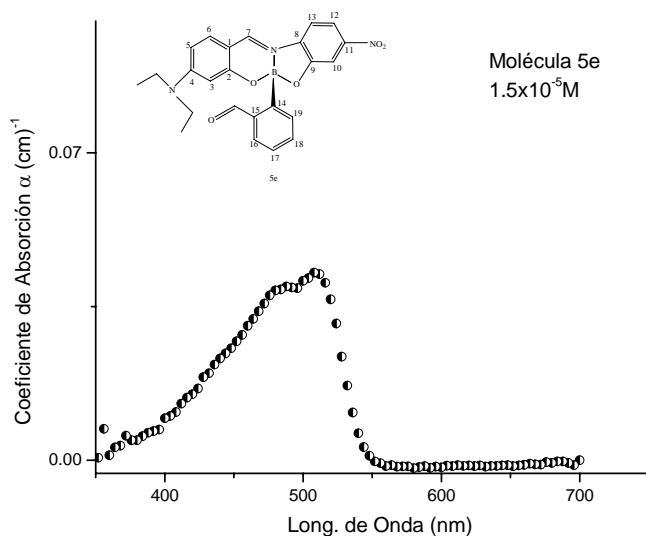
**Figura 4.10** Estructura de los Cromóforos de boro con una estructura de estilbeno unida a un grupo de boronatos.

La particularidad de los tres ejes interatómicos y el hecho de una vacante en el orbital tipo *p* hacen del boro un elemento de especial interés en aplicaciones opto electrónicas y en particular en óptica no lineal, debido a la fuerte aceptación de electrones tipo  $\pi$  permitiendo una des-localización importante con algún sistema conjugado  $\pi$ . La Fig. (4.11) y (4.13) muestran las estructuras moleculares de una serie de salicilaldeidos en su condensación de 0-tiolborónico y 2-ácido naftilborónico a los cuales nombraremos **5e** y **6f** respectivamente.

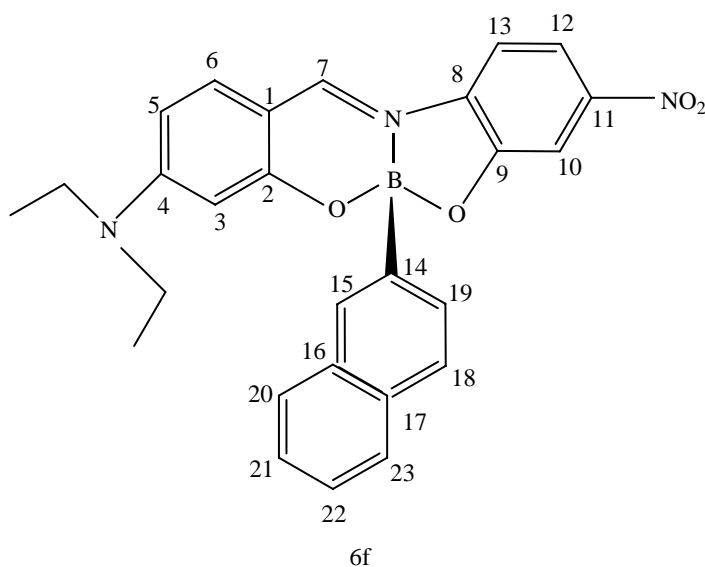


**Fig. 4.11** Estructura molecular **5e**.

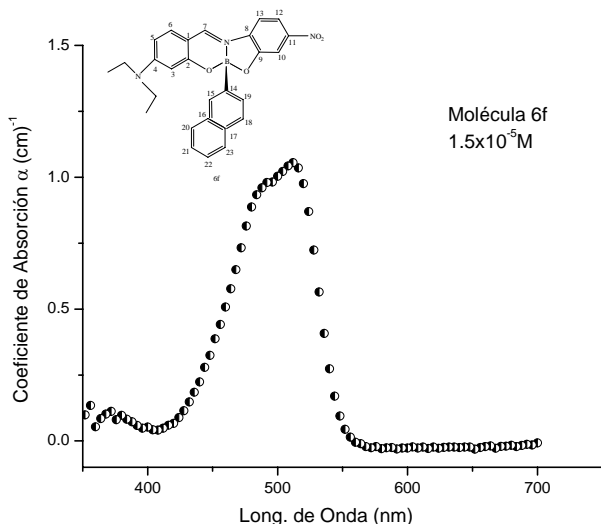




**Fig. 4.12** Espectro de Absorción lineal de la molécula **5e** en solución de cloroformo.



**Fig. 4.13** Estructura molecular **6f**. Se puede observar que el grupo de ácido borónico tiene una geometría trigonal y es bastante coplanar con el anillo de benceno.



**Fig. 4.14** Espectro de Absorción lineal de la molécula **6f** en solución de cloroformo.

#### 4.4 Preparación de muestras.

Todas las muestras que presentamos a continuación fueron preparadas bajo el siguiente procedimiento:

1. Tomamos el peso molecular referente a cada valor Molar que se buscaba, utilizamos una balanza (sartorius) con precisión de 0.1mg a 200mg.
2. Disolvimos cada concentración molecular en cloroformo.
3. Para contar con una distribución homogénea de solvente-molécula, la muestra se agitaba en un dispositivo ultrasónico (cole-parmel 88992) por un tiempo de 10 minutos por muestra.
4. Con la finalidad de contar con muestras de alta calidad, filtramos las muestras utilizando filtros de  $0.25 \mu\text{m}$  de diámetro.

En la tabla 4.2 se enlistan las concentraciones moleculares, solventes y tipos de láseres utilizados para cada análisis:

**Tabla 4.2** Concentraciones molares, tipos de solventes y láseres utilizados a lo largo del desarrollo de la tesis.

MOLÉCULA	CONCENTRACIÓN	SOLVENTE	Nd:YVO4	Titinio:Safiro	Nd:YAG
	MOLAR	Cloroformo	532 nm	780 nm	532 nm
1a	1.5mM, 1M				
1a	1.5E-5M				
2b	1.5 x10 <sup>-3</sup> M, 1 x10 <sup>-3</sup> M				
2b	1.5x10 <sup>-6</sup> M				
3c	1.5 x10 <sup>-5</sup> M, 4 x10 <sup>-5</sup> M				
4d	1.5 x10 <sup>-6</sup> M, 4 x10 <sup>-6</sup> M				
5e	1.5 x10 <sup>-6</sup> M				
5e	1.5 x10 <sup>-3</sup> M, 1 x10 <sup>-3</sup> M				
6f	1.5 x10 <sup>-6</sup> M				

## CAPÍTULO V

### RESULTADOS.

#### 5.1 Introducción.

A lo largo del capítulo mostraremos los resultados obtenidos al aplicar la técnica Z-scan a los diferentes compuestos orgánicos enlistados en el capítulo IV. El desarrollo del análisis consta de tres bloques. En el primer bloque, los barridos en z para la mayoría de las sustancias fueron analizadas bajo radiación pulsada (Nd:YAG – 532 nm – 8ns), los dos bloques restantes se llevaron a cabo bajo radiación continua, con dos tipos de láseres diferentes (Nd:YVO<sub>4</sub> – 532 nm , Ti:Zafiro – 780 nm).

A su vez en este capítulo mostramos los resultados de absorción y refracción no lineal, presentados de manera conjunta en la tabla 5.3 al final del mismo.

Las corridas para cada molécula, muestran las transmitancias normalizadas para los corrimientos en z tanto a apertura cerrada ( $S=0.4$ ) como para apertura abierta ( $S=1$ ). Donde ( $S$ ), está definida como la apertura del diafragma,  $S=0.4$  es la apertura del diafragma a un 40 % respecto a un 100 % de apertura del diafragma  $S=1$ . Algunos de los efectos a los cuales haremos referencia son el efecto termo-óptico [35-36], debido a un calentamiento local en la muestra cuando estamos irradiando cerca de las bandas de absorción de la molécula. Por otro lado, es importante tener presente en el análisis del primer bloque de resultados, el efecto óptico tipo Kerr ya que estaremos manejando intensidades muy elevadas. Haciendo referencia a los datos obtenidos para apertura abierta, la absorción de carga libre [37] puede permitir que tengamos un proceso de absorción de dos fotones (A2F). Otro fenómeno en el cual nos basaremos para explicar

las corridas en z a apertura abierta, es el efecto de absorción saturable reversible (ASR). Dicho fenómeno puede ser descrito por una serie de efectos: un efecto de absorción de dos fotones o el otro caso de un efecto de absorción de estado excitado (AEE) [38]. A su vez en el último bloque de resultados tomamos en cuenta los principios teóricos que rigen la absorción saturable (AS).

Antes de empezar con el análisis no lineal de las moléculas, a continuación se enlistan las nomenclaturas utilizadas para las diferentes moléculas a estudiar con la finalidad de seguir un orden y sobre todo reducir nomenclatura.

Derivados de trifenilmetano:

**1a** – Cristal Violeta

**2b** – Verde Malaquita

Derivados de ferrocenil:

**3c** - síntesis de 5-aryl-ferrocenilpenta-1,4-dieno-3-ona

**4d** – *trans*-/*trans*-1,5-diferrocenil-penta-1,4-dieno-3ona

Derivados de boronatos:

**5e** – 0-tiolboronico

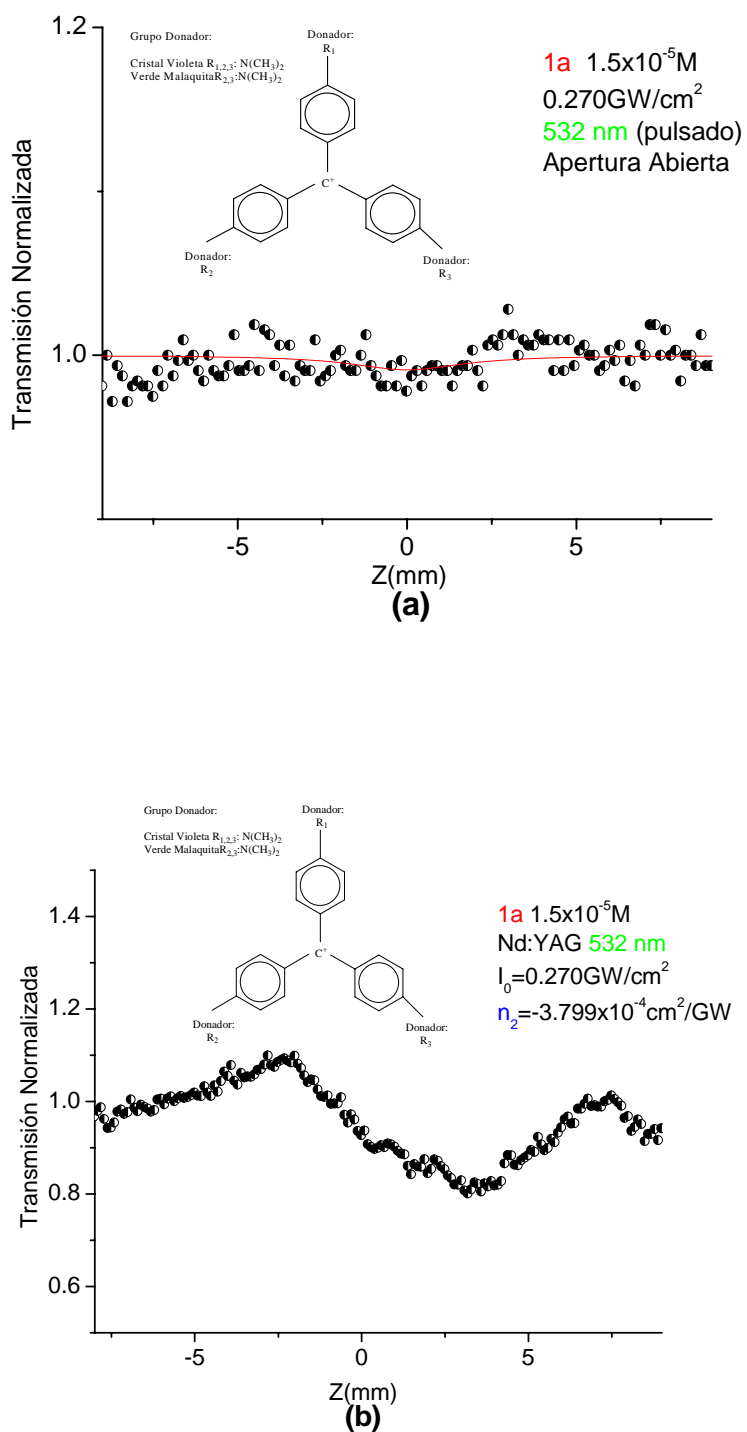
**6f** – 2-ácido naftilboronico

### ***Primer Bloque de Resultados***

#### **5.2 Técnica de Z-scan aplicada a derivados de trifenilmetano (1a – 2b).**

Dos tipos de compuestos orgánicos derivados de trifenilmetano fueron estudiados en este trabajo: **1a** y **2b**. En este primer bloque, ambos compuestos presentados en solución de cloroformo ( $\text{CHCl}_3$ ), fueron analizados bajo radiación pulsada utilizando un láser de Nd:YAG en su transición de 532 nm con una duración del pulso de 8ns a 10Hz. La intensidad pico sobre las muestras era del orden de  $0.270 \text{ GW/cm}^2$ .

## Molécula 1a



**Fig. 5.1** Curva características de una corrida en  $z$  bajo la técnica de Z-scan, para la molécula **1a**, llevada a cabo bajo radiación pulsada a una longitud de onda de 532 nm. (a) Corrida a ( $S=1$ ) y (b) Corrida a ( $S=0.4$ ).

La Figura 5.1 (b) muestra la curva de transmitancia para apertura abierta referente a la molécula **1a** a una concentración  $1.5 \times 10^{-5} \text{M}$ , bajo una intensidad pico de  $I_0 = 0.270 \text{GW/cm}^2$ . Podemos observar que la curva exhibe un ligero valle respecto a  $z = 0$ , lo cual indica la presencia de absorción no lineal.

El solvente cloroformo no presenta tendencias de absorción a esta longitud de onda, por lo que la absorción no lineal estará referida principalmente a la molécula. Sin embargo, el espectro de absorción lineal mostrado en la Fig. 4.5 muestra una tendencia a comportarse como un efecto de (ASR).

Para referirnos al fenómeno (ASR), haremos uso del término absorción eficiente ( $\alpha_{ef}$ ),

la cual está determinada por la ecuación  $\frac{E_T}{E_i} = \exp(-\alpha_{ef} L)$  donde  $E_T$  y  $E_i$  son las

mediciones de energía transmitida e incidente respectivamente. Debido a que la contribución no lineal respecto a la lineal es despreciable  $\alpha_{ef} = \alpha_0 + \alpha_{NL}$ , consideramos

$\alpha_{ef} = \alpha_0$ . Para el la cual, la molécula **1a** cuenta con un valor de  $\alpha_{ef} = 1.331 \text{cm}^{-1}$ . Sea

$L$  la longitud de la celda de la muestra. Debido a que estamos excitando a las muestras en unas de sus principales bandas de absorción, el que  $\alpha_{ef}$  sea un valor grande o pequeño nos indica si estamos cerca o lejos de resonancia, si estamos cerca de resonancia, lo que tenemos son efectos térmicos.

La Figura 5.1 (a) muestra el resultado de una corrida en  $Z$  a apertura cerrada ya normalizada y sin la presencia de efectos de absorción. La manera como se llevo a cabo la discriminación de tales efectos fue dividiendo la información de la apertura cerrada por el de la apertura abierta, obteniendo una curva dependiente solamente de la refracción no lineal. El valor obtenido de  $n_2$  para **1a** fue de  $n_2 = -3.799 \times 10^{-4} \text{cm}^2 / \text{GW}$ . El signo negativo hace referencia al comportamiento de la gráfica donde un valle es seguido de un pico por lo que  $n_2 < 0$ , tratándose de un fenómeno de auto-desenfocamiento. Moléculas orgánicas reportadas y analizadas bajo la misma excitación a la cual trabajamos, muestran valores típicos de  $n_2 \approx \times 10^{-4} \text{cm}^2 / \text{GW}$ , ver referencia [27] capítulo 8. Por lo que notamos un valor de  $n_2$  un orden de magnitud por encima de los datos reportados, la razón la adjudicamos a efectos térmicos. Esto debido a que estamos excitando a la muestra en una de sus bandas de absorción lineal. Si tomamos en cuenta la intensidad promedio

$I_{prom} = 16.66 kW / cm^2$  encontramos un valor para  $n_2 = 6.147 \times 10^{-9} cm^2 / W$ . De acuerdo con la ref. [39], el valor para  $n_2 \approx \times 10^{-7} cm^2 / W$ , esto debido a que bajo esta excitación, el material absorbe más. Por lo que los efectos ópticos no lineales son más notorios aunque para tal caso, los efectos se relacionan con efectos térmicos. A continuación mostramos una serie de procedimientos con la finalidad de explicar el fenómeno térmico presente en la muestra y poder dar una explicación más detallada del comportamiento no lineal que presenta **1a**.

De acuerdo con la ref. [35] para no linealidades térmicas y no locales, calculamos el coeficiente termo-óptico del medio no lineal, el cual es extraído del valor de  $n_{2térmica}$  obtenido a raíz del barrido en  $z$ ,

$$n_{2térmica} = (dn / dt) \alpha w_0^2 / 4k ; \quad (5.1)$$

siendo  $k$  la conductividad térmica y  $dn / dt$  el coeficiente termo-óptico.

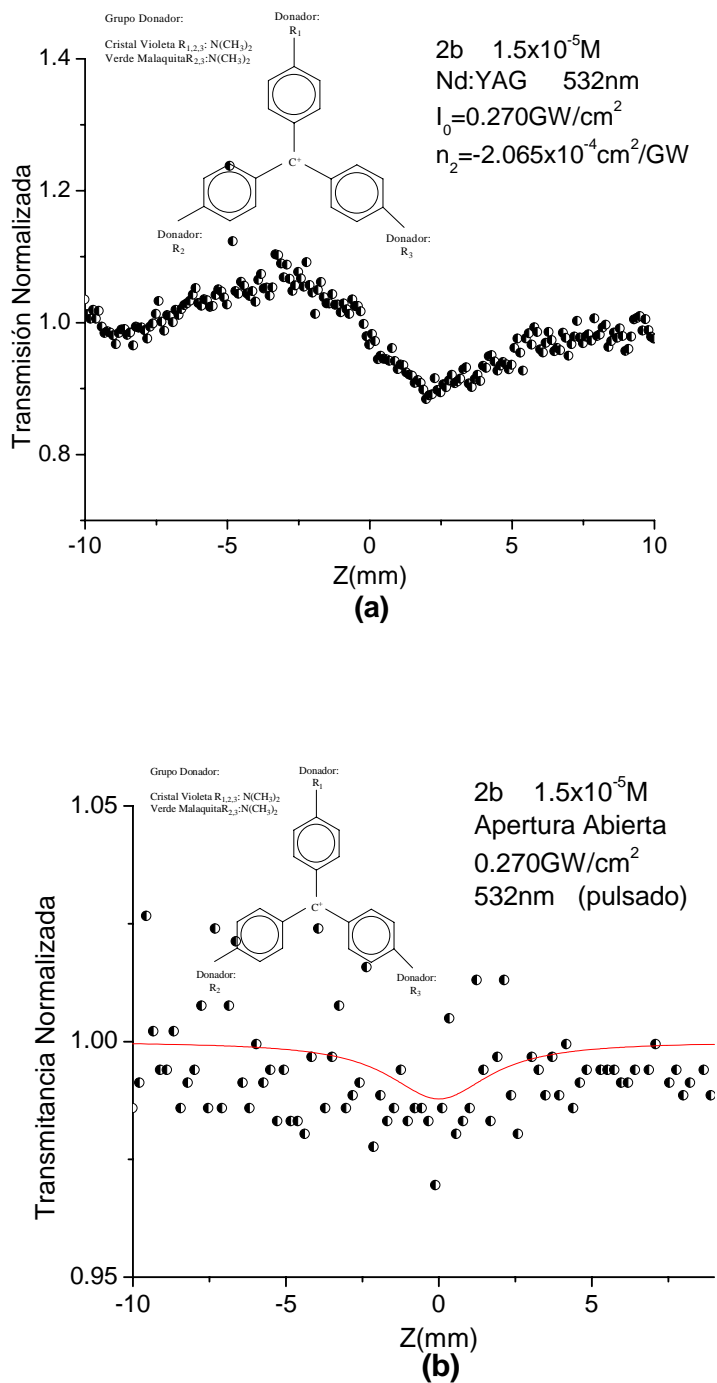
Debido a que estamos considerando un proceso térmico, ya no es posible considerar la intensidad instantánea, por lo que ahora hacemos uso de la intensidad promedio la cual tiene un valor de  $I_{prom} = 16.66 kW / cm^2$  a una frecuencia de 10 Hz, con una energía de 0.60 mJ y un radio de  $60 \mu m$ . Tomando en cuenta  $I_{prom}$ , calculamos el valor de  $n_{2térmica}$  mediante la Ec. (3.17) el cual es del orden de  $n_{2térmica} = 6.122 \times 10^{-6} cm^2 / kW$ .

Debido a la concentración molecular respecto al solvente,  $k$  se consideró solamente la del cloroformo en la solución  $k = 0.13 W/cm K$ , por lo que los efectos termo-ópticos presentes en la molécula **1a** son del orden de  $dn / dt = -6.648 \times 10^{-5} / K$ .

Al final del primer bloque de resultados mostramos una tabla con la comparación de los valores de  $\Delta n_{NL}$  con  $\Delta n_0$ . Donde  $\Delta n_{NL}$  está referida a cambio del índice de refracción no lineal, debido principalmente a efectos electrónicos.  $\Delta n_0$  representa el cambio en  $n$  debido principalmente a efectos térmicos, mismo que esta relacionado con  $\alpha_{ef}$ . Sabiendo que para cada caso el valor de  $\Delta n$  es proporcional a  $n_2 I$ . La comparación nos permitirá discriminar o adjudicar efectos térmicos o de tipo óptico Kerr.



## Molécula 2b



**Fig. 5.2** Curvas características para la molécula **2b**, llevadas a cabo bajo radiación pulsada a una longitud de onda de 532 nm. (a) Corrida a ( $S=0.4$ ) y (b) corrida a ( $S=1$ ). Referente a las corridas en  $z$  para la molécula **2b** mostrados en la Fig. 5.2, el análisis relacionado con la misma es similar al descrito para el de la molécula **1a**.

Basados en el espectro de absorción de la molécula **2b** que se muestra en la Fig.4.5 notamos que estamos irradiando a la muestra en la subida de la banda de absorción.

Siguiendo el mismo procedimiento que tomamos para **1a**, tenemos que  $n_{2\text{térmica}} = 3.359 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 / \text{kW}$ , por lo que el coeficiente termo óptico  $dn / dt = -7.982 \times 10^{-5} / \text{K}$ , la absorción eficiente para **2b** es  $\alpha_{ef} = 0.608 \text{ cm}^{-1}$ .

Tomando en cuenta la curva de la Fig. 5.2 (a), el valor de  $n_2 = -2.065 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 / \text{GW}$ .

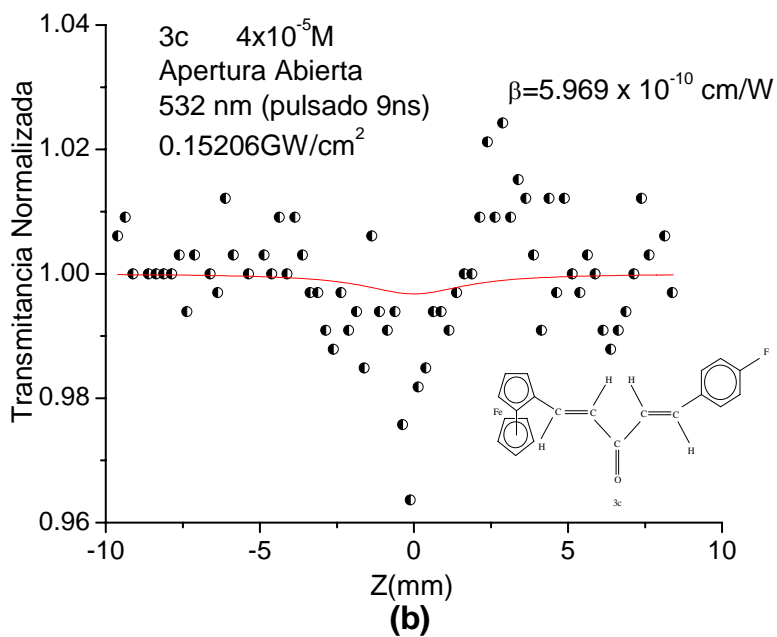
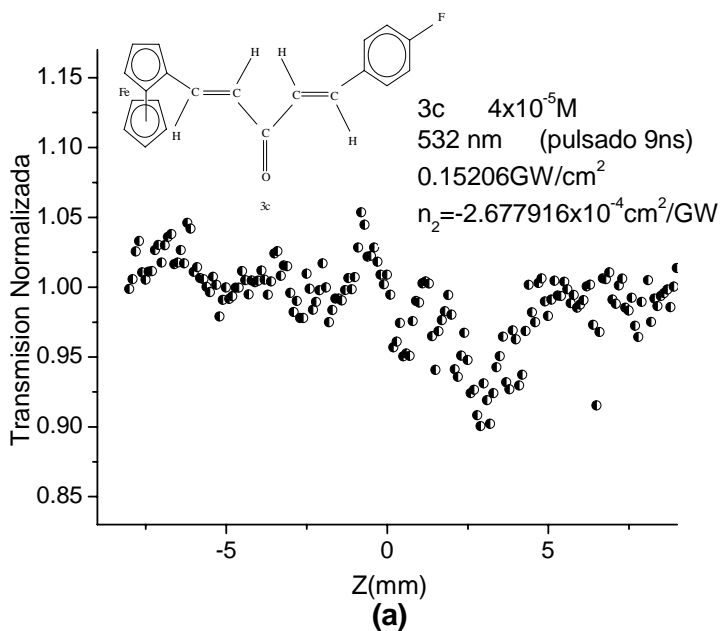
Al igual que para la molécula **1a**, tomando en cuenta  $I_{prom} = 16.66 \text{ kW} / \text{cm}^2$ ,  $n_2 = -3.3 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 / \text{W}$ . Igual que en **1a**, el valor de la referencia es dos ordenes magnitud mayor que **2b**, esto debido a la excitación con la cual nosotros trabajamos, la cual excita a la molécula **2b** en una de sus principales bandas de absorción.

El coeficiente refractivo no lineal tiene un comportamiento  $n_2 < 0$  por lo que se refiere a un proceso de auto-desenfocamiento. Por los valores que presenta **2b** y basados en su espectro de absorción lineal, podemos decir que las no linealidades se deben principalmente a efectos térmicos.

### 5.3 Técnica de Z-scan aplicada a derivados de ferrocenil (**3c** – **4d**).

Dos tipos de compuestos orgánicos derivados de ferrocenil fueron estudiados en este trabajo: **3c** y **4d** bajo radiación pulsada utilizando un láser de Nd:YAG en su transición de 532 nm . La intensidad pico incidente en las muestras era del orden de  $I_0 = 0.152 \text{ GW} / \text{cm}^2$ . Las moléculas están diluidas en cloroformo. Ambas moléculas analizadas a una concentración de  $4 \times 10^{-5} \text{ M}$ .

**Molécula 3c**



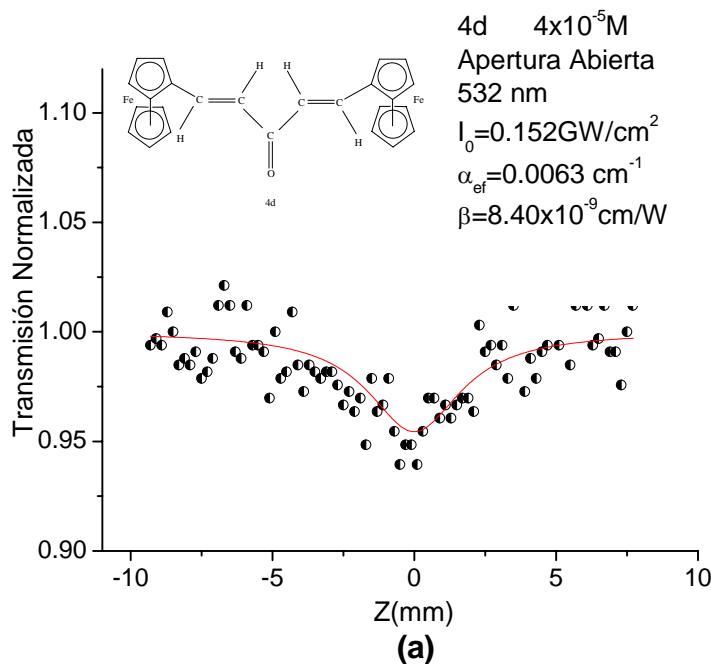
**Fig. 5.3** Curvas características para una corrida en  $z$  bajo la técnica de Z-scan, para la molécula **3c**, llevadas a cabo bajo radiación pulsada a una longitud de onda de 532 nm. (a) Corrida a ( $S=0.4$ ) y (b) corrida a ( $S=1$ ), dando un valor  $\alpha_{ef} = 0.003406 \text{ cm}^{-1}$ .

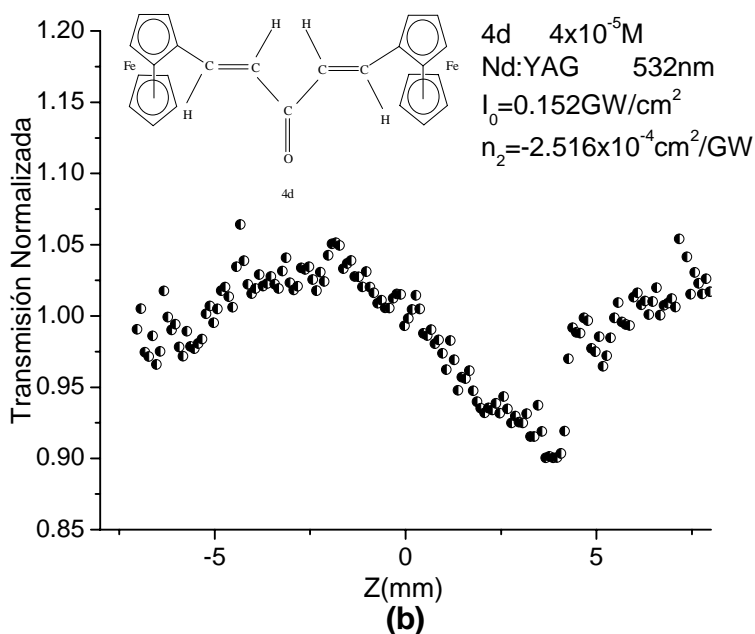
Refiriéndonos al espectro de absorción lineal de la molécula **3c**, presentado en la Fig. 4.8, podemos suponer que el fenómeno (ASR) es el que describe el comportamiento no lineal mostrado en la Fig. 5.3 (b). Por el valor tan pequeño de  $\alpha_{ef}$  suponemos que se trata de un efecto de (A2F) ver referencia [38].

Aún así, al final del primer bloque de resultados mostramos sus valores de  $\Delta n_{NL}$  respecto a  $\Delta n_0$ . Como primer análisis y basados en el valor de  $\alpha_{ef}$ , adjudicamos el valor de  $n_2$  a un efecto electrónico. Otro efecto para hacer referencia a que  $n_2$  tiene su origen electrónico, es observando la Fig. 5.3 (a). A pesar de que la señal es muy pequeña y que es posible confundirla con ruido, el fenómeno no lineal está presente.

La absorción eficiente tiene un valor de  $\alpha_{ef} = -0.0034 \text{ cm}^{-1}$ . Así mismo la irradiancia promedio es del orden de  $I_{prom} \approx 12 \text{ kW/cm}^2$  (40mJ). Como dato adicional se muestran los datos  $n_{2\text{térmica}} = 3.394 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{kW}$ ,  $n_2 = -2.677 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{GW}$ , con la finalidad de discriminar efectos térmicos. El coeficiente refractivo no lineal tiene un comportamiento  $n_2 < 0$  por lo que se refiere a un proceso de auto-desenfocamiento.

#### Molécula 4d





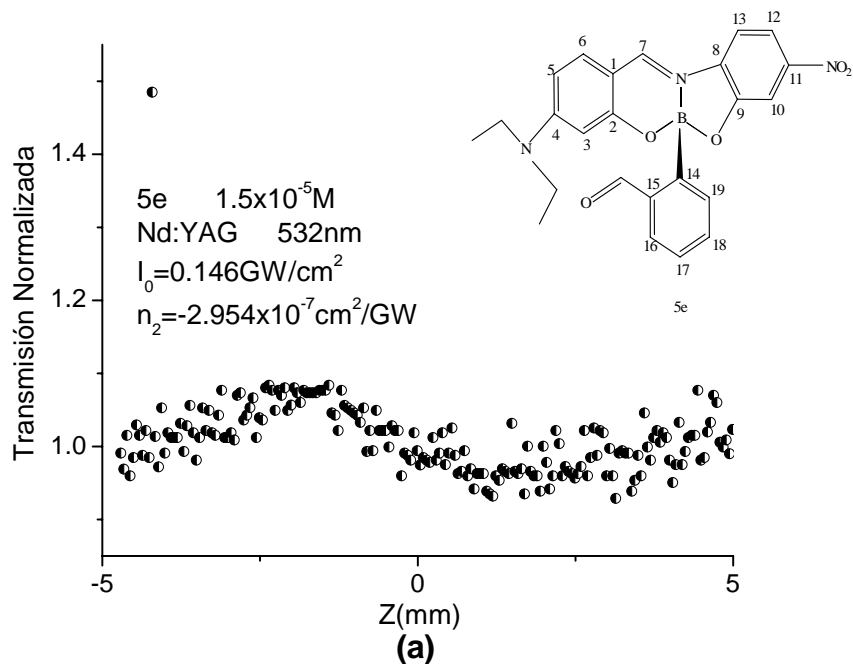
**Fig. 5.4** Curvas características de una corrida en  $z$  bajo la técnica de Z-scan, para la molécula **4d**, llevadas a cabo bajo radiación pulsada a una longitud de onda de 532 nm. (a) corrida a ( $S=1$ ) y (b) Corrida a ( $S=0.4$ ).

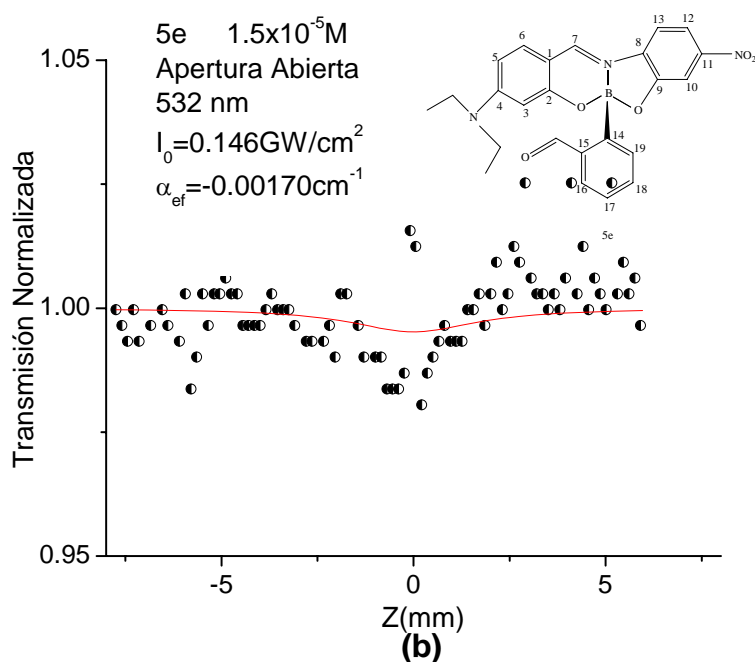
Para hacer referencia al comportamiento no lineal presente en la molécula **4d** nos basamos en los fenómenos que describieron a **3c**. Podemos observar en la Fig. 5.4 (b) que el fenómeno de absorción no lineal es más pronunciado que para **3c**, lo que significa que esperaríamos un valor de  $\beta$  más elevado. Haciendo referencia a la Fig. 5.4 (a) podemos observar que el ruido es mucho menos pronunciado que para **3c**. Aún así, observamos una ligera asimetría en la gráfica, la cual la pudiésemos justificar mediante un efecto térmico. En la tabla 5.2 para los valores obtenidos de  $\Delta n_0$  y  $\Delta n_T$ , notamos que el efecto térmico está por debajo de  $\Delta n_{NL}$  al menos un orden de magnitud, por lo cual suponemos que se trata de efectos ópticos Kerr.  $I_{prom} \approx 12 \text{ kW/cm}^2$ ,  $n_{2\text{térmica}} = 3.187 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{kW}$ .

#### 5.4 Técnica de Z-scan aplicada a derivados de boronatos (5e – 6f).

Dos tipos de compuestos orgánicos derivados de boronatos fueron estudiados en este trabajo: **5e** y **6f** bajo radiación pulsada utilizando un láser de Nd:YAG en su transición de 532 nm. La intensidad pico era del orden de  $I_0 = 0.146 \text{ GW/cm}^2$ . Las moléculas fueron diluidas en cloroformo. Ambas analizadas a una concentración de  $1.5 \times 10^{-5} \text{ M}$ . Al igual que las moléculas ya analizadas, la descripción para los comportamientos no lineales de **5e** y **6f** se llevaron a cabo bajo el fenómeno de (ASR).

#### Molécula 5e



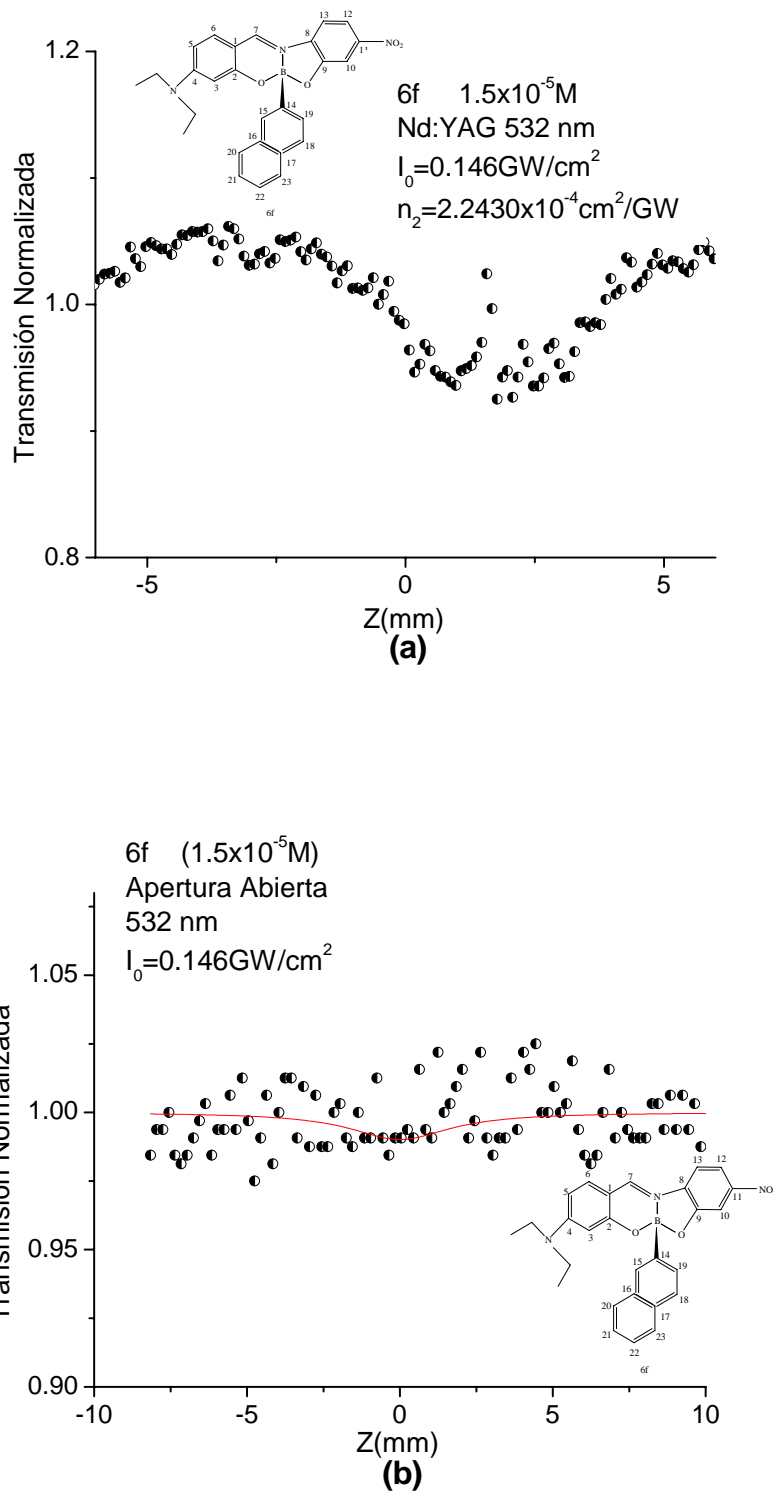


**Fig. 5.5** Curvas características de un corrimiento en  $z$  bajo la técnica de Z-scan, para la molécula **5e**, llevadas a cabo bajo radiación pulsada a una longitud de onda de 532 nm. (a) Corrida a ( $S=0.4$ ), presentando un valor de  $n_2 = -2.954 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 / \text{GW}$ . (b) Corrida a ( $S=1$ ), dando un valor  $\alpha_{ef} = 0.0170 \text{ cm}^{-1}$ .

Basados en el espectro de absorción lineal de la molécula **5e**, presentado en la Fig. 4.11 en el capítulo anterior, podemos deducir que por estar excitando a la molécula en una banda de absorción principal, los valores obtenidos se deberán principalmente a efectos térmicos. Los datos son:  $I_{prom} \approx 9.5 \text{ kW/cm}^2$ ,  $n_{2\text{térmica}} = 4.540 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 / \text{kW}$  y  $\Delta n_{NL} = 0.431 \times 10^{-7}$ ,  $\Delta n_0 = 9.36 \times 10^{-6}$ . Como se observan en la tabla 5.2 al final de este bloque de resultados. Dado estos valores podemos deducir que los valores obtenidos se deben principalmente a fenómenos térmicos.

De acuerdo con las referencias [40-41], los valores reportados para  $n_2$  son del orden de  $n_2 \approx \times 10^{-7} \text{ cm}^2 / \text{W}$  para moléculas organometálicas. La razón por la cual nuestros datos obtenidos son mayores, se debe principalmente a efectos térmicos.

**Molécula 6f**



**Fig. 5.6** Curvas características de una corrida en z bajo la técnica de Z-scan, para la molécula **6f**, llevadas a cabo bajo radiación pulsada a una longitud de onda de 532 nm. (a) Corrida a ( $S=0.4$ ) y (b) corrida a ( $S=1$ ).



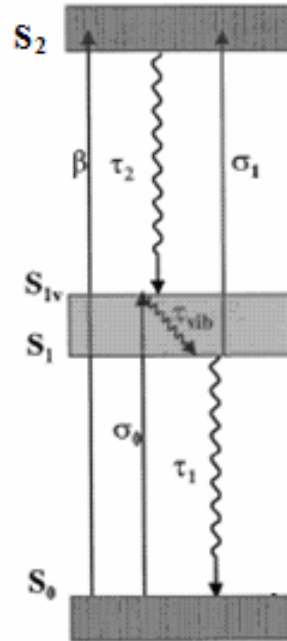
Para el análisis del comportamiento no lineal de la molécula **6f**, basta con tomar en cuenta el valor de  $\alpha_{ef} = 0.569 \text{ cm}^{-1}$  en la Fig. 4.13, presentada en el capítulo IV, para deducir que el fenómeno que mejor explica tal comportamiento, está relacionado al proceso de (ASR), debido a que estamos excitando a la molécula **6f** en una banda principal de absorción lineal. Lo que nos permite pensar que el comportamiento de **6f** se debe principalmente a efectos térmicos. Los valores obtenidos y calculados de la molécula **6f** son los siguientes:  $I_{prom} \approx 9.5 \text{ kW} / \text{cm}^2$ ,  $n_{2\text{térmica}} = 3.444 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 / \text{kW}$ . Basados en los datos de la tabla 5.2 y comparando los valores de  $\Delta n_0$  y  $\Delta n_T$ , notamos que se trata de un efecto térmico presente en la molécula **6f** bajo excitación pulsada a 532 nm.

En la Fig. 5.6 (a) notamos una asimetría en la gráfica, esto se debe principalmente a efectos térmicos presentes en la muestra al momento de su corrimiento.

Hasta aquí hemos ya presentado el primer bloque de resultados referentes a todas las moléculas estudiadas bajo radiación pulsada con un láser de Nd:YAG a 532 nm con pulsos de nanosegundos. Dado que a lo largo de todo este primer análisis hicimos referencia al fenómeno (ASR), a continuación presentamos un modelo cinético con la finalidad de explicar el proceso foto físico de las moléculas irradiadas bajo excitación pulsada en el régimen resonante con las bandas de absorción en estado base ( $S_0$ ) y estado excitado ( $S_1$ ) Fig. (5.7).

### Absorción Saturable Reversible (ASR)

El modelo más general para las moléculas orgánicas presentadas en este primer bloque de resultados, es un sistema de cinco niveles con sus estados  $S_0$ ,  $S_1$ ,  $S_2$ ,  $T_1$  y  $T_n$ , de acuerdo a la Ref. [38].



**Fig. 5.7** Diagrama de los niveles de energía de las moléculas presentadas en este primer bloque de resultados:  $\beta$  coeficiente de (A2F);  $\sigma_0$ , coeficiente de absorción del estado base;  $\sigma_1$ , coeficiente de absorción del estado singlete;  $\tau_1$ , tiempo de vida del estado  $S_1$ ;  $\tau_n$ ; tiempo de vida del estado  $S_n$ ;  $\tau_{vib}$ , tiempo de relajación vibracional;  $S_0$ ,  $S_1$ ,  $S_2$ , estados de singlete.

A continuación mostramos las ecuaciones correspondientes al sistema de cinco niveles:

$$\frac{\partial N_0}{\partial t} = -\frac{N_0 \sigma_0 I}{\hbar \nu} - \frac{\beta I^2}{2\hbar \nu} + \frac{N_1}{\tau_1}, \quad (5.1)$$

$$\frac{\partial N_1}{\partial t} = -\frac{N_1 \sigma_1 I}{\hbar \nu} + \frac{N_0 \sigma_0 I}{\hbar \nu} - \frac{N_1}{\tau_1} + \frac{N_2}{\tau_2}, \quad (5.2)$$

la intensidad transmitida a través de la muestra esta dada por:

$$\frac{\partial I}{\partial t} = -\sigma_0 I N_0 - \sigma_1 I N_1 - \beta I^2. \quad (5.4)$$

Donde  $N_0$ ,  $N_1$  y  $N_2$ , representan el número de densidades de los estados  $S_0$ ,  $S_1$  y  $S_2$  respectivamente.  $\sigma_0$  y  $\sigma_1$  son los coeficientes de absorción de los estados base y excitados desde  $S_1$  a  $S_2$ .

Las ecuaciones 5.1 a 5.5 representan el cambio de las poblaciones en el tiempo de los diferentes niveles de energía. Donde  $\frac{N_i}{\tau_i}$  es el cambio de la población debido a relajación.

Para el caso del fenómeno de (ASR) respecto a (A2F), suponemos que en la molécula esta pasando lo siguiente: debido a que los valores de  $\alpha_{ef}$  son muy pequeños los electrones posicionados en  $S_1$  permanecen un tiempo muy corto en ese estado hasta interactuar con otro fotón y poder posicionarse en un nivel energético mas elevado  $S_2$ .

Para el caso del fenómeno de (ASR) respecto a (AEE). Debido a los valores  $\alpha_{ef}$  supondríamos una población más significativa de densidad de electrones posicionados en  $S_1$  por un lapso de tiempo mas largo y, después existe una transición de relajación.

Debido a que no contamos con la información de los tiempos de relajación de las moléculas, no daremos solución a las ecuaciones diferenciales que rigen el sistema.

Las propiedades térmicas de la solución, aparte de absorción, son gobernadas principalmente por el solvente, en nuestro caso cloroformo.

Basados en el método para la formación de lentes térmicas [42]:

$$\langle \Delta n_0 \rangle \approx 2 \langle \Delta n_{qss} \rangle, \quad (5.5)$$

donde  $\Delta n_{qss}$  es el cambio en un tiempo promedio del índice de refracción, bajo la aproximación de un estado casi estable.

$$\langle \Delta n_{qss} \rangle = -\frac{1}{2} \frac{\alpha_{ef} F_0}{\rho_0 C_p} \frac{dn}{dT}, \quad (5.6)$$

donde  $F_0$  esta referida como la fluencia incidente:

$$F_0 = \sqrt{\pi t_0} I_0, \quad (5.7)$$

$\rho_0$  es la densidad y  $C_p$  la constante de capacidad calorífica, ambas relacionadas al solvente;  $\frac{dn}{dT}$  es el cambio en el índice de refracción debido a la temperatura, el cual esta referido a [43]:

$$\frac{dn}{dT} = \beta_T (n_0^2 - 1)(n_0^2 + 2) / 6n_0, \quad (5.8)$$

sea  $n_0$  el índice de refracción lineal y  $\beta_T$  el coeficiente de expansión térmica.

La siguiente tabla 5.1 muestra los parámetros más importantes del solvente cloroformo:

**Tabla 5.1** Parámetros físicos del solvente cloroformo utilizados.

PARAMETRO	VALOR
$n_0$	1.447
$\rho_0$ [g/cm <sup>3</sup> ]	1.48
$C_p$ [J/Kg K]	980
$\beta_T$ [1/K]	$1.107 \times 10^{-3}$

A continuación mostramos los resultados obtenidos de  $\langle \Delta n_0 \rangle$ , tomando en cuenta el primer bloque de moléculas y los comparamos con los datos  $\Delta n_{NL}$  en la tabla 5.2.

**Primer Bloque de Resultados:**

**Tabla 5.2** Resultados obtenidos en el primer bloque de estudio de moléculas excitadas con un láser pulsado.

Molécula	Concentración	$I_0$ [GW/cm <sup>2</sup> ]	$I_{prom}$ [KW/cm <sup>2</sup> ]	$\alpha_{ef}$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\Delta n_{NL}$	$\Delta n_0$	$\Delta n_T$
1a	1.5x10 <sup>-5</sup> M	0.270	16.6	1.331	1.020x10 <sup>-4</sup>	1.356 x10 <sup>-3</sup>	1.016 x10 <sup>-4</sup>
2b	1.5 x10 <sup>-5</sup> M	0.270	16.6	0.608	0.557 x10 <sup>-4</sup>	6.193 x10 <sup>-4</sup>	5.57 x10 <sup>-5</sup>
3c	4 x10 <sup>-5</sup> M	0.152	12.0	0.003	0.407 x10 <sup>-4</sup>	1.950 x10 <sup>-6</sup>	40.73 x10 <sup>-6</sup>
4d	4 x10 <sup>-5</sup> M	0.152	12.0	0.061	0.328 x10 <sup>-4</sup>	3.501 x10 <sup>-6</sup>	38.14 x10 <sup>-6</sup>
5e	1.5 x10 <sup>-5</sup> M	0.146	9.5	0.017	0.431 x10 <sup>-7</sup>	9.360 x10 <sup>-6</sup>	43.13 x10 <sup>-6</sup>
6f	1.5 x10 <sup>-5</sup> M	0.146	9.5	0.564	0.327 x10 <sup>-4</sup>	3.107 x10 <sup>-4</sup>	3.27 x10 <sup>-5</sup>

Basados en los comportamientos observados a lo largo de este primer bloque de resultados y corroborando los datos obtenidos con la tabla 5.2 damos la siguiente conclusión: las moléculas **1a**, **2b**, **5e** y **6f** deben su comportamiento no lineal principalmente a fenómenos térmicos. El comportamiento térmico que presentan, se debe principalmente a estar excitando a las moléculas en una de sus principales bandas de absorción lineal.

Otro factor importante en la contribución de estos efectos, se debe a la clasificación de sus grupos donadores/aceptores respectivos de cada molécula [44].

Poder Relativo de los grupos donadores

**Donadores fuertes**

NH<sub>2</sub>, NHR, NR<sub>2</sub>, OH

**Donadores Moderados**

OCH<sub>3</sub>, (OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, etc.), NHCOCH<sub>3</sub>

**Donadores débiles**

CH<sub>3</sub>, (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, etc)

**Aceptores fuertes**

NO<sub>2</sub>, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup>, CN, COOH,

COOR, SO<sub>3</sub>H, CHO, COR

**Aceptores débiles**

F, Cl, Br, I

R – Corresponde a algún radical.

A pesar de que la molécula **5e** presenta mayor afinidad a aumentar sus propiedades no lineales por la incorporación de un grupo radical ( $\text{CH}_3$ ), la molécula **6f** presenta mayor absorción lineal a 532 nm respecto a **5e**, por esta razón **6f** cuenta con efectos no lineales mayores.

Para el caso del fenómeno (ASR) ligado al efecto de (AEE). Esto debido a que los valores de  $\Delta n_0$  y  $\Delta n_T$ , ver tabla 5.2, se asemejan en el orden de magnitud en los datos obtenidos para  $\Delta n_{NL}$ . Siguiendo esta analogía podemos pensar que para las moléculas **3c** y **4d** los fenómenos no lineales están referidos principalmente a efectos electrónicos. Para el caso de absorción, el fenómeno de (ASR) ligado a (A2F) es el que mejor describe los comportamientos de absorción no lineal referentes a las moléculas **3c** y **4d**.

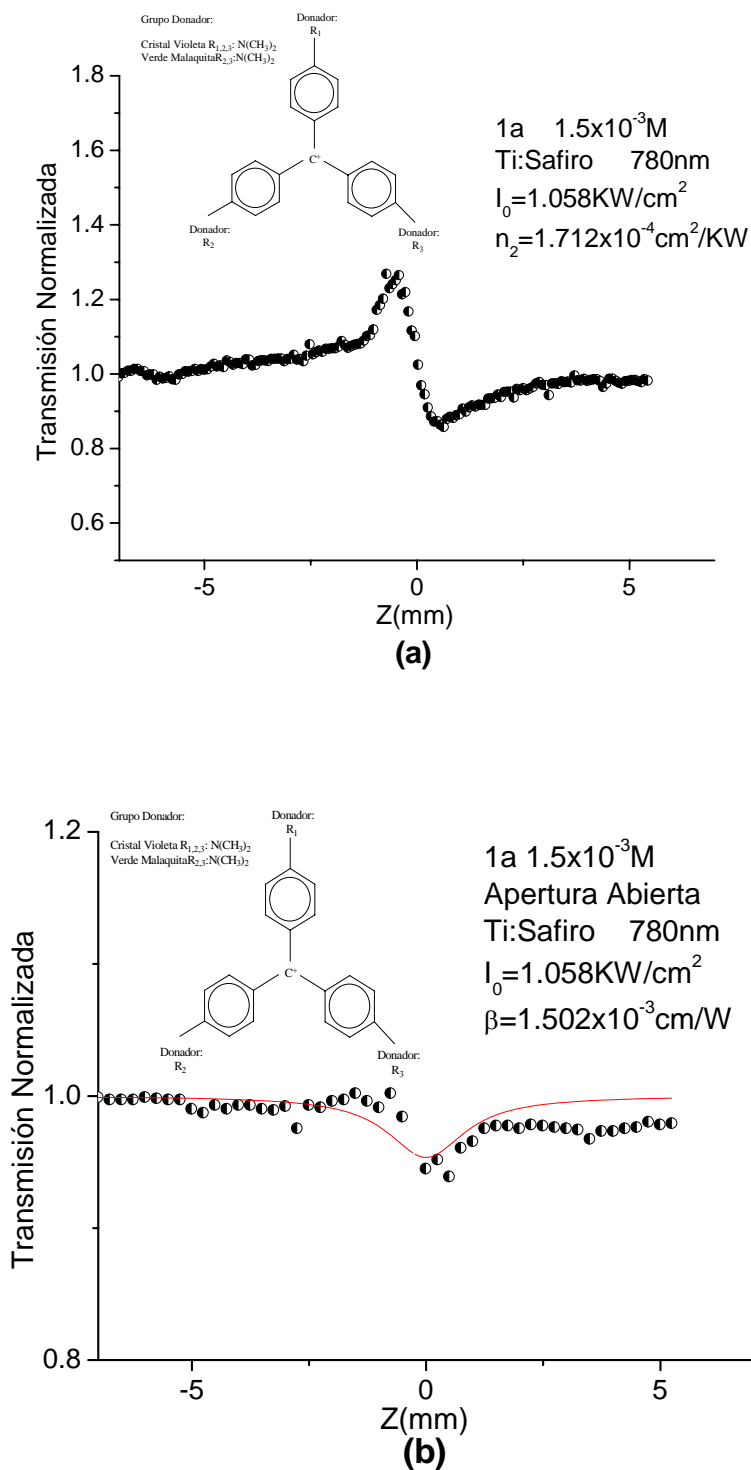
A continuación presentamos el segundo bloque de resultados. Las moléculas a las cuales haremos referencia serán **1a** y **5e**, ambas presentadas a una concentración de  $1.5 \times 10^{-3} \text{M}$ , irradiadas a 780 nm con un láser continuo (Ti:Zafiro), e interactuando con intensidades del orden de  $\text{KW}/\text{cm}^2$ .

### *Segundo Bloque de Resultados*

#### **5.5 Técnica de Z-scan aplicada a derivados de trifenilmetano y boronato bajo una irradiancia continua a 780 nm (Ti:Zafiro) (1a – 5e).**

Dos tipos de compuestos orgánicos uno derivado de trifenilmetano y otro de boronato, fueron estudiados a continuación: **1a** y **5e**. Ambos compuestos presentados en cloroformo ( $\text{CHCl}_3$ ), fueron analizados bajo radiación continua utilizando un láser de Ti:Safiro en su transición de 780 nm. La intensidad pico era del orden de  $1.058 \text{KW}/\text{cm}^2$ .

**Molécula 1a**



**Fig. 5.8** Curvas características de una corrida en z bajo la técnica de Z-scan, para la molécula **1a**, llevadas a cabo bajo radiación continua a una longitud de onda de 780 nm. Fenómeno de (ASR). (a) ( $S=0.4$ ) y (b) ( $S=1$ )

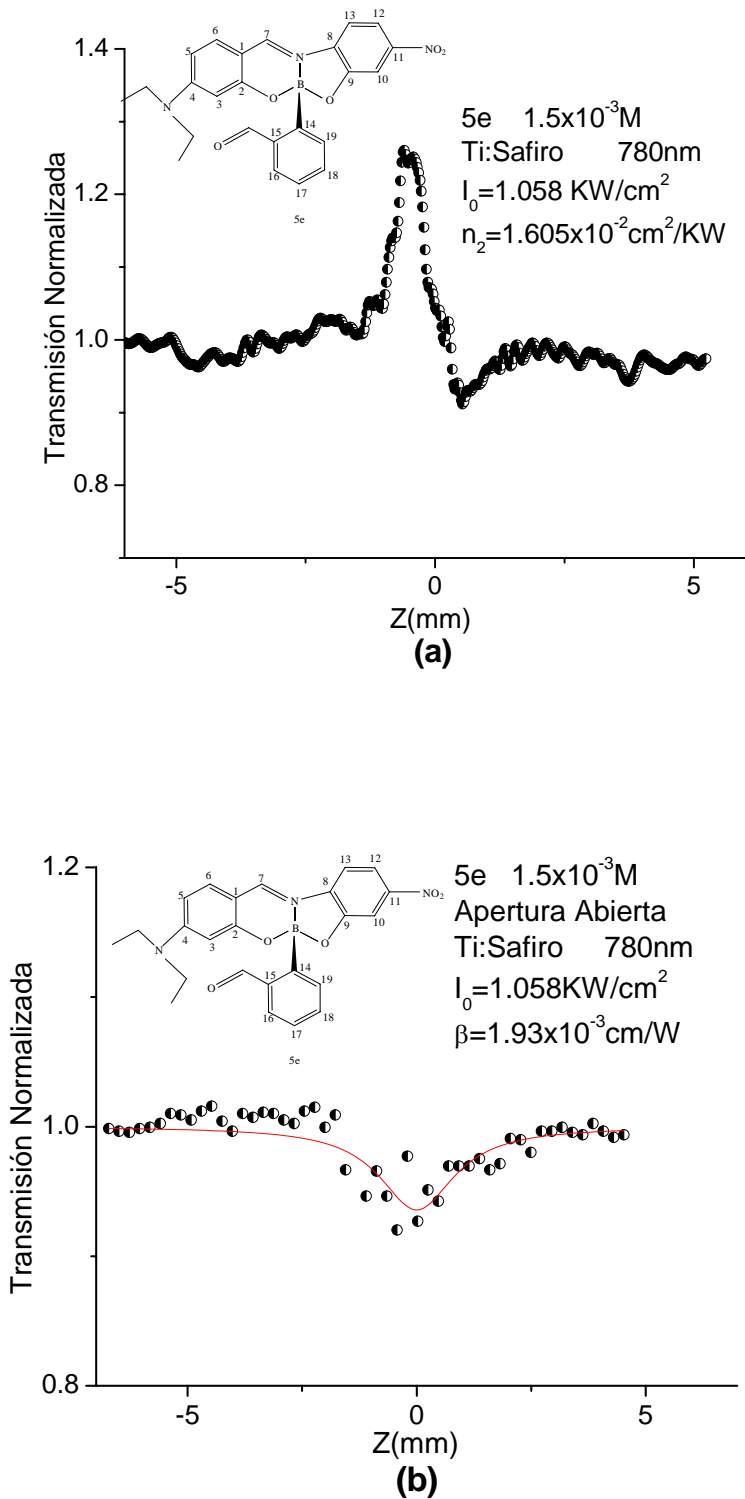
Para el análisis de esta molécula excitada a 780 nm con un láser continuo, existe un comportamiento no lineal muy peculiar, el cual por las características de la corrida en  $z$ , las cuales son considerar que estamos lejos de resonancia y, por otro lado se trata de un láser continuo con intensidades pico del orden de  $\text{KW}/\text{cm}^2$ . Por lo tanto sería apresurado asumir un fenómeno no lineal ya que como veremos en la siguiente descripción caemos en contradicciones que sin un estudio más detallado no nos permiten dar respuesta al comportamiento no lineal: si observamos la Fig. 5.8 (a) por las características de simetría, nuestra primera conclusión sería que se trata de un fenómeno óptico tipo Kerr, pero la razón que lo contradice es la magnitud de la intensidad a la cual estamos excitando y haciendo el análisis en  $z$ . Este razonamiento nos acerca a pensar que se pueda tratar de un fenómeno térmico, pero el estar lejos de resonancia no nos permite considerar por completo este efecto. Ahora, haciendo referencia a la Fig. 5.8 (b), debido a la simetría del valle presente en la corrida a apertura abierta, pensaríamos en un fenómeno de (A2F), pero el hecho de estar irradiando a la muestra con un láser continuo y del orden de KW, se asemeja más a un fenómeno de (ASR) para (A2F).

Por lo tanto, no nos es posible en este trabajo de tesis mencionar las causas principales del comportamiento no lineal que presenta la molécula **1a** bajo esta irradiancia.

Aún así, presentamos los datos de  $\beta$ , por medio del ajuste a través de la ecuación 5.9 considerando las características de la ecuación 5.12. De los resultados obtenidos podemos visualizar la afinidad que muestran ambas gráficas.



**Molécula 5e**



**Fig. 5.9** Curvas características de una corrida en z bajo la técnica de Z-scan, para la molécula **5e**, llevadas a cabo bajo radiación continua a una longitud de onda de 780 nm. (A2F). (a) (S=0.4) y (b) (S=1).

A diferencia de **1a**, **5e** muestra una asimetría en la corrida a apertura abierta presente en la Fig. 5.9 (a), por lo cual suponemos que su comportamiento no lineal debe ser térmico, pero por estar lejos de resonancia no nos permite del todo fundamentar este razonamiento. Un análisis más detallado de tiempos de decaimiento a través del sistema cinético, nos daría información suficiente para conocer las razones del comportamiento no lineal de **5e**. Aún así, mostramos algunos resultados para los valores de  $n_2$  y  $\beta$ .

Para conocer el valor de  $\beta$  de las moléculas **1a** y **5e** nos basamos en la siguiente ecuación, ref. [27], absorción no lineal:

$$\Delta T(z) \approx -\frac{q_0}{2\sqrt{2}} \frac{1}{1 + \frac{z^2}{z_0^2}}, \quad (5.9)$$

donde:

$$q_0 = \beta I_0 L_{eff}. \quad (5.10)$$

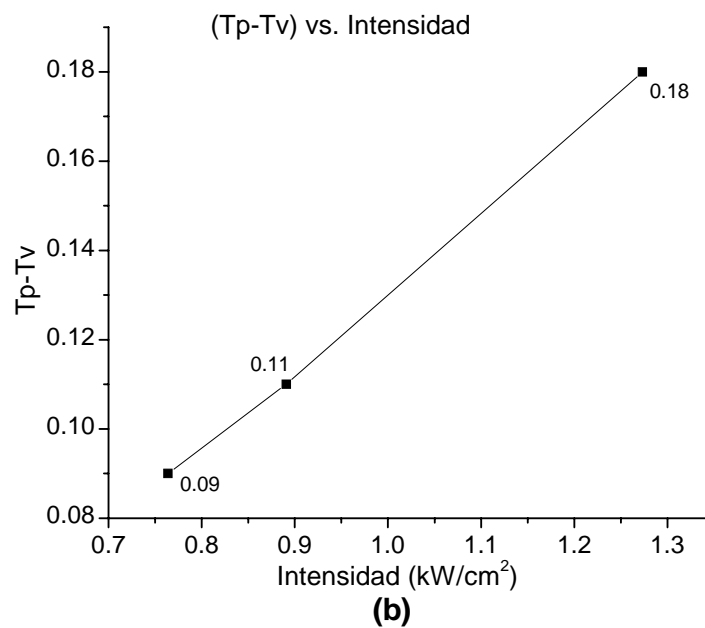
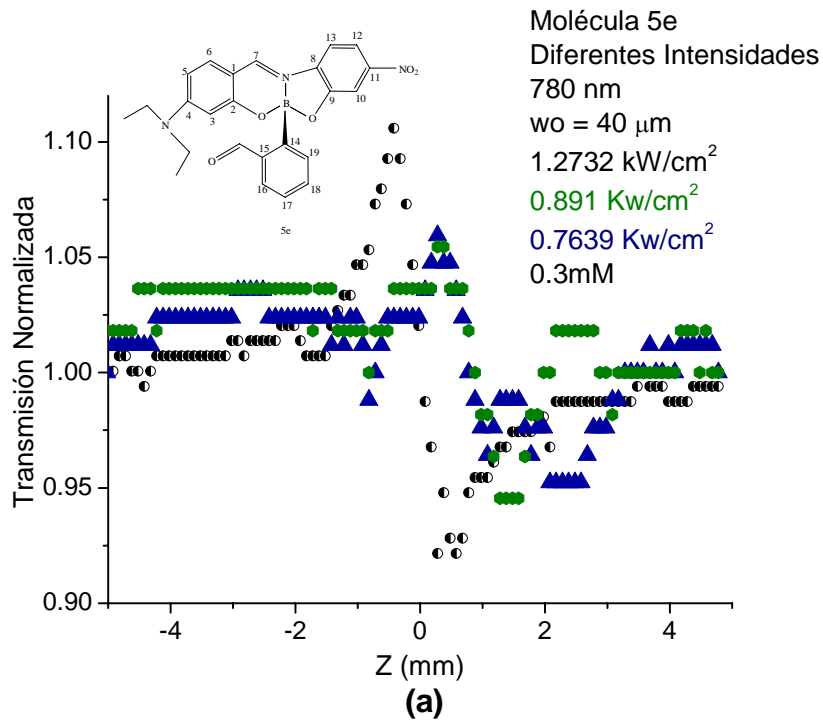
Haciendo referencia a la Fig. 5.8 (b) y 5.9 (b) notamos el comportamiento tan similar de ambas gráficas: la experimental (punteada) respecto a la obtenida por la Ec. 5.9 haciendo uso de la Ec. 5.10 (sólida), tal similitud nos hace pensar que el modelo utilizado para describir los fenómenos no lineales fue el correcto. Ahí mismo podemos conocer el valor de  $\beta$ .

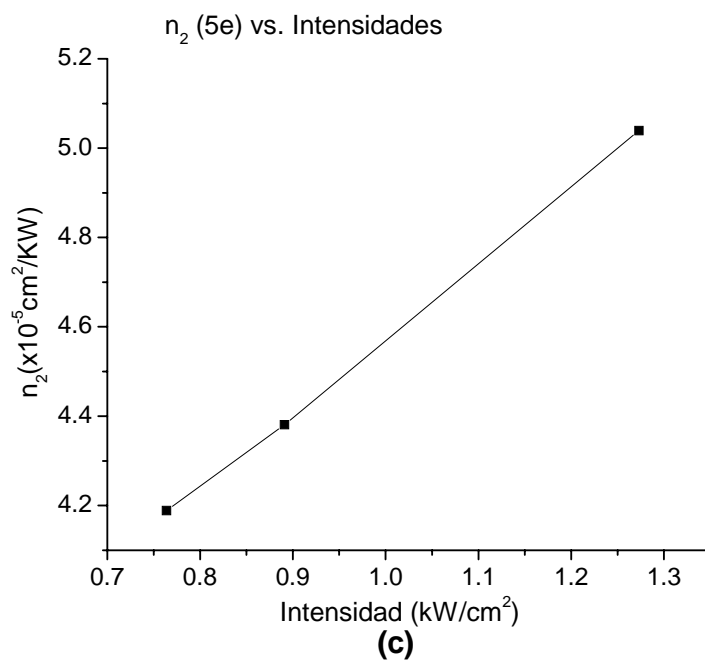
Los coeficiente de refracción no lineal para las moléculas **1a** y **5e** son de:  $n_2 = 1.712 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 / \text{kW}$  y  $n_2 = 1.605 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 / \text{kW}$  respectivamente, el comportamiento de ambas moléculas sigue siendo auto des-enfocamiento.

Otro de los experimentos que hicimos en este segundo bloque de resultados, fue comprobar que los efectos refractivos no lineales dependen de la intensidad de bombeo.

**Coefficiente refractivo en función de la intensidad.**

A continuación se muestran una serie de gráficas que presentan los corrimientos en Z para la molécula **5e** bajo diferentes intensidades **Fig. 5.10**:





**Fig. 5.10** Curvas características de una corrida en z bajo la técnica de Z-scan, para la molécula **5e**. (a) apertura cerrada a diferentes intensidades, (b) dependencia de  $(T_p - T_v)$  respecto a la intensidad y (c) dependencia de  $n_2$  respecto a la intensidad.

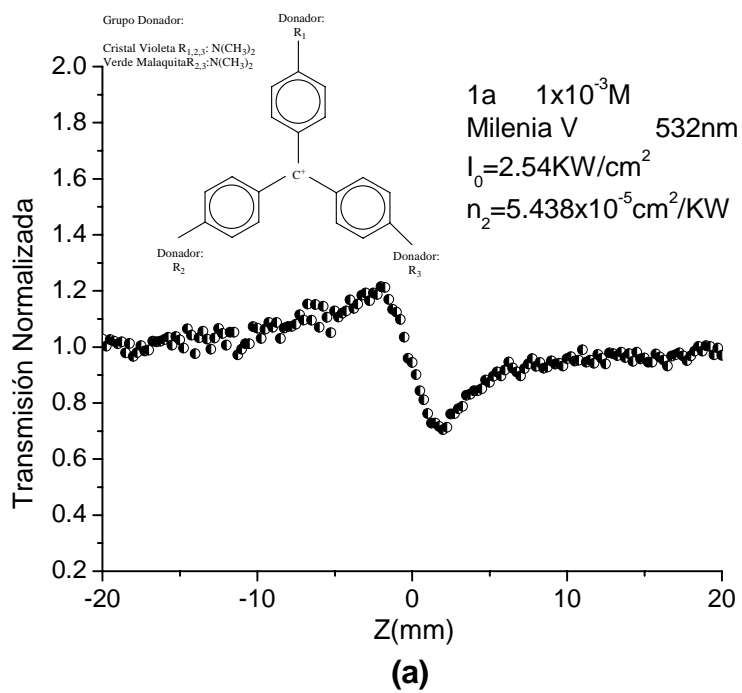
En la serie de gráficas presentadas en la Fig. 5.10, se comprueba ,  $\Delta n = n_0 + n_2 I$  , que el cambio en el índice de refracción está relacionado con la intensidad

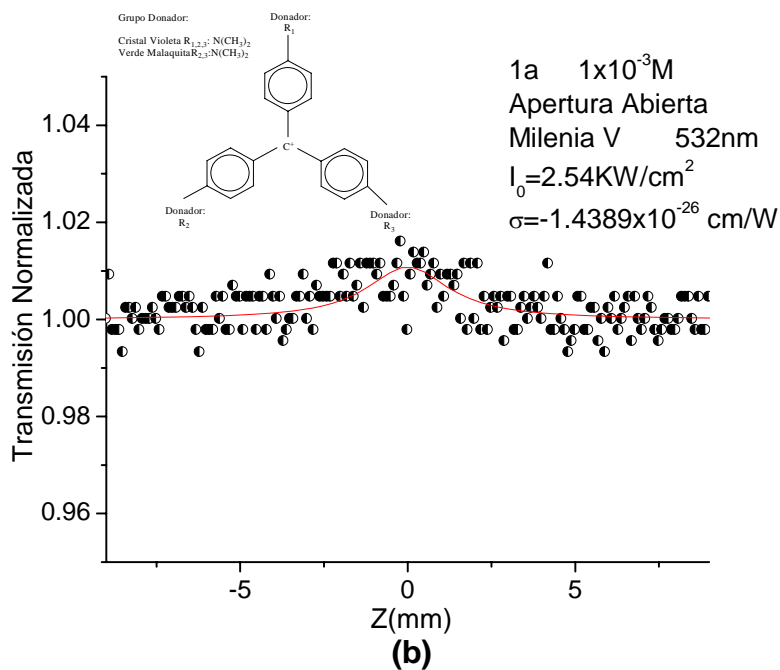
El siguiente bloque de resultados muestra el estudio de las no linealidades obtenidas de las moléculas **1a**, **2b** y **5e**, a raíz de excitar con un láser continuo a 532 nm (Millenia V) en sus principales bandas de absorción lineal.

*Tercer bloque de resultados.*

**5.6 Técnica de Z-scan aplicada a derivados de trifenilmetano (1a-5e-2b).  
Irradiadas a 532 nm por un láser continuo de Nd:YVO<sub>4</sub>.**

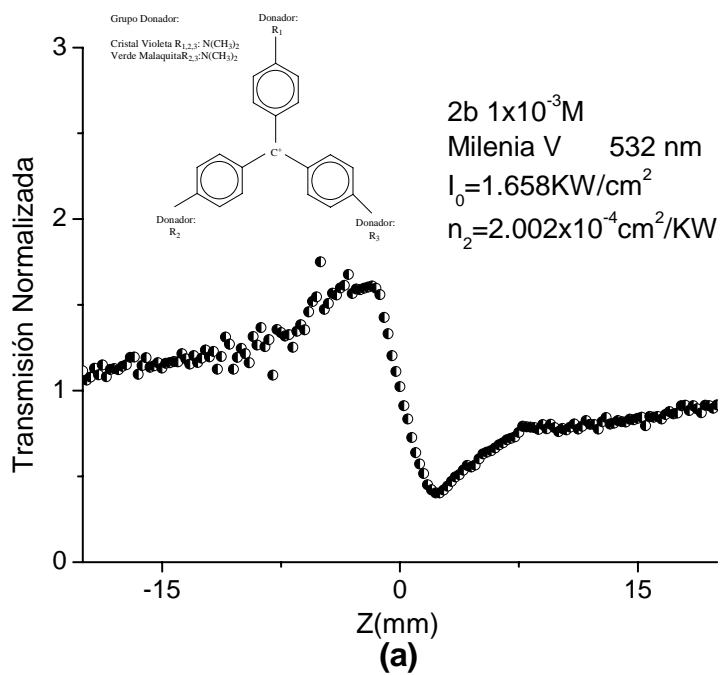
**Molécula 1a**

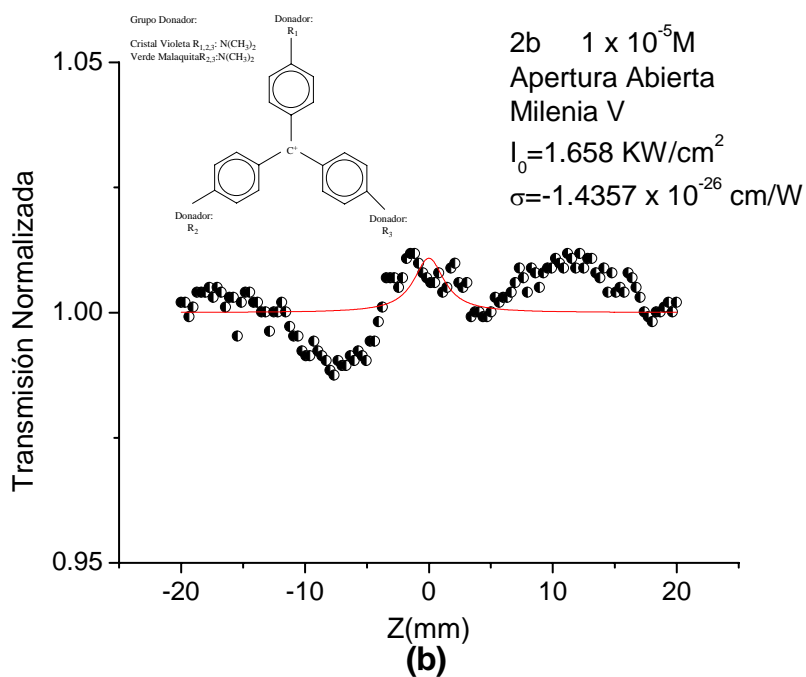




**Fig. 5.11** Curvas características de una corrida en z bajo la técnica de Z-scan, para la molécula **1a**, llevadas a cabo bajo radiación continua a una longitud de onda de 532nm.

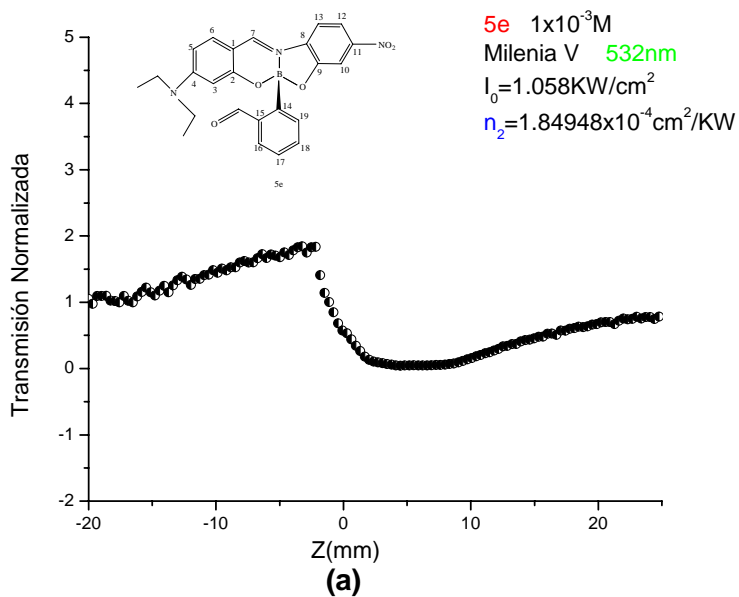
### Molécula 2b

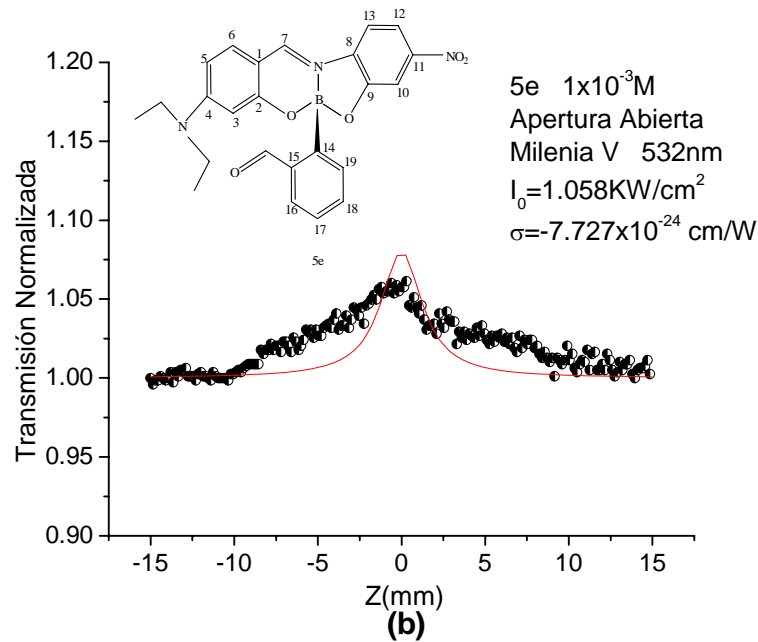




**Fig. 5.12** Curvas características de un corrimiento en z bajo la técnica de Z-scan, para la molécula **2b**, llevadas a cabo bajo radiación continua a una longitud de onda de 532 nm.

### Molécula 5e





**Fig. 5.13** Curvas características de un corrimiento en z bajo la técnica de Z-scan, para la molécula **5e**, llevadas a cabo bajo radiación continua a una longitud de onda de 532 nm.

Podemos observar en la Fig. 5.13 (a) que efectivamente las no linealidades son referidas a un fenómeno térmico, esto se puede notar por la asimetría presente en el análisis para la molécula **5e** a una radiación a 532 nm continuo.

El fenómeno que describe mejor el comportamiento de las moléculas **1a**, **2b** y **5e** para apertura abierta, es el fenómeno de absorción saturable (AS). En el cual la población del estado excitado,  $S_1$ , puede compararse con la población del estado base,  $S_0$ . El fenómeno de (AS) es descrito por la reducción en la densidad de moléculas del estado base. Haciendo referencia al modelo cinético de 5 niveles, mostrado en la Fig. 5.7, la ecuación diferencial que rige el comportamiento del estado excitado es la siguiente:

$$\frac{\partial N}{\partial t} = \frac{\sigma I}{\hbar \nu} (N_0 - N_1) - \frac{N_1}{\tau_1} \quad (5.11)$$



Para el caso de absorbedores saturables en la ecuación 5.10 el valor de  $\beta$  se sustituye por:

$$\beta I_0 = \sigma \alpha F^2 / 2\pi \hbar \omega, \quad (5.12)$$

siendo  $F$  la fluencia,  $\alpha$  el coeficiente de absorción lineal y  $\sigma$  el coeficiente absorción saturable.

Las curvas representativas de los coeficientes de absorción de las figuras 5.10 (b), 5.11 (b) y 5.12 (b) muestran los coeficientes de absorción saturables de cada molécula en estudio. Cada gráfica muestra dos curvas, un corrimiento real y otro ideal el cual se observa por la línea sólida, obtenida por la sustitución de la Ec. 5.14 en la Ec. 5.11. Podemos notar que los ajustes a los datos experimentales se asemejan bastante con los resultados experimentales lo cual indica que el modelo utilizado es muy razonable. Los valores de  $\sigma$  se pueden observar en cada gráfica.

Podemos deducir en este bloque de resultados que los datos obtenidos en las Fig. 5.10 (a), 5.11 (a) y 5.12 (a), por el valor tan elevado del coeficiente refractivo que los datos obtenidos se deben a efectos térmicos principalmente. La absorción de las moléculas justo donde el haz se encuentra más confinado produce una distribución espacial de la temperatura en la muestra y consecuentemente, una variación en el índice de refracción, actuando como una lente térmica lo que da como resultado una distorsión de fase del haz propagándose a lo largo de  $Z$ . Los datos obtenidos de los coeficientes de absorción no lineal e índice de refracción no lineal de los tres bloques se muestran a continuación en la siguiente tabla 5.3:

Molécula	Concentración	Láser	$I_0$	$\Delta T$	$\Delta \Phi$	$\alpha$ [cm <sup>-1</sup> ]	$L_{\text{eff}}$	$n_2$	$\Delta n_{\text{NL}}$	$\Delta n_0$	$\beta$	$\sigma$
1a	1.5x10 <sup>-5</sup> M	Nd:YAG 532 nm	0.270 GW/cm <sup>2</sup>	0.399	1.128	1.331	9.36x10 <sup>-2</sup> cm	3.779x10 <sup>-4</sup> cm <sup>2</sup> /GW	-1.020x10 <sup>-4</sup>	-1.356x10 <sup>-3</sup>		
2b	1.5 x10 <sup>-5</sup> M	„	0.270 GW/cm <sup>2</sup>	0.226	0.638	0.608	9.70 x10 <sup>-2</sup> cm	2.065x10 <sup>-4</sup> cm <sup>2</sup> /GW	-0.557 x10 <sup>-4</sup>	-6.193 x10 <sup>-4</sup>		
3c	4 x10 <sup>-5</sup> M	“	0.152 GW/cm <sup>2</sup>	0.170	0.480	0.0034	9.99 x10 <sup>-2</sup> cm	2.677 x10 <sup>-4</sup> cm <sup>2</sup> /GW	-0.407 x10 <sup>-4</sup>	-1.950 x10 <sup>-6</sup>	5.969x10 <sup>-10</sup> cm/W	
4d	4 x10 <sup>-5</sup> M	“	0.152 GW/cm <sup>2</sup>	0.160	0.451	0.0061	9.99 x10 <sup>-2</sup> cm	2.516 x10 <sup>-4</sup> cm <sup>2</sup> /GW	-0.328 x10 <sup>-4</sup>	-3.500 x10 <sup>-6</sup>	8.400 x10 <sup>-9</sup> cm/W	
5e	1.5 x10 <sup>-5</sup> M	“	0.146 GW/cm <sup>2</sup>	0.180	0.508	0.0170	9.99 x10 <sup>-2</sup> cm	2.954 x10 <sup>-7</sup> cm <sup>2</sup> /GW	-0.431 x10 <sup>-7</sup>	-9.360 x10 <sup>-6</sup>		
6f	1.5 x10 <sup>-5</sup> M	“	0.146 GW/cm <sup>2</sup>	0.130	0.376	0.564	9.72 x10 <sup>-2</sup> cm	2.243 x10 <sup>-4</sup> cm <sup>2</sup> /GW	-0.327 x10 <sup>-4</sup>	-3.107 x10 <sup>-4</sup>		
1a	1.5 x10 <sup>-3</sup> M	Ti:Safiro 780 nm	1.058 KW/cm <sup>2</sup>	0.514	1.455	0.250	9.87 x10 <sup>-2</sup> cm	1.729 x10 <sup>-4</sup> cm <sup>2</sup> /KW	0.629 cm <sup>-1</sup>		1.502 x10 <sup>-3</sup> cm/W	
5e	1.5 x10 <sup>-3</sup> M	“	1.058 KW/cm <sup>2</sup>	0.484	1.368	0.260	9.70 x10 <sup>-2</sup> cm	1.660 x10 <sup>-4</sup> cm <sup>2</sup> /KW			1.930 x10 <sup>-3</sup> cm/W	
1a	1 x10 <sup>-3</sup> M	Milenia V 532 nm	2.54 KW/cm <sup>2</sup>	0.540	1.527	1.330	9.36 x10 <sup>-2</sup> cm	5.438 x10 <sup>-5</sup> cm <sup>2</sup> /KW				1.776x10 <sup>-27</sup> cm/W
2b	1 x10 <sup>-3</sup> M	“	1.65 KW/cm <sup>2</sup>	1.291	3.652	1.332	9.36 x10 <sup>-2</sup> cm	2.002 x10 <sup>-4</sup> cm <sup>2</sup> /KW				1.435 x10 <sup>-26</sup> cm/W
5e	1 x10 <sup>-3</sup> M	“	2.54 KW/cm <sup>2</sup>	1.960	5.542	0.0170	9.99 x10 <sup>-2</sup> cm	1.849 x10 <sup>-4</sup> cm <sup>2</sup> /KW				1.250 x10 <sup>-23</sup> cm/W

**Tabla 5.3** Características generales de las moléculas estudiadas en este trabajo de tesis. Valores de los coeficientes de absorción e índice de refracción no lineal a diferentes longitudes de onda y diferentes intensidades.

## CONCLUSIONES

En resumen, nuestras corridas en Z para las diferentes moléculas estudiadas a lo largo de este trabajo de tesis con la técnica de Z-scan, tanto derivados de trifenilmetano, derivados de ferrocenil y derivados de boronatos, presentaron propiedades refractivas no lineales del orden de  $n_2 \approx \times 10^{-4} \text{ cm/GW}$  para excitación pulsada y  $n_2 \approx \times 10^{-4} \text{ cm/W}$  para excitación continua y de absorción no lineal del orden de  $\beta \approx \times 10^{-10} \text{ cm/W}$  con cada uno de los láseres utilizados en cada medición. De estos experimentos podemos concluir lo siguiente:

1. Para excitaciones tanto pulsadas, utilizando un láser de Nd:YAG a una frecuencia doblada a 532 nm, (**1a**, **2b**, **3c**, **4d**, **5e** y **6f**) como continuas, utilizando un láser de Ti:Safiro a 780 nm y uno de Nd:YVO<sub>4</sub> a 532 nm, (**1a**, **2b**, **5e**) la lente inducida dentro de las soluciones es negativa.
2. En el primer bloque de resultados en el cual estudiamos las moléculas **1a**, **2b**, **3c**, **4d**, **5e** y **6f** excitadas con un láser pulsado, la magnitud tan elevada de los efectos no lineales se debe principalmente a la formación de una lente térmica excepto para las moléculas **3c** y **4d** en las cuales los efectos refractivos no lineales se deben principalmente a un fenómeno óptico tipo Kerr. Para el caso de apertura abierta, el fenómeno que mejor describe el comportamiento de absorción no lineal es el efecto de (ASR) mediante un fenómeno de (A2F), a diferencia para **1a** y **2b** donde el fenómeno de (ASR) está relacionado con (AEE).
3. En el segundo bloque de resultados (**1a** y **5e**), bajo una excitación a 780 nm con un láser de Ti:Safiro continuo, no fue posible referirnos a un fenómeno no lineal para analizar su comportamiento, debido a que la intensidad pico con la que trabajamos era muy pequeña para referirnos a un efecto óptico tipo Kerr, y por estar lejos de resonancia, no era conveniente adjudicarlos como efectos térmicos.
4. Encontramos también que los efectos refractivos no lineales efectivamente depende de la intensidad de bombeo, esto se logró comprobar analizando la molécula **5e** bajo diferentes intensidades incidentes con un láser continuo de Ti:Safiro a 780 nm.
5. Los resultados obtenidos en el tercer bloque, muestran que el origen de la respuesta óptica no lineal se debe principalmente a efectos térmicos. En este

- mismo bloque logramos observar el fenómeno (AS), característico al estar bombeando a las muestras en una de sus principales bandas de absorción y con láseres continuos.
6. Con la aplicación de Z-scan a las muestras mencionadas propusimos un modelo cinético, de 5 cinco niveles, general que explicara los comportamientos de absorción no lineal de cada molécula.
  7. Siguiendo con el análisis del primer bloque de resultados, dichas moléculas desde **1a** hasta **6f**, cuentan con el potencial para ser materiales eficientes para limitadores ópticos a 532 nm por el uso de la combinación de los efectos refractivos y de absorción no lineal. A su vez, esperamos que estas moléculas tengan aplicaciones potenciales en técnicas de mezclado de cuatro ondas degeneradas como conjugación de fase y procesamiento de señales en tiempo real. Al trabajar con ellas en excitación lejos de resonancia.
  8. Para el caso de moléculas que presentaron el fenómeno de (AS) a 532 nm continuo, son ideales para aplicaciones como interruptores ópticos o limitación óptica.

La continuación de este trabajo propone resultados muy significativos para aplicaciones fotónicas, debido a que se propone analizar algunas de la misma moléculas en regiones de  $1.06 \mu m$  con un láser de Nd:YAG en su frecuencia fundamental y a su vez con un láser de Ti:Safiro a 800 nm con pulsos de fs buscando obtener resultados puramente electronicos para apertura cerrada y (A2F) para apertura abierta.

## Referencias.

- [1] R. W. Boyd, *Nonlinear Optics*, 2da Edición, 2003, Academic Press.
- [2] H. S. Nalwa, Seizo Miyata, *Nonlinear Optics of Organic Molecules and Polymers*, 1997, CRC Press.
- [3] K. D. Singer, M. G. Kuzyk, and J. E. Sohn, Second-order nonlinear-optical processes in orientationally ordered materials: relationship between molecular and macroscopic properties, *Journal of Optical Society of America B*, Vol. 4, pp. 968 (1987).
- [4] H. S. Nalwa, Seizo Miyata, *Nonlinear Optics of Organic Molecules and Polymers*, 1997, CRC Press.
- [5] L. T. Li, T. J. Marks, and M. A. Ratner, Nonlinear optical phenomena in conjugated organic chromophores, Theoretical investigation via a  $\pi$ -electron formalism, *Journal of Physics Chemistry*, Vol. 96, pp. 4325 (1992)
- [6] D. F. Eaton, Nonlinear optical Materials. *Science* Vol. 253, no. 5017, pp. 281 – 287 (1991).
- [7] Ch. Bosshard, K. Sutter, Ph. Pretre, J. Hulliger, M. Flörsheimer, P. Kaatz, and P. Günter, *Organic Nonlinear Optical Materials*, Advances in Nonlinear Optics Vol. 1, 1995, Gordon and Breach Publishers,.
- [8] G. Ramos, J.L. Maldonado, O. Barbosa, and M. A. Meneses, Cubic optical nonlinearities with octopolar molecules at telecommunication wavelengths, *Revista Mexicana de Física* Vol. 52 pp. 527-533 (2006).
- [9] J. M. Martínez, E. Klimova, T. Klimova, L. Ortiz, J.L. Maldonado, G. Ramos, M. Martínez, 5-Aryl-1-ferrocenylpenta-1,4-dien-3-ones. Síntesis, electroquímica and third-order nonlinear optical properties, en revisión.
- [10] J.L. Maldonado, G. Ramos, O. Barbosa, M. A. Meneses, L. Márquez, M. Olmos, H. Reyes, B. Muñoz and N. Farfán, Dynamic Holographic imaging using photorefractive polymers based on a boronate-derivate nonlinear chromophore, *International Journal of Modern Physics B*, Vol. 21, pp. 2625-2634 (2007).
- [11] W. H. HAYT, *Teoría Electromagnética*, W. Mc. Graw Hill (1979).
- [12] Reitz, Milford, Christy, *Fundation of Electromagnetic Theory*, Four Edition, 1993 Addison-Wesley Publishing Company.
- [13] Band, B. Yehuda, D. J Harter, Bavli, Raanan, Optical pulse compressor composed of saturable and reverse saturable absorbers, *Chemical Physics Letters*, Vol. 126, pp. 280-284 (1986).

- [14] A. Penzkofer, Passive Q-switching and mode-locking for the generation of nanosecond to femtosecond pulses, *Applied Physics B: Lasers and Optics*, Vol. 46, pp. 43-60 (1988).
- [15] R. Adair, L.L. Chase, and S.A. Payne, *Journal of Optical Society of America B*. Vol. 4, pp. 875 (1987)
- [16] 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, pp. 904-906 (1988).
- [17] M. J. Weber, D. Milan, W.L. Smith, Nonlinear refractive index of glasses and crystals, *Optical Engineering*, Vol. 17, pp. 463-469 (1978).
- [18] W. E. Williams, M. J. Soileau, and E. W. van Stryland, Optical switching and  $n_2$  measurements in  $CS_2$ , *Optics Communications*, Vol. 50, pp. 256-260 (1984).
- [19] A. Owyong, *IEEE J. Quantum Electron QE-9*, 1064 (1963).
- [20] M. Sheik-Bahae, A. A. Said, and van Stryland, High-sensitivity, single-beam  $n_2$  measurements, *Optics Letters*, Vol. 14 pp. 955-957 (1989).
- [21] S. L. Gomez, F. L. S. Coppo, and A. M. Figueiredoneto, Nonlinear optical properties of liquid crystals proved by Z-scan technique, *Brazilian journal of Physics*, Vol. 33, pp. 813-819 (2003).
- [22] P. Günter, *Nonlinear optical effects in materials*, Springer-Verlag, Berlin (2000).
- [23] B. E. A. Saleh, M. C. Teich, *Fundamentals of photonics*, Wiley-Interscience (1991).
- [24] T. H Xia, D. J. Sheik, and van Stryland, Eclipsian Z-scan measurement of  $\frac{\lambda}{10^4}$  wavefront distortion, *Optics Letters*, Vol. 19, pp. 317-319 (1994).
- [25] B. M. Sheik, Wang, J. Desalvo, J. R. Hagan, D. J. and E. W. van Stryland, Measurement of no degenerate nonlinearities using a 2-color Z-scan, *Optics Letters*, Vol. 17, pp. 258-260 (1992).
- [26] E. B. Robert, L. F. George, and W. B. Robert, Z-scan measurements technique for non-Gaussian beams and arbitrary sample thicknesses, *Optics Letters*, Vol. 20, pp. 1821-1823 (1995).
- [27] G. K. Mark, W. D. Carl, *Characterization techniques and tabulation for organic nonlinear optical materials*, Marcel Dekker, Inc. (1998).

- [28] D. Weaire, B. S. Whemett, D. A. B. Miller, and S. D. Smith, Effect of low-power nonlinear refraction of laser beam propagation in InSb, *Optics Letters*, Vol. 4, pp. 331-333, (1974).
- [29] D. J. Sheik, M, A. Said, T. Weé, D. J. Hagan, E. W. van Stryland, Sensitive measurement of optical no linearities using a single beam, *IEEE, Journal Quantum. Electron*, QE-26, pp. 760-769 (1990).
- [30] K. Hans, R. Jean, *nonlinear optical materials*, first edition (1992).
- [31] G. Ramos, J.L. Maldonado, M. Olmos, M. A. Meneses, O. Barbosa, S. A. Romero, H. Reyes, N. Farfán, *Conversión de frecuencias láser en película de polímero dopados con derivados de triarilmetano*, *Revista de la Sociedad Química de México*, Vol. 49, Memorias del XL Congreso Mexicano de Química, Morelia Mich. (2005).
- [32] Arimeto, F.S.; Haven, A.C. *J. Am. Chem. Soc.* 1985, 77, 6295.
- [33] B. M. Muñoz, R. Santillan, M. Rodriguez, J. M. Mendez, M. Romero, N. Farfán, P. G. Lacroix, K. Nakatani, G. Ramos, J. L. Maldonado, Synthesis, crystal structure and nonlinear optical properties of boronates derivates of salicylideniminophenols, en revisión.
- [34] H. Reyes, M. C. García, B. M. Flores, H. López, R Santillán, N Farfán, Synthesis, NHR and X-RAY Diffraction Analysis of Boron Complexes Derived From Hydroxychalcones, *Journal of the Mexican Chemical Society*, Vol. 50 (2006).
- [35] Kaladeni Sendil, C. Vijayan, M. B. Kothical, Low-threshold optical power limiting of cw laser illumination based on nonlinear refraction in Zinc tetraphenyl porphyrin, *Optics and Laser Technology*, Vol. 38, pp. 512-515 (2006).
- [36] F. L. S. Cuppo, A. M. F. Neto, and S. L. Gomez, Thermal-lens model compared with Sheik-Bahae formalism in interpreting Z-scan experiment on lyotropic liquid crystals, *Journal of Optical Society of America B*, Vol. 19, pp. 1342-1348 (2002).
- [37] L. Sunh-Huci and Yi-Ehen, Free-carrier absorption in n-type gallium arsenide, *Chinese Journal of Physics*, Vol. 19, pp. 76-86 (1981).
- [38] N. K. M. Naga, S. Venugopal, and D. Narayana, Saturable and reverse saturable absorption of Rhodamine B in methanol and water, *Journal of Optical Society of America B*, Vol. 20, pp. 2470-2479 (2003).
- [39] M. A Qusay, P.K. Palanisamy, Investigation of nonlinear properties of organic dye by Z-scan technique using He:Ne laser, *optic*, Vol. 116, pp. 515-520 (2205).
- [40] Wiley interscience, pp. 481-486.

- [41] L. Jinpeng, S. Yinglin, H. Hongwei, T. Mingsheng, F. Yaoting, and Z. Yu, 1-D Polymeric divalent metal *m*-ferrocenylbenzoates: Structures, NLO and electrochemical properties, *Journal of Organometallic Chemistry*, Vol. 692, pp. 1584-1592 (2007).
- [42] P. Brochard, V. Grolier, R. Cabanel, Thermal nonlinear refraction in dye solution: a study of the transient regime, *Journal of the Optical Society of America B*, Vol. 14, pp.405-414 (1997).
- [43] J. Stone, Measurements of the Absorption of light in Low-Loss Liquids, *Journal of the optical society of America* , Vol.62, pp. 327-333 (1972)
- [44] J. McMurry, Organic Chemistry, Cole publishing company (1992).



## APÉNDICE A

### A.1 Propagación de haces Gaussianos.

En los haces Gaussianos, la potencia del haz se encuentra concentrada principalmente en un pequeño cilindro circundando en el eje del haz. La distribución de intensidad en cualquier plano transversal es una función Gaussiana circularmente simétrica centrada al rededor de eje del haz. El ancho de esta función es mínima en la cintura del haz e incrementa gradualmente en ambas direcciones.

Haciendo referencia a la figura A.1 los parámetros del haz Gaussiano los podemos obtener a partir de las siguientes ecuaciones,

$$w(z) = w_0 \left[ 1 + \left( \frac{z}{z_0} \right)^2 \right]^{1/2}$$

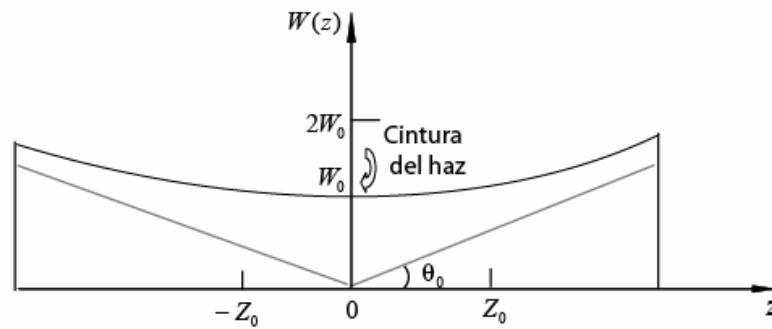
Radio de la sección transversal del haz en la posición  $z$ .

$$R(z) = z \left[ 1 + \left( \frac{z}{z_0} \right)^2 \right]$$

Radio de curvatura del frente de onda en la posición  $z$ .

$$w_0 = \left( \frac{\lambda z}{z_0} \right)^{1/2}$$

Cintura del haz.



**Fig. A.1** Corte longitudinal del haz Gaussiano. El radio del haz  $w(z)$  tiene su mínimo valor  $w_0$  en la cintura ( $z = 0$ ), alcanza el valor de  $\sqrt{2}w_0$  en  $z = \pm z_0$  y para valores muy grandes de  $z$  se incrementa linealmente.

$$\xi(z) = \tan^{-1}\left(\frac{z}{z_0}\right)$$

Retardación en la fase del haz relativo a una onda plana en puntos del eje del haz.

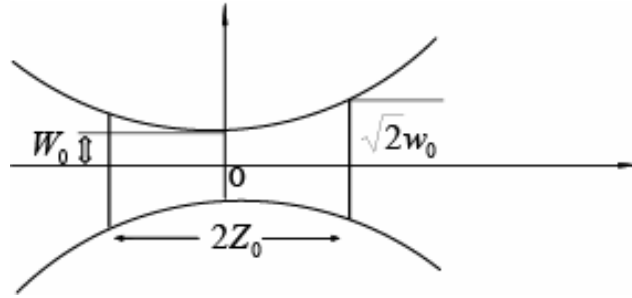
$$\theta_0 = \frac{2}{\pi} \frac{\lambda}{2w_0}$$

Divergencia del haz.

$$2z_0 = \frac{2\pi w_0^2}{\lambda}$$

Profundidad de foco.

Debido a que el haz tiene su anchura mínima en  $z = 0$ , como se muestra en la Figura A.3.2, este logra su mejor foco en el plano  $z = 0$ . En ambas direcciones el haz crece gradualmente (fuera de foco). La distancia axial dentro de la cual el radio del haz cae con un factor de  $\sqrt{2}$  de su valor mínimo se conoce como la *profundidad de foco* o *parámetro cofocal*.



**Fig. A.2** Profundidad de foco del haz Gaussiano.

## APÉNDICE B

### B.1 Programación

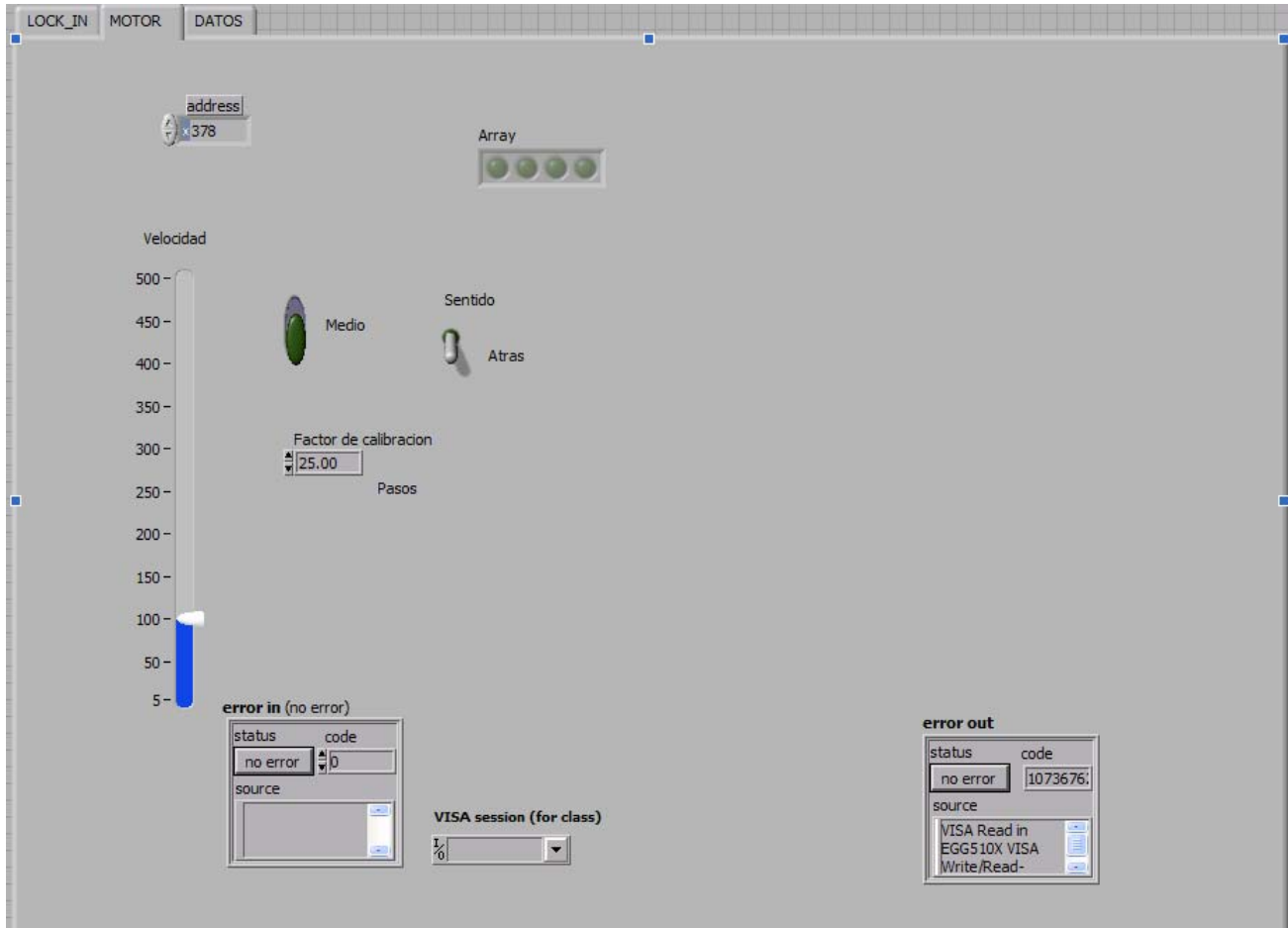
Los corrimientos de cada molécula se llevaron a cabo utilizando el software LabVIEW, lo que nos permitió tener un control sobre los dispositivos de captura y de movimiento en el arreglo de Z-scan.

Por ser LabVIEW una herramienta gráfica de muestreo, control y diseño, la implementación de la técnica y la captura de datos fueron características de la misma que se pudieron abordar de una manera más sencilla y sobre todo más eficiente.

El instrumento virtual que elaboramos e implementamos esta compuesto de tres sub-VI's los cuales tiene como finalidad modificar las características del arreglo. Una de ellas son los parámetros del motor como la velocidad, el modo de giro ya sea pasos completos o medios pasos, así también el sentido de giro del mismo. Otro sub-VI permite la modificación del dispositivo de amplificación Lock-in como son el rango de sensibilidad, referencia de fase, constante de tiempo, la frecuencia de los filtros pasa alta o pasa baja y escoger el canal de puerto por el cual fluirá la información. Por último se encuentra la pantalla donde se presentan los datos obtenidos la cual nos permite visualizar la frecuencia de operación del sistema proveniente del Shopper y la magnitud calibrada que es la señal del foto-detector, en esta misma pantalla podemos tener acceso a hacer solo corrimientos sin captura, con la finalidad de encontrar la mejor posición de traslación de la muestra la cual en ocasiones en variante debido a la utilización de diferentes láseres, así también con la finalidad de no perder la posición de referencia el programa cuenta con la instrucción de una vez haber terminado con el corrimiento regrese a su posición inicial.

Para el caso de contar con fluctuaciones que puedan alterar la lectura, nuestro programa cuenta con la característica de hacer promedios sobre la muestra.

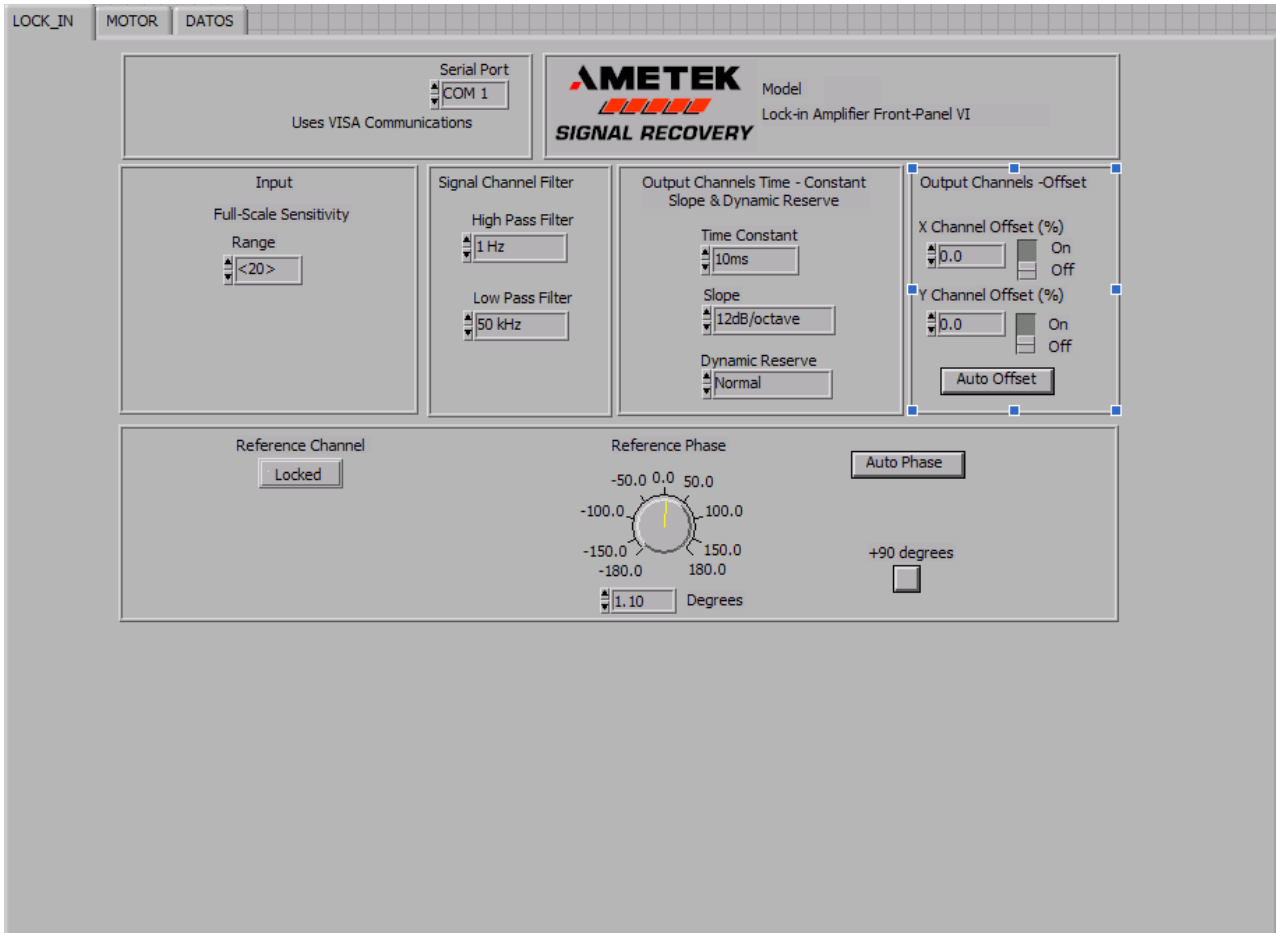
A continuación se muestran las tres pantallas utilizadas para la captura de datos en cada corrimiento para el arreglo Z-scan.



**Fig. B.1** Pantalla del programa que permite el control del motor a pasos.

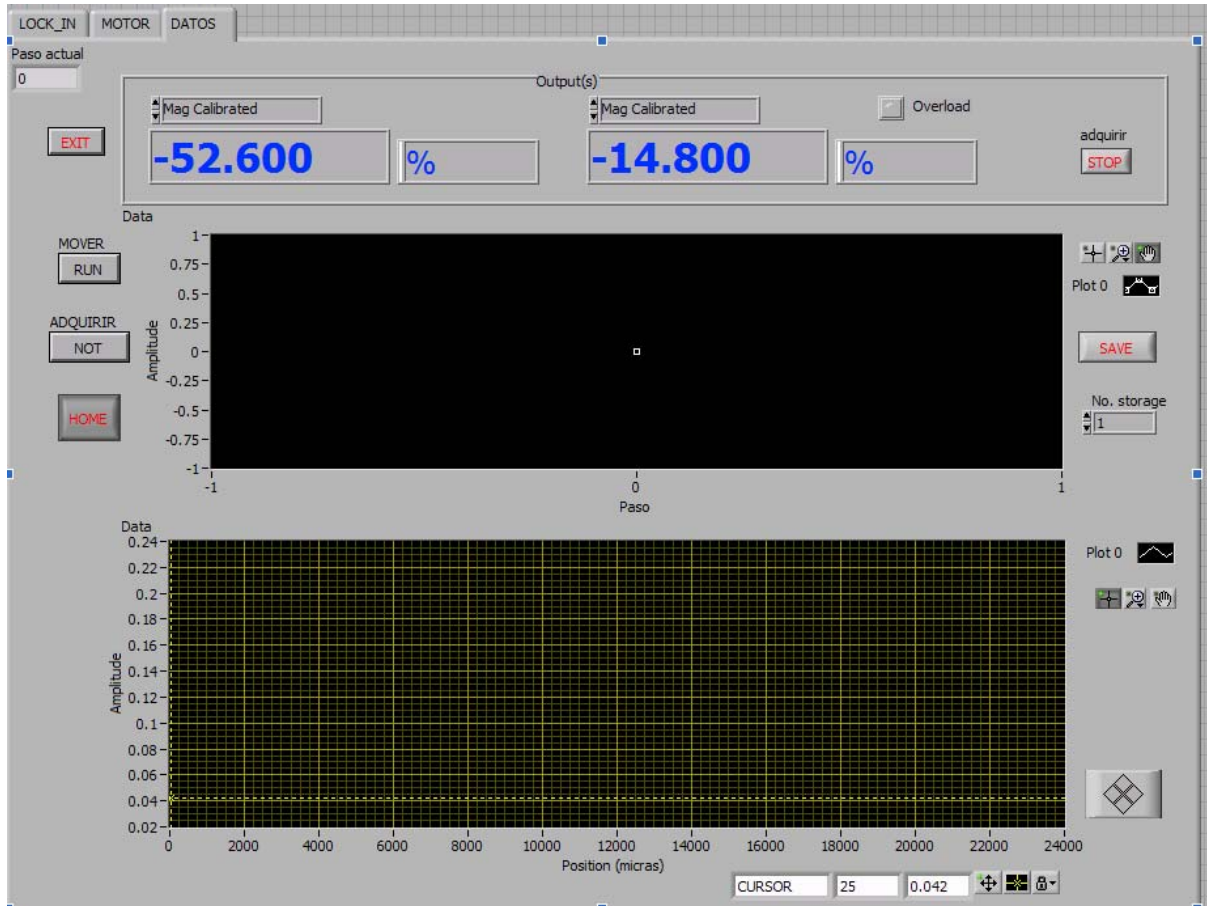
Podemos observar en la Fig. B.1 que las características para el control del motor están planteadas en el programa, las cuales van desde el factor de calibración del mismo el cual indica la precisión por paso hasta el sentido de giro del mismo.

En esta pantalla a su vez contamos con un despliegue de información que nos permite visualizar algún error en el corrimiento y a su vez el código del comando que esta fallando.



**Fig. B.2** Pantalla del programa que permite manipular las características del amplificador Lock-in.

Podemos observar como esta pantalla permite la modificación de los parámetros del amplificador desde el número del puerto por el cual estará fluyendo la información hasta la referencia en fase del mismo al iniciar el corrimiento. Este sub-VI lo adquirimos de la pagina principal del *National Instruments* lo que nos permitió contar el control absoluto del amplificador.



**Fig. B.3** Pantalla del programa que permite visualizar los resultados obtenidos del corrimiento de cada molécula (pantalla principal).

En esta pantalla además de contar con el despliegue de información perteneciente del corrimiento en Z de cada molécula, teníamos la ventaja de poder manipular el movimiento del motor, mismo que nos daba la ventaja de posicionarlo en cualquier posición a lo largo del riel, con la finalidad de cumplir con la condición de campo lejano. Otro ventaja al trabajar en esta parte del programa fue que al presentar el corrimiento vibraciones o fluctuaciones teníamos la ventaja de hacer promedios con la finalidad de eliminarlo. Podemos observar en la Fig. B.3 que el sub-VI contaba con 2 pantallas, la pantalla superior iba presentando la gráfica en tiempo real del corrimiento por paso, mientras que la pantalla inferior mostraba todo el corrimiento al que había sido sometida la muestra. Logrando ver las gráficas correspondientes a apertura abierta o apertura cerrada.

## APÉNDICE C

### C.1 Medición de haces Gaussianos por el método de la navaja

El método de la navaja consiste en ir eclipsando de forma lenta cada vez más y más el haz, trasladando una navaja dentro del haz.

De esta forma, la medición y el cálculo a través de una superficie que va cortando un haz Gaussiano, uno puede obtener el diámetro del haz con este método.

Una simple navaja de afeitar es colocada sobre una barra trasladora micrométrica. La intensidad de la intensidad de la porción no eclipsada será medida por el detector.

Recordando que la sección transversal del campo Gaussiano esta dado por:

$$I(r) = I_0 e^{-2r^2/w_L^2} \quad (c.1)$$

Donde  $I(r)$  es la intensidad en función del radio e  $I_0$  es la intensidad en  $r=0$ .  $w_L$  es el radio del haz y está definido como el radio donde la intensidad es reducida a  $1/e^2$  del valor de  $r=0$ .

La información experimental es obtenida moviendo la barra trasladora y la navaja a la vez gradualmente, a través de intervalos muy pequeños.

Si tratamos de dar un significado matemático al método. Podemos usar los puntos donde la potencia del haz esta al 90% y 10%. Por lo que tenemos:

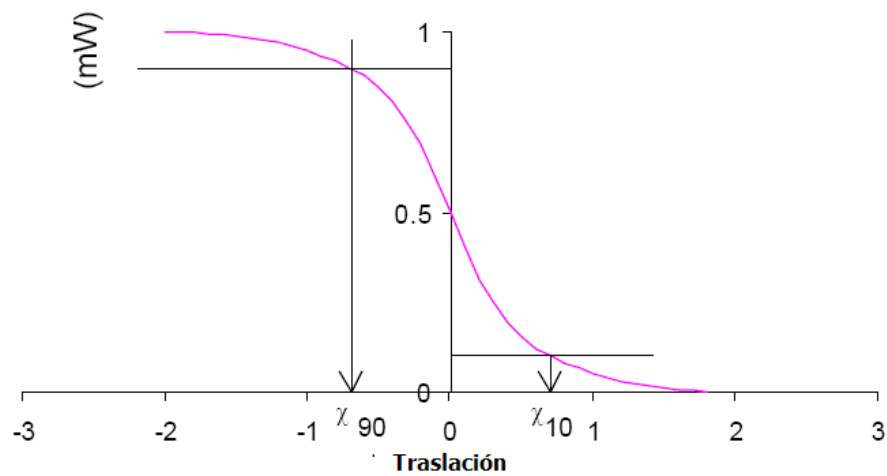


$$\beta^{-1} = 0.552(x_{10} - x_{90}) \quad (\text{c.2})$$

Siendo el radio del haz:

$$\varphi = 2\sqrt{2}\beta^{-1} \quad (\text{c.3})$$

A continuación se muestra un esquema de los puntos  $x_{10} - x_{90}$  :



**Fig. C.1** Principio de operación del método de la navaja, considerando solo los puntos de corte a 90% y 10%.