



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

Tesis:

**ESTUDIO DE FLUORESCENCIA EXCITADA POR
ABSORCIÓN DE DOS FOTONES EN POLÍMEROS
CONJUGADOS ORGÁNICOS ALTAMENTE EFICIENTES**

Presenta:

Diecenia Peralta Domínguez

Asesor:

Dr. Gabriel Ramos Ortiz

Coasesor:

Dr. José Luis Maldonado Rivera

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

León, Guanajuato, México, 2009

DEDICATORIA

DEDICO LA PRESENTE TESIS A MIS PADRES:

Sr. Alejandro Peralta Núñez,
Sra. Maximina Domínguez Gómez.

Por el apoyo moral que me han brindado y la confianza que depositaron en mí. Por apoyarme en las decisiones que he tomado en la vida y por ser la fuente de superación día con día. Por el gran apoyo y comprensión que me han brindado en buenos y malos momentos. Con mi más grande amor y cariño:

MIL GRACIAS.

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 y a mi coasesor el Dr. José Luís Maldonado Rivera. Así mismo al grupo de propiedades ópticas de la materia por la disponibilidad, atención y gestión de los equipos existentes en el laboratorio. A su vez al Ing. Quim. Martín Olmos por la ayuda que me brindó en el periodo de tesis. Agradezco al Dr. Geminiano Donaciano Martínez Ponce y al Dr. J. Oracio Cuahtemoc Barbosa García por aceptar ser mis sinodales.

Quiero agradecer, a cada uno de mis profesores, que contribuyeron en mi formación. Gracias por compartir sus amplios conocimientos y experiencia en este periodo de la maestría.

A mis hermanos por el apoyo que siempre me han brindado.

A todos mis amigos por abrirme su corazón y dejar que entrara a sus vidas. Por demostrarme que un amigo es algo muy valioso en la vida, y que no se encuentra tan sencillamente, al contrario una amistad se tiene que cultivar día a día.

A mis compañeros del CIO por la amistad que me brindaron, por compartir sus tiempos y sus alegrías.

Al Señor Jesucristo, por enseñarme el camino correcto de la vida, guiándome, acompañándome y fortaleciéndome cada día con su Espíritu.

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

ESTUDIO DE FLUORESCENCIA EXCITADA POR ABSORCIÓN DE DOS FOTONES EN POLÍMEROS CONJUGADOS ORGÁNICOS ALTAMENTE EFICIENTES

Por

Diecenia Peralta Domínguez

RESUMEN

En esta tesis se explora una nueva línea de investigación en cuanto al estudio de materiales con propiedades ópticas no lineales sensibilizados en longitudes de onda de interés para aplicaciones biomédicas y de limitación óptica.

El estudio de propiedades no lineales se realizó en polímeros orgánicos π -conjugados, los cuales recientemente han sido sintetizadas dentro de los proyectos de investigación del grupo de Propiedades Ópticas de la Materia del CIO en colaboración con varias instituciones. Estos polímeros son un tipo especial de materiales orgánicos que comprenden alta polarizabilidad electrónica, haciendo posible la observación de fenómenos ópticos no lineales (NLO) eficientes. En la presente tesis se emplea la técnica de fluorescencia inducida por absorción de dos fotones, con el propósito de obtener información sobre el valor de la sección transversal de absorción de dos fotones (σ_M). Esta técnica, es un método estándar para la caracterización de nuevos materiales orgánicos activos con propiedades ópticas no lineales para potenciales aplicaciones fotónicas.

En este trabajo primero se implementó la técnica de fluorescencia excitada por la absorción de dos fotones para estudiar las propiedades ópticas no lineales de tercer orden en materiales orgánicos derivados de trifenil-amino y grupos de fluorenos, todos presentados en solución de cloroformo. En segundo lugar se utilizó una aproximación fotométrica para estudiar la propiedad lineal de la eficiencia cuántica. Los estudios para medir los valores de la sección transversal en dichas moléculas se llevaron a cabo usando radiación láser pulsada de femtosegundos a 800 nm y en el caso de la eficiencia cuántica se usó radiación láser continua a 400 nm. Los valores típicos de la sección transversal (σ_M) fueron del orden de 10^3 - 10^4 GM. El máximo valor aquí medido es grande comparado con los valores más grandes reportados de secciones transversales de absorción de dos fotones para compuestos orgánicos. De hecho se han hecho pocas investigaciones respecto a valores de absorción de dos fotones (TPA) en polímeros hiperramificados bajo excitación de femtosegundos. Dado que se han utilizado longitudes de onda para las cuales hay baja absorción en tejidos de seres vivos y debido a que la probabilidad de absorción de dos fotones depende cuadráticamente de la intensidad de bombeo, este tipo de materiales son potencialmente útiles para aplicaciones biomédicas. Por ejemplo, la alta eficiencia de fluorescencia azul inducida por TPA puede ayudar a discriminar la luz de fondo y la auto fluorescencia roja y verde emitida en proteínas contenidas en algunas células cuando se estudian con métodos de microscopia multifotón.

Otro de los estudios realizados fue analizar el comportamiento de la fluorescencia a bajas temperaturas presentados en películas delgadas y finalmente se estudió el comportamiento de la morfología de estas películas por microscopia de fuerza atómica.

INDICE

1.	INTRODUCCIÓN	1
1.1	Introducción	1
1.2	Objetivo general	6
1.3	Objetivos específicos	6
1.4	Estructura de la tesis	6
2.	EFFECTOS NO LINEALES DE TERCER ORDEN EN MATERIALES ORGANICOS	8
2.1	Óptica no lineal	8
2.1.1	Ecuación de onda	8
2.1.2	Solución a la ecuación de onda	11
2.1.3	Solución a la ecuación de onda con contribución de polarización no lineal cúbica	14
2.1.4	Deducción de los parámetros n_2 y β relacionados con la parte real e imaginaria de la susceptibilidad de tercer orden $\chi^{(3)}$, respectivamente.	16
2.1.4.1	Coefficiente de índice de Refracción no lineal	16
2.1.4.2	Coefficiente de absorción no lineal (β)	18
2.2	Descripción de absorción de dos fotones	20
2.3	Atenuación de luz inducida por absorción multifoton	22
2.4	Caracterización de materiales activos para absorción multifoton	26
2.4.1	Selección de la longitud de excitación	26
2.4.2	Método de fluorescencia excitada con dos fotones (TPEF, Two-Photon Excited Fluorescence)	27
2.5	Aplicaciones multifoton	28

2.5.1	Laseo por conversión de Frecuencias hacia arriba	29
2.5.2	Limitación óptica	30
2.5.3	Microscopia confocal multifoton	32
2.5.4	Microfabricación en 3D	34
2.5.5	Consideraciones finales	35
3.	MATERIALES ORGÁNICOS Y EL ESTADO DEL ARTE DE ESTOS MATERIALES PARA APLICACIONES DE ABSORCION DE DOS FOTONES	37
3.1	Introducción	37
3.2	Química orgánica	38
3.2.1	Orbitales electrónicos y enlaces en moléculas orgánicas	38
3.2.2	Compuestos del carbono	41
3.2.3	Grupos funcionales	42
3.3	Compuestos orgánicos con propiedades no lineales	43
3.3.1	Componentes moleculares: donadores, aceptores y puentes π	43
3.4	Polímeros: estructura y propiedades generales	45
3.4.1	La estructura de los polímeros	46
3.4.2	Polimerización	47
3.4.3	Polímeros con aplicaciones fotónicas	50
3.4.4	Efectos ópticos no lineales en Polímeros Conjugados	52
3.5	Factores de estructura Molecular	53
3.6	Importancia de la absorción del estado excitado en la determinación de la sección transversal	54
3.7	Moléculas Orgánicas con aplicación multifoton.	55
4.	TECNICAS EXPERIMENTALES	57
4.1	Introducción	57
4.2	Preparación de las muestras	57

4.3	Arreglo experimental para la caracterización de fluorescencia inducida por uno y dos fotones	61
4.4	Preparación de las películas sólidas para el análisis de su morfología	63
4.5	Preparación de las muestras y arreglo experimental para el estudio de la fluorescencia dependiente de la temperatura	64
5.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	68
5.1	Introducción	68
5.2	Propiedades de los compuestos derivados de la familia de fluoreno	68
5.2.1	Espectros de fluorescencia inducida por TPA	71
5.2.2	Comparación de la intensidad de TPEF del monómero FG249 y su polímero PMC300	76
5.2.3	Verificación de absorción no lineal del polímero PMC300	78
5.2.4	Sección transversal de TPA	79
5.3	Propiedades del poliino hiperramificados derivado de trifenil amino	83
5.3.1	Espectros de fluorescencia inducida por TPA	84
5.3.2	Verificación de absorción no lineal del poliino HBP1D	86
5.3.3	Fluorescencia inducida por uno y dos fotones	87
5.3.4	Sección transversal de TPA	88
5.4	Valores de TPEF en un polímero lineal y en un hiperramificado	91
5.5	Morfología de las moléculas en películas delgadas	94
5.6	Espectros de fluorescencia disminuyendo la temperatura	100
6.	CONCLUSIONES Y TRABAJO A FUTURO	106
	REFERENCIAS	108



ESTUDIO DE FLUORESCENCIA EXCITADA POR ABSORCIÓN DE DOS FOTONES
EN POLÍMEROS CONJUGADOS ORGÁNICOS ALTAMENTE EFICIENTES

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

1.1 Introducción

En el primer cuarto del siglo XX, uno de los eventos más significativos en la física y la química fue el establecimiento de las teorías de radiación, materia y sus interacciones. De acuerdo a esta teoría revolucionaria, un campo de radiación consiste de fotones, mientras que la materia consiste de moléculas o átomos. El resultado de la interacción entre estas dos partículas elementales es un intercambio de energía entre la radiación y la materia que en general puede ser descrito como la absorción o emisión de fotones por la materia. En el desarrollo de las teorías cuánticas sólo los procesos de emisión o absorción de un fotón fueron considerados; ambos procesos fueron observados fácilmente bajo condiciones experimentales comunes en nuestra vida diaria. El proceso de un fotón tiene lugar cuando una molécula (o átomo) puede absorber un fotón de la luz incidente y, simultáneamente, hacer una transición de un nivel de energía inferior a un nivel de energía más alto; o a la inversa, la molécula puede emitir un fotón por una transición de un nivel de energía más alto a un nivel inferior. Debido al principio de la conservación de la energía, en estos casos, la energía del fotón absorbido (o emitido) debe igualar al espaciado entre los dos niveles de energía implicados en una transición molecular.

La invención del láser en los años sesenta y el progreso de la tecnología láser permitió examinar el fenómeno que ocurre dentro de un material por la presencia de intensidades elevadas de luz, es decir, sólo la luz láser es lo suficientemente intensa para modificar las propiedades de un material, ya que la luz láser es coherente, monocromática y colimada (en otras palabras un haz láser no converge o diverge a distancias grandes de propagación) [1, 2]. De hecho, el principio del campo de la óptica no lineal es una consecuencia de la modificación de las propiedades ópticas de la materia por la presencia de un campo de luz muy intenso. En este caso, la respuesta del sistema material varía de manera no lineal respecto al campo óptico aplicado.

Como ejemplo de fenómenos ópticos no lineales dentro de un material por la presencia de un campo intenso tenemos: la habilidad de alterar la frecuencia o color correspondiente a la luz incidente, cambio en el índice de refracción y consecuentemente la velocidad de la luz dentro del medio óptico como función de la intensidad incidente, el fenómeno de absorción de dos fotones simultáneamente en el mismo evento cuántico por una molécula, etc.

Las propiedades del medio a través del cual se propaga una onda electromagnética son descritas por la relación entre la polarización \vec{P} del medio y la amplitud del campo eléctrico \vec{E} . El caso general de la respuesta óptica no lineal (NLO, siglas del inglés nonlinear optics) expresa a \vec{P} como una serie de potencia del campo eléctrico, es decir:

$$P_i(\omega) = P_i^{(1)}(\omega) + P_i^{(2)}(\omega) + P_i^{(3)}(\omega) + \dots = \varepsilon_0 [\chi_{ij}^{(1)} E_j(\omega) + \chi_{ijk}^{(2)} E_j(\omega) : E_k(\omega) + \chi_{ijkl}^{(3)} E_j(\omega) : E_k(\omega) : E_l(\omega) + \dots]$$

donde $\chi_{ij}^{(1)}$ es el tensor de susceptibilidad lineal, $\chi_{ijk}^{(2)}$ y $\chi_{ijkl}^{(3)}$ son los tensores de susceptibilidades no lineales de segundo y tercer orden, respectivamente, e $ijkl$ indican las componentes cartesianas del campo eléctrico. Sin embargo, para el desarrollo de esta tesis, el campo eléctrico de bombeo está polarizado linealmente, por lo que las componentes de los campos se reducen a una sola dirección.

El objetivo de esta investigación está centrado en la observación de los efectos cúbicos $P^{(3)} = \varepsilon_0 \chi^{(3)} EEE$ inducidos en diferentes muestras de polímeros; una característica de este tipo de efectos cúbicos es 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 (THG, de las siglas del inglés Third Harmonic Generation), efecto óptico Kerr, conjugación de fase óptica, absorción de dos fotones, entre otros. $\chi^{(3)}$ en general es un tensor de rango 4 y determina la magnitud de los efectos no lineales que pueden observarse en diferentes materiales; por ejemplo, en una configuración experimental de un solo haz y de frecuencias degeneradas, la parte real de $\chi^{(3)}$ está relacionada con el cambio del índice de refracción en un material dependiente de la intensidad de luz, $I(\omega) \propto \left| \vec{E}^*(\omega) \cdot \vec{E}(\omega) \right|$, mientras que la parte imaginaria describe la absorción de dos fotones (TPA, two photon absorption).

En décadas pasadas la mayoría de los estudios de fluorescencia se daba mediante la absorción de 1 fotón, donde la cantidad de luz absorbida es proporcional a la intensidad de excitación [3]. Sin embargo en 1931 la posibilidad de un proceso de excitación por la absorción de dos fotones fue predicho por Maria Goppert-Mayer (1906-1972). Maria Goppert-Mayer predijo que un átomo o molécula puede absorber dos fotones simultáneamente en el mismo evento cuántico, y la absorción de dos fotones depende cuadráticamente sobre la intensidad incidente. Este fenómeno, no obstante, no fue observado sino hasta que el láser fue inventado. Esto es porque al ser un efecto no lineal su magnitud es solo apreciable bajo altas intensidades de radiación, lo cual solo puede ser obtenido de una fuente láser. De hecho, muchos experimentos de dos fotones son desarrollados con láseres de nanosegundos [4], femtosegundos [5-7] y picosegundos [8, 9] cuya amplitud del campo óptico se confina temporalmente en pulsos cortos obteniéndose alta intensidad pico. Esta característica ha sido aprovechada para desarrollar diversas técnicas [10-13] que determinan la sección transversal de excitación de dos fotones de varios materiales [14-16] así como para la implementación de varias aplicaciones.

En relación al desarrollo de materiales capaces de generar efectos no lineales eficientes se tiene que en el transcurso de los últimos años se han estudiado materiales tanto orgánicos como inorgánicos. El interés por estudiar efectos no lineales en materiales orgánicos con diferentes estructuras químicas

radica en que son de bajo costo, de fácil diseño, fácil procesabilidad e integración en dispositivos, además de que son muy atractivos para aplicaciones fotónicas por su rápida respuesta óptica no lineal [9, 17]. Estos sistemas orgánicos (moléculas de bajo peso molecular y polímeros) basan su funcionamiento como materiales fotónicos en el hecho de que están constituidos por electrones tipo π altamente polarizables [18], como se discutirá mas adelante.

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. En la década de los noventa la síntesis de nuevas moléculas orgánicas y polímeros conjugados condujo a materiales con grandes coeficientes no lineales. En el caso de los polímeros conjugados, muchas estructuras químicas han sido diseñadas y sintetizadas para aplicaciones NLO [19-20]. Cabe destacar que durante más de una década la atención se centró en estructuras de extensión lineal [21, 22], esto es, polímeros crecidos en una sola “dimensión”. Recientemente, el interés también se ha extendido a dendrimeros [23] y polímeros hiperramificados [24], ambos del mismo grupo de compuestos orgánicos con estructuras densamente ramificadas. Los polímeros hiperramificados tienen buena solubilidad en disolventes orgánicos comunes, forman películas delgadas de buena calidad óptica y pueden poseer alta densidad de cromóforos [25-28].

La alta densidad de sistemas π -conjugados extendidos en polímeros hiperramificados genera grandes efectos no lineales, como es el caso de la absorción de dos fotones de forma simultánea en el mismo evento cuántico. Por otra parte, de manera reciente, en estos materiales se ha observado una actividad electro-óptica macroscópica eficiente [29]. Así motivados por estos hechos y con la finalidad de alcanzar un mejor entendimiento de su potencial fotónico surge esta tesis que tiene por objetivo realizar más estudios sobre las características NLO de algunos polímeros pertenecientes a esta clasificación. Particularmente, estamos interesados en estudiar los efectos ópticos no lineales de tercer orden en un poliino hiperramificado (nombrado aquí HBP1D). De la misma manera, se hace

un estudio comparativo de este polímero hiperamificado respecto a un polímero “unidimensional” altamente eficiente que ha sido recientemente sintetizado y contiene grupos de fluoreno (identificado como PMC300), así como del monómero orgánico de fluoreno (FG249). Esto es, se busca medir la sección transversal de absorción de dos fotones (σ_M) y la sección transversal de fluorescencia excitada por dos fotones (TPEF, two photon excited fluorescence, σ_M'), de dichos materiales; con pulsos láser de femtosegundos en la vecindad de 800 nm.

Tal y como se discute en el capítulo de resultados, el HBP1D y el PMC300 tienen valores de σ_M y σ_M' que están dentro de los valores record reportados en la literatura [9, 30, 31] y, por lo tanto, son de interés para las aplicaciones de microscopía fluorescente inducida con dos fotones [32, 33], emisión láser de conversión hacia arriba excitada por dos fotones [34, 35] y limitación óptica [27, 35, 36]. Otras aplicaciones, que pueden también ser de interés, son el grabado óptico de alta densidad [37] y la terapia fotodinámica de penetración profunda en tejidos, entre otros.

El objetivo principal en este trabajo, como lo hemos mencionado, es medir σ_M en función de la longitud de excitación, así como la eficiencia cuántica de fluorescencia η de los polímeros bajo estudio. Los datos que presentaremos, serán resultados llevados a cabo bajo la técnica TPEF.

Otro de los intereses de esta tesis es el estudio de la morfología de películas sólidas fabricadas con estos polímeros, además del estudio de la fluorescencia en función de la temperatura. La dependencia de la temperatura de las curvas de fluorescencia muestra la relación entre los fundamentos fotofísicos y la estructura del polímero [40]; para la calibración de nuestro arreglo experimental se utilizó el polímero poly [2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene] (MEH-PPV) derivado del poly(*p*-phenylene-vinylene) (PPV). El MEH-PPV ha sido estudiado ampliamente [38-46].

1.2 Objetivo general:

Caracterizar las propiedades de fluorescencia y absorción no lineal de nuevos polímeros orgánicos.

1.3 Objetivos específicos:

- Medir la sección transversal de absorción de dos fotones y de la fluorescencia excitada con dos fotones de nuevos polímeros orgánicos.
- Medir la eficiencia cuántica de nuevos polímeros orgánicos.
- Estudiar el comportamiento de la fluorescencia lineal y no lineal de los polímeros en función de la temperatura.
- Estudiar la morfología de películas delgadas de los polímeros procesados en diferentes disolventes orgánicos

1.4 Estructura de la tesis

Esta tesis está organizada de la siguiente manera. El capítulo 2 presenta un análisis de la ecuación de onda que va desde su solución en el vacío hasta su solución con contribuciones no lineales cúbicas. Así mismo, se abordan los aspectos teóricos de la técnica empleada para medir este tipo de contribuciones mediante la absorción no lineal de un material. En el capítulo 3 se describen algunos conceptos de interés de la química orgánica relacionados con las características de los dendrímeros y los polímeros hiperramificados. Posteriormente en el capítulo 4, se muestran los arreglos experimentales para determinar la sección transversal de dos fotones y la eficiencia cuántica de cada material estudiado, así como las estructuras moleculares de los polímeros y la preparación de muestras. El capítulo 5 presenta el análisis detallado de los



resultados obtenidos de cada polímero mencionado mediante la técnica TPEF, el método empleado para la medición de la eficiencia cuántica, el comportamiento de la fluorescencia a baja temperatura y finalmente la morfología de las películas delgadas para cada polímero disuelto en diferentes disolventes orgánicos. Finalmente en el capítulo 6 se presentan las conclusiones de la tesis y se proponen algunas líneas de investigación que pueden desarrollarse a partir de estos resultados.

CAPITULO 2. EFECTOS NO LINEALES DE TERCER ORDEN EN MATERIALES ORGÁNICOS

2.1 Óptica no lineal

A lo largo de este capítulo desarrollaremos una descripción semicuantitativa de la interacción de la luz con la materia en el régimen óptico no lineal.

2.1.1 Ecuación de onda.

La teoría electromagnética describe las propiedades de propagación de la luz y su interacción con la materia. En este sentido, las ecuaciones de Maxwell son las herramientas que describen la propagación de una onda para diferentes casos. A continuación se utilizarán estas ecuaciones para describir una onda propagándose en el vacío, la respuesta lineal y no lineal de orden cúbico en un medio dieléctrico, así como la ecuación de onda con contribución de absorción no lineal, resultando una expresión para el coeficiente de absorción no lineal β . Esto nos permitirá deducir una expresión matemática para la sección transversal de absorción de dos fotones (σ_M). Así también, mostraremos el método para la caracterización experimental de la fluorescencia inducida por absorción de dos fotones y la medición del valor de la sección transversal de absorción de dos fotones.

Las ecuaciones de Maxwell en el sistema SI son:

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

$$\nabla \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}, \quad (\text{Ley de inducción electromagnética de Faraday}) \quad (2.2)$$

$$\nabla \cdot \vec{B} = 0, \quad (\text{Ley de Gauss para } \vec{B}) \quad (2.3)$$

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

donde ρ es la densidad de carga y \vec{J} es la densidad de corriente. Si en la trayectoria de propagación existe la presencia de un material entonces es necesario conocer las relaciones constitutivas, las cuales establecen la dependencia de las propiedades de la materia a nivel macroscópico con los campos electromagnéticos,

$$\vec{B} = \mu_0 \vec{H} \quad \text{y} \quad \vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P}, \quad (2.5)$$

en este caso μ_0 y ε_0 son la permeabilidad magnética y la permitividad eléctrica del espacio libre de carga, respectivamente, \vec{D} es el desplazamiento eléctrico y \vec{P} el vector de polarización.

Para derivar la ecuación de onda del campo E se toma el rotacional de la Ec. (2.2), intercambiando el orden de las derivadas de espacio y tiempo de la ecuación resultante. De esta manera haciendo uso de la Ec. (2.5) y utilizando la siguiente identidad vectorial $\nabla \times \nabla \times = \nabla \nabla \cdot - \nabla^2$, tenemos:

$$\nabla^2 \vec{E} - \varepsilon_0 \mu_0 \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = \mu_0 \frac{\partial \vec{J}}{\partial t} + \mu_0 \frac{\partial^2 \vec{P}}{\partial t^2}, \quad (2.6)$$

la ecuación anterior es conocida como la *Ecuación de una Onda Electromagnética*. De la referencia [47], encontramos que las dimensiones de $\varepsilon_0 \mu_0$ debe ser el inverso de una velocidad al cuadrado. Así, escribimos $\varepsilon_0 \mu_0 = 1/c^2$, donde c tiene la dimensión de velocidad; usando el valor definido

de μ_0 y el valor experimental de ε_0 se encuentra que $c = 2.9979 \times 10^8 \text{ m/s}$, que es el valor experimental de la velocidad de la luz en el vacío. Por lo tanto, la Ec. (2.6) se puede reescribir como:

$$\nabla^2 \vec{E} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = \mu_0 \frac{\partial \vec{J}}{\partial t} + \mu_0 \frac{\partial^2 \vec{P}}{\partial t^2}, \quad (2.7)$$

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 en donde viaja la onda electromagnética, respectivamente.

Podemos observar de la Ec. (2.7) que las cargas presentes en el medio afectan la forma de propagación del campo, es decir, las cargas determinan las propiedades ópticas del medio. La fuerza que ejerce el campo eléctrico sobre cada partícula cargada está limitada por otras fuerzas restauradoras que se forman por el cambio de la configuración de las cargas. *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 verá 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.

2.1.2 Solución a la ecuación de onda

Onda Monocromática propagándose en el vacío

Resolviendo la Ec. (2.7) para el caso de luz propagándose en el vacío, donde $\vec{J} = \vec{P} = 0$, tenemos:

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

Para dar solución a la Ec. (2.8), hacemos referencia a una onda monocromática con una frecuencia ω ,

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \frac{1}{2} \vec{E}(\vec{r}, \omega) e^{-i\omega t} + c.c. \quad (2.9)$$

Sustituyendo la Ec. (2.9) en la Ec. (2.8) tenemos:

$$\nabla^2 \vec{E}(\vec{r}, \omega) - \frac{(-i\omega)^2}{c^2} \vec{E}(\vec{r}, \omega) = 0. \quad (2.10)$$

La Ec. (2.10) es conocida como *Ecuación de Helmholtz*.

La solución de la Ec. (2.10) para una onda plana de frecuencia ω propagándose con un vector \vec{r} se propone como:

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

donde \vec{E}_0 es una constante vectorial y \vec{k} es el vector de onda o vector unitario, donde la magnitud del vector de onda es el número de onda expresado como

$$|\vec{k}| = k = \frac{2\pi}{\lambda}$$

Sustituyendo la Ec. (2.11) en la Ec. (2.10) y suponiendo que la onda se propaga a lo largo del eje z (por lo que $\vec{k} \cdot \vec{r} = kz$), tenemos:

$$\left[-\vec{k} \cdot \vec{k} + \left(\frac{\omega}{c} \right)^2 \right] \vec{E}_0 e^{ikz} = 0. \quad (2.12)$$

Debido a que el campo $\vec{E}(z, \omega)$ es diferente de cero, deducimos que el término $-\vec{k} \cdot \vec{k} + \left(\frac{\omega}{c} \right)^2 = 0$; de lo cual se infiere que

$$k^2 = \frac{\omega^2}{c^2}. \quad (2.13)$$

Onda Monocromática propagándose en un dieléctrico

Continuando con el análisis de la ecuación (2.7), consideremos un medio sin cargas libres, es decir, $\vec{J} = 0$. De esta forma,

$$\nabla^2 \vec{E} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = \mu_0 \frac{\partial^2 \vec{P}}{\partial t^2}, \quad (2.14)$$

donde $\vec{P}(t)$ es definido como la polarización del material y depende de la amplitud del campo electromagnético $\vec{E}(t)$. La respuesta óptica no lineal del material puede ser descrita expresando la polarización como una serie de potencias dependientes de la amplitud del campo $\vec{E}(t)$

$$\begin{aligned} \vec{P}_i(r,t) = \varepsilon_0 \chi_{ij}^{(1)} \vec{E}_j(r,t) + \varepsilon_0 \chi_{ijk}^{(2)} \vec{E}_j(r,t) : \vec{E}_k(r,t) + \\ \varepsilon_0 \chi_{ijkl}^{(3)} \vec{E}_j(r,t) : \vec{E}_k(r,t) : \vec{E}_l(r,t) + \dots \end{aligned} \quad (2.15)$$

donde $\chi_{ij}^{(1)}$ es conocido como la susceptibilidad eléctrica del material y representa la parte lineal. Los términos $\chi_{ijk}^{(2)}$ y $\chi_{ijkl}^{(3)}$ son conocidos como las susceptibilidades no lineales de segundo y tercer orden respectivamente. Por simplicidad omitimos los índices del tensor $\chi^{(3)}$ asumiendo que la luz está linealmente polarizada. Nos referiremos a $P^{(2)}(r,t) = \varepsilon_0 \chi^{(2)} E(r,t) E(r,t)$ y $P^{(3)}(r,t) = \varepsilon_0 \chi^{(3)} E(r,t) E(r,t) E(r,t)$ como la polarización de segundo y tercer orden, respectivamente.

La solución a la Ec. (2.14) en el dominio de la frecuencia, asumiendo una onda monocromática y considerando el primer término de la Ec. (2.15) (es decir, un medio con respuesta lineal), está dada por:

$$\nabla^2 \vec{E}(r, \omega) - \frac{(-i\omega)^2}{c^2} \vec{E}(r, \omega) = \frac{(-i\omega)^2}{c^2} \chi^{(1)} \vec{E}(r, \omega), \quad (2.16)$$

agrupando términos semejantes:

$$\nabla^2 \vec{E}(r, \omega) - \frac{(i\omega)^2}{c^2} (1 + \chi^{(1)}) \vec{E}(r, \omega) = 0. \quad (2.17)$$

Para dar solución a la Ec. (2.17) seguimos los mismos procedimientos para encontrar la solución de la Ec. (2.10), por lo que tenemos:

$$-\vec{k} \cdot \vec{k} + \frac{(\omega)^2}{c^2} (1 + \chi^{(1)}) = 0 \quad (2.18)$$



de lo que resulta:

$$k^2 = \frac{\omega^2}{c^2} (1 + \chi^{(1)}) \quad (2.19)$$

Siendo la Ec. (2.19) la *relación de dispersión*. Donde el término $\sqrt{(1 + \chi^{(1)})}$ está definido como el índice de refracción del material.

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

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

$$P^{(3)}(r,t) = \varepsilon_0 \chi^{(3)} E(r,t)E(r,t)E(r,t). \quad (2.20)$$

Recurriendo a la onda monocromática propuesta en la Ec. (2.9) y sustituyéndola en la Ec. (2.20), tenemos:

$$P^{(3)} = \frac{\varepsilon_0}{8} \chi^{(3)} \left[(EEE e^{-i3\omega t} + c.c.) + (3|E|^2 E e^{-i\omega t} + c.c.) \right] \quad (2.21)$$

El término $P^{(3)}(r,t) = \varepsilon_0 \chi^{(3)} E(r,\omega)E(r,\omega)E(r,\omega)e^{-i3\omega t}$ se refiere a la generación del tercer armónico (THG) y el segundo $P^{(3)}(r,t) = 3\varepsilon_0 \chi^{(3)} |E(r,\omega)|^2 E(r,\omega)e^{-i\omega t}$ describe el efecto tipo Kerr o efectos dependientes de la intensidad.

Por lo tanto la polarización total P^{TOT} del material para el tema de interés de esta tesis está dada por:

$$P^{TOT}(\vec{r}, t) = \varepsilon_0 \chi^{(1)} E(\vec{r}, t) + 3\varepsilon_0 \chi^{(3)} |E(\vec{r}, t)|^2 E(\vec{r}, t). \quad (2.22)$$

Para dar solución a la Ec. (2.14) para un medio con respuesta no lineal cúbica, proponemos una onda monocromática en el dominio de frecuencia por lo que resulta:

$$\nabla^2 \vec{E}(\vec{r}, \omega) + \frac{\omega^2}{c^2} \vec{E}(\vec{r}, \omega) = -\frac{\omega^2}{c^2} \chi^{(1)} \vec{E}(\vec{r}, \omega) - 3 \frac{\omega^2}{c^2} \chi^{(3)} |\vec{E}(\vec{r}, \omega)|^2 \vec{E}(\vec{r}, \omega). \quad (2.23)$$

La Ec. (2.23) es la ecuación de onda expresada en el dominio de la frecuencia con contribución de polarización no lineal cúbica. Reagrupando términos tenemos:

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

Al sustituir la Ec. (2.11) pero con un número de onda k_T en la Ec. (2.24) encontramos que:

$$-k_T^2 E(\omega) + \frac{\omega^2}{c^2} (1 + \chi^{(1)}) E(\omega) + 3k_v^2 \chi^{(3)} |E(\omega)|^2 E(\omega) = 0, \quad (2.25)$$

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. (2.25) queda de la siguiente forma:

$$\left[-k_T^2 + k_b^2 + 3k_v^2 \chi^{(3)} |E(\omega)|^2 \right] E(\omega) = 0. \quad (2.26)$$

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

$$k_T^2 = k_b^2 + 3k_v^2 \chi^{(3)} |\vec{E}(\omega)|^2. \quad (2.27)$$

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

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

2.1.4.1 Coeficiente de índice de Refracción no lineal

Haciendo uso de la Ec. (2.27) y sabiendo qué la forma que debe tomar el vector de onda k_T está dada por la *relación de dispersión*, tenemos lo siguiente:

$$n_T^2 \frac{\omega^2}{c^2} = n_b^2 \frac{\omega^2}{c^2} + 3 \frac{\omega^2}{c^2} \chi^{(3)} |\vec{E}(\omega)|^2; \quad (2.28)$$

donde n_T y n_b son los índices de refracción total y de fondo o lineal, respectivamente; ω es la frecuencia de oscilación.

Factorizando y multiplicando por $\frac{1}{k_v^2}$, tenemos la Ec. (2.27) expresada en términos de los índices de refracción presentes en el material:

$$n_T^2 = n_b^2 \left(1 + \frac{3\chi^{(3)}}{n_b^2} |\vec{E}(\omega)|^2 \right) \quad (2.29)$$

Desarrollando la Ec. (2.29) en la serie de Taylor, asumiendo que la contribución no lineal al índice de refracción es pequeña lo que implica que términos de orden cuadrático en $\chi^{(3)}$ y mayores pueden ser despreciados, y haciendo referencia solamente a los dos primeros términos.

$$n_T = n_b + \frac{1}{2} \frac{3\chi^{(3)}}{n_b} |E(\omega)|^2 \quad (2.30)$$

donde:

$$n_{2E} = \frac{1}{2} \frac{3\chi^{(3)}}{n_b} \quad (2.31)$$

que se define como el *Coefficiente de índice de Refracción no lineal para el campo*.

Por otra parte si se toma en cuenta que la intensidad está dada por $I = \frac{|E(\omega)|^2}{2\mu_0 v}$, 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 $v = \frac{c}{n_b}$, es posible encontrar una expresión para el índice de refracción no lineal como función de la intensidad:

$$n_T = n_b + \frac{3\chi^{(3)}}{\epsilon_0 c n_b^2} I(\omega). \quad (2.32)$$

De la ecuación anterior definimos la siguiente igualdad,

$$n_{2I} = \frac{3\chi^{(3)}}{\epsilon_0 c n_b^2}, \quad (2.33)$$

La cual se conoce como el *Coefficiente de índice de Refracción no lineal para la intensidad*.

2.1.4.2 Coeficiente de absorción no lineal (β)

Haciendo referencia a la Ec. (2.24) consideramos el caso unidireccional a lo largo del eje z y notando que la magnitud del campo E varía su valor a lo largo de la muestra, se deduce que:

$$\left[\frac{d^2}{dz^2} + k_b^2 \right] E(z, \omega) = -3 \frac{\omega^2}{c^2} \chi^{(3)} |E(z, \omega)|^2 E(z, \omega); \quad (2.34)$$

donde:

$$\bar{E}(z, \omega) = E(z) e^{ik_b z} \quad (2.35)$$

Por lo tanto

$$\frac{d^2}{dz^2} \bar{E}(z, \omega) = -k_b^2 E(z) e^{ik_b z} + 2ik_b \frac{d}{dz} E(z) e^{ik_b z} + \frac{d^2}{dz^2} E(z) e^{ik_b z} \quad (2.36)$$

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

$$\left| 2ik_b \frac{d}{dz} E(z) e^{ik_b z} \right| \gg \left| \frac{d^2}{dz^2} E(z) e^{ik_b z} \right| \quad (2.37)$$

Por lo tanto la Ec. (2.34) tiene la forma:

$$-k_b^2 E(z) + 2ik_b \frac{d}{dz} E(z) + k_b^2 E(z) = -3k_v^2 \chi^{(3)} |E|^2 E(z); \quad (2.38)$$

$$\frac{d}{dz} E(z) = \frac{3ik_v^2 \chi^{(3)}}{2k_b} |E|^2 E(z). \quad (2.39)$$

Haciendo uso del término $k_b^2 = \frac{\omega^2}{c^2} n_b^2$, la Ec. (2.39) queda expresada de la siguiente forma:

$$\frac{d}{dz} E(z) = \frac{3ik_v \chi^{(3)}}{2n_b} |E|^2 E(z). \quad (2.40)$$

Al tratar la frecuencia ω 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 $\chi^{(3)}(\omega = \omega + \omega - \omega) = \chi_R^{(3)}(\omega) + i\chi_{\text{Im}}^{(3)}(\omega)$. Podemos dar el siguiente tratamiento matemático a la Ec. (2.40):

$$\frac{d}{dz} E(z) = \frac{3ik_v}{2n_b} \text{Re}[\chi^{(3)}] |E|^2 E(z) - \frac{3k_v}{2n_b} \text{Im}[\chi^{(3)}] |E|^2 E(z) \quad (2.41)$$

Haciendo uso de la Ec. (2.41) y haciendo referencia a la Ec. (2.35) y considerando solo su contribución imaginaria

$$k = -\frac{3k_v}{2n_b} \text{Im}[\chi^{(3)}] |E|^2 \quad (2.42)$$

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

$$\beta = -\frac{3k_v}{2n_b} \text{Im}[\chi^{(3)}] |E|^2, \quad (2.43)$$

en donde el signo negativo indica un coeficiente de absorción.

Por otro lado si resolvemos la parte real de la Ec. (2.41) obtenemos el mismo resultado de la Ec. (2.33), por lo que podemos decir que nuestro tratamiento es consistente.

2.2 Descripción de absorción de dos fotones

En principio hay dos regímenes o sistemas de teorías los cuales pueden ser utilizados para describir los efectos no lineales incluyendo procesos TPA (de las siglas del inglés, two photon absorption). En la teoría semiclásica el medio es representado mediante átomos o moléculas que son descritos por la teoría de la mecánica cuántica, mientras que los campos de luz son descritos por la teoría clásica de Maxwell.

La importancia de la teoría semiclásica en la óptica no lineal es que proporciona una expresión explícita para la polarización eléctrica no lineal de un medio óptico [48]. Se sabe que el vector de polarización eléctrico \vec{P} de un medio es definido por la suma de los campos inducidos de luz de todas las moléculas dentro de un volumen. En el caso de aplicar un campo de luz débil de una fuente de luz incoherente, la polarización es proporcional al campo eléctrico aplicado \vec{E} , y como ya se discutió en la sección anterior se expresa como $P = \varepsilon_0 \chi^{(1)}(\omega) E(\omega)$. En general, $\chi^{(1)}(\omega)$ es un parámetro complejo en la forma de un tensor de rango dos; su parte real determina el índice de refracción del medio, mientras su parte imaginaria puede ser usada para determinar la absorción lineal (1 fotón). Por su parte, en el caso de efectos no lineales de tercer orden generados por una luz coherente monocromática de frecuencia ω , que

penetra un medio isotrópico o centrosimétrico, la polarización no lineal se expresa como $P^{(3)}(\omega) = \varepsilon_0 [\chi^{(3)}(\omega, \omega, -\omega) E(\omega) |E(\omega)|^2]$. $\chi^{(3)}(\omega, \omega, -\omega)$ es la susceptibilidad no lineal de tercer orden del medio absorbente no lineal. En general este es un tensor de rango 4: su parte real describe el cambio del índice de refracción inducido dependiente de la intensidad de luz $I(\omega) \propto |\vec{E}^*(\omega) \cdot \vec{E}(\omega)|$, mientras la parte imaginaria puede ser utilizado fenomenológicamente para describir TPA.

La teoría de radiación es una aproximación mas rigurosa que en principio puede ser usada para explicar procesos de TPA tanto cuantitativos como cualitativos. Así es necesario introducir el concepto de estados intermedios ocupados por sistemas combinados de campos fotónicos y un sistema molecular.

Por simplicidad, consideremos el proceso elemental de TPA inducido por un solo haz láser de frecuencia ω pasando a través de un medio absorbente no lineal. El diagrama esquemático para este proceso en el régimen de la teoría cuántica es mostrado en la Figura (2.1) en donde un estado virtual puede ser esquemáticamente representado por una línea punteada entre dos eigenestados reales de la molécula. En este caso, el efecto de TPA induce una transición molecular entre sus dos estados reales que puede ser visualizada como un acontecimiento "de dos pasos". (i) En el primer paso, un fotón es absorbido mientras la molécula deja su estado inicial \mathbf{E}_g para ser excitado a un estado intermedio virtual. (ii) En el segundo paso otro fotón podría ser absorbido mientras la misma molécula completa su transición del estado intermedio al estado final real \mathbf{E}_f . El tiempo que la molécula permanece en el estado virtual debe ser infinitamente corto, por lo que se asume que estos dos pasos de TPA ocurren simultáneamente.



Figura (2.1). Esquema de absorción de dos fotones.

En todos estos casos se debe de cumplir la conservación de la energía, así que las condiciones de resonancia siguientes deberían ser cumplidas:

$$E_f - E_g = 2\hbar\omega \quad (2.44)$$

Hasta ahora solo hemos considerado la absorción de dos fotones que tiene la misma frecuencia conocida como *caso degenerado*; en el caso más general, el campo de luz aplicado puede contener dos o más componentes de frecuencia, y la absorción simultánea de diversos fotones que tienen diferentes frecuencias es también posible. Esto es llamado absorción *no degenerada multifotón*. Las descripciones teóricas son esencialmente iguales para los procesos degenerados y no degenerados de absorción multifotón.

2.3. Atenuación de luz inducida por absorción multifotón

La atenuación de un haz de luz que pasa a través de un medio óptico puede ser generalmente expresado por la siguiente expresión.

$$\frac{dI(z)}{dz} = -\alpha I(z) - \beta I^2(z) - \gamma I^3(z) - \eta I^4(z) \dots \quad (2.45)$$

en donde $I(z)$ es la intensidad del haz incidente propagándose en el eje z y α , β , γ y η son los coeficientes de absorción de uno, dos, tres y cuatro fotones del medio de transmisión, respectivamente. Por simplicidad, hemos asumido que la luz incidente tiene una distribución de intensidad uniforme y la intensidad no es dependiente del tiempo. Bajo las condiciones en que no hay absorción lineal ($\alpha = 0$) en la longitud de onda incidente y en el caso de que sólo TPA es considerada, tenemos entonces que:

$$\frac{dI(z)}{dz} = -\beta I^2(z) \quad (2.46)$$

El significado físico de esta expresión es que la probabilidad molecular de TPA en una posición dada es proporcional al cuadrado de la intensidad local de luz y la solución de la ecuación es

$$I(z) = \frac{I_0(\lambda)}{1 + \beta(\lambda)I_0(\lambda)z} \quad (2.47)$$

$I_0(\lambda)$ es la intensidad de luz incidente, z es la longitud de propagación en el medio y $\beta(\lambda)$ es el coeficiente de TPA que es un parámetro del material el cual depende de la longitud de onda de la luz incidente. Como un parámetro macroscópico que depende de la concentración de las moléculas absorbentes de dos fotones $\beta(\lambda)$ (en unidades de cm^4/GW) puede ser expresado como

$$\beta(\lambda) = \sigma_2(\lambda)N_0 = \sigma_2(\lambda)N_A C_0 \times 10^{-3} \quad (2.48)$$

σ_2 es la sección transversal molecular de absorción de dos fotones (en unidades de cm^4/GW), N_A es el número de Avogadro y C_0 es la concentración molecular (en unidades de mol/l). La ecuación anterior solo es válida cuando se asume que el proceso de TPA es altamente intenso y la mayoría de las moléculas

permanecen en sus estados base, denotado por N_0 , de tal forma que N_0 podría ser reemplazado por $\Delta N = N_1 - N_2$, siendo N_1 la densidad de población del estado base y N_2 la densidad de población del estado excitado con dos fotones. Si N_2 es insignificante, tenemos $\Delta N \approx N_0$ y así el coeficiente β es una constante. Si por el contrario, la excitación de dos fotones es intensa se puede producir un agotamiento de la población del estado base de tal forma que el coeficiente β dejaría de ser una constante para convertirse en un parámetro dependiente de la intensidad a una longitud de onda y concentración dada; conocido como efecto de saturación de β .

Aunque el parámetro $\sigma_2(\lambda)$ es una cantidad directamente medible (en cm^4/GW) que caracteriza la absorción media de dos fotones por molécula, uno también puede usar otra expresión equivalente para la sección transversal definida por

$$\sigma_M(\lambda) = \sigma_2(\lambda).h\nu \quad (2.49)$$

$h\nu$ es la energía del fotón del haz de entrada. De acuerdo a esta definición $\sigma_M(\lambda)$ esta en unidades de $\text{cm}^4/\text{foton/s}$ o simplemente cm^4s . En la práctica la mayoría de las medidas de $\sigma_M(\lambda)$ están en el rango de 10^{-51} a 10^{-46} cm^4s . Por esta razón, algunos investigadores prefieren usar otra unidad informal (GM, el nombre abreviado de Göppert-Mayer), definido por

$$1 \text{ GM} = 10^{-50} \text{ cm}^4\text{s} \quad (2.50)$$

Recurriendo a la Ec. (2.47) la transmisión no lineal para un medio absorbente de dos fotones con un grosor L_0 , puede ser descrito como:

$$T(I_0, \lambda) = \frac{I(L_0, \lambda)}{I_0(\lambda)} = \frac{1}{1 + \beta(\lambda)I_0(\lambda)L_0} \quad (2.51)$$

donde $I(L_0, \lambda)$ es la intensidad que pasa a través de la muestra y depende del grosor L_0 . En principio, los valores de la sección transversal σ_M , para un medio absorbente no lineal teóricamente pueden ser calculados, siempre que la información completa de los parámetros moleculares de la estructura de los eigenestados y de transición sean conocidos. Lamentablemente, para los materiales orgánicos, la estructura molecular exacta de sus eigenestados y las propiedades de transición son complicadas para calcularlas; así, en muchos casos se utilizan modelos enormemente simplificados para lograr los cálculos teóricos. Sin embargo, es mucho más fácil determinar valores experimentales del coeficiente de TPA midiendo simplemente la transmisión no lineal de las muestras examinadas en función de niveles de intensidad incidente a una longitud de onda dada. Si la longitud de onda láser de entrada se puede sintonizar sobre un rango espectral más amplio, los espectros completos de TPA pueden ser obtenidos eventualmente.

Debe ser precisado que todas las formulaciones presentadas en subsecciones anteriores están basadas en la suposición que la intensidad de luz incidente no es dependiente del tiempo y que tiene una distribución de intensidad uniforme perpendicular a la dirección de propagación del haz. No obstante, en la práctica de excitación multifotón, la luz aplicada por lo general es un haz láser enfocado y pulsado, en el cual la intensidad es una función tanto de espacio y de tiempo. En este caso, para obtener resultados más exactos para la sección transversal de absorción no lineal, las ecuaciones anteriores pueden ser modificadas, dependiendo de las condiciones experimentales específicas. Por otra parte, debe mencionarse que las condiciones experimentales pueden influir en los parámetros no lineales a determinar. Por ejemplo, para una muestra isotrópica, la polarización puede cambiar la sección transversal por un factor no mayor a 2, el cual es insignificante comparado con las incertidumbres de las medidas absolutas de la sección transversal. Sin embargo, la situación puede ser diferente para muestras ordenadas tales como un sistema monocristal. En un

caso extremo, tal muestra puede ser absorbente de dos fotones a lo largo de un eje y transparente a dos fotones a lo largo de otro.

Los detalles técnicos del método que se utiliza para caracterizar los materiales estudiados en esta tesis se discuten en la siguiente sub-sección.

2.4. Caracterización de materiales activos para absorción multifoton

2.4.1. Selección de la longitud de excitación

Para un material absorbente no lineal, la elección de la longitud de excitación depende de los propósitos específicos de estudio o aplicaciones. Para el estudio de nuevos materiales, es de utilidad conocer la estructura de su espectro de absorción lineal y a partir de ahí elegir una longitud de onda adecuada. En este caso, es de utilidad suponer que la absorción no lineal de dos fotones tendrá lugar a una longitud de onda que sea dos veces el valor de la longitud de onda correspondiente al pico de absorción lineal. Sin embargo, debe ser observado que las reglas de selección de las transiciones moleculares, los ensanchamientos resonantes y las magnitudes de los elementos matriciales relevantes para un fotón pueden ser generalmente diferentes a los procesos que involucran dos fotones; incluso para un material dado, las formas relativas de los espectros de dos fotones pueden diferenciarse completamente del espectro de absorción correspondiente a un fotón. Por ejemplo, para moléculas centrosimétricas el espectro TPA es intrínsecamente diferente del espectro de absorción de un fotón debido a diferentes reglas de selección.

Hay varios tipos diferentes de fuentes de luz coherentes que pueden proporcionar radiación coherente intensa con longitudes de onda convenientes para estudios relacionados a absorción multifotón, como son láseres pulsados,

ejemplo: láser de Nd:YAG (1064 nm, 532 nm), láser Ti:Zafiro (800 nm), láser excimer, y láser Raman.

2.4.2. Método de fluorescencia excitada con dos fotones (TPEF, Two-Photon Excited Fluorescence)

En algunos casos, cuando la concentración de las muestras estudiadas no puede ser suficientemente alta, o bien la absorción no lineal es intrínsecamente pequeña, el cambio en la transmisión no lineal inducida por TPA puede ser tan pequeño que no puede ser medida por técnicas z-scan, las cuales se basan en la medición de la transmisión de la muestra como función de la intensidad tal y como lo denota la Ec. 2.51. En tal caso, un método alternativo se puede utilizar para determinar la sección transversal de TPA a una longitud de onda de excitación dada si la muestra es altamente fluorescente. Este método es llamado técnica de fluorescencia excitada por dos-fotones, y se basa en medir la intensidad de fluorescencia inducida por TPA y compararla con la fluorescencia de una muestra de referencia estándar, cuyo valor de la concentración C_{ref} , la sección transversal $\sigma_{ref}(\lambda_n)$ y la eficiencia cuántica de fluorescencia inducida por TPA $\eta_{ref}(\lambda_n)$ a una longitud de onda de excitación específica (λ_n) son conocidos. En este caso, la intensidad de fluorescencia medida de la muestra estándar se puede expresar simplemente como

$$F_{ref}(\lambda_n) = A_{\Sigma} \eta_{ref}(\lambda_n) C_{ref} \sigma_{ref}(\lambda_n) \quad (2.52)$$

en donde A_{Σ} es el coeficiente de proporcionalidad fenomenológico que depende de la intensidad de excitación y factores experimentales e instrumentales, incluyendo sensibilidad espectral y abertura del detector, concentración de la muestra, grosor, etc. Si bajo las mismas condiciones experimentales se reemplaza la muestra estándar por la muestra de prueba, la señal de intensidad de TPEF emitida puede ser expresada como:

$$F_M(\lambda_n) = A_{\Sigma} \eta_M(\lambda_n) C_M \sigma_M(\lambda_n) \quad (2.53)$$

Comparando la ecuación (2.52) y (2.53) tenemos

$$\sigma_M' = \eta_M(\lambda_n) \sigma_M(\lambda_n) = \left(\frac{F_M}{F_{ref}} \right) \eta_{ref}(\lambda_n) \sigma_{ref}(\lambda_n) \quad (2.54)$$

La ventaja principal del método TPEF cuando se utiliza en conjunción con un detector altamente sensible (fotomultiplicador o arreglo de CCD), es que se pueden medir incluso señales de fluorescencia muy débiles. Por lo tanto, puede ser empleada una muestra de baja concentración [$\leq (10^{-3}-10^{-5})$ M] o de una longitud de trayectoria pequeña. La desventaja de este método es que solamente se puede determinar el producto de $\eta_M(\lambda_n) \sigma_M(\lambda_n)$. Lógicamente, $\eta_M(\lambda_n)$ podría ser determinado solamente después de que $\sigma_M(\lambda_n)$ es conocido. Desde el punto de vista experimental, las medidas absolutas de los valores de la eficiencia cuántica para cualquier $\eta_M(\lambda_n)$ es complicado. Para evitar esta dificultad, se asume simplemente que la eficiencia cuántica de fluorescencia de TPA es igual a la eficiencia cuántica de fluorescencia de un fotón.

2.5. Aplicaciones multifotón

El estudio de materiales activos multifotón se ha extendido rápidamente debido a sus aplicaciones potenciales. Algunos ejemplos de ello son: el laseo por conversión hacia arriba, la limitación óptica, la formación de imagen y microscopía multifotón, la microfabricación óptica, el grabado óptico, el procesamiento de información y las aplicaciones biomédicas, tales como la terapia fotodinámica, etc.

2.5.1 Laseo por conversión de frecuencias hacia arriba

El proceso de laseo multifotón es una técnica relativamente nueva para lograr frecuencias de conversión hacia arriba de una luz coherente. Las técnicas comúnmente usadas de conversión de frecuencias hacia arriba se basa en la suma de frecuencias, la generación del segundo armónico (SHG) en cristales no lineales de segundo orden o en la generación del tercer armónico (THG) en medios no lineales de tercer orden; para estos casos, se tiene que satisfacer el requisito de acoplamiento de fase (phase-matching), el cual no puede ser alcanzado fácilmente, excepto cuando se emplean técnicas muy especiales (tales como birrefringencia en cristales o dispersión anómala en materiales isotrópicos). En cambio, el laseo multifotón puede observarse en líquidos, películas, barras sólidas, fibras ópticas y guías de onda sin el requisito de phase-matching. Además, el laseo multifotón basado en sistemas de colorantes orgánicos tiene la ventaja de poder sintonizarse dentro de una gama espectral amplia.

El laseo multifotón consiste en usar como fuente de bombeo un láser que emita en el infrarrojo cercano (700-900 nm) para iluminar o excitar un medio activo contenido en una cavidad láser con la finalidad de obtener longitudes de onda más cortas, es decir, longitudes de onda en el visible o en el UV. El medio activo empleado es un colorante láser orgánico que presente una sección transversal de absorción de dos fotones grande y una alta eficiencia de fluorescencia inducida por TPA. Un láser de colorante convencional se diferencia de un láser multifotón en que la longitud en la que emite es mayor que la del bombeo. En la Figura (2.2) se muestra un esquema de un láser de colorante usando bombeo de dos fotones y en la Figura (2.3) se muestran las curvas características (absorción lineal, fluorescencia inducida por TPA y emisión láser) de un compuesto absorbente de dos fotones.

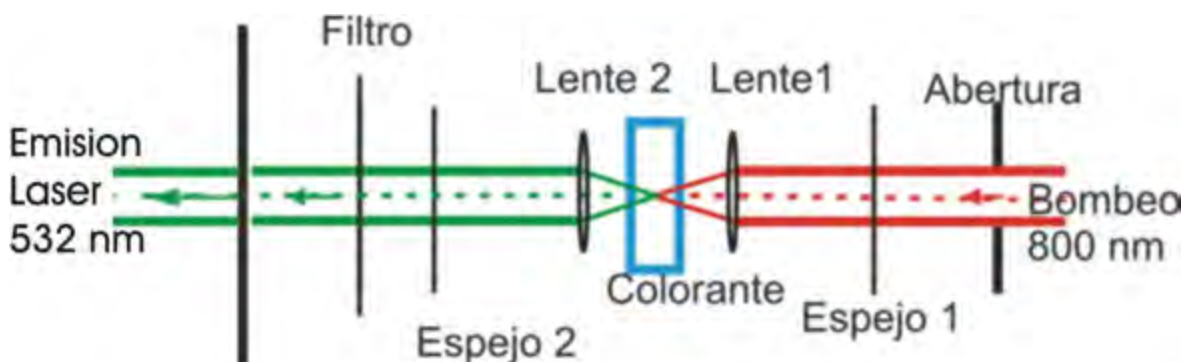


Figura (2.2). Esquema de la cavidad de un láser de colorante bombeado por dos fotones.

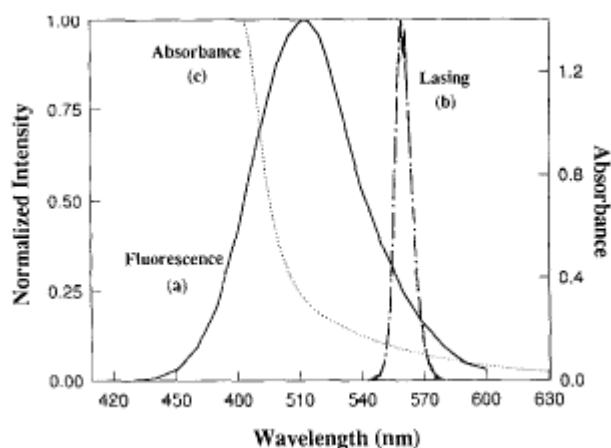


Figura (2.3). Curvas de un compuesto absorbente de dos fotones empleado para un láser multifotón (a) Fluorescencia inducida por TPA, (b) emisión láser (c) absorción lineal.

2.5.2 Limitación óptica

Un limitador óptico es un dispositivo cuya transmisión óptica disminuye cuando la intensidad de la señal de entrada aumenta por encima de un valor determinado. La limitación óptica basada en TPA exhibe una ventaja de atenuación inicial insignificante para una señal débil y atenuación alta para una señal intensa; por lo tanto, puede ser utilizada para la protección de sensores ópticos o del ojo humano contra daños inducidos por radiación láser. La operación de este dispositivo consiste en la atenuación no lineal de la intensidad

dependiente de la energía láser en un medio no lineal dado. El procedimiento para medir la limitación óptica basada en TPA es el mismo para medir la sección transversal de TPA usando el método de transmisión no lineal.

La limitación óptica basada en absorción multifotón es también empleada para estabilizar la fluctuación de la intensidad de un haz láser pasando a través de un medio absorbente multifotón; la transmisión no lineal del medio podría ser baja cuando la intensidad incidente aumenta, o al revés, la transmisión no lineal del medio se hará más alta cuando la intensidad de entrada es reducida temporalmente. Por esta razón, después de pasar a través de este tipo de medio, la intensidad fluctuante del haz láser transmitido podría ser automáticamente reducido. En la Figura (2.4) podemos observar una curva típica de limitación óptica, en este caso, el medio transmite linealmente a baja intensidad, mientras que a altas intensidades la transmisión es pequeña.

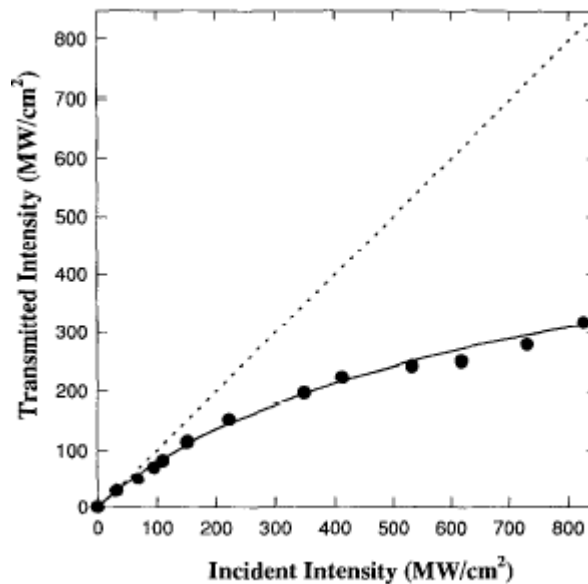


Figura (2.4). Curva de la intensidad de un haz transmitido a través de un medio absorbente de dos fotones; la longitud de bombeo fue de 800 nm.

2.5.3 Microscopia confocal multifoton

Los microscopios de exploración láser basados en TPA han manifestado la capacidad de proyección de una imagen en 3D con una resolución espacial superior obtenido con un microscopio convencional. Para un microscopio de fluorescencia convencional basado en la excitación de un fotón, la intensidad de fluorescencia de una muestra en una posición dada es linealmente proporcional a la intensidad local de la luz de bombeo. Hay algunas limitaciones relacionadas con este tipo de microscopia. Primero, si la luz de excitación y la señal de fluorescencia emitida están en el rango visible, la dispersión tanto de la excitación como la fluorescencia de la muestra podrían generar un ruido de fondo fuerte e indeseable. Segundo, la absorción lineal ocurre por todas partes, a lo largo de la longitud de propagación de la luz de excitación dentro de la muestra, el cual nos puede llevar a una pobre resolución longitudinal (eje z). Además, algunas veces la excitación de un fotón no puede penetrar el medio de la muestra debido a la fuerte absorción lineal en la superficie o en una capa baja de la muestra; por lo tanto, la estructura interna de la muestra no podría ser explorada.

En la microscopia multifotón, se emplea un fluoróforo con alta eficiencia de TPA para dopar la muestra y un láser que emita en el infrarrojo cercano (700-900 nm) como fuente de exploración microscópica para así obtener una imagen en 3D. Esta característica se deriva del hecho que la excitación de dos fotones depende cuadráticamente de la intensidad y por lo tanto está altamente localizada en el punto focal en el cual la intensidad es la más alta. En la Figura (2.5) se muestra una comparación entre la imagen confocal de uno y dos fotones mostrando la diferencia de volumen de absorción.

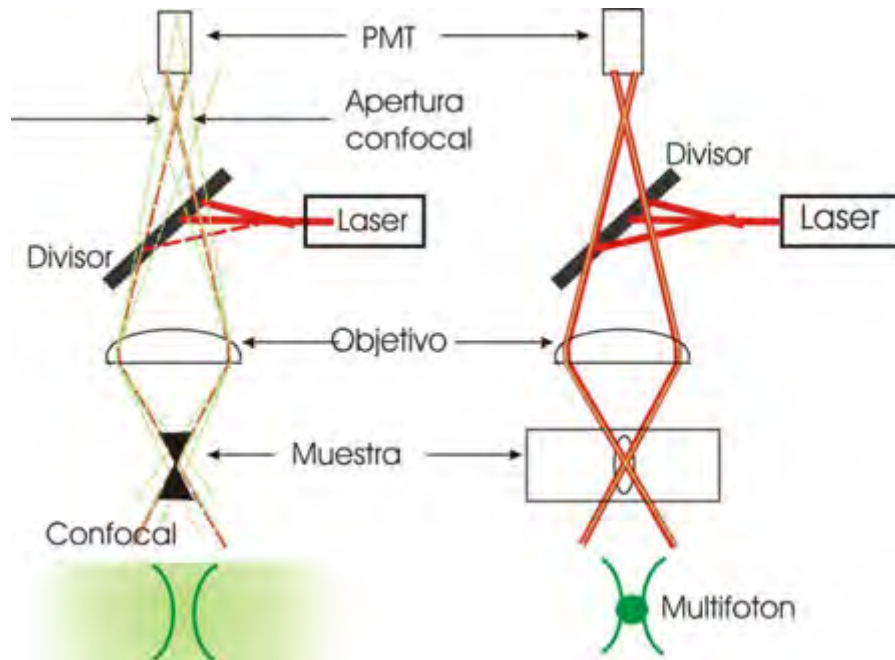


Figura (2.5). Comparación entre una imagen confocal de uno y dos fotones mostrando el volumen de iluminación.

Un ejemplo de una imagen en vivo de venas vasculares son mostrados en la Figura (2.6), (a) tubos capilares, (b) medida de la velocidad de flujo de la sangre a través del tubo capilar de (a). El diámetro de este tubo capilar es $\mu 5$ m y el flujo es $10 \mu\text{m/s}$. (C) Zoom de una sección de (b) mostrando ondulaciones en el tubo capilar debido al latido del corazón, x es la dimensión espacial, t la dimensión del tiempo, y la hipotenusa (velocidad). (d) imagen de (a) a la misma profundidad inyectando FITC-dextran. (e) Imagen de la superficie de tejido adiposo que rodea el ovario y (f) Proyección de la estructura capilar a través de $250 \mu\text{m}$ de tejido adiposo.

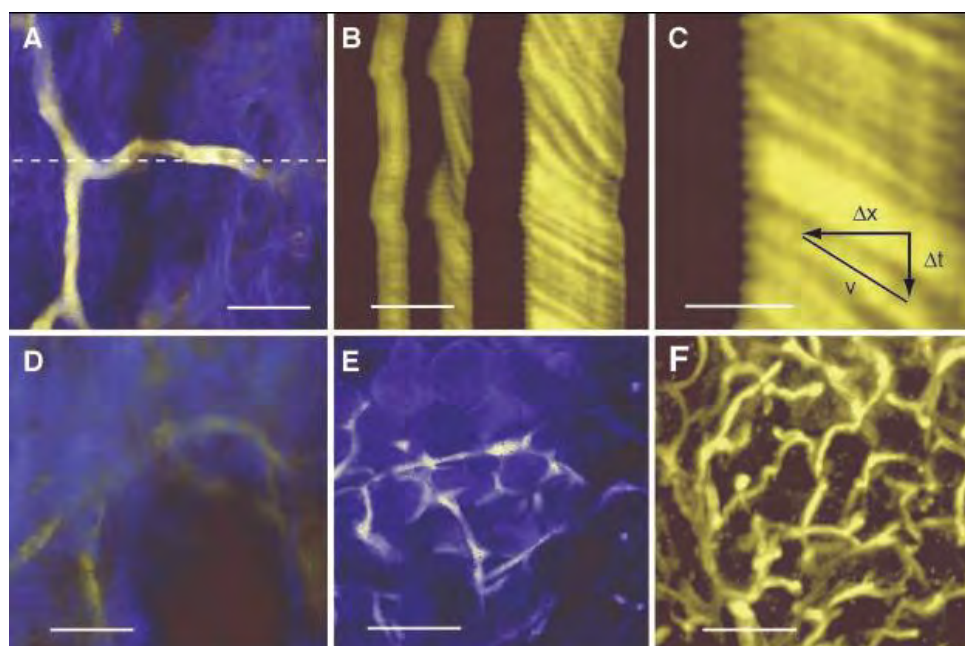


Figura (2.6). Imagen en 3D obtenida con microscopia confocal de dos fotones. (a) tubos capilares, (b) velocidad del flujo de sangre a través del tubo capilar, (c) Zoom de una sección de (b), (d) imagen de (a) a la misma profundidad inyectando FITC-dextran, (e) Imagen de la superficie del tejido adiposo que rodea el ovario y (f) Proyección de la estructura capilar a través de 250 μm de tejido adiposo.

2.5.4 Microfabricación en 3D

Los mismos principios empleados en microscopia multifotón pueden ser aplicados para el almacenaje óptico de datos de alta densidad y microfabricación. La densidad de los datos almacenados pueden ser aumentados significativamente en un medio sólido o película gruesa. Para microfabricación, una micro-parte en 3D o un micro-dispositivo se puede fabricar en un material activo multifotón usando un escaneo láser focalizado. En este caso el compuesto de dos fotones se polimeriza al ser irradiado por el láser formando así las microestructuras en 3D. En la Figura (2.7) se muestra unos ejemplos de microfabricación en 3D.

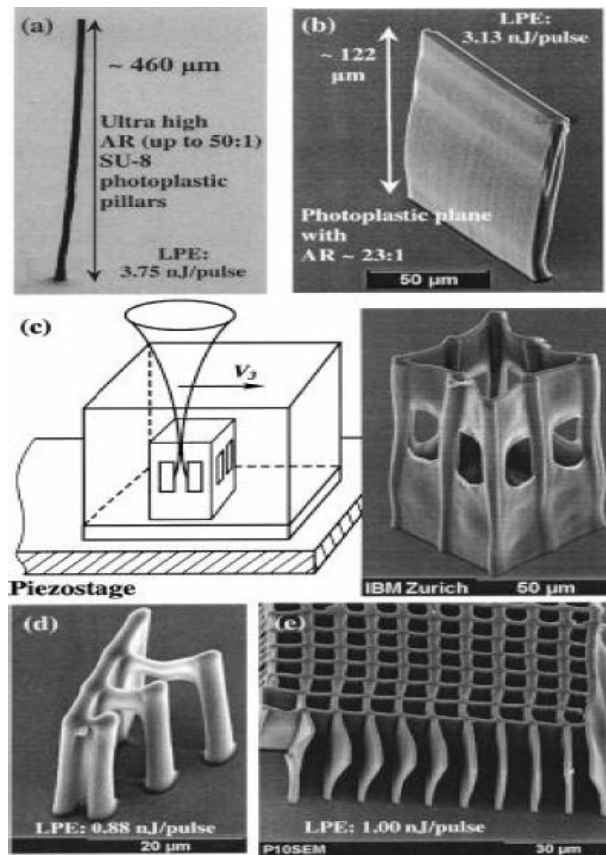


Figura (2.5). Ejemplo de micro-fabricación en 3D usan absorción de dos fotones.

2.5.5 Consideraciones finales.

La tecnología de dos fotones, junto con las propiedades secundarias de los materiales TPA (procesabilidad, biocompatibilidad, fotoestabilidad, y durabilidad), juegan un papel vital. Por ejemplo, para aplicaciones de laseo y limitación óptica, la fotoestabilidad es un requisito muy importante; para obtención de imágenes biológicas mediante la absorción de dos fotones, es necesario un cromóforo con un valor de la sección transversal de absorción no lineal grande y una alta eficiencia cuántica de fluorescencia para alcanzar una mejor proporción de señal-a-ruido; al mismo tiempo este cromóforo podría tener otras propiedades secundarias tal como biocompatibilidad y selectividad molecular. Además, en aplicaciones de terapia fotodinámica con dos fotones, los materiales utilizados



debe poseer una alta eficiencia cuántica para la generación de un singulete de oxígeno (^1O) inducido con dos fotones, así como selectividad de las células cancerosas. Por lo tanto, en el diseño de materiales de dos fotones (o multifotón), no sólo debería considerarse su absorbancia no lineal sino también adaptar sus características secundarias para las aplicaciones específicas.

CAPÍTULO 3. MATERIALES ORGÁNICOS Y EL ESTADO DEL ARTE DE ESTOS MATERIALES PARA APLICACIONES DE ABSORCIÓN DE DOS FOTONES

3.1 Introducción

La capacidad de los materiales orgánicos para adquirir, procesar, transmitir y almacenar información ha permitido que se les considere como elementos importantes para la construcción de dispositivos fotónicos basados en efectos no lineales. 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 valores de coeficientes no lineales, y para el caso del interés particular de esta tesis, a valores grandes de TPA alrededor de 10^3 GM [48].

Dentro de los materiales orgánicos son de particular interés las estructuras moleculares que contienen sistemas de conjugación π . Este tipo de enlace es el encargado de realzar la respuesta no lineal dado que facilitan una gran movilidad electrónica intramolecular. Por ello, actualmente se llevan a cabo investigaciones sobre la optimización de la estructura molecular de los materiales orgánicos [18].

El propósito de este capítulo es presentar características básicas de los compuestos orgánicos π – conjugados. El interés por los sistemas π – conjugados es debido a la versatilidad con que pueden ser sintetizados. Sin embargo, antes de empezar con la descripción del elemento fundamental en esta tesis, los “polímeros conjugados”, es conveniente repasar algunos conceptos generales de la química orgánica como son: átomo, enlaces y compuestos de carbono, que es el principal elemento en los compuestos orgánicos. La química orgánica trata de los compuestos químicos de carbono y principalmente de los

compuestos en los que el carbono está combinado con hidrógeno, oxígeno, nitrógeno, azufre y halógenos [49].

3.2 Química orgánica

3.2.1 Orbitales electrónicos y enlaces en moléculas orgánicas

Los electrones extra-nucleares están forzados a ocupar *capas* diferentes a distintas distancias en el espacio que rodea al núcleo atómico. Dentro de cada capa, los electrones se agrupan en pares, en regiones específicas llamadas orbitales que son las regiones en las que hay una probabilidad mayor de encontrar un electrón. Las características de cada orbital están definidas matemáticamente en términos de su localización respecto al núcleo. Los orbitales electrónicos están agrupados en *capas* o *niveles principales de energía* representados por las letras *K*, *L*, *M* y así sucesivamente, o bien por los *números cuánticos principales* 1, 2, 3, etc.; asimismo los orbitales se denotan como *s*, *p*, *d* y *f*. La capa *K* consta de un único orbital, el orbital 1s; la capa *L* de cuatro orbitales, el 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z; y la capa *M* de nueve orbitales, uno 3s, tres 3p y cinco 3d. Hay que hacer notar que las capas están constituidas por subcapas de igual número cuántico principal (la capa *M*, número cuántico principal 3, está compuesta por subcapas o subniveles de energía 3s, 3p, 3d). Sin embargo, dentro de la química orgánica, los orbitales *s* y *p* tienen la función más importante.

De esta forma el estado de un electrón está descrito por sus cuatro números cuánticos, y el *principio de exclusión de Pauli* postula que en *un átomo no puede haber dos electrones con los cuatro números cuánticos iguales*. El resultado de esto, es que un orbital solo puede estar ocupado por dos electrones, y que estos deben poseer espines opuestos. Por ejemplo, el único electrón extra-nuclear en el hidrógeno, ocupa el orbital 1s de la capa *K*. El orbital 1s tiene simetría esférica, y este electrón puede ser considerado como moviéndose al azar dentro de este volumen esférico. El átomo de helio, por su parte, está constituido

por un núcleo con una carga positiva de 2 y dos electrones extra-nucleares. Estos dos electrones se encuentran ambos en el orbital 1s, pero se diferencian en su número cuántico de espín; esto es, los dos electrones tienen espines opuestos. El orbital 1s está ahora <<lleno>>. En el caso del litio, con número atómico 3, el tercer electrón ocupa el orbital con el próximo número cuántico principal más alto, el orbital 2s. Este orbital puede contener dos electrones con espines opuestos.

Con el número atómico creciente, los electrones adicionales se van encontrando en orbitales atómicos superiores sucesivos. Los tres orbitales 2p son ocupados sucesivamente por un único electrón (la regla de Hund establece que los distintos orbitales de una subcapa son ocupados cada uno de ellos, por un único electrón, antes de que se inicie el apareamiento de los electrones), hasta el nitrógeno que puede ser representado por $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$. El enlace de los electrones de los orbitales 2p comienza en el oxígeno, en el que la distribución de los electrones es $1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y^1 2p_z^1$.

La configuración electrónica del carbono puede ser representada por $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$ y nos permite que estén presentes dos tipos de enlaces, la sp^2 y la sp^3 . Cuando se combinan dos átomos de carbono con hibridación sp^3 se obtiene un enlace denominado σ . Por otro lado, si los átomos a unir presentan hibridación sp^2 , se formará además del enlace σ , un enlace π . Este último enlace se produce, cuando el orbital p de la hibridación sp^2 se encuentra lo suficientemente cerca de un orbital p de otro átomo de carbono, estos se traslapan y los electrones se aparean. En la Figura (3.1) se muestra el esquema de la superposición de dos orbitales atómicos frontalmente correspondiente a un enlace σ (a), o lateralmente correspondiente a un enlace π (b).

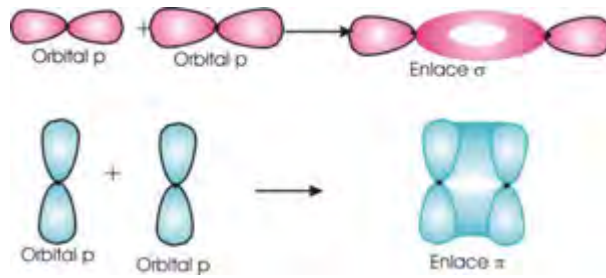


Figura 3.1 Formación de enlaces sigma y pi.

La presencia simultánea de un enlace π y uno σ forman un enlace doble. En la Figura (3.2) se muestra un ejemplo de la formación de los enlaces π y σ en la molécula de etileno, C_2H_4 .

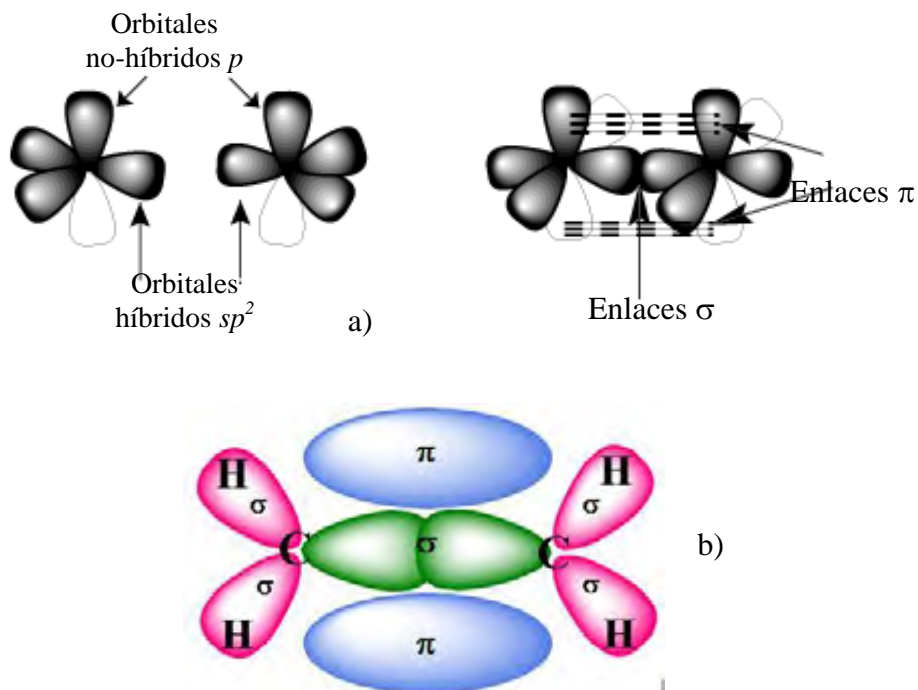


Figura 3.2 Enlaces presentes en la molécula de etileno, C_2H_4 . Existen enlaces σ entre los átomos de carbono-carbono y carbono-hidrogeno. Los dos orbitales $2p_z$ de los átomos de carbono se traslapan produciendo un enlace π , que se encuentra por encima y por debajo del plano de la molécula.

Las moléculas que se analizaron en este trabajo de tesis, todas están referidas a una configuración de conjugación π . Las bandas π son regiones de distribución de carga eléctrica deslocalizables por encima y por debajo de los ejes interatómicos [17].

3.2.2 Compuestos del carbono

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 si mismo y poder interactuar con otros elementos [50].

Un compuesto conjugado es aquél en el que los átomos que lo componen están unidos mediante enlaces covalentes simples y múltiples alternados (por ejemplo, C=C-C=C-C), ver Figura (3.3). En un compuesto conjugado, los electrones no pertenecen a un solo enlace o átomo, sino a un grupo, y por esta razón los electrones no están localizados sino que exhiben movilidad intramolecular.

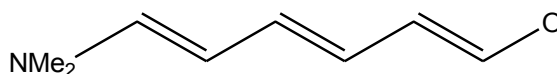


Figura 3.3. Ejemplo de un compuesto conjugado.

Una manera de clasificar a los compuestos orgánicos es de acuerdo a los tipos de enlaces que se presentan en la molécula, obteniéndose compuestos saturados e insaturados; los saturados presentan únicamente enlaces simples (covalentes) entre sus átomos constituyentes, mientras que en los insaturados puede haber dobles y triples enlaces.

Como hemos visto, el átomo de carbono, por tener cuatro electrones de valencia, tiende a rodearse por cuatro átomos, con los que comparte cuatro de sus electrones para así completar su octeto, que es lo máximo que puede

contener en su capa exterior. Los alquinos y los hidrocarburos aromáticos orgánicos se caracterizan por el tipo de enlace que tienen.

(a) **Alquinos.** Llamada también serie de acetilénica y se caracterizan por un triple enlace (un enlace sigma y dos enlaces π) en alguna parte de su estructura molecular. El primer miembro de la serie es el etilo o acetileno ($\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$). Los alquinos forman fácilmente reacciones de adición a través del triple enlace.

(b) **Hidrocarburos aromáticos.** Son compuestos que tienen estructuras moleculares basadas en las del benceno C_6H_6 . Toda la estructura es plana y la distancia de enlace C-C es intermedia entre el enlace simple y el doble. La estructura del benceno se puede representar como un híbrido de resonancia.

3.2.3 Grupos funcionales

Las características estructurales que permiten clasificar a los compuestos conforme a su reactividad se llaman *grupos funcionales* [51]. Un grupo funcional es parte de una molécula más grande y está formado por átomos o grupos de átomos que confieren una característica en específico al compuesto, sin importar su tamaño y su complejidad. Por ejemplo, el más sencillo es el enlace doble $\text{C}=\text{C}$. En la química orgánica existe una infinidad de grupos funcionales, sin embargo, los compuestos orgánicos de interés para aplicación fotónica son aquellos compuestos que contienen grupos funcionales con la habilidad de donar o aceptar electrones en el sistema electrónico π . Los grupos funcionales más comunes, empleados como donador tienen la característica de tener pares de electrones libres en su orbital *p*, por ejemplo, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$, NH_2 , $\text{N}(\text{Me})_2$, OM , etc.; en el caso de los grupos funcionales aceptadores por lo general son de orbital *s*, como el nitro (NO_2), nitrilo ($-\text{C}\equiv\text{N}$), $\text{CHC}(\text{CN})_2$, etc [17].

3.3 Compuestos orgánicos con propiedades no lineales

Las no linealidades electrónicas de los materiales orgánicos eficientes dependen fuertemente de: las unidades moleculares con una alta deslocalización de electrones π a lo largo de la cadena, de la naturaleza del sistema conjugado, de la longitud de conjugación π , de la fuerza de los grupos donadores y aceptores de electrones contenidos en los materiales orgánicos; logrando así que las moléculas sean fácilmente polarizables, provocando un incremento en las no linealidades.

3.3.1. Componentes moleculares: donadores, aceptores y puentes π

Hay tres componentes esenciales que se requieren para los cromóforos fotónicos absorbentes de dos fotones altamente activos, estos son grupos donadores de electrones (D), un puente polarizable π , y grupos aceptores de electrones (A) [17, 53]. Los grupos D y A pueden ser incorporados dentro de estructuras que contienen dobles enlaces conjugados o bien servir como grupos terminales, estos sistemas electrónicos pueden formar dipolos eléctricos. Este sistema puede girar libremente por la acción externa de un campo eléctrico aplicado. Mediante grupos específicos donador-aceptor (moléculas push=pull) colocados en los extremos de la cadena conjugada se pueden obtener distintas propiedades químicas y ópticas; el número y la combinación apropiada de estas componentes dan como resultado estructuras dipolares (asimétrico, D- π -A), cuadrupolares (simétrico, D- π -D, A- π -A, D-A-D, A-D-A A-D-D-A) u octopolares [48, 53]. En la Figura (3.4) se muestra la representación de un sistema conjugado dipolar, cuadrupolar u octopolar con doble anillo.

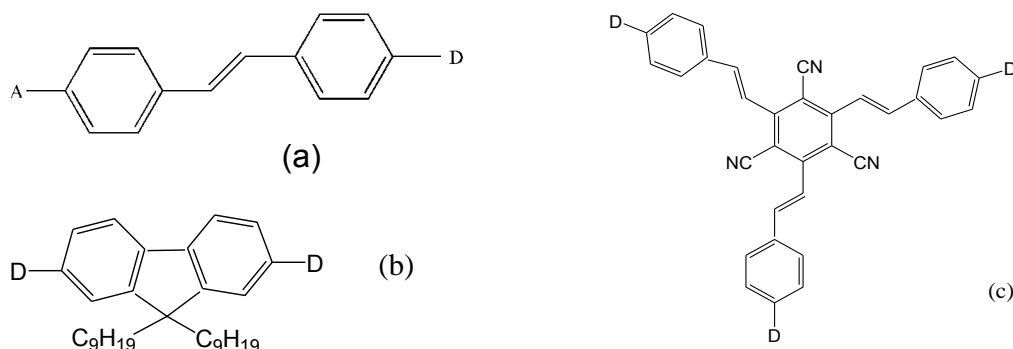


Figura 3.4. Sistema de conjugación π con doble anillo, *D* representa el grupo donador y *A* el grupo aceptor. (a) Estructura dipolar, (b) Estructura cuadrupolar y (c) Estructura octopolar.

Por ejemplo, la banda de absorción de los sistemas conjugados se encuentra a frecuencias más bajas que los sistemas no conjugados y se puede modificar incrementando la longitud de conjugación π o insertando grupos donadores y aceptores de electrones en el sistema conjugado; es decir, la absorción característica de cada compuesto orgánico depende del efecto de conjugación π . Un grupo donador proporciona electrones adicionales al sistema π conjugado, permitiendo una fuerte interacción a partir de la combinación donador-aceptor. Las estructuras orgánicas pueden ser químicamente modificadas, lo que implica que las propiedades ópticas lineales y no lineales pueden alterarse.

Sin embargo, elementos estructurales como la longitud **conjugada efectiva**, el grado de **coplanaridad** y el aumento de la **polarizabilidad** de la molécula no sólo aumentan las propiedades no lineales (como por ejemplo la sección transversal de absorción de dos fotones, TPA), sino probablemente cambian la longitud de onda del pico máximo de TPA hacia una longitud de onda más larga.

Las estructuras frecuentemente estudiadas para materiales de dos fotones son los cuadrupolos empleando como núcleo un fenil, difenil, dihidrofenantrenil o antraceniil, entre otras y enlaces $C=C$ como la longitud de conjugación. Por

ejemplo los derivados de fluoreno son empleados como núcleos debido a su capacidad de extender la longitud de conjugación a través de su estructura plana. La preparación de materiales con propiedades fónicas y opto-electrónicas se realizan a partir de moléculas orgánicas con las características antes mencionadas, combinando monómeros orgánicos para formar polímeros.

3.4 POLÍMEROS: ESTRUCTURAS y PROPIEDADES GENERALES

La palabra polímero se utilizó por primera vez en 1866. Los primeros polímeros se fabricaron de materiales orgánicos naturales provenientes de productos animales y vegetales. El primer polímero sintetizado fue un fenol formaldehído, un material termoestable desarrollado en 1906, llamado *quelita* (nombre comercial, según L. H. Backeland, 1963-1944) [54]. Los polímeros comerciales, incluyendo el polipropileno, el cloruro de polivinilo (PVC), polimetilmetacrilato y otros son todos fabricados de una manera similar; estos materiales se conoce como **polímeros orgánicos sintéticos** y son considerados materiales aislantes. Sin embargo, en 1970 emergió una clase nueva de polímeros semiconductores conocidos como polímeros orgánicos π conjugados. Los polímeros semiconductores contienen electrones π conjugados en la cadena principal del polímero y son de interés en el campo de la fotónica debido a sus propiedades conductoras de electrones. Estos tipos de materiales son prometedores para el procesamiento de información electrónica, moduladores e interruptores ópticos, siendo esta tecnología muy atractiva para transporte, procesamiento y grabado de una gran cantidad de información.

En 1990 el progreso de la ingeniería molecular logró el desarrollo de una nueva generación de materiales orgánicos, los polímeros fotorrefractivos. El campo de los polímeros orgánicos fotorrefractivos se inició cuando se tuvo la primera evidencia del efecto fotorrefractivo en un cristal orgánico, y creció rápidamente después de la demostración de fotorrefractividad en un sistema

polimérico. Aplicaciones como correlación óptica, holografía en tiempo real, memorias ópticas e interconectores reconfigurables han sido demostrado con materiales fotorrefractivos. En la actualidad existe una gran diversidad de polímeros conjugados, donde la investigación se centra en mejorar su funcionamiento variando sus propiedades y estructuras de acuerdo a las aplicaciones en específico que se le pretenda dar. Por ejemplo, el material Poli(3-exiltiofeno) [P3HT] y el Fenil-C₆₁-butiril ácido metil ester [PCBM] al ser mezaclados en una proporción adecuada, es una material excelente para celdas solares. Otros materiales interesante altamente fotoluminiscente con propiedades no lineales son los polímeros derivados de la familia del fluoreno, los polidiacetilenos, los poliacetilenos, los polianilenos, los polímeros heteroaromaticos, politiofenos, etc.

3.4.1 La estructura de los polímeros

Las propiedades de los polímeros dependen de las estructuras de las moléculas poliméricas individuales, en lo que se refiere a su forma y tamaño, y en la manera en que están organizadas para formar una estructura. Las moléculas de los polímeros se caracterizan por su tamaño de otros compuestos orgánicos.

Los polímeros son **moléculas de cadena larga (macromoléculas o moléculas gigantes)** que se forman por polimerización, esto es, por el enlace y enlace cruzado de diferentes monómeros. Los **monómeros** son compuestos de bajo peso molecular que se agrupan químicamente entre si dando lugar a una molécula de gran peso molecular, llamada polímero; estos polímeros pueden consistir de una cadena lineal o una macromolécula tridimensional, como es el caso de los polímeros estudiadas en esta tesis (lineal e hiperramificada).

La palabra **mero**, del griego *meros*, que significa parte, indica la unidad repetitiva mas pequeña. El término **polímero** significa “*muchos meros*” (o unidades) comúnmente repetidos cientos de veces en una estructura en cadena.

La mayor parte de los monómeros son materiales *orgánicos* en los cuales los átomos de carbono están unidos por unidades covalentes (compartiendo electrones) con otros átomos como el hidrógeno, oxígeno, nitrógeno, flúor, cloro, silicio y azufre.

3.4.2. Polimerización

Los monómeros se pueden enlazar en unidades repetitivas para formar moléculas más largas y más grandes (polímeros), mediante un proceso químico llamado **reacción de polimerización**. Los procesos de polimerización son complejos, aquí solo se describirán brevemente. Aunque existan muchas variantes existen dos procesos básicos de polimerización: por condensación y por adición.

En la **polimerización por condensación**, los polímeros se producen debido a la formación de uniones entre dos tipos de meros en reacción. Una característica de esta reacción es que los subproductos de la misma como el agua se extraen por condensación (de ahí el nombre). El proceso también se conoce como **reacción en etapas**, porque la molécula del polímero crece etapa por etapa hasta que se consume todo el reactivo.

En la **polimerización por adición**, la unión ocurre sin subproductos de la reacción. Se conoce como “reacción en cadena” debido a la alta velocidad a la cual se forman de manera simultánea las moléculas largas, por lo general en cuestión de pocos segundos. En ésta reacción se agrega un iniciador para abrir la doble unión entre dos átomos de carbono; éste inicia el proceso de unión al agregar mucho más monómeros a una cadena en crecimiento. Por ejemplo, los monómeros de etileno (Fig. 3.5a) se unen para producir el polímero polietileno (Fig 3.5b).

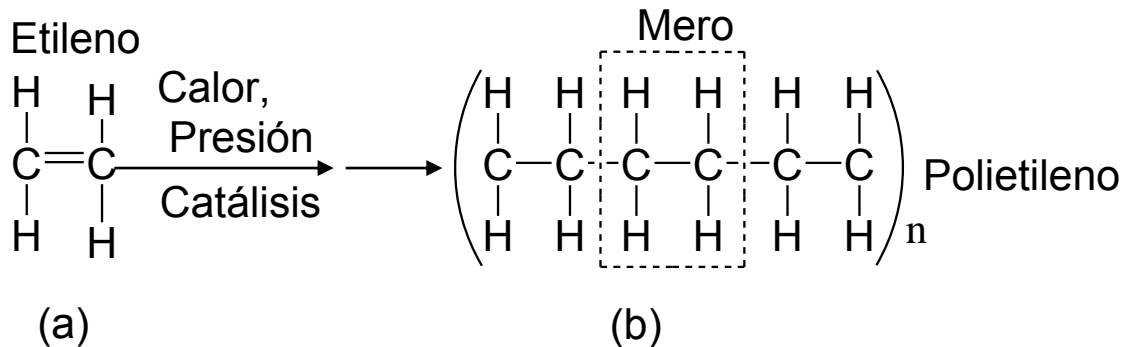


Figura (3.5). Estructura básica de las moléculas de los polímeros: (a) Molécula del etileno; (b) Polietileno, una cadena lineal de muchas moléculas de etileno.

Peso Molecular. La suma de los pesos moleculares de los meros en una cadena representativa se conoce como el **peso molecular** del polímero. Mientras mas elevado sea el peso molecular de un polímero dado, mayor será la longitud promedio de la cadena. La mayor parte de los polímeros comerciales tienen un peso molecular entre 10,000 y 10,000,000 gr/mol. Dado que la polimerización es un evento aleatorio, las cadenas del polímero producidas no son todas de la misma longitud, sino que las longitudes de cadena producidas se presentan en una curva de distribución normal. Mediante el promedio determinamos y expresamos el peso molecular de un polímero en una base estadística.

La dispersión de los pesos moleculares de las cadenas se conoce como **distribución del peso molecular** (MWD, por sus siglas en inglés). El peso molecular de un polímero y su MWD tienen gran influencia sobre sus propiedades. Por ejemplo, en relación al tema de esta tesis, el peso molecular puede tener una gran influencia en el aumento de la eficiencia cuántica y fluorescencia inducida por uno y dos fotones de cada polímero.

Polímeros lineales. Los polímeros tipo cadena que aparecen en la Figura (3.6a) se llaman polímeros lineales debido a su estructura secuencial. Una molécula lineal no necesariamente es de forma recta. En general un polímero esta

formado de más de un tipo de estructura; un polímero lineal puede contener algunas cadenas ramificadas y algunas entrelazadas. Como resultado de estas ramificaciones y entrelazamientos, pueden modificar las propiedades ópticas del polímero.

Polímero ramificado. Las propiedades de un polímero no solo dependen del tipo del monómero, sino también de su arreglo en la estructura molecular. En los **polímeros ramificados** (3.6b), cadenas de ramas laterales se conectan a la cadena principal durante la síntesis del polímero. La ramificación interfiere con el movimiento relativo de las cadenas moleculares; como resultado, se incrementa la absorción no lineal, fluorescencia, fotoisomerización, etc. La densidad de los polímeros ramificados es menor que la de los polímeros de cadena lineal, porque las ramas interfieren con la eficiencia de empalmar las cadenas del polímero.

Polímeros de enlace cruzado o entrelazados. Generalmente de estructura tridimensional, los **polímeros entrelazados** tienen cadenas adyacentes unidas por enlaces (Fig 3.6c). Los polímeros con una estructura de cadenas entrelazadas se conocen como **termoestables**. El enlace cruzado tienen una importante influencia en las propiedades no lineales del polímero, ya que se han encontrado valores grandes de absorción de dos fotones en este tipo de polímeros.

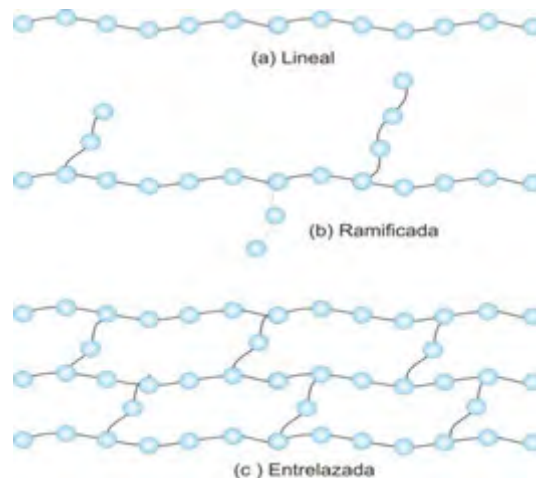


Figura 3.6 Ilustración esquemática de cadenas de polímeros, (a) Estructura lineal, (b) Estructura ramificada y (c) Estructura de enlace o entrelazadas.

Dendrímeros y polímeros hiperramificados. Los dendrímeros son definidos como polímeros monodispersos, mientras que los polímeros hiperramificados son polidispersos. La síntesis de los dendrímeros es tedioso porque esto implica control absoluto de todos los pasos de la síntesis, sin embargo los polímeros hiperramificados pueden ser más fácilmente sintetizados, por una polimerización conveniente de un paso. Los polímeros hiperramificados tienen buena solubilidad en disolventes orgánicos comunes, forman películas delgadas de buena calidad y poseen una característica ventajosa en comparación con los polímeros lineales convencionales, debido a que contienen alta densidad de cromóforos NLO. En la Figura 3.7 se muestra el esquema de un dendrímeros y un polímero hiperramificados.

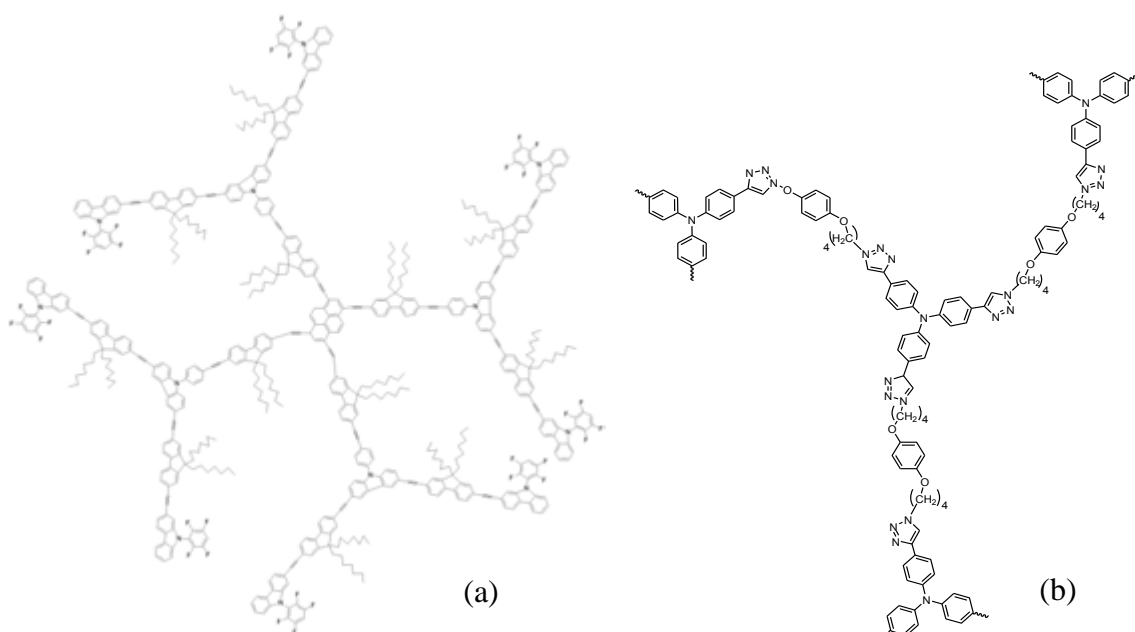


Figura 3.7 Esquemática de un (a) dendrímeros y (b) un polímero hiperramificado.

3.4.3 Polímeros con aplicaciones fotónicas

En años recientes ha surgido un gran interés por sintetizar y caracterizar polímeros lineales conjugados nuevos con propiedades ópticas no lineales de

tercer orden ($\chi^{(3)}$), es así como los esfuerzos de investigación son enfocados en optimizar las propiedades ópticas no lineales en los polímeros orgánicos conjugados. Se espera que los polímeros orgánicos conjugados encargados de los efectos NLO de tercer orden, tengan las siguientes características para los dispositivos NLO:

- a) Susceptibilidad NLO de tercer orden grande
- b) Tiempo de respuesta rápido en sub-picosegundo
- c) Constante dieléctrica baja
- d) Ancho de banda amplio
- e) Química adaptada a propiedades físicas y ópticas
- f) Fácil procesamiento en película delgadas, fibras e incluso en cristal líquido
- g) Resistencia mecánica y flexibilidad
- h) Estabilidad
- i) Operación a temperatura ambiente
- j) Compatibilidad con estructuras semiconductoras integradas
- k) No tóxicos.

Una combinación adecuada de estas propiedades físico-químicas hacen a los polímeros orgánicos π conjugado candidatos ideales para óptica no lineal de tercer orden. Ciertamente, los materiales poliméricos pueden ser sujetos a algunas restricciones, tal como rango de temperatura de operación límite. Debido a que los polímeros proporcionan oportunidades de modificaciones químicas ilimitadas, estos inconvenientes podían superarse con el desarrollo de materiales y técnicas nuevas.

Otro de los esfuerzos de investigación en los polímeros con propiedades de $\chi^{(3)}$ son enfocados en optimizar los valores de la susceptibilidad en general, y particular se le ha dado gran atención a las propiedades ópticas no lineales de absorción de dos fotones. Los valores de NLO en un polímero conjugado se ve

afectado por las ramificaciones ya que aumenta gradualmente los valores de TPA conforme al número de ramificaciones. Teniendo así en la actualidad el desarrollado de nuevos polímeros conteniendo una alta densidad de cromóforos NLO, como son los dendrimeros, los polímeros ramificados e hiperramificados. Un caso particular de este tipo de polímero está los poliines hiperramificados. Los poliines hiperramificados son octopolos raramente sintetizados por la dificultad de obtener un poliine soluble en la mayoría de los disolventes orgánicos, complicando así su caracterización óptica debido a que la mayoría son realizados en solución y en consecuencia sus propiedades no lineales no han sido reportadas.

3.4.4 Efectos ópticos no lineales en Polímeros Conjugados

Los polímeros conjugados han sido el tema de interés para el estudio de procesos ópticos no lineales de tercer orden ($\chi^{(3)}$). Su rápida respuesta óptica no lineal se le atribuye a sus cadenas poliméricas principales unidimensionales con una extendida deslocalización de electrones π que favorecen a la polarización molecular a grandes distancias y por lo general están compuestos de anillos aromáticos [55]. Las estructuras químicas mostradas en la Figura (3.7) son algunos ejemplos más comunes de anillos aromáticos empleados en los polímeros semiconductores con ciertas características:

Polidiacetilenos: son polímeros totalmente conjugados con la unidad de repetición genérica $=(CR-C \equiv C-CR)=$. Ellos son preparados por fotoquímica o polimerización termal de sus respectivo monómeros diacetylene ($R-C \equiv C-C \equiv C-R$) en el estado cristalino.

Poli(p-fenilenvinilenos) (PPVs): Son muy prometedores para aplicaciones opto-electrónicas y fotónicas, esto se debe a la combinación de sus propiedades en la formación de películas delgadas con su facilidad en sintonizar

sus propiedades eléctricas y ópticas. Tiene aplicaciones interesantes para **laseo de conversión hacia arriba**.

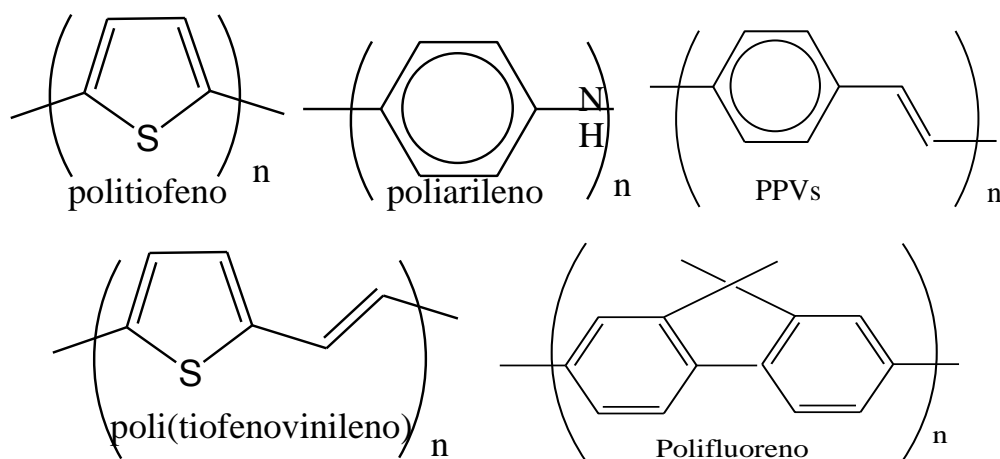


Figura (3.7) Ejemplo de algunos polímeros conjugados.

3.5 Factores de estructura Molecular

La eficiencia de una molécula absorbente de dos fotones es determinada por su sección transversal de TPA, denotado por los símbolos σ_M . La sección transversal de TPA σ_M es diferente del coeficiente β de TPA, β es un parámetro macroscópico y proporcional al producto de la sección transversal de TPA y la concentración de la molécula absorbente. Así, una comprensión de la relación estructura propiedad requiere una teoría microscópica (mecánico cuántico) describiendo los eigen-estados electrónicos así como el comportamiento de transición de una molécula.

Con bandas electrónicas caracterizadas por un gap energético en la región visible, la mayoría de las moléculas orgánicas de conjugación π son materiales prometedores para aplicaciones de TPA en el infrarrojo cercano, donde usualmente son transparentes. Desde el punto de vista de la electrónica estructural y procesos fotofísicos hay una fuerte correlación entre los procesos de transferencia de carga intermolecular y absorción de dos fotones. Así, se sigue

que el momento dipolar permanece en el estado base así como la transición dipolar conectada a otro estado base o estado excitado, teóricamente se consideran factores claves en procesos de TPA. Sin embargo, en la práctica hay por lo menos tres factores extrínsecos que tienen que ser considerados durante la determinación experimental de la sección transversal de TPA para un sistema molecular dado: (a) escala de tiempo implicado en diversos mecanismos de absorción, y la velocidad de respuesta limitado por una técnica de medida específica; (b) perturbación de la estructura del estado por los alrededores; y (c) el límite de intensidad en el cual otras absorciones no lineales y/o eventos fotoquímicos pueden causar cambios permanentes en la estructura molecular. Es decir para una comparación significativa de los valores de σ_M en una estructura o sistema molecular similar, las condiciones experimentales deben ser iguales.

3.6 Importancia de la absorción del estado excitado en la determinación de la sección transversal

El papel de la absorción del estado excitado (ESA por sus siglas del inglés) debe ser precisado en la medición de la sección transversal de dos fotones, esto es debido a que está implícito en la absorción no lineal (transmisión) o en la fluorescencia, usando como fuente de excitación pulsos láser de nano-segundos u otras veces de pico-segundos. Sin embargo, un proceso de TPA pueden aumentar considerablemente las poblaciones moleculares en estados excitados; así, un proceso secundario, es decir, la absorción en cascada de un fotón por el estado excitado puede crear una contribución adicional a la atenuación no lineal observada en la intensidad del haz láser de entrada. El valor medido de la sección transversal efectiva de un cromóforo TPA, en el régimen de nanosegundos por el método Transmisión no lineal, puede ser 2 órdenes de la magnitud más grande que el valor de la sección transversal obtenida por una medida de femto-segundo [48].

3.7 Moléculas Orgánicas con aplicación multifotón.

Las aplicaciones de procesos multifotón, están relacionadas con la componente imaginaria de la susceptibilidad no lineal de tercer orden. La mayoría de los esfuerzos de investigación son enfocados en desarrollar materiales con propiedades de TPA y una lista completa de secciones transversales de TPA para diferentes tipos de orgánicos medidos bajo excitación de femtosegundos, se puede encontrar en el review realizado por Guang S. He et al acerca de materiales absorbentes de dos fotones [48].

Por otro lado N. S. Makarov et al midió la sección transversal de diferentes colorantes orgánicos comerciales en un rango de 550-1600nm, empleando como fuente de excitación un láser de Ti:Zafiro. Los valores varían de 0.01- 730 GM; los valores medidos tienen una fidelidad y resolución de longitud de onda alta. Los valores estimados tienen una exactitud del 10%, se encuentran en un buen acuerdo con la literatura y pueden ser usados como referencias [56].

Chou et al estudió y sintetizó los cromóforos conteniendo núcleos de bitiofenos y varios grupos terminales alquinos como es el 3,5,3',5'-tetrabromo-[2,2']bitiofeno; demostrando que al variar los grupos sustituyentes donadores o aceptores alquíniles, se logra aumentar los valores de la sección transversal de 132 GM a 1120 GM. Bajo bombeo de femtosegundos los cromóforos cuadrupolares disueltos en CH_2Cl_2 exhibieron valores de la sección transversal de 5 veces más grande; demostrando que al agregar segmentos push-pull en diferentes arreglos alteran la propiedad correspondiente a TPA, un aumento en la fuerza de los donadores y aceptores en cromóforos para TPA con un arreglo A- π -D- π -A aumenta el momento cuadrupolar y por consiguiente la sección transversal [26].

O. Mongin et al sintetizó y caracterizó dos fluoróforos derivados de fluorenileno-vinileno de tres ramificaciones con un diseño estructural de D(- π -A)₃ y D(- π -D)₃. Estas moléculas están basadas sobre el ensamble de una ramificación de trifenil amino actuando también como grupo donador, conectores conjugados



de fluorenileno-vinileno y grupos peripheral como donador o aceptor. Estos compuestos contienen una alta solubilidad en solventes orgánicos, alta eficiencia cuántica y una sección transversal de TPA en la región del infrarrojo cercano de 3660 GM en el régimen de fs [57].

H. J. Lee et al reportó el diseño y la síntesis de vidrios moleculares bifuncionales multiramificados con propiedades multifoton y la característica de ser fáciles de fabricar en películas amorfas. En estos compuestos estudiados emplearon como núcleo unidades de trifenil amino y como brazos grupos de 4-(2-etilhexilsulfonil)benceno-(1E)-2-vinil o 4-{2-[4-(2-etilhexilsulfonil)fenil]-(1E)-vinil}benceno. Estas moléculas fueron caracterizadas por el método de transmisión no lineal. Los valores medidos de la sección transversal fueron del orden de 2700 GM y estos valores aumentaron significativamente con el número de brazos y la longitud de conjugación a 9400 GM [58].

CAPÍTULO 4. TECNICAS EXPERIMENTALES

4.1 *Introducción*

A lo largo de este capítulo presentaremos las características de preparación de las muestras en estado líquido y sólido. Así mismo se presentarán las modificaciones en el arreglo óptico para cada parámetro a medir y la estructura química de las moléculas y polímeros orgánicos utilizados.

4.2 *Preparación de las muestras*

Una buena caracterización requiere el estudio de diferentes propiedades de las moléculas. En esta tesis se realizaron estudios sobre la sección transversal de fluorescencia excitada por dos fotones, eficiencia cuántica, fluorescencia a bajas temperaturas y la influencia del disolvente en la morfología de películas delgadas.

Para experimentos de fluorescencia excitada por dos fotones fueron preparadas soluciones de las moléculas y polímeros FG249, PMC300 y HBP1D cuyos nombres completos y estructuras químicas se muestran abajo. Estos compuestos se disolvieron en cloroformo. Para calcular la sección transversal de TPA y la eficiencia cuántica de estas moléculas se usaron colorantes láser como moléculas de referencia estándar. Los colorantes láser utilizados fueron Rodamina 6G, Rodamina B y coumarina 480, adquiridos de Exciton Inc. Las concentraciones típicas utilizadas para la caracterización espectroscópica fueron de 10^{-5} mol/L. Para reducir el error introducido por la preparación de soluciones a baja concentración primero se prepararon concentraciones relativamente altas de 3×10^{-3} mol/L, y después fueron diluidas a concentraciones de 10^{-5} mol/L. Para lograr esta concentración en cada solución molecular se siguieron los siguientes pasos:

1. Pesar los miligramos correspondientes en una balanza.
2. Disolver cada molécula/polímero en diferentes disolventes, ver tabla (4.1).
3. Para tener una distribución homogénea de solvente-molécula, la muestra fue agitada en un dispositivo ultrasónico por 10 min.

A continuación se enlistan los nombres químicos y por simplicidad la nomenclatura utilizada para las diferentes moléculas a estudiar.

- FG249 : 4,7-bis(9,9-dimetil-9H-fluoreno-2-il)benzo[c][1,2,5]tiadiazole
- PMC300 : poli[4-(6-[2-oxo-N-fenilindol-1-il]-9,9-dimetil-9H-fluoreno-2-yl)-7-(9,9-dimetil-9H-fluoreno-2-yl)benzo[c][1,2,5]] tiadizol
- HBP1D : poly[tris(4-etinilfenil)amina]

Cada una de las estructuras moleculares que se estudian en esta tesis se refieren a un sistema de conjugación π . La importancia del estudio de las moléculas radica en que sus propiedades como absorbedores no lineales no han sido estudiadas ampliamente en la literatura. En este sentido nuestro grupo de trabajo ha venido desarrollando estudios sobre las propiedades ópticas de varios sistemas π -conjugados, esto de manera conjunta con un grupo de investigadores químicos, los cuales nos proporcionaron las moléculas y polímeros a estudiar.

La estructura molecular del monómero FG249 y su polímero PMC300 son representadas en la Figura (4.1). Estos compuestos con bases de fluorenos son de gran interés porque pertenecen a la familia de los materiales orgánicos que poseen fuerte conjugación de π -electrones. El fluoreno es una unidad de arileno, bien conjugado y fácil para sustituir con grupos solubilizantes. Este conocimiento es crítico para un diseño razonado de nuevos materiales NLO de segundo y

tercer orden basados en moléculas de bajo peso molecular y polímeros. Las transiciones electrónicas de los compuestos basados en fluoreno pueden ser fácilmente sintonizables variando la naturaleza de las co-unidades en la cadena principal, y la transferencia de carga inter-cadena puede realzar las propiedades NLO entre las unidades deficientes y con exceso de electrones.

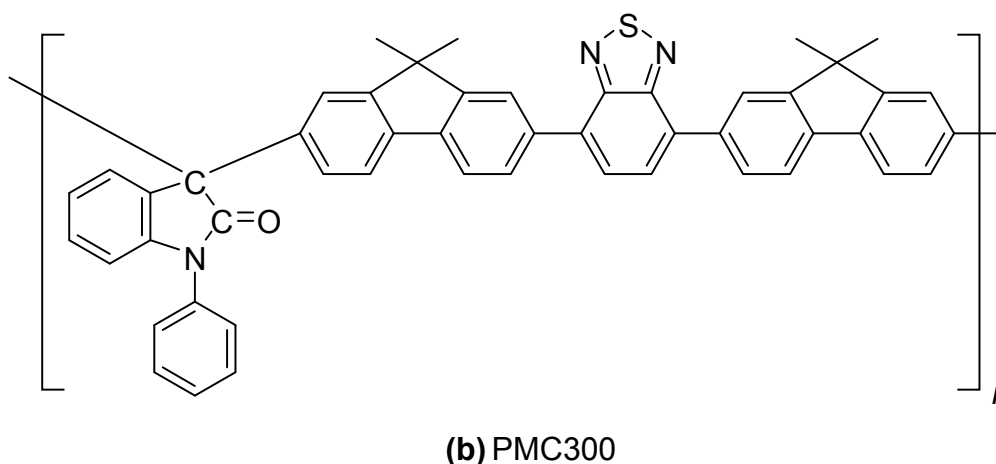
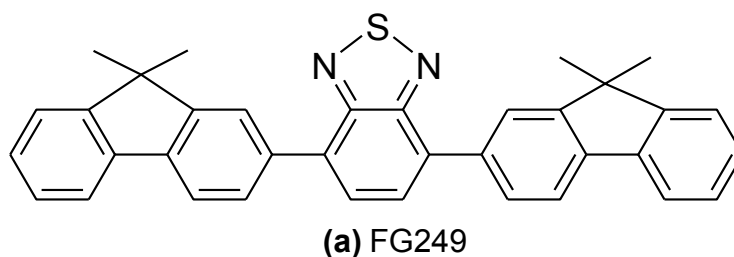


Figura (4.1). Estructura molecular de (a) monómero FG249 y (b) polímero PMC300.

El polímero HBP1D está constituido de unidades de trifeníl-amino ver (Figura 4.2). Este polímero hiperramificado es octopolar y esta compuesto por ramificaciones de trifeníl-amino unidos por cadenas de enlaces covalentes triples y simples alternados, (cadenas poliines) de ahí que se trate de un sistema poliino. Es decir, esta caracterizado por cadenas de la forma $-C \equiv C - C \equiv C -$. El peso molecular de este poliino es de 24 000 gr/mol, detalles de la síntesis son reportados en la referencia [59]. La tabla 4.1 resume las características de este

compuesto junto con el de los compuestos de fluoreno así como los colorantes láser usados como referencia en esta tesis.

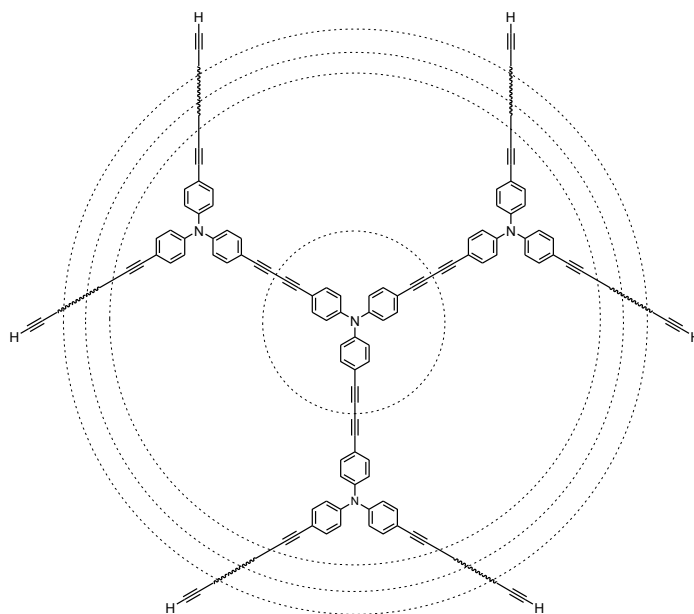


Figura (4.2). Estructura molecular del polímero hiperramificado HBP1D.

Tabla (4.1). Características de las muestras usadas en el estudio de la sección transversal de absorción de dos fotones.

Molécula/polímero	Peso molecular gr/mol	Concentración molar (mol/lit)	Disolvente
Coumarin 480	255.32	1.08×10^{-5}	Etanol
Rodamina 6G	543.02	1.02×10^{-5}	Etanol
Rodamina B	479.02	1.04×10^{-5}	Etanol
HBP1D	24100	1×10^{-5}	Cloroformo
FG249	800	1.04×10^{-5}	Cloroformo
PMC300	121600	1×10^{-5}	Cloroformo

4.3 Arreglo experimental para la caracterización de fluorescencia inducida por uno y dos fotones

La eficiencia de absorción de dos fotones fue estudiada por la técnica de fluorescencia inducida por absorción de dos fotones usando un láser de femtosegundos (fs) de Titanio:Zafiro (marca spectra Physics, modelo Tsunami). El arreglo experimental utilizado para medir la sección transversal es mostrado en la Figura (4.3). Este láser es sintonizable a longitudes de onda λ_{p2} entre 730 a 860 nm. El haz láser es enfocado dentro de una celda de cuarzo de 1 cm de longitud (Contenedor de las muestras de cuatro caras pulidas) formando un spot de micrómetros (μm) de radio aproximado; la lente (L1) focalizadora fue de distancia focal igual a 5 cm. Una placa retardadora de media longitud de onda ($\lambda/2$) y un polarizador (P) fueron usados para controlar la intensidad de excitación. Una segunda lente (L2) fue colocada a su distancia focal respecto a la muestra con el fin de recolectar y colimar la fluorescencia inducida por dos fotones (λ_f). Con la finalidad de atenuar los efectos de absorción lineal de la fluorescencia el haz de excitación fue focalizado muy cerca de una de las paredes laterales de la celda de cuarzo. La fluorescencia excitada por dos fotones λ_f fué colectada y focalizada por una tercera lente (L3) en la rendija de un espectrómetro donde se registró la fluorescencia con un arreglo lineal de detectores (CCD). La distancia focal (f) de las lentes positivas fueron de $f=5$ cm para cada uno. Como podemos ver de la Figura (4.3), la fluorescencia es recolectada a 90° respecto al bombeo, para eliminar la mayor cantidad del haz de bombeo quedando solo la porción esparcida por la muestra, la cual es bloqueada por un filtro de infrarrojo KG5 de Schott.

La señal fluorescente excitada por dos fotones fue obtenida bajo las mismas condiciones experimentales tanto para el monómero FG249, para los polímeros PMC300 y HBP1D como para los colorantes láser usados como referencia estándar.

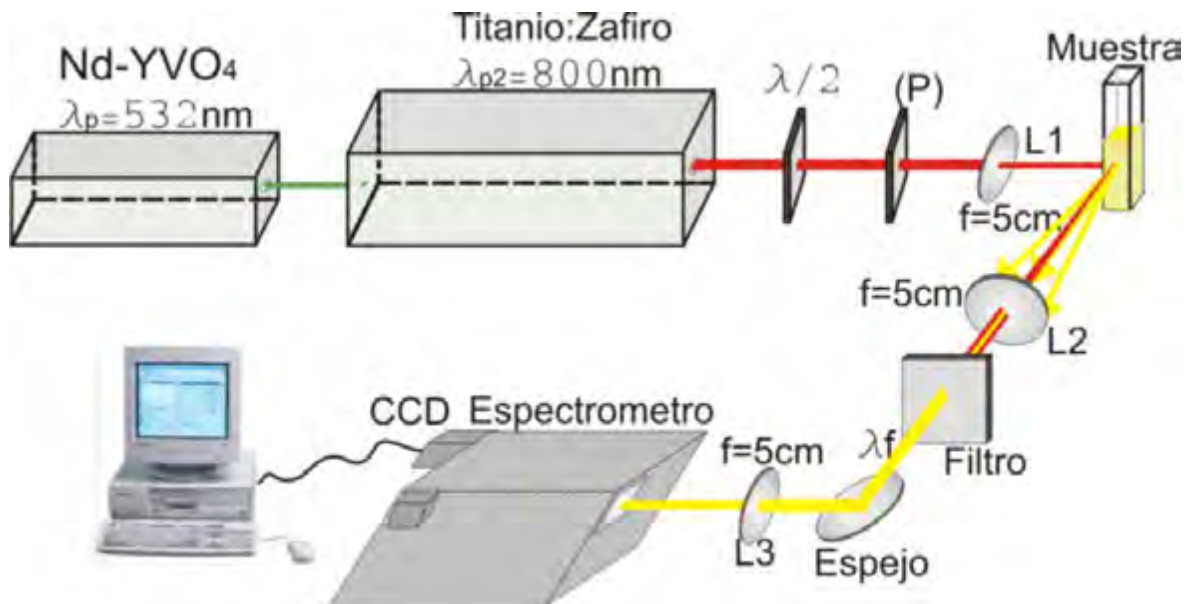


Figura (4.3). Arreglo experimental para medir la sección transversal de fluorescencia excitada por dos fotones. El bombeo es atenuado con una placa de ($\lambda/2$) y un polarizador, posteriormente L1 enfoca el bombeo en la muestra y la fluorescencia es recolectada a 90° por L2, y L3 enfoca la fluorescencia dentro de la rendija del espectrofotómetro; el filtro pasa bajos es utilizado para eliminar el bombeo esparcido por la muestra.

Por otro lado, para medir la eficiencia cuántica de fluorescencia de las moléculas bajo estudio se utilizó un experimento de fluorescencia excitada por un fotón (ver figura 4.4). Para ello se dobla la frecuencia del haz del láser Ti:Zafiro con la ayuda de un cristal no lineal KDP, obteniéndose así una nueva longitud de bombeo $\lambda_{p3} = 400$ nm. Después del cristal generador del segundo armónico, se colocó un filtro para bloquear longitudes de infrarrojo. Con la finalidad de obtener una mejor eficiencia en la generación del segundo armónico se colocó una lente (L1) para enfocar el haz de bombeo dentro del cristal, una segunda lente (L2) fué empleada para colimar el haz con longitud de onda λ_{p3} , posteriormente se colocó una tercera lente (L3) para enfocar el haz con longitud de onda λ_{p2} sobre la muestra. La distancia focal de las lentes positivas fueron $f_1 = 12$ cm, $f_2 = 50$ cm y $f_3 = 50$ cm respectivamente.

La eficiencia cuántica de fluorescencia del polímero HBP1D y PMC300 se determinó con la fluorescencia excitada por un fotón, en este caso la muestra es contenida en una celda de cuarzo de 1 mm de grosor colocada en el centro de una esfera integradora, la cual permite coleccionar la fluorescencia para ser sensada por el detector. El cálculo de la eficiencia cuántica requiere una fluorescencia estándar de una molécula con su eficiencia cuántica bien conocida (Por ejemplo: Coumarina 480, con una eficiencia cuántica de 0.87 [26]).

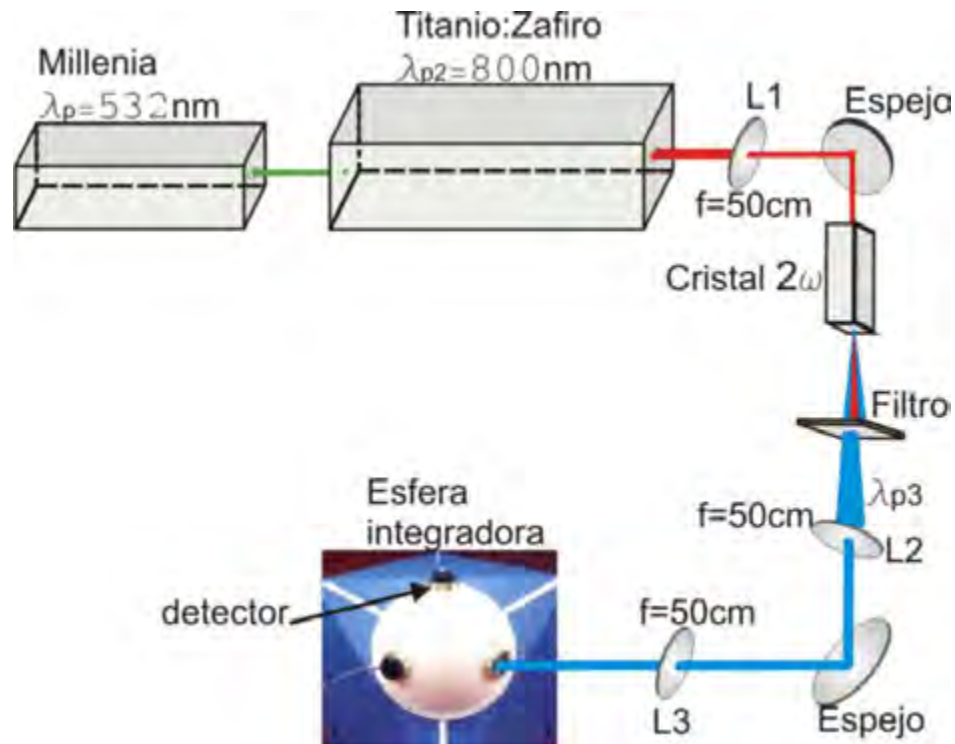


Figura (4.4). Arreglo experimental para medir la eficiencia cuántica de fluorescencia

4.4 Preparación de las películas sólidas para el análisis de su morfología

Con la ayuda del microscopio de fuerza atómica (AFM), se realizó el estudio del comportamiento de la morfología de películas sólidas preparadas con dichas moléculas a partir de soluciones preparadas con diferentes disolventes.

En este caso se utilizó clorofórmio, clorobenceno, tetrahidrofurano y diclorometano como disolvente orgánico para las moléculas, ya que las moléculas presentan distintos grados de solubilidad en estos disolventes, el disolvente empleado para cada molécula es mostrado en la tabla (4.2). Para las películas sólidas primero se prepararon las soluciones con 5 mg de molécula PMC300 y MEHPPV en 0.2 ml de disolvente y posteriormente depositadas por spin-Coating con una velocidad de 300 rev/s.

Tabla (4.2). En esta tabla se muestra los disolventes empleados para los polímeros PMC300 y MEHPPV.

Solvente Molécula	Cloroformo	Diclorometano	Tetrahidrofurano	Clorobenceno
PMC300	X	X		X
MEHPPV	X	X	X	X

4.5 Preparación de las muestras y arreglo experimental para el estudio de la fluorescencia dependiente de la temperatura

En el estudio de la fluorescencia dependiente de la temperatura fue necesario depositar las moléculas en un sustrato de vidrio para formar las películas sólidas, debido a que es necesario hacer alto vacío en el sistema de medición a baja temperatura para lograr una temperatura de 7 K, motivo por lo que no es factible hacer un análisis en estado líquido. En este estudio se trabajó solo con la molécula de PMC300, no así para la HBP1D ya que no se contaba con el material suficiente para crecer una película gruesa. Para la calibración de nuestros datos se utilizó el polímero fotoconductor y electro-luminiscente poly [2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene] (MEH-PPV), el cual ha sido ampliamente estudiado [38-46]. Con la finalidad de lograr una película con una fluorescencia suficiente para ser detectable, fue necesario una película entre 300-

600nm de espesor; esta película se logró variando la cantidad de miligramos de polímero en 0.5 ml de disolvente, encontrando así una película con estas características disolviendo 20 mg de molécula en 0.5 ml de cloroformo. Sin embargo, otro parámetro que influyó fue la velocidad de revolución del centrifugador spin-Coating, esta velocidad fue alrededor de 300 rev/seg, Finalmente, el análisis de la fluorescencia al disminuir la temperatura se realizó en películas con un espesor alrededor de 300 nm y 600 nm para PMC300 y MEHPPV, respectivamente. En la Figura (4.5) se muestra la estructura química del polímero MEH-PPV.

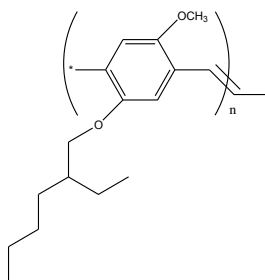


Figura (4.5). Estructura molecular del polímero MEH-PPV.

Este estudio de fluorescencia dependiente de la temperatura se lleva a cabo con la ayuda de un criostato con el cual se alcanza una temperatura mínima de 4 k con un vacío de 0.001 Torr y consiste de lo siguiente:

a) Ampliador: Es la pieza del criostato de ciclo cerrado el cual opera bajo el principio del refrigerador. Este es conectado al compresor por dos líneas de gas y el del cable eléctrico. Una de las líneas de gas le suministra gas de helio a alta presión y el otro lo regresa a baja presión.

b) Bomba mecánica: equipo mediante el cual se alcanza un vacío <0.1 Torr y es conectado al ampliador por una manguera de vacío aislada.

c) El compresor: tiene dos funciones en el ciclo de refrigeración: en primer lugar succiona el vapor refrigerante y reduce la presión. En segundo lugar, el compresor eleva la presión del vapor refrigerante a un nivel lo suficientemente alto, de modo que la temperatura de saturación sea superior a la temperatura del medio *enfriante* disponible para la condensación del vapor refrigerante.

Primero el gas de alta presión es admitido en la porción más baja del amplificador. Entonces el gas es conducido a presión baja fuera de la base del motor de la válvula y de nuevo al compresor. Un esquema de criostato se muestra en la Figura (4.6)

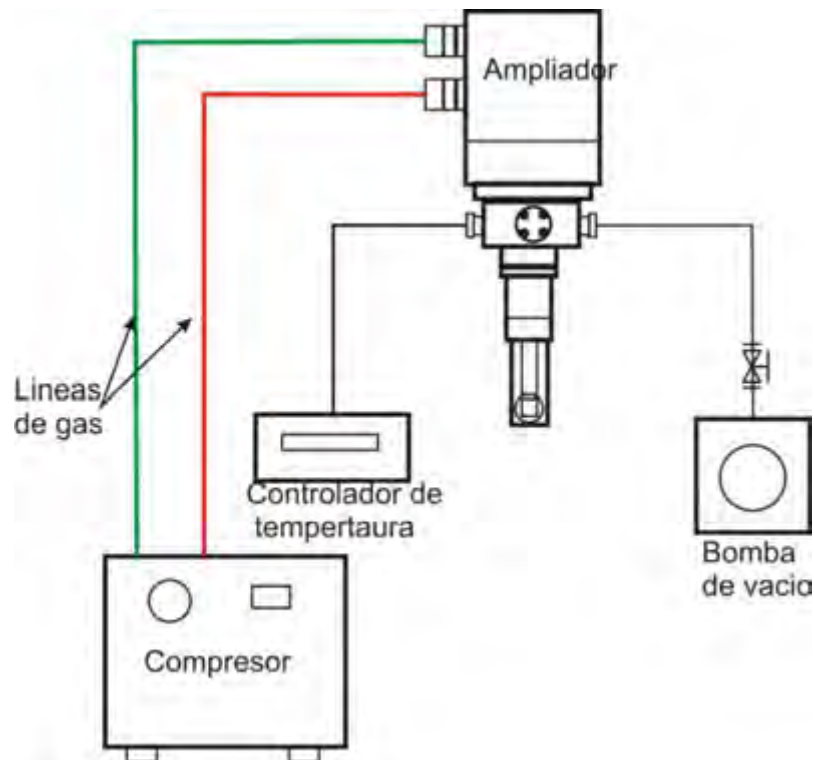


Figura (4.6). Esquema del equipo empleado para lograr bajas temperaturas.

En la Figura (4.7) se muestra el esquema del arreglo experimental empleado para estudiar el comportamiento de las moléculas a bajas temperaturas. En este caso es empleado parte del arreglo experimental para la eficiencia cuántica con la diferencia que después de la lente colimadora del

segundo armónico se coloca una tercera lente (L3) de distancia focal ($f=25\text{cm}$) para enfocar el bombeo (λ_{p3}) sobre la muestra con la finalidad de concentrar toda la energía en una pequeña área. La muestra es colocada dentro del criostato, y posteriormente se encuentra otra lente (L4) colocada a su distancia focal ($f=5\text{ cm}$) con el fin de recolectar y colimar la fluorescencia excitada por un fotón (λ_f), esta fluorescencia es alineada y focalizada por una quinta lente (L5) que enfoca a λ_f en la rendija de un espectrómetro donde se mide la longitud de onda de excitación y la fluorescencia con una cámara CCD.

Considerando que la absorción de la muestra no es del 100% se coloca un filtro para bloquear longitudes de $\lambda=400\text{ nm}$ y así eliminar el bombeo.

La muestra utilizada fue una película sólida de un grosor aproximado de 300 y 600 nm depositada en un sustrato de vidrio.

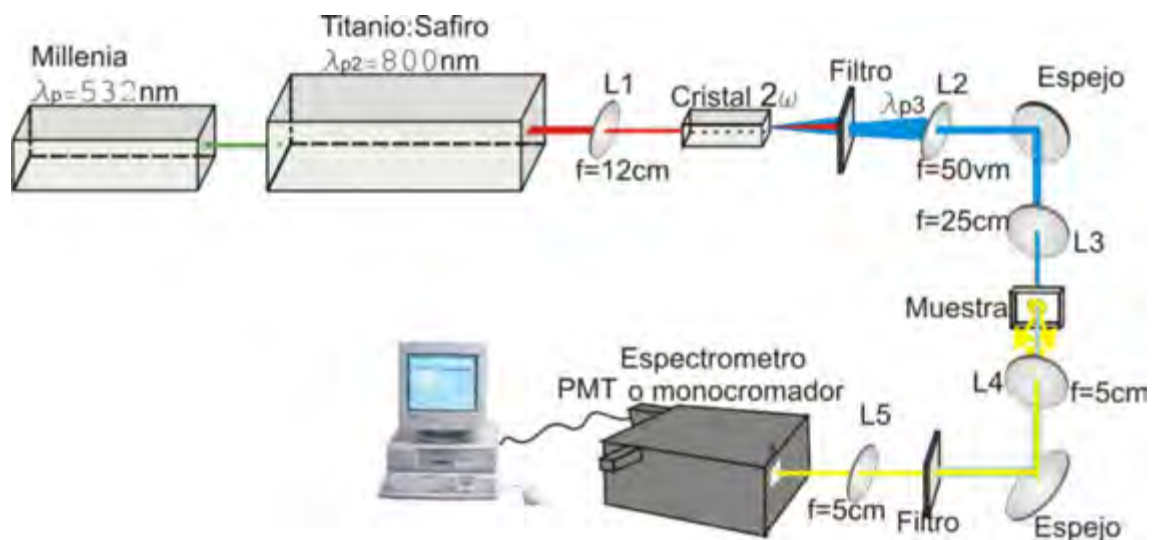


Figura (4.7). Arreglo experimental para medir la fluorescencia a baja temperatura



CAPÍTULO 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 Introducción

A lo largo del capítulo mostraremos los resultados de los espectros de absorción lineal de cada molécula o polímero y los cálculos de la eficiencia cuántica. Así también se presentan las curvas de fluorescencia inducida por absorción de dos fotones vs la longitud de onda de excitación y de la fluorescencia inducida por absorción de dos fotones vs la potencia de excitación. Además se muestran los resultados de las curvas de la sección transversal de absorción de dos fotones vs la longitud de onda de excitación. Así mismo, se presenta un breve análisis de la morfología de las películas delgadas preparadas de cada polímero en diferentes disolventes orgánicos y sus efectos en estos experimentos y, por último, se muestran las curvas de fluorescencia inducida con uno y dos fotones en películas delgadas de los diferentes compuestos orgánicos enlistados en el capítulo anterior en función de la temperatura.

5.2 Propiedades de los compuestos derivados de la familia de fluoreno

En la Figura (5.1) se muestran los espectros de absorción lineal del monómero FG249 y del polímero PMC300 disueltas en cloroformo, presentando sus picos de absorción en 418 y 422 nm, respectivamente, y un segundo pico en 318 y 332 nm, respectivamente. Se observa en esta figura que la absorción es insignificante a partir de 500 nm para FG249 y PMC300.

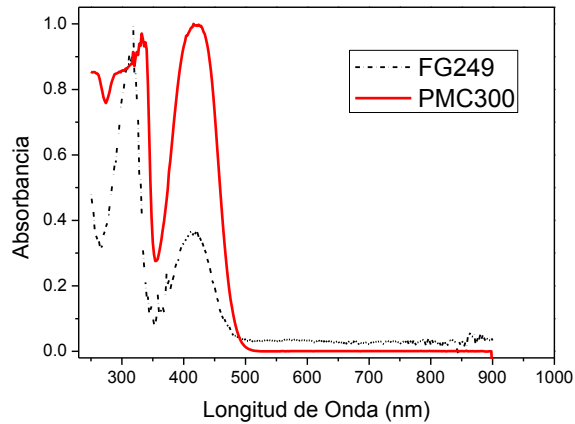


Figura (5.1). Espectros de absorción lineal normalizada de la FG249 y PMC300, con una concentración de 1×10^{-5} mol/L.

Para medir la eficiencia cuántica de la luminiscencia de los materiales aquí estudiados se requiere una referencia con características de absorción y fluorescencia similares a la de las moléculas a estudiar. En esta tesis se utilizaron como referencia los colorantes láser: Coumarina 480, rodamina 6G y rodamina B, debido a que recientemente han sido caracterizados en detalle para la excitación a diversas longitudes de onda mediante pulsos de femtosegundos [56]. Los espectros de absorción lineal de los colorantes láser se muestran en la Figura (5.2). Los picos de absorción de las moléculas de referencia se encuentran alrededor de 394 nm, 544 nm y 528 nm para coumarina 480, rodamina B y rodamina 6G, respectivamente; en tanto que la absorción lineal es insignificante a partir de 450 nm para la coumarina 480 y a partir de 550 nm para las rodaminas.

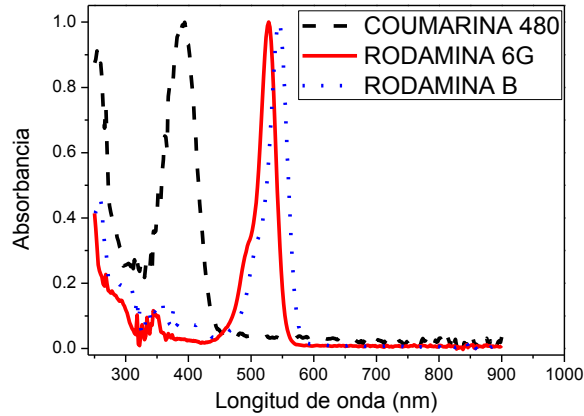


Figura (5.2). Espectros de absorción lineal normalizada de la coumarina 480, rodamina B y rodamina 6G, con una concentración de 1×10^{-5} mol/L.

Con la fluorescencia excitada por un fotón se determinó la eficiencia cuántica del polímeros PMC300 disuelta en cloroformo usando el método de detección de la esfera integradora descrito en el capítulo 4. Para la medición de la eficiencia cuántica se requiere de una referencia estándar con su eficiencia cuántica conocida y se asume el siguiente formalismo para la intensidad de fluorescencia (F):

$$F_{ref}(\lambda_n) = A_{\Sigma} \eta_{ref}(\lambda_n) C_{ref} I_0(\lambda_n) \quad (5.1)$$

donde A_{Σ} es una constante instrumental, η_{ref} es la eficiencia cuántica de la molécula de referencia, C_{ref} es la concentración de la molécula y $I_0(\lambda_n)$ es la intensidad de excitación. Si bajo las mismas condiciones experimentales se reemplaza la muestra estándar de referencia por la muestra de prueba, se tiene entonces

$$F_{muestra}(\lambda_n) = A_{\Sigma} \eta_{muestra}(\lambda_n) C_{muestra} I_0(\lambda_n) \quad (5.2)$$

realizando algunos cálculos matemáticos, la eficiencia cuántica de la molécula puede ser expresada como:

$$\eta_{Muestra} = \eta_{ref} \left(\frac{F^{Muestra}}{F^{ref}} \right). \quad (5.3)$$

Un caso especial es cuando la referencia no absorbe toda la intensidad de excitación (como es el caso de esta tesis) se tiene,

$$\eta_{Muestra} = \eta_{ref} (1 - T) \left(\frac{F^{Muestra}}{F^{ref} - F^{residual}} \right), \quad (5.4)$$

donde $T = I_0/I_t$ es la transmisión de la referencia y $F^{residual}$ es la señal de fondo generada por el haz que no es absorbida por la referencia. Para esta medición de la eficiencia cuántica se utilizó una longitud de bombeo de 400 nm; en el caso de la molécula PMC300 se utilizó como referencia el fluorol 555 que tiene una eficiencia cuántica de 0.88 [60] y se logró medir un valor aproximado de ≈ 1 .

5.2.1 Espectros de fluorescencia inducida por TPA

En la Figura (5.3) se muestra una comparación entre los espectros de absorción lineal y de fluorescencia inducida por absorción de dos fotones de cada molécula a estudiar bajo excitación de 800 nm.

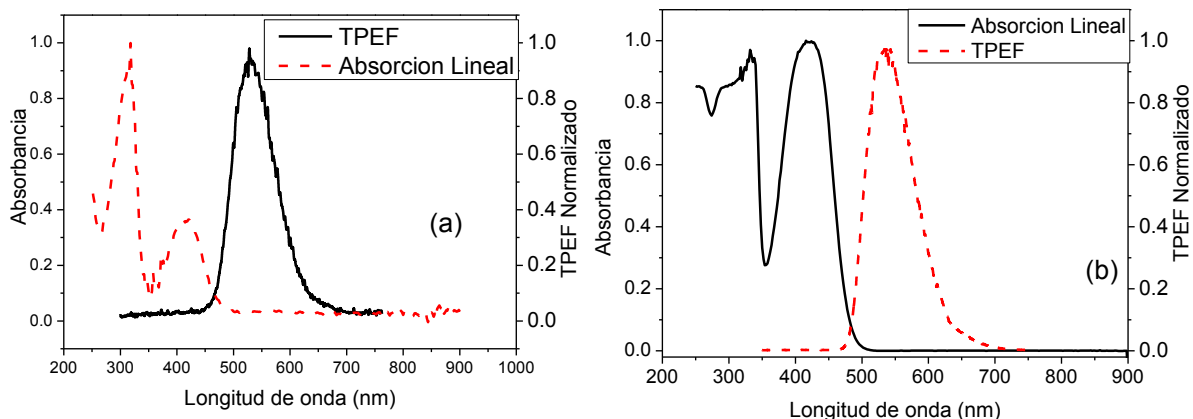


Figura (5.3). Espectros normalizados de absorción lineal (izquierda) y de fluorescencia excitada por dos fotones para las moléculas (derecha) a) FG249, y b) PMC300.

Como podemos ver en la Figura (5.3) no hay bandas de absorción detectables en el rango de longitud de onda de 550 a 900 nm. La ausencia de absorción en el rango de 550-900 nm indica que no hay niveles de energía correspondientes a una transición electrónica en este rango espectral. Con la finalidad de reducir el efecto de absorción del estado excitado en nuestro experimento de fluorescencia inducida por dos fotones se elige como fuente de bombeo un láser Ti:Zafiro con pulsos de femtosegundos. Dentro del rango de sintonización de 725 nm a 860 nm, la fuente emite un haz de luz que excita a la molécula PMC300, y ésta emite una fluorescencia muy intensa verde-amarillo. En la Figura (5.4) se muestran los espectros normalizados de fluorescencia inducida por la absorción de dos fotones del monómero FG249 y de su polímero PMC300, mostrando una curva de emisión muy similar con su pico máximo alrededor de 535 nm y 538 nm, respectivamente.

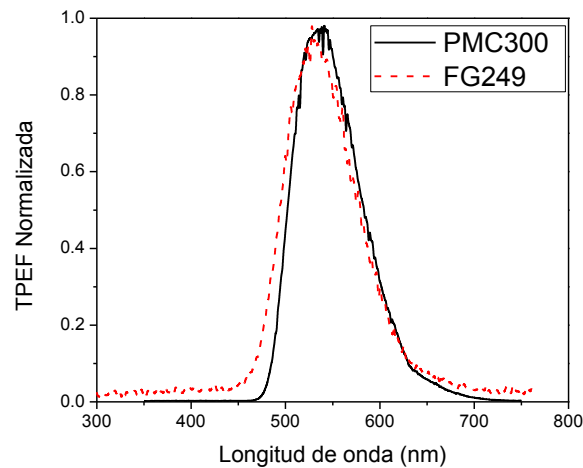


Figura (5.4). Fluorescencia inducida por absorción de dos fotones del monómero FG249 y su polímero PMC300, con una longitud de onda para el bombeo de $\lambda = 800 \text{ nm}$.

En la Figura (5.5a) se muestra una fotografía de la emisión del polímero PMC300 en solución excitada con una longitud de onda de 400 nm, para una definición exacta del color en el que emite, recurrimos a la medición del color por la CIE (Commission International de L'Eclairage) que representa cualquier color percibido por el ser humano y las coordenadas son indicadas en la Figura (5.5b).

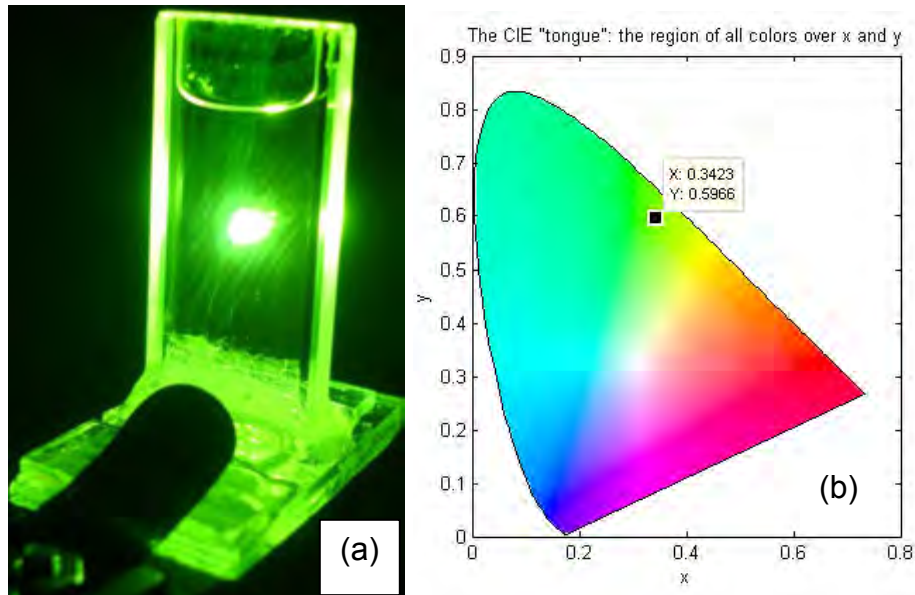


Figura (5.5). Color en el que emite el polímero PMC300 (a) Fotografía de la solución excitada por una longitud de onda 400 nm y (b) Coordenadas de color CIE xyY.

Para poder medir la sección transversal de absorción de dos fotones se requiere de referencias estándares con su eficiencia cuántica y sección transversal de absorción de dos fotones conocidos, para así determinar la sección transversal de TPA, comparando la intensidad de fluorescencia de dos fotones de la molécula a estudiar y el estándar, además el espectro de fluorescencia de dos fotones de la referencia debe tener una gran similitud con el espectro de fluorescencia de la molécula estudiada [48]. Los espectros de fluorescencia inducida por TPA de las referencias se muestran en la Figura (5.6) y se observa los valores máximos en 470 nm, 564 nm y 554 nm para coumarina 480, rodamina B y rodamina 6G, respectivamente.

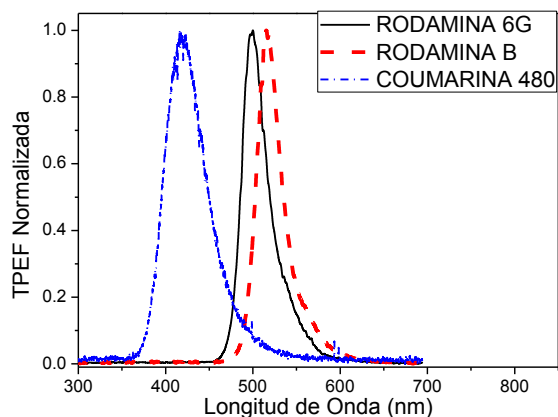


Figura (5.6). Fluorescencia inducida por absorción de dos fotones de las referencias Coumarina 480, Rodamina 6G y Rodamina B, con una longitud de bombeo de $\lambda = 800 \text{ nm}$.

En la tabla (5.1) se presentan tanto las propiedades de las referencias como de las moléculas estudiadas, indicando la longitud de onda en la cual se encuentra el pico máximo de absorción lineal y de fluorescencia inducida por TPA designadas como A_{max} y F_{max} , respectivamente.

Tabla (5.1). Propiedades de las referencias y de las moléculas estudiadas: eficiencia cuántica (η), absorción lineal (A_{max}) y fluorescencia inducida por TPA (F_{max}).

Compuesto	Peso molecular <i>gr/mol</i>	η	A_{max} : [nm]	F_{max} : [nm]
Coumarina	255.32	0.87	394	470
Rodamina 6G	543.02	0.95	528	554
Rodamina B	479.02	0.71	544	564
FG249	800		422	535
PMC300	121600	≈ 1	420	535

5.2.2 Comparación de la intensidad de TPEF del monómero FG249 y su polímero PMC300

En la Figura (5.7) se muestra una comparación de los espectros de fluorescencia inducida por TPA entre el monómero FG249 y su polímero PMC300 disuelto en cloroformo bajo una concentración de 1×10^{-5} mol/L; como podemos ver la fluorescencia del polímero PMC300 es más significativo que la del monómero a pesar de que ambos son derivados de la familia de fluoreno, tienen una eficiencia cuántica de fluorescencia muy similares y las mediciones son realizadas bajo las mismas condiciones experimentales (potencia de bombeo de 300 mW y concentración). Por lo tanto, uno encuentra que la diferencia de intensidad de TPEF en cada uno de estos compuestos se debe a la capacidad para absorber dos fotones. Consecuentemente, la conjugación del polímero realiza el efecto no lineal de absorción de dos fotones debido a que presentó una fluorescencia de TPA mayor que en su monómero, concluyendo que los efectos no lineales se ven incrementados conforme se aumenta la longitud de conjugación, como se aprecia claramente en la curva logarítmica mostrada en la Figura (5.7).

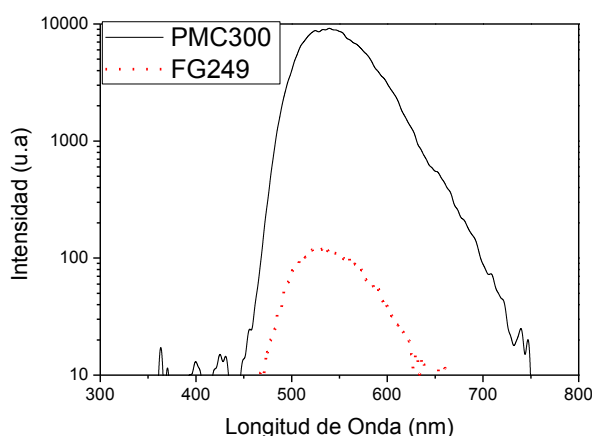


Figura (5.7). Fluorescencia inducida por absorción de dos fotones del monómero FG249 y el polímero PMC300, cada gráfica se obtuvo bajo las mismas condiciones experimentales con una concentración de 1×10^{-5} mol/L, potencia de

bombeo de 300 mW y longitud de onda de $\lambda = 800 \text{ nm}$.

El monómero FG249, sólo se estudió a una longitud de excitación de 800 nm. A esta longitud de onda se observó que la fluorescencia inducida por dos fotones es muy pequeña comparada con la intensidad de TPEF de los colorantes láser, como podemos apreciar claramente en las curvas de la Figura (5.8), donde cada curva es obtenida bajo las mismas condiciones experimentales con una concentración de las soluciones de $1 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$.

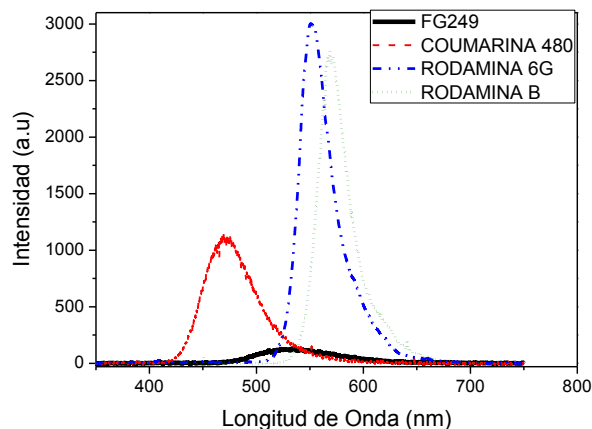


Figura (5.8). Espectro de fluorescencia inducida por TPA del monómero FG249 comparado con los espectros de los colorantes láser, cada gráfica se obtuvo bajo las mismas condiciones experimentales con una concentración de $1 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ y excitados a 800 nm.

A diferencia del monómero FG249 que presentó un TPEF muy pequeña, las mediciones se llevaron a cabo en un rango de excitación de 725-860 nm con pasos de 5 nm en el polímero PMC300 y para los colorantes láser; porque exhibieron fluorescencia más notables que la del monómero FG249. En Figura (5.9) se muestra el espectro de fluorescencia excitada por dos fotones del polímero lineal PMC300 así como el de los colorantes láser para una longitud de bombeo de 800 nm.

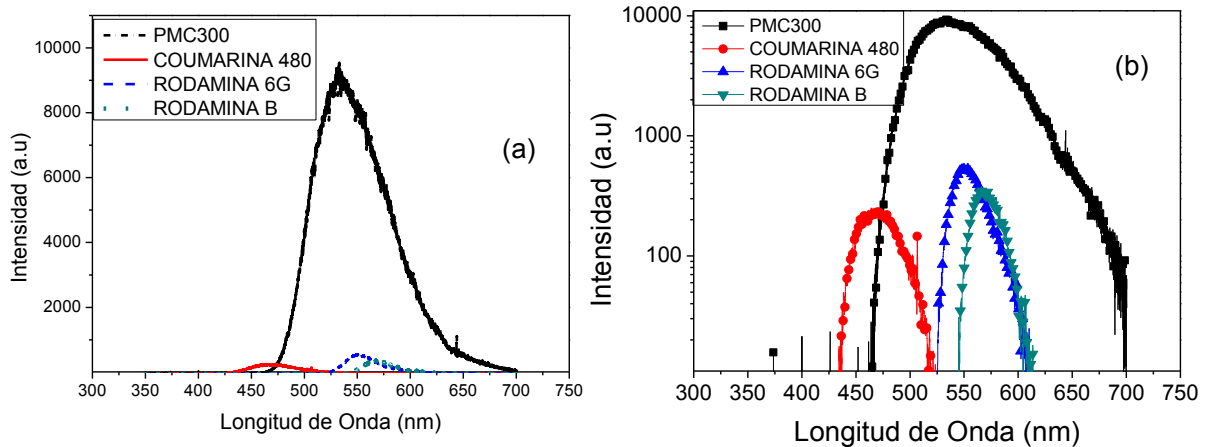


Figura (5.9). Curva de intensidad para la TPEF de las soluciones de Coumarina 480, Rodamina 6G, Rodamina B comparada con PMC300, para una longitud de bombeo de 800 nm Las condiciones experimentales para cada una de las disoluciones fueron las mismas con una concentración de 10^{-5} mol/L y potencia de bombeo de 180 mW. (a) Curva lineal y (b) curva semilogarítmica.

5.2.3 Verificación de absorción no lineal del polímero PMC300

Debido a que la probabilidad de absorción de dos fotones depende cuadráticamente de la intensidad de bombeo, se realizaron mediciones de la fluorescencia inducida por la absorción de dos fotones a diferentes intensidades de bombeo; en este caso, la intensidad de bombeo se varió de 75 mW a 745 mW. En la Figura (5.10) se muestra la curva de fluorescencia del polímero PMC300 contra las intensidades de bombeo, en donde se observa una relación cuadrática entre estos parámetros, confirmando así que la fluorescencia es totalmente inducida por la absorción de dos fotones. Como podemos observar en esta Figura (5.10), cuando la intensidad de bombeo esta por arriba de 425 mW, la fluorescencia comienza a desviarse de la dependencia cuadrática respecto al bombeo, indicando que algunos procesos fotofísicos están implicados y que causan una ligera saturación de fluorescencia por TPA.

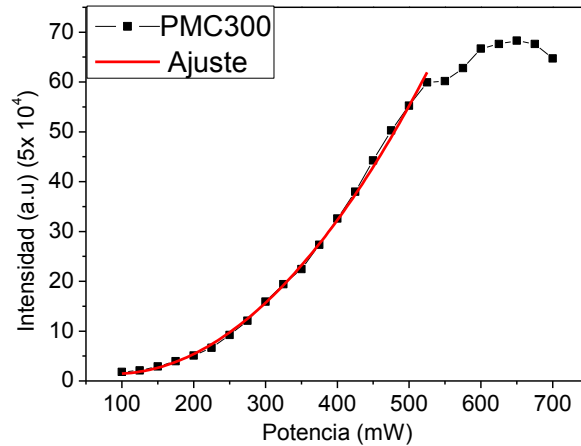


Figura (5.10). Dependencia de la intensidad de fluorescencia inducida por absorción de dos fotones del polímero PMC300 respecto a la intensidad de bombeo, la longitud de onda de excitación fue de 800 nm con $c=1 \times 10^{-5}$ mol/L.

5.2.4 Sección transversal de TPA

Las mediciones se llevaron a cabo en un rango de excitación de 725-860 nm con pasos de 5 nm en el polímero PMC300 y para los colorantes láser. La intensidad de bombeo siempre se mantuvo en 180 mW para todas las longitudes de onda, esta intensidad de bombeo se eligió con la finalidad de evitar saturación de la fluorescencia de TPA a longitudes de ondas cortas en donde la intensidad de fluorescencia aumenta. Las intensidades de TPEF obtenidas para la PMC300 variando la longitud de onda son mostradas en la Figura (5.11). Los espectros de fluorescencia inducida por dos fotones fueron medidas bajo las mismas condiciones experimentales.

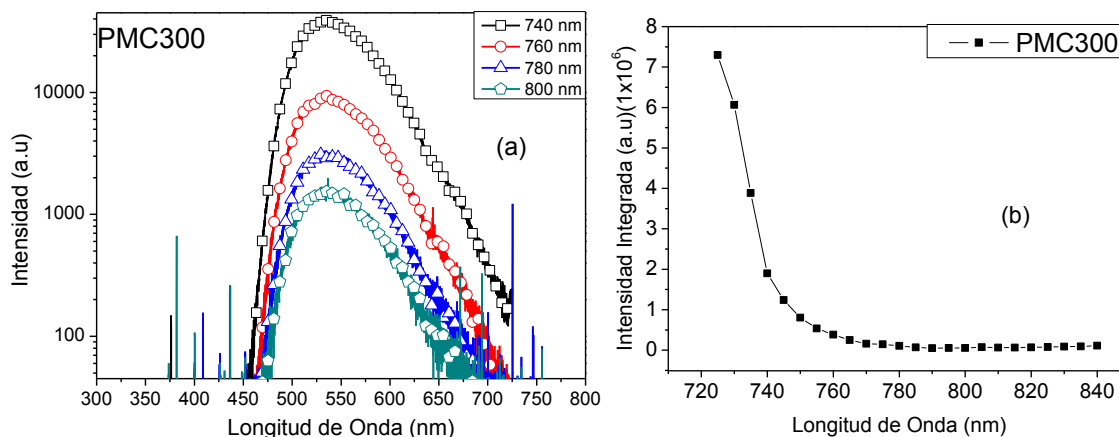


Figura (5.11). Curva de intensidad fluorescente inducida por TPA del polímero lineal PMC300 en una concentración de $c=1 \times 10^{-5}$ mol/L a diferentes longitudes de ondas de excitación. (a) Curvas de la intensidad de TPEF y (b) integral de la intensidad de TPEF, en el rango de longitud de excitación de 725 a 840 nm con pasos de 5 nm.

Como podemos ver de la Figura (5.11a) solo se muestran curvas de ciertas longitudes de onda de excitación en las cuales se observan cambios significativos, es decir, aquellas curvas en las cuales la intensidad de la fluorescencia inducida por TPA aumenta o disminuye con respecto a otra longitud de bombeo. Estas mediciones demuestran que el máximo de intensidad espectral de TPEF en los compuestos son dependientes de la longitud de excitación en el rango de 725 a 860 nm. En la Figura (5.11b) se muestran el comportamiento detallado de los cambios de la fluorescencia inducida por TPA contra la longitud de onda. Los valores se obtuvieron integrando la curva de fluorescencia para cada longitud de onda.

Para calcular los valores de la sección transversal de TPEF σ_M' , primero se calculó la integral bajo la curva de fluorescencia excitada por dos fotones de las moléculas. Posteriormente, se comparó el valor de las integrales entre las moléculas estudiadas y la integral de las moléculas de referencia empleadas mediante la Ec. (2.54). Las mediciones de los espectros de fluorescencia inducida por TPA se

realizaron bajo las mismas condiciones experimentales, para una fuente de excitación pulsada (en este caso femtosegundos) y se asume que los índices de refracción son iguales. Los valores de σ_M' pudieron ser calculados para cada referencia empleada a diferentes longitudes de excitación, tomando la eficiencia cuántica de fluorescencia (η) y los valores tabulados de la sección transversal de absorción de dos fotones de las referencias (Coumarina 480 [26, 56], Rodamina 6G [6, 56] y Rodamina B [56]); en este caso se supone que la eficiencia cuántica de uno y dos fotones es la misma y permanece constante a diferentes longitudes de onda [62]. En el caso del monómero FG249 solo se midió σ_M' a 800 nm y se obtuvo un valor de $\sigma_M'=7.8$ GM.

En la Figura (5.12) se muestra los valores de $\sigma_M' \approx \sigma_M$ para el polímero PMC300 en función de las diferentes longitudes de onda de excitación y se puede observar que presenta un valor mínimo de 278 GM a 790 nm y un máximo de 5831 GM a 740nm, en este caso las secciones transversales de TPA y TPEF son aproximadamente iguales porque la eficiencia cuántica del PMC300 es ≈ 1 .

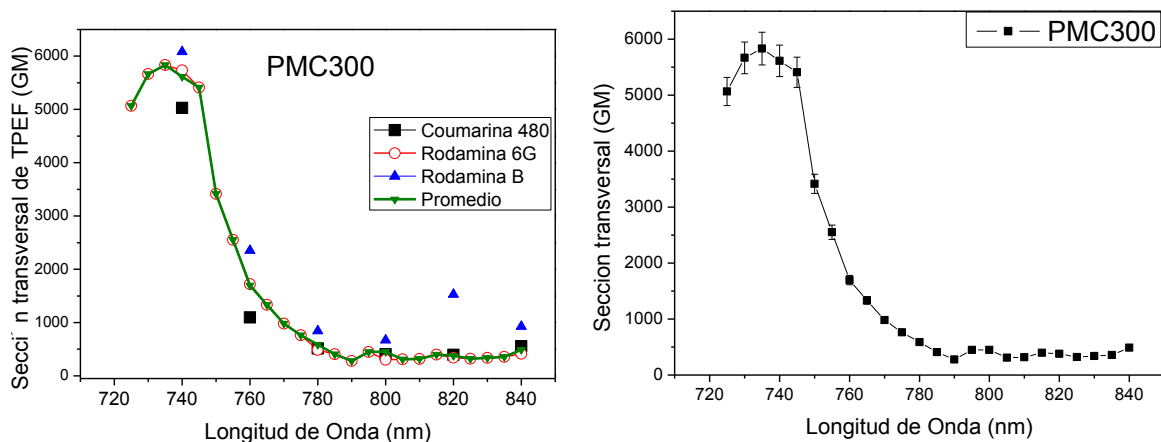


Figura (5.12). Curva de la sección transversal de TPA en función de la longitud de onda de excitación para PMC300, (a) Valores de σ_M obtenidos con cada colorante láser y (b) Curva del promedio (σ_M').

Como podemos observar la sección transversal se midió respecto a tres referencias: con la finalidad de calibrar nuestro arreglo experimental se calculó la sección transversal de σ_M' de los colorantes láser comparándolos entre si. Por ejemplo, con los datos experimentales reportados se midió este parámetro para la Rodamina B usando como referencia la Rodamina 6G, y los valores obtenidos resultaron coincidir con los valores reportados en la literatura [56], por lo tanto podemos concluir que nuestros datos están bien calibrados y que los colorantes láser seleccionados demostraron ser muy buenas referencias. Sin embargo, los valores obtenidos de σ_M' para las referencias empleando la rodamina 6G como referencia resultaron ser los más aproximados a los ya reportados en la literatura, es decir, la rodamina 6G resultó ser la mejor referencia para estos casos.

El máximo valor obtenido es tan grande como los valores más grandes reportados en la literatura de secciones de absorción de dos fotones para compuestos orgánicos los cuales están en el rango de 10^3 - 10^4 GM [48]. El valor medido de σ_M' puede depender fuertemente del método usado, de la duración del pulso láser, de los niveles de intensidad, del diseño de sistema óptico y otras condiciones experimentales [48], es decir que los valores aquí reportados solo pueden ser comparados con otros de moléculas orgánicas que hayan sido estudiados con el mismo tipo de pulsos láser. Por ejemplo, hay muchos estudios de TPEF con pulsos de ns, y en esos casos las secciones transversales de TPEF y de TPA a veces son mayores que las aquí reportadas. No obstante, hay que tomar en cuenta que para pulsos de ns pueden ocurrir otros tipos de absorciones no lineales, como por ejemplo absorción saturable reversible, en ese sentido el haber utilizado pulsos de fs garantiza que al ser la excitación pulsada de duración mucho menor que el tiempo de vida de los estados excitados produzca solo TPA.

5.3 Propiedades del poliino hiperramificados derivado de trifenil amino

En la Figura (5.13) se muestra el espectro de absorción lineal del polímero HBP1D presentando su pico de absorción en 416 nm y se observa que la absorción es insignificante a partir 450 nm.

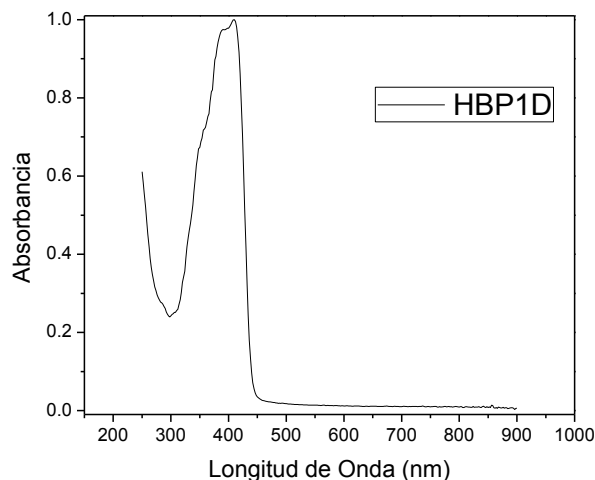


Figura (5.13). Espectros de absorción lineal normalizada del poliino hiperramificado HBP1D, con una concentración de 1×10^{-5} mol/L.

La medición de la eficiencia cuántica del polímero HBP1D disuelta en cloroformo se realizó bajo las mismas condiciones experimentales empleadas para el polímero PMC300 utilizando la Ec. (5.3). En este caso se recurrió a la referencia coumarina 480 con una eficiencia cuántica de 0.87 [26] y se midió una eficiencia de 0.62.

5.3.1 Espectros de fluorescencia inducida por TPA

En la Figura (5.14) se muestra una comparación entre los espectros de absorción lineal y de fluorescencia inducida por absorción de dos fotones del poliino HBP1D bajo excitación de 800 nm. Como podemos ver de esta figura no hay bandas de absorción detectables en el rango de longitud de onda de 550 a 900 nm. La ausencia de absorción en el rango de 550-900 nm indica que no hay niveles de energía correspondientes a una transición electrónica en este rango espectral.

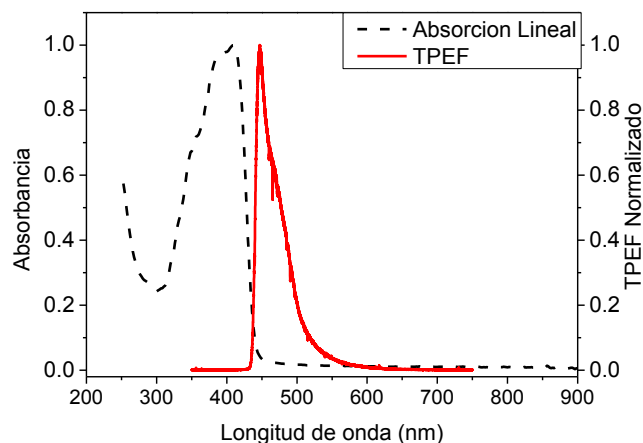


Figura (5.14). Espectros normalizados de absorción lineal (izquierda) y de fluorescencia excitada por dos fotones de poliino HBP1D .

La caracterización del poliino HBP1D se realizó bajo las mismas condiciones que los derivados de fluoreno, donde se eligió como fuente de bombeo un láser Ti:Zafiro. Dentro del rango de sintonización para la excitación de 725 nm a 860 nm, la solución de la HBP1D emitió una fluorescencias azul muy intenso. Como se puede ver en la Figura (5.15), el espectro de fluorescencia inducida por la absorción de dos fotones del poliino hiperramificado HBP1D, muestra un máximo de emisión alrededor de 447 nm. Recurriendo al sistema del color CIE podemos tener una medición mas

exacta del color en el que emite este poliino percibido por el ser humano y la coordenada es indicada en la Figura (5.16).

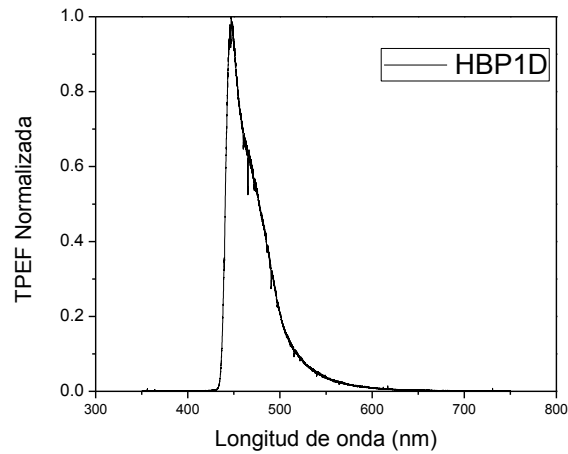


Figura (5.15). Fluorescencia inducida por absorción de dos fotones del poliino *HBP1D*, con una longitud de onda para el bombeo de $\lambda = 800 \text{ nm}$.

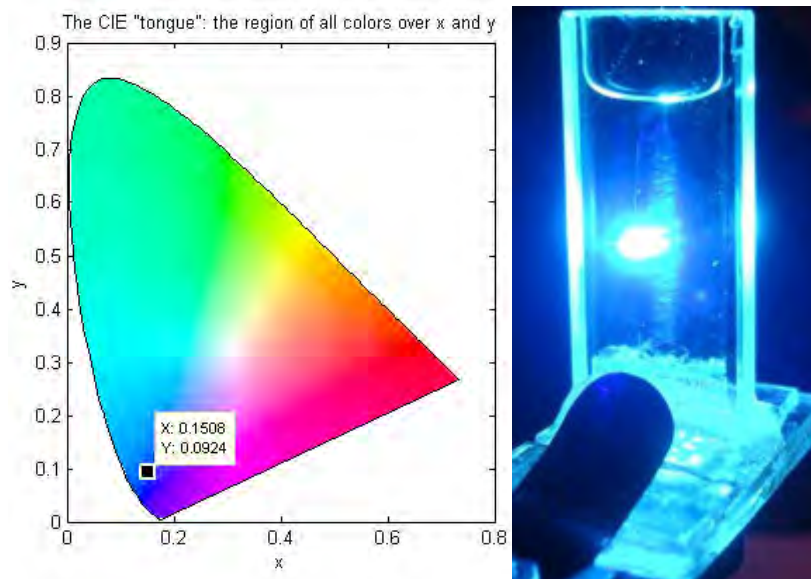


Figura (5.16). Color en el que emite el poliino *HBP1D* (a) Fotografía y (b) Coordenadas de color CIE xyY .

5.3.2 Verificación de absorción no lineal del poliino HBP1D

Debido a que la probabilidad de absorción de dos fotones depende cuadráticamente de la intensidad de bombeo, se realizaron mediciones de la fluorescencia inducida por la absorción de dos fotones a diferentes intensidades de bombeo; en este caso, la intensidad de bombeo se varió de 75 mW a 745 mW. En la Figura (5.17) se muestra la curva de fluorescencia del poliino HBP1D contra las intensidades de bombeo. Esta curva confirma que la fluorescencia es totalmente inducida por la absorción de dos fotones y, como podemos observar, cuando la intensidad de bombeo esta por arriba de 450 mW, la dependencia cuadrática comienza a desviarse por la presencia de algunos procesos foto-físicos causando una ligera saturación de fluorescencia por TPA.

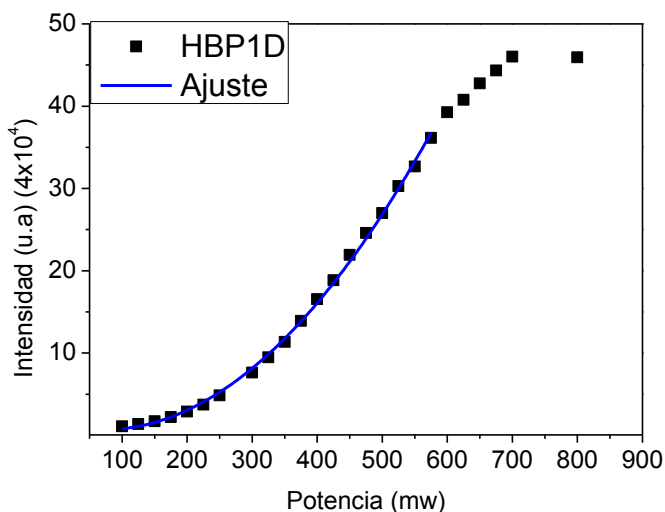


Figura (5.17). Dependencia de la intensidad de fluorescencia inducida por TPA de HBP1D sobre la potencia del láser de excitación, la longitud de excitación fue de 800 nm con $c=1 \times 10^{-5}$ mol/L.

5.3.3 Fluorescencia inducida por uno y dos fotones

La fluorescencia excitada por absorción de dos fotones es originado por el mismo nivel de transición del singulete que la fluorescencia debido a la absorción de un fotón, sin embargo, el espectro de fluorescencia inducido por dos fotones es modificado por efectos de reabsorción para una concentración alta, en este caso de 1×10^{-5} mol/L causando un desplazamiento de los picos como se ve en las Figuras (5.18). En la Figura (5.18) se muestran los espectros de fluorescencia del polímero HBP1D en solución con concentraciones de 1×10^{-7} mol/L y 1×10^{-5} mol/L y excitada a 400 y 800 nm, respectivamente. Debido a que cada solución absorbe de manera diferente se observa un corrimiento de 5 nm hacia el infrarrojo para mayor concentración. La diferencia observada en estos espectros se debe a la absorción ya que una concentración molecular mayor implica una mayor absorción, provocan un corrimiento hacia el rojo.

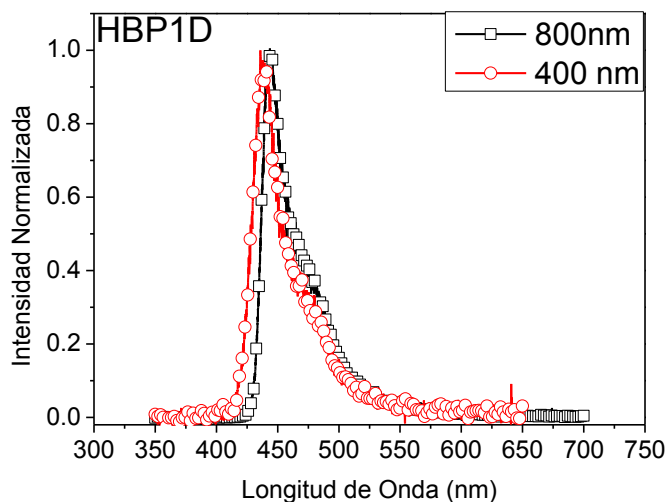


Figura (5.18). Espectro de emisión fluorescente de HBP1D con una concentración de 1×10^{-7} mol/L y 1×10^{-5} mol/L, excitada con longitud de excitación de 800 nm y 400 nm, respectivamente.

5.3.4 Sección transversal de TPA

Las mediciones respecto al poliino HBP1D se llevaron a cabo en un rango de excitación de 725-860 nm con pasos de 5 nm así como para los colorantes láser. La intensidad de bombeo se mantuvo en 180 mW para todas las longitudes de onda, con la finalidad de evitar saturación de la fluorescencia de TPA a longitudes de ondas más cortas en donde la intensidad de fluorescencia aumenta. En la Figura (5.19) se muestra el espectro de fluorescencia de TPA de HBP1D así como el de los colorantes láser bombeados a 800 nm. En esta Figura (5.19) es notorio que la intensidad de fluorescencia inducida por TPA del poliino es más alta comparada con la de los colorantes láser alrededor de dos órdenes de magnitud.

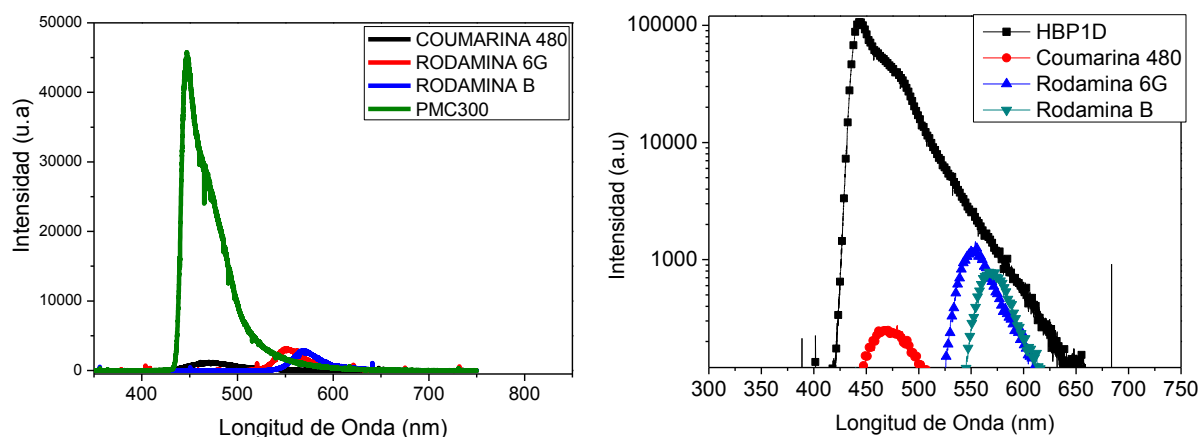


Figura (5.19). Curva de intensidad para la TPEF de las soluciones de Coumarina 480, Rodamina 6G, Rodamina B comparada con HBP1D cada grafica es bombeada a 800 nm. Las condiciones experimentales para cada una de las disoluciones fueron las mismas con una concentración de 10^{-5} mol/L y potencia de bombeo de 180mW. Curva lineal (lado izquierdo) y curva semilogaritmica lado derecho.

Las intensidades de TPEF obtenidas para la HBP1D variando la longitud de onda es mostrada en la Figura (5.20). Los espectros de fluorescencia inducida por dos fotones fueron medidas bajo las mismas condiciones experimentales.

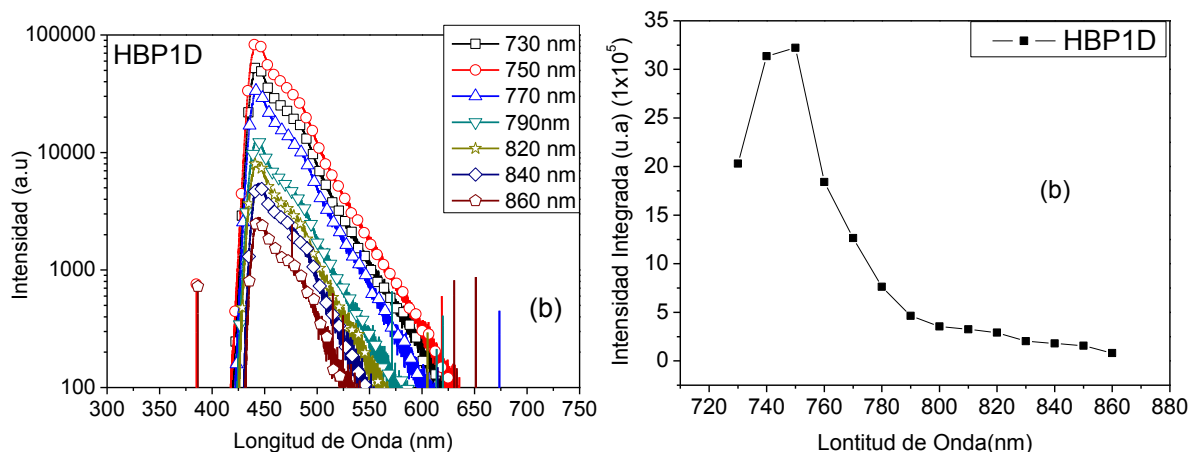


Figura (5.20). Curva de intensidad fluorescente inducida por TPA del polímero lineal HBP1D, con una concentración de $c=1 \times 10^{-5}$ mol/L a diferentes longitudes de ondas de excitación. (a) Curvas de la intensidad de TPEF y (b) integral de la intensidad de TPEF, en el rango de longitud de excitación de 725 a 860 nm con pasos de 5 nm.

Como podemos ver de la Figura (5.20a) solo se muestran curvas de ciertas longitudes de onda de excitación en las cuales se observan cambios significativos. Estas mediciones demuestran que el máximo de intensidad espectral de TPEF en los compuestos son dependientes de la longitud de excitación en el rango de 725 a 860 nm. En la Figura (5.20b) se muestra el comportamiento detallado de los cambios de la fluorescencia inducida por TPA contra la longitud de onda.

Para calcular los valores de la sección transversal de TPEF σ_M' del poliino HBP1D se siguió el mismo procedimiento que en el caso del polímero lineal PMC300 ha diferentes longitudes de onda, empleando la Ec. (2.54). En la Figura (5.21) se muestran los valores de σ_M' y σ_M del poliino HBP1D en función de las diferentes longitudes de onda de excitación. Como puede observarse en la curva de σ_M presenta un valor mínimo de 216 GM a 860 nm y un máximo de 11198 GM a 735 nm.

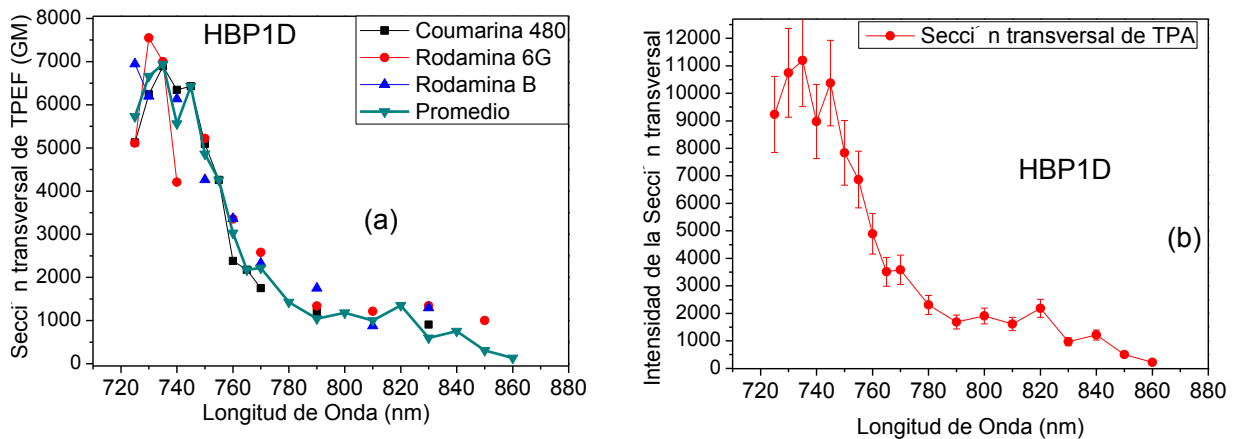


Figura (5.21). Curva de la sección transversal de TPEF y TPA contra longitud de onda de excitación, (a) Valores de σ_M' obtenidos con cada colorante láser y (b) Curva σ_M .

El valor máximo obtenido se encuentra dentro de los valores más grandes reportados en la literatura de secciones de absorción de dos fotones para compuestos orgánicos los cuales están en el rango de 10^3 - 10^4 GM [48]. De hecho se han hecho pocas investigaciones respecto a valores de TPA en polímeros hiperramificados bajo excitación de femtosegundos. En la literatura se encuentra, por ejemplo, Hua y otros [61] quienes publicaron valores grandes de TPA similares a los de HBP1D, pero con espectros de emisión alrededor de 510 nm, en tanto que para HBP1D el pico de emisión está corrido hacia el azul con un máximo en 447 nm.

Por otro lado, para comparar el desarrollo de los poliinos, por ejemplo, valores muy grandes se han observado en cromóforos de tres ramificaciones comprendiendo un núcleo de trifenil amino como se reportó por Lee et al (9400 GM, [58]) y por Mongin et al (3600 GM, [57]), o bien, Drobizhev et al. [63] reportado un valor de 11000 GM de la sección transversal de TPA por un dendrímero monodisperso construido de bloques idénticos de cromóforos basados en trifenil amino.

5.4 Valores de TPEF en un polímero lineal y en un hiperramificado

En la Figura (5.22) se muestra una comparación de los espectros de fluorescencia inducida por TPA entre el polímero lineal PMC300 y el poliino hiperramificados, ambos disueltos en cloroformo en una concentración de 1×10^{-5} mol/L; como podemos ver la fluorescencia del poliino HBP1D es más significativo que el del polímero lineal PMC300, a pesar de que el polímero lineal presentó una eficiencia cuántica de fluorescencia ≈ 1 y el poliino HBP1D de 0.62. Por lo tanto uno encuentra que la diferencia de intensidad de TPEF en cada uno de estos compuestos se debe a la capacidad para absorber dos fotones, es así, que podemos decir que los efectos de ramificación favorecen la respuesta óptica no lineal de las moléculas, i.e, la respuesta óptica no lineal de las moléculas ramificadas aumenta rápidamente debido a un efecto cooperativo provocado por las ramificaciones. Como una consecuencia, la acción de absorción de dos fotones en el poliino es mas significativo que en una estructura dipolar, cuadrupolar y polímero lineal, como se aprecia claramente en la curva logarítmica mostrada en la Figura (5.22).

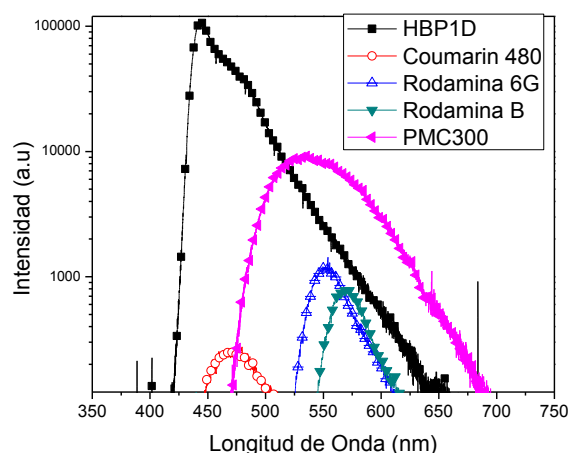


Figura (5.22). Fluorescencia inducida por absorción de dos fotones de los colorantes Láser y los polímeros PMC300 y HBP1D con una longitud de onda para el bombeo de $\lambda = 800 \text{ nm}$.

En la Tabla (5.2) se muestra los valores máximos de la sección transversal de TPA y los valores obtenidos a 800 nm. En la tabla (5.3) se muestra los valores obtenidos para cada longitud de onda, así como el valor de la Rodamina 6G.

Tabla (5.2). *Propiedades* de la sección transversal de TPA de las moléculas estudiadas, σ_{M-max} =sección transversal máxima de TPA, λ_{max} = longitud de onda en la cual se encuentra σ_{Mmax} y $\sigma_{M(800nm)}$ '= sección transversal de TPEF a 800 nm.

Compuesto	σ_{M-max} :	$\sigma_{M-(800nm)}$ '	
	[GM]	λ_{max} (nm)	: [GM]
FG249			7.8
PMC300	5975	740	450
HBP1D	11198	735	1181
Rodamina 6G	70	810	61.75

Tabla (5.3). *Sección transversal de absorción de dos fotones a diferentes longitudes de onda*

PMC300		HBP1D		Rodamina 6G	
λ (nm)	σ_M : [GM]	λ (nm)	σ_M : [GM]	λ (nm)	6G
725	5066	725	9235	725	56.5
730	5666	730	10745	730	50
735	5832	735	11198	735	51.5
740	5975	740	8971	740	53
745	5410	745	10371	745	54
750	3416	750	7835	750	55
755	2551	755	6865	755	55
760	1696	760	4891	760	55
765	1333	765	3512	765	57.5
770	982	770	3581	770	59

775	764	775		775	57.5
780	588	780	2307	780	56
785	407	785		785	58.5
790	278	790	1687	790	61
795	450	795		795	63
800	450	800	1905	800	65
805	310	805		805	67.5
810	319	810	1613	810	70
815	400	815		815	67
820	381	820	2185	820	64
825	321	825		825	57.5
830	338	830	968	830	51
835	358	835		835	56.5
840	489	840	1216	840	42
850		850	501	850	23
860		860	216	860	12

La estrategia seguida en el diseño de los poliinos hiperramificados, muestra que los compuestos unidos a través de un núcleo central exhibe un aumento cooperativo importante de absorción de dos fotones debidos a los efectos de ramificación, i.e, la respuesta óptica no lineal de las moléculas ramificadas puede aumentar mas rápidamente que el número de sus sub-unidades constituyentes, el cual indica un aumento cooperativo. Como una consecuencia, la acción de absorción de dos fotones en el poliino es mas significativo que en una estructura dipolar, cuadrupolar y polímero lineal. Nota que en la referencia [48] algunos valores de la sección transversal de dos fotones son extremadamente alto, alcanzando el nivel de 10^5 GM, pero ellos corresponden a la sección transversal efectiva medida con excitación de nanosegundos, lo cual significa que además de la absorción de dos

fotones intrínseca, se tiene la presencia de efectos como absorción del estado excitado.

5.5 Morfología de las moléculas en películas delgadas

Otro de los intereses en esta tesis es estudiar la influencia de los diferentes disolventes orgánicos en el crecimiento de las películas delgadas, ya que cada disolvente tiene diferentes grados de polaridad y poder de disolución. De ahí el interés por analizar la morfología de los polímeros en película para cada disolvente orgánico empleado.

Para el estudio de la morfología en las películas delgadas se procedió primeramente a disolver los polímeros MEHPPV y PMC300 en cloroformo. Posteriormente se depositaron las películas en substratos de vidrio, con la finalidad de verificar si las películas eran reproducibles en cuanto a su morfología. Cada crecimiento de la película delgada se llevó a cabo bajo las mismas condiciones de deposición así como el tiempo y la velocidad de revolución. En la Figura (5.23) podemos ver la morfología de distintas películas delgadas después de evaporar el cloroformo, y como podemos observar tienen características muy similares como son: la morfología, el tamaño de los residuos resultaron ser del mismo tamaño y en el grosor resultó de una diferencia de 10 a 15 nm.

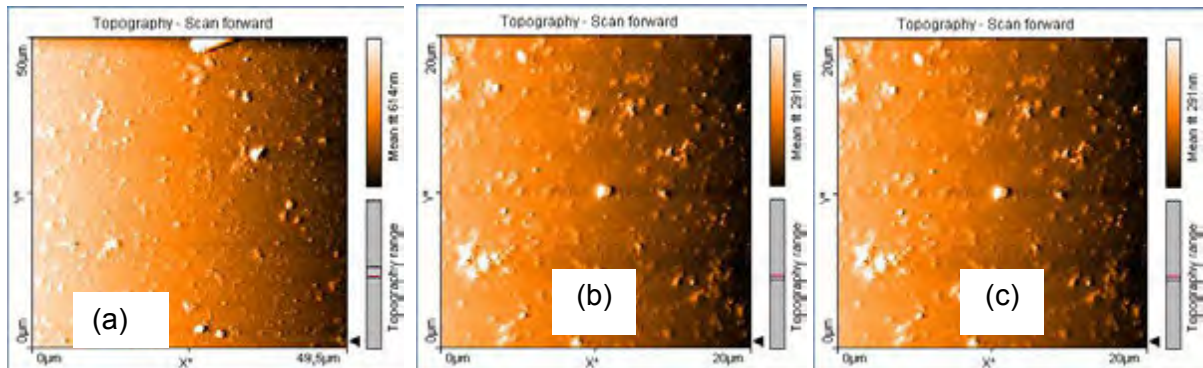
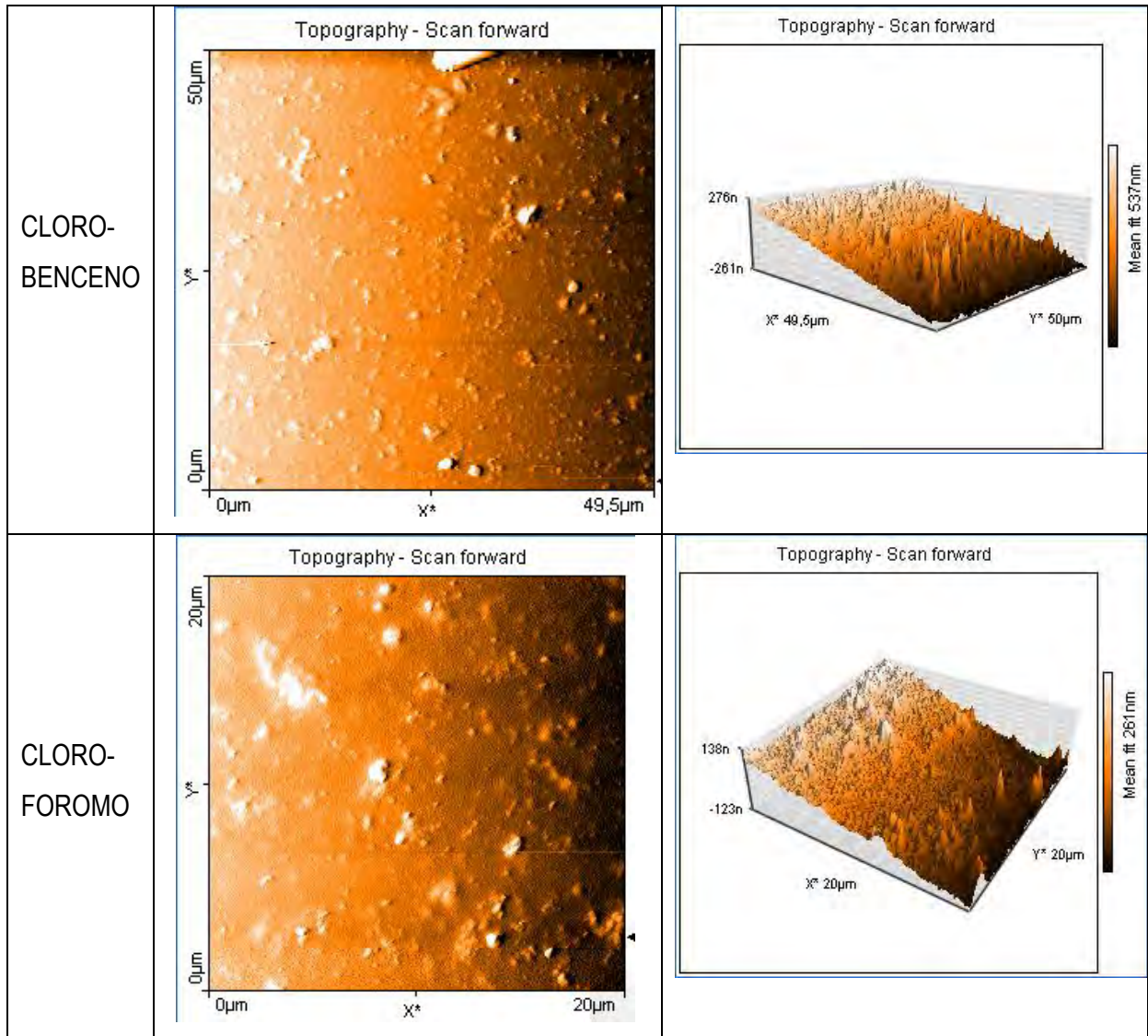


Figura (5.23). Morfología de tres películas delgadas del polímero PMC300 al evaporar el Cloroformo, bajo los mismos parámetros de deposición.

En la Figura (5.24), se muestran las morfologías de las películas delgadas del polímero MEH-PPV y como podrá apreciarse resultaron ser muy distintas entre uno y otro disolvente, a pesar de que la misma cantidad de polímero fue disuelta en el mismo volumen de disolvente. En este caso el clorobenceno resulto ser el mejor disolvente, es decir, presento una morfología mas uniforme, ya que los residuos del polímero sin disolver fueros la mas pequeñas. La morfología observada en el caso del cloroformo y diclorometano presentaron montañas de residuos alrededor de 100 y 108 nm, respectivamente; en el caso de THF la morfología observada a altas concentraciones de las películas pierden la calidad óptica debido a que presenta una morfología porosa y esto hace que la luz se disperse al momento de iluminar la película con una fuente de luz.



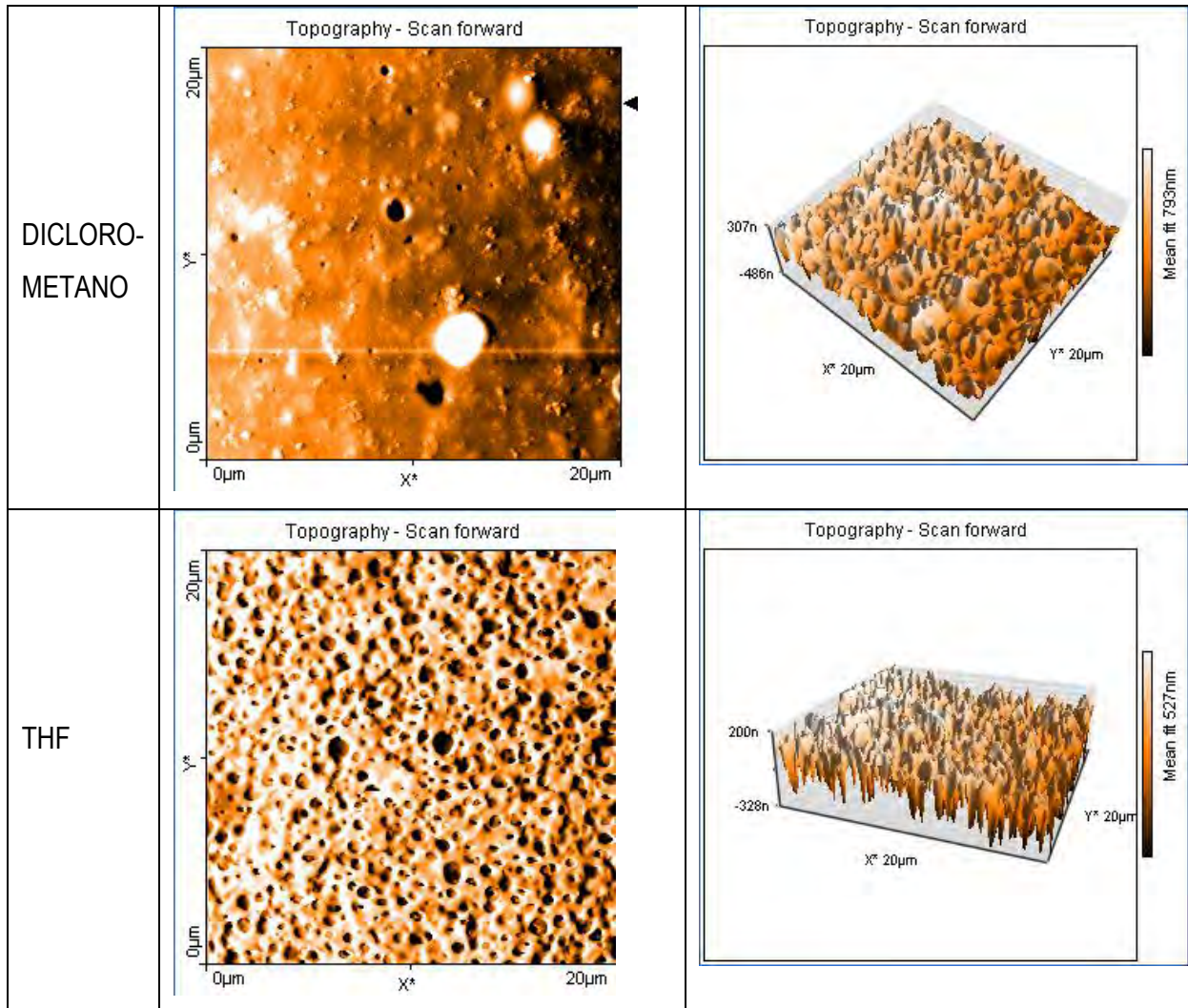
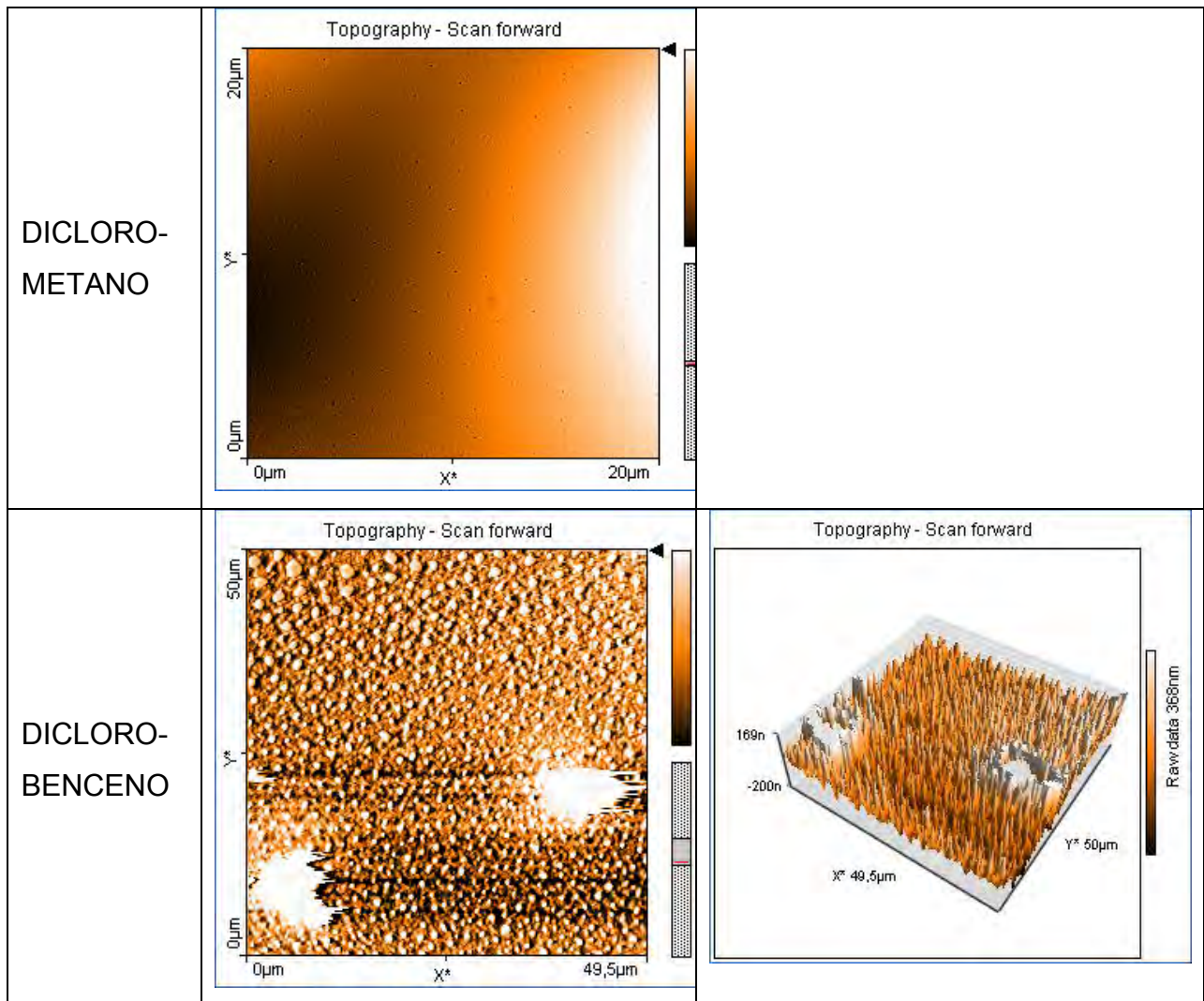


Figura (5.24). *Morfología de las películas delgadas de MEHPPV para cada disolvente orgánico empleado, en la columna del lado derecho se muestra una vista en 3D.*

Para el caso del polímero PMC300 la morfología presento rugosidades diferentes como podemos observar en la Figura (5.25). De esta figura podemos concluir que al emplear diclobenceno a concentraciones altas presenta una enorme cantidad de residuos pequeños, cuando se emplea cloroformo la presencia de residuos de polímero es mínima y en caso del diclometano se disminuyó la

concentración y como era de esperarse no se observa montañas de polímero sin disolver.



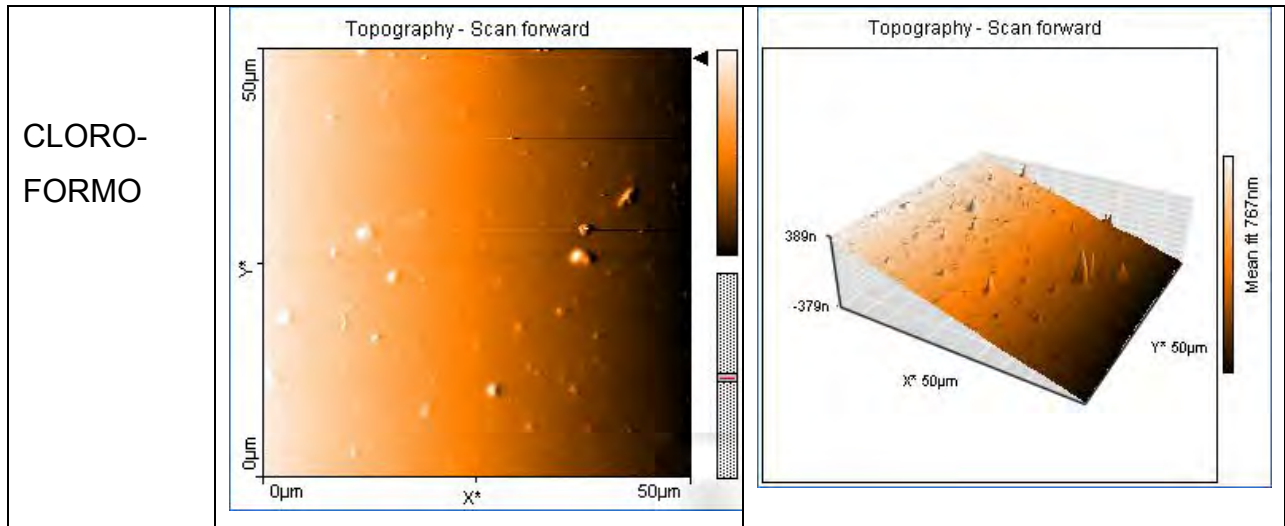


Figura (5.25). Morfología de las películas delgadas de PMC300 para cada disolvente

Orgánico empleado, en la columna del lado derecho se muestra una vista en 3D.

Finalmente analizaremos la morfología de las películas empleadas en el criostato, este análisis son mostradas en la Figura (5.26) y (5.27), para PMC300 y MEHPPV, respectivamente; ambos polímeros fueron disueltos en cloroformo. En ambas figuras podemos observar la existencia de residuos de polímeros, estos residuos se debe a la alta concentración con la cual se trabajó debido a que se necesitaba una película gruesa. Cabe aclarar que solo es mostrada la morfología de la película que presentó un mejor comportamiento con un grosor entre 300-600 nm; si las películas mostraban un grosor menor la fluorescencia era mínima y se presentan problemas de detección; en caso de que las películas fueran más rugosas, éstas dispersaban la luz impidiendo una buena detección.

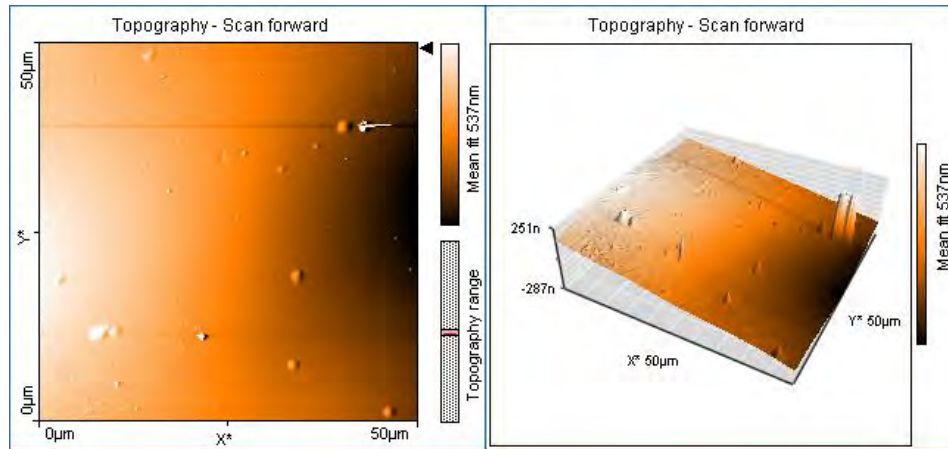


Figura (5.26) Morfología de PMC300 en película (a) vista superior y (b) vista en 3D

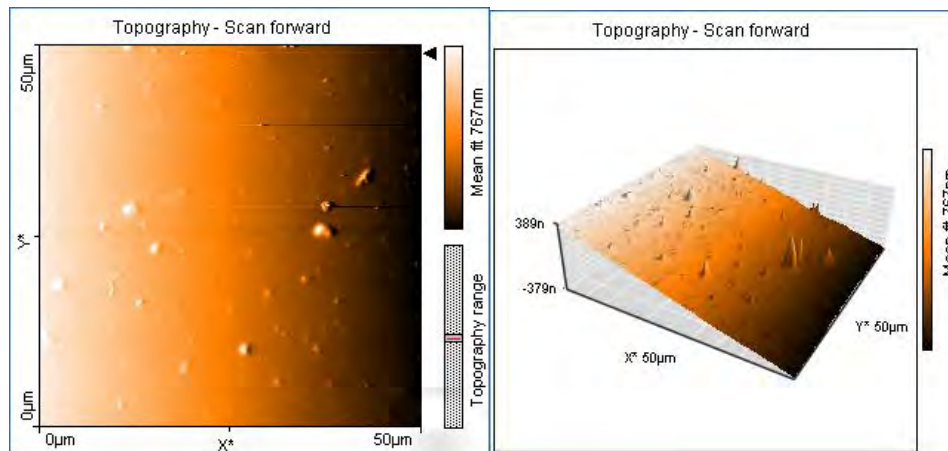


Figura (5.27) Morfología de película MEHPPV (a) vista superior y (b) vista en 3D

5.6 Espectros de fluorescencia disminuyendo la temperatura

Finalmente otras de las características estudiadas en el polímero PMC300 fue la dependencia de la temperatura de la curva de fluorescencia inducida por uno y dos fotones en películas delgadas depositadas por centrifugación (o spin-coating). Como ya se mencionó en el capítulo 4 los datos experimentales de fluorescencia

dependientes de la temperatura fueron calibrados empleando el polímero MEH-PPV, sus curvas de fluorescencia excitada con dos fotones a 800 nm son mostradas en la Figura (5.28a), en donde solo se muestran las curvas en las cuales la influencia de temperatura muestra cambios significativos. En la Figura (5.28b) se presenta el valor obtenido de la integral bajo la curva de fluorescencia, para cada temperatura en la cual se realizó una medición.

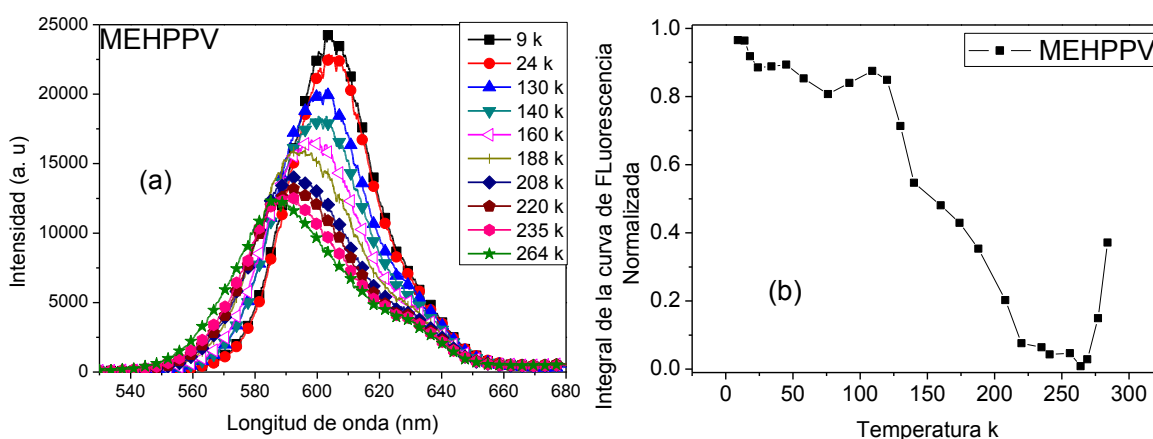


Figura (5.28). Curva de fluorescencia excitada con dos fotones dependiente de la temperatura excitada con 800nm, (a) curvas a diferentes temperaturas y (b) curva de la fluorescencia integrada a diferentes temperaturas.

En la Figura (5.28) se ve que la curva de fluorescencia muestra un hombro alrededor de 630 nm a temperatura ambiente, conforme la temperatura va disminuyendo la curva se va haciendo mas angosta y el hombro observado a 290 K se pierde. Otro comportamiento observado es un aumento en la intensidad y un desplazamiento del pico de fluorescencia hacia el rojo en tanto que la temperatura va disminuyendo, mostrando un desplazamiento aproximado de 20 nm a 9 K.

En la Figura (5.29a) se muestran las curvas del polímero PMC300 y en la Figura (5.29b) el resultado de la integral bajo la curva de fluorescencia de cada temperatura y se puede observar que la fluorescencia alcanza los valores mas

grandes alrededor de 280 K, en este polímero, a partir de 280 K la fluorescencia va disminuyendo igual que la temperatura, alcanzando nuevamente la intensidad de la fluorescencia obtenida a temperatura ambiente.

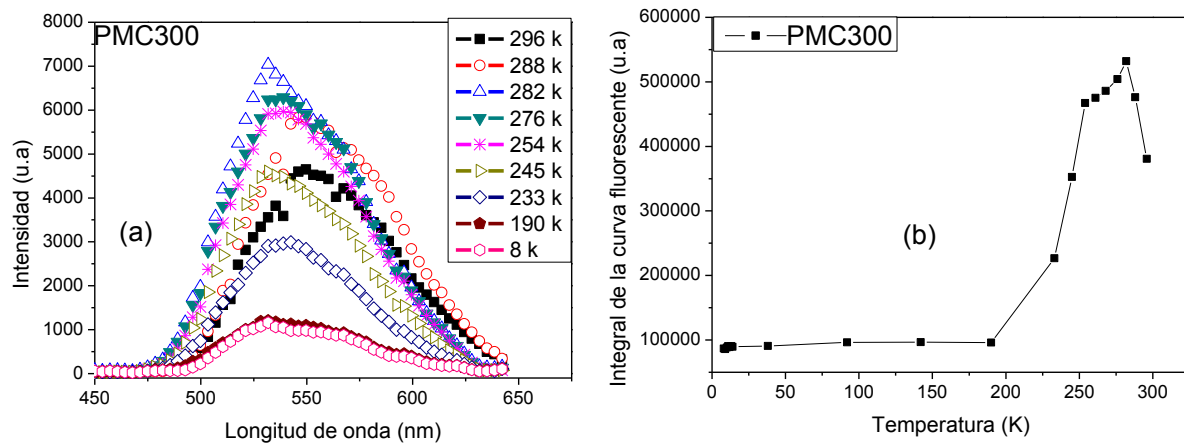


Figura (5.29). *Curvas de fluorescencia dependientes de la temperatura del polímero PMC300 excitada a 800nm, (a) curvas a diferentes temperaturas y (b) valor de la integral bajo la curva de fluorescencia a diferentes temperaturas.*

Otro de los análisis de la fluorescencia dependiente de la temperatura fue cambiando la longitud de excitación de 800 nm por 400 nm, con la finalidad de observar el comportamiento de la fluorescencia bajo excitación de un fotón. En la Figura (5.30) se muestran los espectros de fluorescencia del polímero MEH-PPV. En este caso nuevamente se observa un desplazamiento de 10 nm hacia el infrarrojo a bajas temperaturas, este desplazamiento se le atribuye a la torsión térmica inducida y la liberación de modos reduce la longitud de conjugación del polímero [41]. Para una longitud de bombeo de 400 nm a temperatura ambiente se observa un hombro alrededor de 655 nm, el cual conforme la temperatura va bajando va formando un segundo pico muy bien definido a 9 K localizado alrededor de 662 nm y como podemos apreciar claramente en la Figura (5.30c). También se observa un aumento en la intensidad de la curva de fluorescencia. El aumento de la fluorescencia y el

corrimiento hacia el infrarrojo nos indica que nuestro arreglo experimental esta calibrado, ya que estos comportamientos son características reportadas para la MEH-PPV.

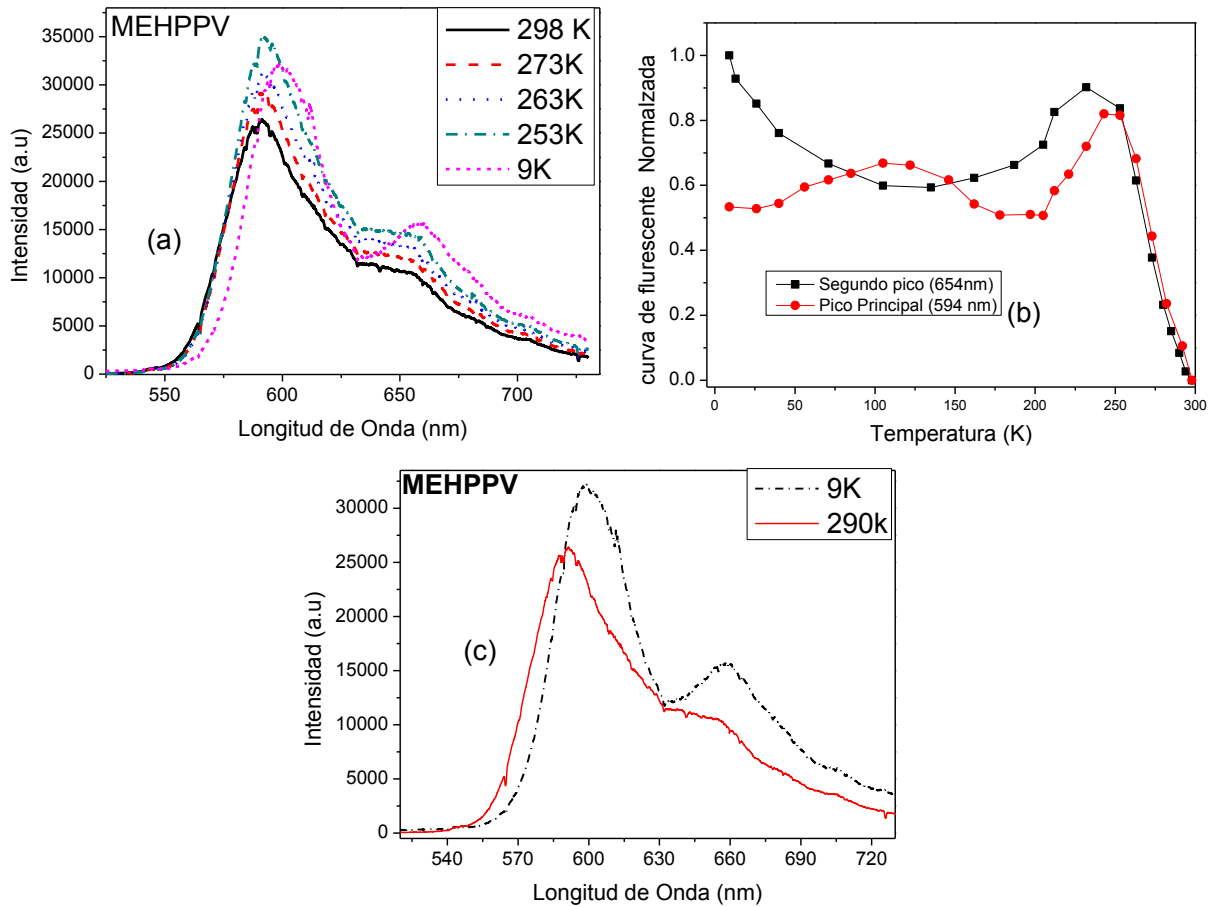


Figura (5.30). Curva de fluorescencia dependiente de la temperatura excitada con 400 nm.

- (a) Espectros de MEHPPV a diferentes temperaturas, (b) comportamiento del pico principal (594 nm) y del segundo pico (654 nm) a diferentes temperaturas y (c) Curva de fluorescencia a 9 K y 290 K.

Para el polímero PMC300 en la Figura (5.31) podemos observar que la intensidad de la fluorescencia va aumentando conforme la temperatura va bajando, alcanzando un máximo a 263 K, a partir de esta temperatura la fluorescencia

empieza a disminuir llegando a un mínimo en 165 K y posteriormente va aumentando nuevamente, sin embargo no logra alcanzar la intensidad de fluorescencia que presentó a temperatura ambiente.

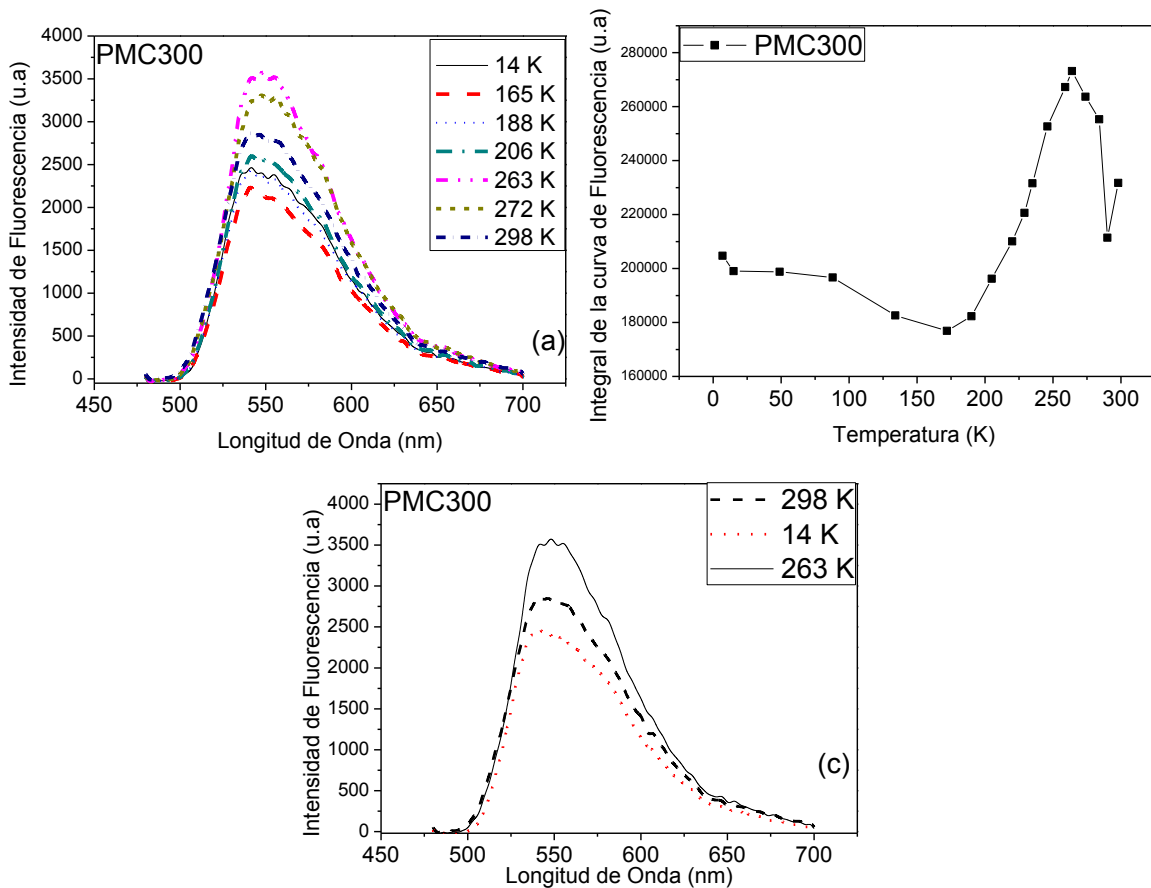


Figura (5.31). Curva de fluorescencia dependiente de la temperatura excitada con 400 nm.

- (a) Curvas de fluorescencia de PMC300 a diferentes temperaturas, (b) comportamiento del valor obtenido de la integral bajo la curva de fluorescencia a diferentes temperaturas y (c) Curva de fluorescencia a 298, 263 y 14 K.

El comportamiento del espectro mostrado en la figura (5.30) es independiente de la dirección en que se cambie la temperatura, por lo que se cree que este



ESTUDIO DE FLUORESCENCIA EXCITADA POR ABSORCIÓN DE DOS FOTONES
EN POLÍMEROS CONJUGADOS ORGÁNICOS ALTAMENTE EFICIENTES

comportamiento del polímero se debe al movimiento intramolecular ó bien, que la película sufrió alguna deformación conforme variaba la temperatura.

En ambos casos tanto para excitación de 400 y 800 nm, se descartó la posibilidad de que existiera una degradación de las películas, esto se hizo monitoreando la fluorescencia con respecto al tiempo de iluminación por mas de 1 hora y la fluorescencia se mostró sin cambios.

Otro de los parámetros que influyó en este estudio fue la morfología de las películas empleadas. En caso de que las películas eran muy rugosas, estas dispersaban la luz disminuyendo la fluorescencia, provocando así que los cambios no fueran significativos.

CAPITULO 6. CONCLUSIONES Y TRABAJO A FUTURO

Los materiales orgánicos estudiados en esta tesis poseen la característica que son altamente polarizables, haciendo posible la observación de fenómenos ópticos lineales y no lineales (NLO); como es el efecto de absorción de uno y dos fotones. A partir de estos fenómenos ópticos lineales y no lineales observados podemos concluir lo siguiente:

1) Se midió una eficiencia cuántica de fluorescencia de un fotón de ≈ 1 para el polímero lineal PMC300 y de 0.62 para el poliino hiperramificado HBP1D utilizando como referencia los colorantes fluorol 555 y coumarina 480, respectivamente.

2) Utilizando la técnica de fluorescencia inducida por absorción de dos fotones se logró medir una alta fluorescencia inducida por TPA en los polímeros orgánicos. Bajo la misma técnica se logró medir la sección transversal de fluorescencia inducida por la absorción de dos fotones (σ_M') del monómero FG249, de su polímero lineal PMC300 y del poliino hiperramificado, mostrando un valor en 800 nm de 7.8 GM, 450 GM y 1905 GM, respectivamente. Las secciones transversales máximas de TPA resultaron ser de 5975 en 735 nm y 11198 GM en 740 nm para el polímero lineal y el poliino hiperramificado, respectivamente.

3) De los valores obtenidos para la sección transversal de absorción de dos fotones podemos decir que el polímero hiperramificado HBP1D es más eficiente para absorción de dos fotones que el polímero lineal PMC300; esto se debe a que en el poliino hiperramificado hay un realce del efecto no lineal debido al efecto cooperativo de las unidades de trifenil-amino.

4) En este trabajo se demostró que los polímeros excitados con dos fotones muestra valores de sección transversal grandes bajo excitación de femtosegundos en la región infrarroja alrededor de 800 nm. Los valores de la sección transversal se encuentran dentro del rango de 10^3 - 10^4 GM, siendo este

rango de gran interés para microscopia multifotón, además debido a que no hay absorción de un fotón en el rango infrarrojo los hace interesantes para aplicaciones en limitación óptica.

Otro de los estudios en esta tesis fue la dependencia de temperatura de la fluorescencia del polímero PMC300. En este caso para calibrar los resultados se utilizó el polímero MEH-PPV, este demostró un corrimiento hacia el infrarrojo y un aumento en la intensidad de fluorescencia conforme la temperatura va bajando hasta alcanzar 9 K, tanto para excitación de uno y dos fotones. En el caso de PMC300 hay un aumento en la intensidad de fluorescencia alrededor de 290-150 K y posteriormente empieza a disminuir llegando a una intensidad menor a la de temperatura ambiente para excitación de 400 y 800nm.

Finalmente el estudio de la morfología nos indica que la calidad de las películas delgadas depende fuertemente del disolvente empleado y la concentración a la que se está trabajando, debido a que a altas concentraciones el disolvente se satura, evitando que las moléculas se disuelvan completamente. Esta saturación del solvente provoca en el crecimiento de películas delgadas una morfología rugosa y de baja calidad óptica.

Dentro de los trabajos a futuro se pretende desarrollar una técnica en la que estos polímeros sean solubles en agua o bien lograr una suspensión de nanopartícula en agua, para aplicarlos a microscopia multifotón. Así mismo, se investigaran métodos para una buena caracterización de su fluorescencia a bajas temperaturas.

REFERENCIAS

1. E. Hecht, "Óptica", 3^{er} edición, 2000, Addison Wesley.
2. R. W. Boyd, "Nonlinear Optics", 2^{da} Edición, 2003, Academic Press.
3. A. R. Jhonson, S. J. Lee, J. Klein, J. Kanicki, "Absolute photoluminescence quantum efficiency measurement of light-emitting thin films", Review of Scientific instruments 78, 096101 2007.
4. V. A. Svetlichnyi, Y. P. Mvshalkin, "Two-photon absorption and laser photolysis of trans-stilbene substitutes", Optics Communications 280, 2007.
5. C. Xu, W. W. Webb, "Measurement of two-photon excitation cross sections of molecular fluorophores with data from 690 to 1050 nm", Optical Society of America Vol. 13, No. 3 1996.
6. A. Fischer, C. Cremer, E. H. K. Stelzer, "Fluorescence of coumarins and Xanthenes after two-photon absorption with a pulsed titanium-sapphire laser", Applied Optics Vol. 34, No. 12 1995.
7. Y. P. Meshalkin, S. S. Chunosova, "Two-photon absorption cross section of aluminium phthalocyanine excited by a femtosecond Ti:sapphire laser", Quantum Electronics 35 (6), 2005.
8. F. Janczarek, J. M. Nunzi, B. Sahraoui, I. V. Kityk, J. Berdowski, A. M. Caminade, J. P. Majoral, A. C. Martineuau, P. Frere, J. Roncali, "Third-order nonlinear optical properties and two-photon absorption in branched oligothiénylenevinylenes", Optics Communications 209, 2002.
9. G. Zhou, W. Wang, D. Wang, C. Wang, Z. Shao, Q. Fang, M. Jiang, "two-photon absorption and nonlinear optical properties of a new organic dye PSPI", Optics Communications 190, 2001.
10. A. Marcano O, K. Williams, N. Melikechi, "Measurement of two-photon absorption using the photo-thermal lens effect", Optics communications XXX, 2008.
11. S.S. Chunosova, V.A. Svetlichnyi, Yu.P. Meshalkin, "Measurement of the two-photon absorption cross sections of dicyanomethylene-pyrans by the z-scan method", Quantum Electronics 35 (5), 2005.

12. A. Marcano O, K. Williams, N. Melikechi, "Measurement of two-photon absorption using the photo-thermal lens effect", *Optics Communications* XXX, 2008.
13. L. Rodríguez, L. Echevarria, A. Fernandez, "I-scan thermal lens experiment in the pulse regime for measuring two-photon absorption coefficient", *Communications* 277, 2007.
14. M. Albota, D. Beljonne, J. L. Bredas, J. E. Ehrlich, J. Y. Fu, A. A. Heikal, S. E. Hess, T. Kogej, M. D. Levin, S. R. Marder, D. M. Maughon, J. W. Perry, H. Rockel, M. Rumi, G. Subramaniam, W. W. Webb, X. L. Wu, C. Xu, "Design of Organic Molecules with Large two-Photon Absorption Cross Sections", *Science* 281, 1653 1998.
15. Y. P. Meshalkin, S. S. Chunosova, "Two-photon absorption cross section of aluminium phthalocyanine excited by a femtosecond Ti:sapphire laser", *Quantum Electronics* 35 (6), 2005.
16. Y. F. Sun, W. Huang, C. G. Lu, Y. P. Cui, "The synthesis, two-photon absorption and blue upconversion fluorescence of novel, nitrogen-containing heterocyclic chromophores", *Dyes and Pigments* XXX, 2008.
17. Ch. Bosshard, k.Sutter, Ph. Pretre, J.Hulliger, M. Florsheimer, P. Kaatz, P. Gunter, "Organic Nonlinear optical Materials". Volumen 1, 1995. OPA.
18. P.N. Prasad, D.J. Williams, "*Introduction to nonlinear optical effects in molecules and polymer's*" (Wiley, New York, 1990)
19. Z. Q. Liu, Q. Fang, D. Wang, D. X. Cao, G. Xue, W. T. Yu, H. Lei, "Trivalent Boron as an Acceptor in Donor - π -Acceptor- Type Compounds for Single and two photon excited Fluorescence", *Chem. Eur. J.* 9, 2003.
20. T. Wang, Y. Zhao, M. Shi, F. Wu, "The synthesis of novel coumarin dyes and the study of their photoreaction properties", *Dyes and Pigments* 75, 2007.
21. W. Li, X. Wang, W. Jiang, P. Yang, Y. Yan, S. Quian, Z. Wang, "two-photon absorption and up-converted fluorescence of novel trifenylamine-based oligomers", *Dyes and Pigments* 76, 2008.
22. W. Li, Y. Zhao, T. Wang, M. Shi, F. Wu, "Coumarin derivatives with enhanced two-photon absorption cross-sections", *Dyes and Pigments* 74, 2007.
23. M. Drobizhev, A. Karotki, A. Rebane, "Dendrimer molecules with record large two-photon absorption cross section", *Optics Letters* No. 14, Vol. 26 2001.

24. Q. He, H. Huang, Q. Sun, H. Lin, J. Yang, "A novel hyperbranched conjugated polymer for light emitting devices", *Polymers for advanced technologies* 15, 43, 2003.
25. Z. Q. Liu, Q. Fang, D. Wang, G. Xue, W. T. Yu, Z. S. Shao M. H. Jiang "Trivalent boron as acceptor in D-p-A chromophores: synthesis, structure and fluorescence following single- and two-photon excitation", *Chem. Commun.*, 2002.
26. C. F. Chou, T. H. Huang, J. T. Lin, C. C. Hsieh, C. H. Lai, P. T. Chou, C. Tsai, "Two-photon absorption chromophores with a tunable [2,2']bithiophene core", *Tetrahedron* 62, 2006.
27. P. A. Bouit, G. Wetzel, G. Bergine, B. Loiseaux, L. Toupet, P. Feneyrou, Y. Bretonniere, K. Kamada, O. Maury, C. Andraud, "Near IR Nonlinear Absorption Chromophores with Optical Limiting properties at Telecommunication Wavelengths", *Chem. Mater.* 19, 2007.
28. X. Wang, P. Yang, G. Xu, W. Jiang, T. Yang, "Two-photon absorption and two-photon excited fluorescence of triphenylamine-based multibranched chromophores", *Synthetic metals* 155, 2005.
29. J. Xie, X. Deng, Z. Cao, Q. Shen, W. Zhang, W. Shi, *Polymer* 48, 5988 (2007).
30. J.L. Hua, B. Li, F.S. Meng, F. Ding, S.X. Qian, H. Tian, "Two photon absorption properties of hyperbranched conjugated polymers with triphenylamine as the core" *Polymer* 45, 7143 (2004)
31. D. Y. Kim, T. K. Ahn, J. H. Kwon, D. Kim, T. Ikeue, N. Aratani A. Osuka, M. Shigeiwa, S. Maeda, "Large Two-Photon Absorption (TPA) Cross-Section of Directly Linked Fused Diporphyrins", *Physical Chemistry A*, 109, 2005.
32. W. Denk, J.H. Strickler, W.W. Webb, "Two-Photon Laser Scanning Fluorescence Microscopy", *Science* 248, 73 (1990).
33. D. R. Larson, W. R. Zipfel, R. M. Williams, S. W. Clark, M. P. Bruchez, F. W. Wise, W. W. Webb, "Water-Soluble Quantum Dots for Multiphoton Fluorescence Imaging in Vivo", *Science* Vol. 300, 2003.
34. J.D. Bhawalkar, G.S. He, C.K. Park, C.F. Zhao, G. Ruland, P.N. Prasad, "Efficient, two-photon pumped green up-converted cavity lasing in a new dye", *Opt. Commun.* 124, 33 (1996).

35. X. Wang, J. Qiu, J. Song, J. Xu, Y. Liao, H. Sun, Y. Cheng, Z. Xu, "Upconversion luminescence and optical power limiting effect based on two- and three-photon absorption processes of ZnO crystal", *Optics Communications* 280, 2007.
36. J.E. Ehrlich, X.L. Wu, I.-Y.S. Lee, Z.-Y. Hu, H. Röckel, S.R. Marder, J.W. Perry, "Two-photon absorption and broadband optical limiting with bis-donor stilbenes", *Opt. Lett.* 22, 1843 (1997)
37. D.A. Parthenopoulos, P.M. Rentzepis, "Three-Dimensional Optical Storage Memory", *Science* 245, 843 (1989)
38. R. Priestley, A. D. Walser, R. Dorsiville, "Temperature dependence of transient photoluminescence in tris(8-hydroxyquinoline) aluminum (Alq3)", *Optics Communications* 158, 1998.
39. A. A. R. Neves, A. Camposeo, R. Cingolani, D. Pisignano, "Fluorescence enhancement of MEH-PPV by temperature dependent energy transfer in an inorganic-organic composite system".
40. F. Kong, X.L. Wu, G.S. Huang, P.K. Chu, G.G. Siu, "Temperature-dependent photoluminescence from MEH-PPV and MEH-OPPVP containing oxadiazole in the main chain", *Applied Physics A*, 84, 2006.
41. A. Marletta, V. Gocalves, D. T. Balogh, "Photoluminescence of MEH-PPV/PS Blends", *Brazilian Journal of physics*, vol. 34, 2004.
42. A.K. Sherindan, J. M. Lupon, I. D. W. Samuel, D. D. C. Bradley, "Effect of Temperature on the spectral line-narrowing in MEH-PPV", *Chemical Physics Letters* 322, 2000.
43. W. Meng, Y. Gui-Shong, W. Meng, W. Wie-Zhi, W. Min, L. Tai-Xi, "Effect of Ultrasonication on Optical Properties and Electronic States of Conjugated Polymer MEH-PPV", *ScienceDirect*, 24, 2008.
44. C. L. Gettinger, A. J. Pine, J. M. Drake, D. J. Pine, "A photoluminescence study of poly(phenylene vinylene) derivatives: The effect of intrinsic persistence length", *J. Chem Phys.* 101(2), 1994.
45. S. Quan, F. Teng, Z. Xu, L. Quian, T. Zhang, D. Liu, Y. Hou, Y. Wang, X. Xu, "Temperature dependence of photoluminescence in MEH-PPV blend films", *Journal of Luminiscence*, 124, 2007.

46. H. L. Chou, K. F. Lin, Y. L. Fan, D. C. Wang, "Enhancing Quantum Efficiency of MEH-PPV Through the Reduction of Chain Aggregations by Thermal Treatments", *Journal of polymer Science Part B*, Vol. 43, 2005.
47. Reitz, Milford, Christy, *Foundation of Electromagnetic Theory*, Four Edition, 1993 Addison-Wesley Publishing Company.
48. G. S. He, L. S. Tan, Q. Zheng, P. N. Prasad, "Multiphoton Absorbing Materials: Molecular Designs, Characterizations, and Applications", *Chem. Rev.* 108, 1245 (2008).
49. MC Murry, "Química orgánica", Grupo editorial iberoamericana,
50. T. A. Geissman, "Principios de química orgánica", segunda edición, editorial Reverté, S.A. 1974.
51. Seyhan Ege, "Química orgánica, estructura y reactividad", Volumen 2, editorial Reverté, S.A., 2000.
52. N. S. Nalwa, S. Miyata, "Nonlinear optics of organic molecules and polymers", Tim pletscher, 1997.
53. H. M. Kim, B. R. Cho, "Two-photon materials with large two-photon cross section. Structure-property relationship", *Chem. Commun.*, (2009), 153-164.
54. S. R. Schmid, S. Kalpakjlan, "Manufactura, ingeniería y tecnología", Pearson educación, 2002.
55. Hato Singh Nalwa, M. Sc., PH. D, "Handbook of advanced eletrónica and photonic materials and devices, conducting polimer", Vol. 8, Copyright, 2001.
56. N. S. Makarov, M. Drobizhev, A. Rebane, "Two-photon absorption standards in the 550-1600 nm excitation wavelength range", *Optics Express* 16, 2049 (2008).
57. O. Mongin, L. Porres, C. Katan, T. Pons, J. Mertz, M. B. Desce, "Synthesis and two photon absorption of higly soluble three fluorenylene-vinylene derivatives", *tetrahedron letters*, No. 44, 2003, 8121-8125.
58. H. J. Lee, J. Sonh, J. Hwang, S. Y. Park, H. Choi, Myoungsik Cha, "triphenylamine-core bifunctional organic molecules for two-photon absorption and photorefracton", *chem. Mater*, No. 16, 2004, 456-465.
59. M. Häussler, R. Zheng, J.W.Y. Lam, H. Tong, H. Dong, B.Z. Tang, *J. Phys. Chem. B* 108, 10645 (2004).

60. M. L. Lesiecki, L. M. Drake, "Use of the thermal lens technique to measure the luminescent quantum yields of dyes in PMMA for luminescent solar concentrations", *Applied Optics*, Vol. 21, No. 3, 1982.
61. J. L. Hua, B. Li, F. S. Meng, F. Ding, S. X. Qian, H. Tian, "Two-photon absorption properties of hyperbranched conjugated polymers with triphenylamine as the core", *Polymer* 45, 7143 (2004).
62. M. A. Albota, C. Xu, W. Webb, "two-photon fluorescence excitation cross-sections of biomolecular probes from 690 to 960 nm", *Applied Optics* Vol. 37, No. 31, 1998.
63. M. Drobizhev, A. Rebane, Z. Suo, C. W. Spangler, "One-, Two- and three-photon spectroscopy of π -conjugated dendrimers: cooperative enhancement and coherent domains", *Journal of Luminescence*, No. 111, 2005, 291-305.