CENTRO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA Y DE EDUCACIÓN SUPERIOR DE ENSENADA

PROGRAMA DE POSGRADO EN CIENCIAS EN ÓPTICA

Estudio de absorción inducida por pulsos de femtosegundos en el polímero fotocrómico M1C1

TESIS

que para cubrir parcialmente los requisitos necesarios para obtener el grado de

MAESTRO EN CIENCIAS

Presenta:

RENÉ ISRAEL RODRÍGUEZ BELTRÁN

Ensenada, Baja California, México,
2012.

TESIS DEFENDIDA POR

René Israel Rodríguez Beltrán

Y APROBADA POR EL SIGUIENTE COMITÉ

Dr. Santiago Camacho López
Director del Comité

Dr. Raúl Rangel Rojo
Miembro del Comité

Dr. Anatoly Khomenko
Miembro del Comité

Dr. Heriberto Márquez Becerra
Miembro del Comité

Dr. Ernesto García Mendoza
Miembro del Comité

Dr. Pedro Negrete Regagnon
Coordinador del programa de posgrado en Óptica

Dr. David Hilario Covarrubias Rosales
Director de Estudios de Posgrado

24 de febrero de 2012.

RESUMEN de la tesis de **RENÉ ISRAEL RODRÍGUEZ BELTRÁN,** presentada como requisito parcial para la obtención del grado de MAESTRO EN CIENCIAS en ÓPTICA con orientación en ÓPTICA FÍSICA. Ensenada, Baja California, febrero de 2012.

Estudio de absorción inducida por pulsos de femtosegundos en el polímero fotocrómico M1C1

Resumen aprobado por:

Santiago Camacho López
Director de Tesis

Los polímeros fotocrómicos han sido materiales atractivos para el desarrollo de microestructuras fotónicas y otras aplicaciones especiales gracias a la reversibilidad de los cambios estructurales causados por irradiación con luz UV. Debido a la alta potencia pico de los pulsos ultracortos, al interactuar con la materia estos pueden provocar efectos ópticos no lineales tales como el fenómeno de excitación multifotónica. En este trabajo se presenta un estudio para inducir con excitación multifotónica, utilizando pulsos de femtosegundos en el infrarrojo, los mismo efectos que se inducen con luz UV cercano en el polímero fotocromático MIC1. Este polímero fotosensible es un copolímero de metilmetacrilato y un monómero fotocromático, su nombre químico es metilmetacrilato-co-2-(mtacriloxitil)-6-nitro-3,3-dimetilespirobenzopiranindolina. Se sintetizó mediante polimerización radicálica clásica por transferencia de átomos. Las muestras de polímero MIC1 utilizadas en este trabajo son películas delgadas depositadas en sustrato de vidrio, elaboradas por la técnica de centrifugado. Se observaron cambios de coloración irreversibles y foto-oscurecimiento del material al irradiarlo con pulsos de femtosegundos amplificados en el fundamental y en el segundo armónico. Se caracterizó el cambio de coloración reversible que se obtiene en el polímero al irradiarlo con pulsos de femtosegundos sin amplificar a bajas fluencias por pulso. Los mismos pulsos de femtosegundos sin amplificar a altas fluencias, fueron utilizados para caracterizar el cambio de coloración irreversible y el foto-oscurecimiento del material. Se midió y cuantificó la banda de absorción inducida en la región del visible del espectro de absorción del material durante la irradiación utilizando espectroscopía de bombeo-prueba. Se caracterizaron las propiedades no lineales del polímero MIC1, usando la técnica de barrido en z. El barrido en z abierto muestra una traza de absorción multifotónica, mientras que la traza de barrido en z cerrado muestra un índice de refracción no lineal positivo.

Palabras Clave: Polímeros fotocrómicos, excitación multifotónica, polimerización radicálica clásica por transferencia de átomos.

ABSTRACT of the thesis presented by **RENÉ ISRAEL RODRÍGUEZ BELTRÁN** as a partial requirement to obtain the MASTER OF SCIENCE degree in OPTICS with orientation in PHYSICS OPTICS. Ensenada, Baja California, february 2012.

Study of induced absorption by femtosecond pulses in photochromic polymer MIC1

Photochromic polymers have been attractive candidates for the development of photonic microstructures and other special applications thanks to the reversibility of structural changes caused by UV light irradiation. Due to its peak high-power, ultrashort pulses in interaction with matter can cause nonlinear optical phenomena such as multiphoton excitation. In this work, a study is presented to induce through multiphoton excitation, the same effects that are induced by near-UV light in the photochromic polymer MIC1. This photosensitive polymer is a copolymer of methyl metacrylate and a photochromic monomer, its chemical name is methylmetacrylate-co-2-(metacriloxitil)-6-nitro-3,3-dimetilespirobenzopiranindolina. It was synthetized by classical radical polymerization by atom transfer. The polymer MIC1 samples used in this work were thin films deposited on a glass substrate prepared by the spin coating technique. Irreversible color changes and photo-darkening of the material were observed when irradiated with amplified femtosecond pulses at the fundamental and its second harmonic wavelengths. Reversible color changes were characterized in the polymer under irradiation with unamplified femtosecond laser pulses at low fluence per pulse. The same unamplified femtosecond pulses at high fluences were used to characterize the irreversible coloration and photo-darkening of the material. The laser-induced absorption band in visible region was characterized during the irradiation experiments using a pump-probe spectroscopy. The z-Scan technique was used to characterize the nonlinear properties of Polymer MIC1. The open z-scan measurement shows a nonlinear absorption trace, while the closed z-scan shows a positive nonlinear refractive index.

Keywords: Photochromic polymers, multiphoton excitation, classical radical polymerization by atom transfer.

"Cuando deseas alguna cosa, todo el universo conspira para que puedas realizarla".

A mis padres y hermanos…

AGRADECIMIENTOS

A mis padres Mirna y Enrique, a mis hermanos Enrique y Efraín, y en general a toda mi familia, los cuales me han ayudado y apoyado incondicionalmente en todos mis proyectos.

Al Dr. Santiago Camacho por su valiosa amistad, consejos y por su apoyo para mi desarrollo profesional y personal.

A los Dres. Raúl Rangel, Anatoly Khomenko, Heriberto Márquez y Ernesto García por ser parte de mi comité de tesis, sus consejos y observaciones para realizar este trabajo de tesis.

A todos los investigadores, estudiantes y personal del departamento de Óptica de CICESE por su enseñanza académica.

A todo el personal de CICESE, que hacen de este centro de investigación, una institución de gran nivel.

A todos mis amigos duranguenses, que siempre me reciben con los brazos abiertos cuando voy a esa bella ciudad.

A todos mis amigos ensenadenses, que durante este tiempo hemos pasado momentos memorables e inolvidables.

A mis compañeros de generación, gracias por su amistad.

A mis amigos y casi hermanos, que a pesar de que partieron antes de esta ciudad, donde se encuentran han seguido apoyándome de manera incondicional, y por los momentos inolvidables que pasamos en Ensenada.

A mi fiel compañera Misifusa.

A todas esas personas que he conocido a lo largo de mi vida, que no solo me han ayudado a mi desarrollo profesional, sino también a mi desarrollo personal.

Al CICESE, por darme la oportunidad de realizar mis estudios de posgrado, y al CONACYT por su apoyo económico para realizar mis estudios de posgrado y la realización de este proyecto de maestría.

Y a la ciudad de Ensenada…

CONTENIDO

	Página
Resumen en español	i
Resumen en inglés	ii
Dedicatorias	iv
Agradecimientos	v
Contenido	vi
Lista de Figuras	viii
Lista de Tablas	xv
I. Introducción	1
I.1 Objetivos	1
I.2 Antecedentes	1
I.3 Estructura de la tesis	4
II. Fundamentos teóricos	5
II.1 Sistema láser de pulsos ultracortos	5
II.1.1 El láser de pulsos ultracortos	5
II.1.2 Pulsos amplificados	9
II.2 Parámetros ópticos del procesamiento de materiales con láseres	11
II.3 Interacción de pulsos ultracortos con materiales transparentes	15
II.3.1 Absorción e ionización	15
II.3.2 Relajación de energía y daño al material	17
II.4 Consideraciones generales del microprocesamiento láser	19
III. Material y fenómeno estudiados	23
III.1 Polímeros Fotocrómicos	23
III.2 El polímero MIC1	27
III.3 Fabricación de películas delgadas de Polímero MIC1	30
IV. Metodología experimental	32
IV.1 Caracterización temporal de los pulsos de femtosegundos	32
IV.2 Caracterización espacial del haz enfocado	36
IV.3 Irradiación de Polímero MIC1	41

CONTENIDO (Continuación)

	Página
IV.4 Medición de la banda de absorción inducida por absorción multifotónica	45
IV.5 Caracterización de las propiedades ópticas no lineales del polímero MIC1	47
V. Resultados y discusión	**51**
V.1 Irradiación del Polímero MIC1	51
V.1.1 Cambio de coloración reversible en el material	51
V.1.2 Cambios irreversibles en el material	58
V.1.3 Foto-oscurecimiento del material	66
V.2 Medición de la banda de absorción inducida mediante absorción multifotónica	71
V.3 Caracterización de las propiedades ópticas no lineales del polímero	80
VI. Conclusiones	**87**
VI.1 Trabajo a futuro	90
Referencias bibliográficas	**91**

LISTA DE FIGURAS

Figura		Página
1	Espectros de absorción y emisión del láser de Ti:Zafiro	6
2	Diagrama del oscilador Ti:zafiro utilizado para la realización de los experimentos.....	9
3	Etapas de la amplificación de pulsos por el método CPA del tipo regenerativo.....	11
4	Diagrama que presenta los mecanismos físicos de absorción durante el microprocesado con láseres de pulsos ultracortos: absorción lineal (izquierda), ionización multifotónica (centro) y ionización por avalancha (derecha).....	16
5	Dependencia de la frecuencia de repetición láser y la deposición de energía en un material; a) baja frecuencia de repetición (pulsos amplificados), b) alta frecuencia de repetición (pulsos sin amplificar).....	22
6	Cadena polimérica del poliestireno. Este compuesto está formado a partir de una unidad repetitiva conocida como estireno; *n* indica cuantas unidades repetitivas se encuentran en un polímero (grado de polimerización), se suele indicar este número con una *n* al final de los corchetes que indican la unidad monomérica.....	24
7	a) representación de un *Homopolímero*, constituido de un solo tipo de monómero (A); b) representación de un *Copolímero*, constituido de dos tipos de monómeros (A y B.....	24
8	Proceso de fotocromismo en un material, representado por el cambio en la banda absorción antes y después de la irradiación electromagnética.....	25
9	Proceso de isomerización de los compuestos fotocromáticos del tipo espiropirano.....	26

LISTA DE FIGURAS (Continuación)

Figura		Página
10	Estructura química del polímero MIC1.....	28
11	Cambios de coloración de una muestra de polímero depositada en un sustrato de vidrio. A la izquierda el polímero antes de la irradiación UV. A la derecha el polímero después de la irradiación UV.....	29
12	Densidad óptica de la recuperación del polímero MIC1 Iofilizado. Muestra de película delgada con un grosor de 6.5 µm.....	30
13	Etapas de la técnica de spin coating. a) Depósito del material, b) Aceleración del sustrato, c) Dominio del flujo, d) Evaporación del solvente.....	31
14	Diagrama del autocorrelador basado en absorción de dos fotones en un LED	33
15	Traza de autocorrelación de los pulsos de femtosegundos a la salida del oscilador	36
16	Reflexión de un haz láser Gaussiano sobre una superficie localizada en diferentes posiciones de la trayectoria del haz.....	38
17	Diagrama del sistema de monitoreo PEB (Plano Equivalente del Blanco).....	38
18	Imagen capturada de la cintura del haz por la cámara CCD mediante el sistema PEB para una lente de microprocesado de 8 mm de distancia focal	40

LISTA DE FIGURAS (Continuación)

Figura		Página
19	Perfiles de intensidad de la imagen capturada con la CCD mostrada en la figura 18. a) Perfil de intensidad del eje menor del haz enfocado sobre la superficie por una lente de distancia focal de 8 *mm*; b) Perfil de intensidad del eje mayor del haz enfocado sobre la superficie por una lente de distancia focal de 6 *mm*.....	41
20	Arreglo experimental bajo el régimen de pulsos sin amplificar utilizado para la irradiación del polímero MIC1.....	43
21	Arreglo experimental en el régimen de pulsos amplificados utilizado para la irradiación del polímero MIC1.....	44
22	Arreglo experimental usado para caracterizar la fotodegradación del polímero MIC1.....	45
23	Arreglo experimental utilizado para la medición de la banda de absorción inducida en el polímero MIC1 por absorción multifotónica.....	46
24	Espectro de emisión de la fuente de luz blanca Deuterio, Tungsteno, Halógeno, utilizada para hacer la espectroscopia bombeo-prueba	47
25	Diagrama experimental de la técnica de barrido en *z* utilizado para medir la transmitancia en función de la posición *z*.....	49
26	Micrografía óptica (en reflexión) del cambio de coloración reversible en el polímero MIC1 inducido mediante absorción multifotónica con el oscilador de femtosegundos a una longitud de onda de 800 nm	52

LISTA DE FIGURAS (Continuación)

Figura		Página
27	Tiempo de borrado de la coloración inducida en el polímero MIC1 dependiente del número de barridos y la fluencia por pulso a una longitud de onda de 790 nm	53
28	Tiempo de borrado de la coloración inducida en el polímero MIC1 dependiente del número de barridos y la fluencia por pulso a una longitud de onda de 800 nm	53
29	Tiempo de borrado de la coloración inducida en el polímero MIC1 dependiente del número de barridos y la fluencia por pulso a una longitud de onda de 810 nm	54
30	Tiempo de borrado de la coloración inducida en el polímero MIC1 dependiente de la longitud de onda.....	56
31	Espectro de absorbancia del polímero MIC1.....	56
32	Micrografía óptica (en reflexión) de las irradiaciones en forma de barridos en el polímero MIC1 utilizando distintas fluencias por pulso a una velocidad de barrido fija	58
33	Micrografía óptica (en reflexión) de un par de barridos hechos en polímero MIC1 con una fluencia por pulso de 7.52 J/cm^2 y una velocidad de 50 μm/seg	59
34	Micrografía óptica (en reflexión) de una matriz de irradiaciones en forma de barridos en el polímero MIC1 utilizando distintas energías por pulso y distintas velocidades de barrido	60
35	Micrografía óptica (en reflexión) de una matriz de irradiaciones en forma de barridos en el polímero MIC1 utilizando pulsos de segundo armónico ($\lambda = 397$nm) a distintas fluencias por pulso y distintas velocidades de barrido.....	61

LISTA DE FIGURAS (Continuación)

Figura		Página
36	Micrografía óptica (en reflexión) de un barrido hecho en el polímero MIC1 con irradiación de segundo armónico ($\lambda =$ 397nm) a una fluencia por pulso de 252.72 mJ/cm^2 y una velocidad de barrido de 10 µm/seg.....	62
37	Micrografía óptica en contraste de fase de una línea hecha en el polímero MIC1 utilizando el oscilador de femtosegundos con una fluencia por pulso de 1.69 kJ/cm^2 y 12 barridos	63
38	Diferencia entre una (a) micrografía óptica normal en transmisión y una (b) micrografía en contraste de fase de una línea hecha en el polímero MIC1 utilizando el oscilador de femtosegundos	64
39	Proceso fotocrómico de una molécula de espiropirano considerando un estado intermedio isómero X	65
40	Foto-oscurecimiento del polímero MIC1 mediante irradiación del oscilador de femtosegundos. Se pueden identificar diferentes zonas: 1) área correspondiente a la cintura del haz, 2) área de foto-oscurecimiento, 3) área correspondiente al isómero X, y 4) área modificada por la disipación de calor.....	67
41	Señal obtenida con el espectrómetro durante el proceso de foto-oscurecimiento del polímero MIC1 inducido por el oscilador de femtosegundos. La línea roja representa el espectro del pulso transmitido antes de la irradiación, mientras que la línea negra representa el espectro del pulso transmitido después del foto-oscurecimiento del material.....	68
42	a) Señal obtenida con el osciloscopio durante el proceso de foto-oscurecimiento del polímero MIC1 inducido por el oscilador de femtosegundos, observando dos tiempos característicos Δt_1 y Δt_2; b) Ampliación correspondiente al tiempo Δt_2.....	69

LISTA DE FIGURAS (Continuación)

Figura		Página
43	Tiempo característico Δt_1 vs. la irradiancia pico	70
44	Tiempo característico Δt_2 vs. la irradiancia pico	70
45	Ampliación de la gráfica del tiempo característico Δt_2 vs. la irradiancia pico a partir de $5.8\ x\ 10^{11}$ mW/cm^2	71
46	Banda de absorción inducida por excitación multifotónica a diferentes fluencias por pulso en un tiempo de exposición de 5 segundos.....	72
47	Banda de absorción inducida por excitación multifotónica a diferentes fluencias por pulso en un tiempo de exposición de 10 segundos	72
48	Banda de absorción inducida por excitación multifotónica a diferentes fluencias por pulso en un tiempo de exposición de 15 segundos.....	73
49	Banda de absorción inducida por excitación multifotónica a diferentes fluencias por pulso en un tiempo de exposición de 20 segundos.....	73
50	Banda de absorción inducida por excitación multifotónica a diferentes fluencias por pulso en un tiempo de exposición de 30 segundos	74
51	Banda de absorción inducida por excitación multifotónica a diferentes fluencias por pulso en un tiempo de exposición de 45 segundos	74
52	Banda de absorción inducida por excitación multifotónica a diferentes fluencias por pulso en un tiempo de exposición de 60 segundos	75

LISTA DE FIGURAS (Continuación)

Figura		Página
53	Banda de absorción inducida por excitación multifotónica a diferentes fluencias por pulso en un tiempo de exposición de 90 segundos.....	75
54	Cuantificación de la cantidad de absorbancia vs. el tiempo de exposición a una longitud de onda de 520 nm.....	76
55	Cuantificación de la cantidad de absorbancia vs. el tiempo de exposición a una longitud de onda de 580 nm.....	77
56	Cuantificación de la cantidad de absorbancia vs el tiempo de exposición a una longitud de onda de 640 nm.....	77
57	Gráfica de la longitud de onda a la cual se encuentra el pico de absorbancia en los espectros de las figuras 46-53 vs. la fluencia por pulso para cuatro tiempos de exposición diferentes.....	79
58	Curva de transmitancia del barrido en z abierto para una película de polímero de MIC1 de 8 μm.....	81
59	Ajuste de la curva de los datos experimentales del barrido en z abierto utilizando la ecuación 23.....	83
60	Curva de transmitancia del barrido en z abierto para una película de polímero de MIC1 de 8 μm.....	84
61	Ajuste de la curva de los datos experimentales del barrido en z cerrado utilizando la ecuación 26.....	85

LISTA DE TABLAS

Tabla		Página
I	Factores teóricos de conversión para autocorrelación de intensidad.....	35
II	Lista de valores de los parámetros del haz enfocado por una lente de distancia focal $f = 8\ mm$.....	41
III	Valores del parámetro de irreversibilidad encontrado para diferentes muestras de polímero MIC1.....	64
IV	Valores de las propiedades ópticas no lineales encontradas en la literatura de diferentes compuestos orgánicos en comparación con los valores obtenidos para el polímero MIC1.....	86

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

I.1 Objetivo de la tesis

El objetivo general que se persigue en este trabajo de tesis es el de determinar las modificaciones inducidas en las propiedades ópticas del polímero conocido como MIC1, mediante irradiación con pulsos láser de femtosegundos en el infrarrojo cercano. Se espera demostrar que los cambios inducidos pueden ser obtenidos de manera controlada y reproducible. Dado que se trabaja en un régimen no lineal y las propiedades ópticas no lineales del polímero MIC1 no han sido reportadas, se pretende determinar éstas propiedades.

I.2 Antecedentes

El desarrollo de los láseres de pulsos ultracortos ha dado lugar a nuevos campos de investigación científica. Por un lado, un pulso ultracorto se puede utilizar para medir procesos rápidos, como el rompimiento de enlaces químicos. Por otro lado, los pulsos láser ultracortos son una elegante y práctica herramienta para modificar propiedades ópticas de materiales transparentes, ofreciendo conceptualmente soluciones nuevas con tecnología láser, ya que nos permite crear microestructuras de grabado en seco, depósito de un blanco a un sustrato, el análisis de fragmentos, almacenamiento óptico y también se utiliza para algunas aplicaciones especiales, como los propulsores de plasma láser (Fardel et al., 2008; Lippert et al., 1998; Sun y Kawata, 2003).

Cuando un pulso láser ultracorto es enfocado dentro de un material transparente, la intensidad del láser en el foco, es lo suficientemente grande para inducir el efecto de absorción no lineal a través de una combinación de absorción multifotónica, ionización por

efecto túnel, e ionización por avalancha (Szameit et al., 2007; Kirkpatrick et al., 1999; Liu et al., 2006). Si a través de la absorción no lineal se deposita suficiente energía en el material, se pueden producir cambios estructurales permanentes en el mismo. Estos cambios estructurales son confinados en el volumen del foco debido a la naturaleza óptica no lineal de la absorción. Mediante un barrido del foco del láser de un tren continuo de pulsos dentro de la muestra, el índice de refracción puede ser modificado en regiones de la muestra en alguna forma tridimensional deseada. Esta técnica ha sido utilizada para grabar guías de onda monomodales y acopladores ópticos en vidrios de silicio fundido. Se ha logrado grabar guías de onda en el interior de una lámina de material transparente a una profundidad de ~30 μm, por debajo de la superficie de la muestra, con una energía por pulso láser de entre 300 y 500 nJ. En algunos casos todos los cambios estructurales son permanentes (Liu et al., 2006).

En años recientes, se han utilizado láseres de femtosegundos en el infrarrojo para inducir un cambio en el índice de refracción mediante el proceso de absorción multifotónica en materiales transparentes y esto ha sido ampliamente investigado. La aplicación de los láseres de femtosegundos provee una nueva técnica para la fabricación de estructuras fotónicas integradas en una variedad de vidrios. Esta técnica ha sido aplicada para fabricar estructuras fotónicas, tales como guías de onda ópticas pasivas (Miura et al., 1997; Hirao y Miura, 1998), rejillas (Kawamura et al., 2001; Grobnic et al., 2004), amplificadores de guía de onda dopados con tierras raras (Sikorski et al., 2000), y acopladores (Streltsov y Borrelli, 2001; Florea y Winick, 2003).

Los parámetros láser y las propiedades de los materiales tienen un efecto significativo sobre la interacción y por tanto en los resultados del proceso de microprocesado. La frecuencia de repetición, la longitud de onda, y la duración del pulso son algunas parámetros láser que juegan un papel importante en la absorción de pulsos láser en materiales sólidos, Las propiedades específicas de los materiales, tales como las propiedades térmicas y ópticas determinan si el microprocesado de éstos con pulsos de femtosegundos es posible. Los procesos por los cuales la energía de los pulsos incidentes es absorbida por un material y los mecanismos por los cuales el material responde, son la clave para comprender el proceso de microprocesado láser.

Los polímeros fotocromáticos constituyen una clase de materiales orgánicos que han recibido considerable atención por la reversibilidad de los cambios estructurales inducidos en ellos debido a sus destacables propiedades ópticas no lineales de segundo orden (Larciprete et al., 2007). Un material fotocrómico cambia de color al ser expuesto a una luz con una longitud de onda dentro de su banda de absorción y vuelve a su estado base al ser irradiado con una longitud de onda diferente. El estudio de materiales fotocrómicos fue escaso hasta el periodo de 1940-1960, en el cual se vio un incremento en los estudios de síntesis de este tipo de materiales, particularmente en los grupos de investigación de Hirshberg y Fischer en Israel. En 1952, Hirshberg sugirió el término *fotocromismo* (de las palabras griegas: *phos*, luz, y *chroma*, color) para describir el fenómeno. Este nombre es usado hasta el día de hoy. No obstante, el concepto no está limitado a compuestos que cambian de color; éste aplica a sistemas que absorben del ultravioleta lejano al infrarrojo, y a muy rápidas o muy lentas reacciones (Bouas-Laurent y Dürr, 2001).

Mientras que muchos compuestos han demostrado fotocromismo, la clase de moléculas llamadas espiropiranos han sido las más estudiadas durante las últimas décadas. Desde el descubrimiento de las reacciones fotosensibles de espiropiranos por Fisher y Hirshberg, varios investigadores han estudiado a los espiropiranos para diversas aplicaciones. Incluso en los primeros trabajos, Hirshberg sugirió el uso de este fenómeno como una "memoria fotoquímica borrable" y los esfuerzos en este sentido continúan hoy en día. Se han investigado muchas aplicaciones para estas reacciones fotosensibles a base de espiropiranos, incluyendo el uso en filtros, en pantallas, gafas de protección láser y solar, y en usos fotográficos. Más recientemente, estas moléculas se han propuesto en el uso de obturadores ópticos y almacenamiento óptico de datos en 3-D (Bouas-Laurent y Dürr, 2001).

Existen muchos métodos para estructurar estos materiales de una manera barata y reproducible, pero la mayoría de estos métodos – fotolitografía estándar, escritura por haz de electrones ó *photo-patterning* en polímeros fotosensibles- están limitados a la estructuración de superficies. El microprocesado usando un láser de femtosegundos ha captado mucha atención debido a su precisión y habilidad para estructurar en 3 dimensiones (Mendonca et al., 2007). Aunado a esto, han sido propuestos varios modelos para el

microprocesado de este tipo de polímeros, donde se consideran efectos fotoquímicos (la ruptura de enlaces directos), efectos fototérmicos (rotura térmica), efectos fotofísicos (estrés mecánico) o una combinación de los mismos (Fardel et al., 2008; Mendonca et al., 2007).

En este trabajo de tesis se contempla inducir el efecto de coloración y modificación del índice de refracción del MIC1 mediante el uso de pulsos de femtosegundos en el infrarrojo cercano (a una longitud de onda de 800 nm). Resultados recientes muestran que el MIC1 responde con un cambio de color a la irradiación (*CW*) a ~400nm (Herrera Ambriz, 2006). Se caracterizará la respuesta espectral del material, así como el carácter transitorio y/o permanente de la modificación en la estructura del polímero, como función de los parámetros de irradiación láser. Se estudiará la reversibilidad del efecto cuando éste se consigue por absorción multifotónica.

I.3 Estructura de la tesis

Esta tesis se compone de seis capítulos. En el Capítulo II se discuten los conceptos básicos del microprocesamiento láser de materiales. Se describe el sistema láser de pulsos ultracortos, los parámetros ópticos a considerar en el procesamiento de materiales con láseres, además de las diferencias básicas entre el microprocesamiento considerando la duración del pulso así como los mecanismos físicos involucrados en la interacción. En el Capítulo III se presenta el material y fenómenos estudiados, se describen las principales propiedades y características del material a procesar así como algunos detalles de su fabricación. En el Capítulo IV se describe la metodología experimental y una descripción detallada sobre las técnicas y métodos utilizados para llevar a cabo los experimentos. El Capítulo V presenta los resultados obtenidos al igual que un análisis y discusión sobre dichos resultados. Finalmente en el Capítulo VI se presentan las conclusiones generales sobre este trabajo de tesis y algunas sugerencias como trabajo a futuro.

CAPÍTULO II

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

La forma de cambiar la estructura de los materiales (con bajo o alto coeficiente de absorción) mediante el uso de láseres se le conoce como *microprocesamiento láser de materiales*. Este proceso se puede realizar con láseres de onda continua (*CW*[1]) o láseres pulsados. Éstos últimos tienen la característica de alcanzar irradiancias y potencias pico muy altas, las requeridas para inducir efectos no lineales en el material y así cambiar las características estructurales del mismo. Generalmente el microprocesamiento láser de materiales libre de daño puede llevarse a cabo utilizando láseres pulsados de nanosegundos (10^{-9} *s*), picosegundos (10^{-12} *s*) o femtosegundos (10^{-15} *s*). La duración del pulso junto con otros parámetros del haz de excitación como la fluencia e irradiancia y las propiedades del material tienen un efecto significante en los resultados del proceso de microprocesado. A continuación se describirán los sistemas láser usados para la realización de los experimentos, además de algunas definiciones relevantes en el microprocesamiento láser y los mecanismos físicos que se presentan en la interacción láser pulsado-materia.

II.1 Sistema láser de pulsos ultracortos

II.1.1 El láser de pulsos ultracortos

Una de las fuentes láser utilizadas para la realización de los experimentos en este trabajo es el oscilador láser de *Titanio:zafiro* (Ti:zafiro). Este láser se encuentra en la clasificación de láseres vibrónicos, los cuales son láseres de matriz cristalina con impurezas de metales de transición (Alonso et al., 2011). La emisión se produce entre niveles electrónicos y vibracionales de la red cristalina (fonones). Esto hace que las líneas de

[1] Continuous Wave por sus siglas en inglés

absorción y emisión posibles se ensanchen, pudiendo sintonizarse la salida a la longitud de onda deseada en un rango de 600 nm a 1200 nm. Además, la curva de absorción no coincide con la de emisión (figura 1).

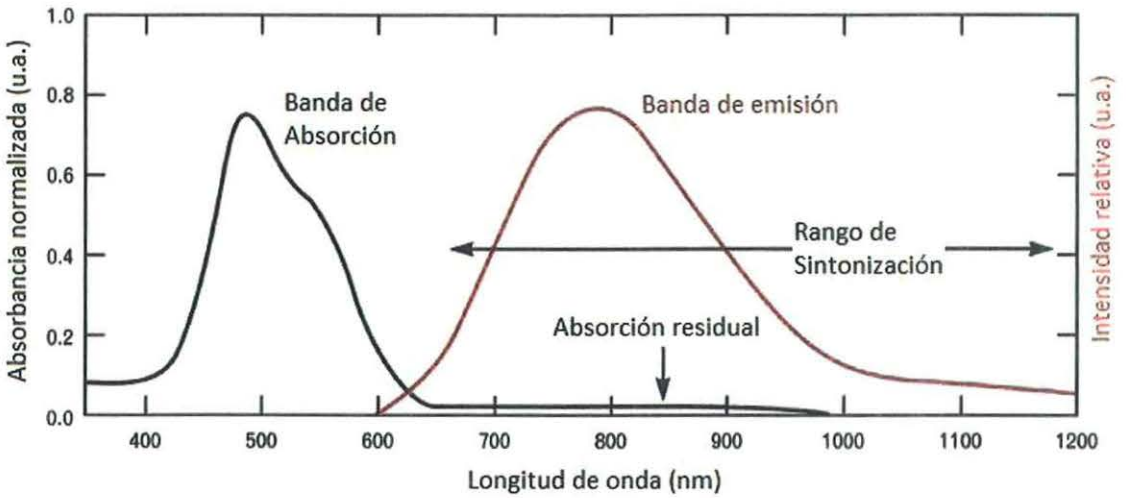


Figura 1. Espectros de absorción y emisión del Ti:Zafiro.

En el cristal de Ti:zafiro, los iones de titanio dopan un zafiro o corindón. Este medio activo tiene la curva de ganancia más ancha de todos los láseres de estado sólido, de 660 a 1 180 nm. Como pueden ser doblados en frecuencia, abarcan casi todo el rango visible y el infrarrojo cercano. El bombeo se hace usualmente con otro láser de frecuencia en el rango de absorción (~ 500 nm). Los láseres mas usados como fuente de bombeo son el de Argón (515 y 488 nm) y el de Nd:YAG doblado en frecuencia (532 nm) (Wall et al., 1990). Los láseres Ti:zafiro pueden trabajar en régimen continuo o, más habitualmente, pulsado, pudiendo obtenerse pulsos de unos pocos femtosegundos con potencias pico muy elevadas, lo que le convierte en el láser ultrarrápido más usado.

Para alcanzar irradiancias pico muy altas es necesario que el láser emita en pequeños intervalos de tiempo, denominados pulsos láser. Un pulso se puede describir como un campo eléctrico que oscila a una frecuencia conocida como portadora, y cuya amplitud de oscilación varía temporalmente conforme a una función envolvente, que da

forma al pulso. Existen diversas técnicas para la generación de pulsos láser muy cortos. La más usada para la generación de pulsos en láseres de Ti:zafiro es la técnica de *Amarre de modos* (*mode-locking*).

En una cavidad láser se presenta un conjunto finito de modos longitudinales resonantes en los que se puede distribuir la energía. El número de modos dependerá tanto de las características de la cavidad como de la anchura espectral que pueda ser amplificada por el medio activo. En el caso de que cada modo evolucione de manera independiente al resto, es decir, que estén completamente desfasados, la superposición de todos ellos dará lugar a una emisión prácticamente continua aunque con ligeras fluctuaciones temporales. Sin embargo, si se consigue que los campos eléctricos de los modos longitudinales oscilen con sus fases anuladas, en ciertos momentos puede darse el caso de que lo hagan en fase, lo que dará lugar a que su suma sea un pico de intensidad o pulso de luz. Dicho pulso durará hasta que las oscilaciones vuelvan a desfasarse. Además, el tiempo entre dos de estos pulsos consecutivos se mantiene constante y está relacionado con la longitud de la cavidad (Alonso et al., 2011).

La duración de los pulsos viene dada por el número de modos longitudinales de la cavidad que estén acoplados. Si aumenta el número de modos longitudinales en fase, su superposición temporal dará lugar a pulsos más cortos. Para una curva de ganancia con anchura espectral fija (la cual dependerá del medio activo), el pulso más corto se obtendrá cuando todos los modos de la cavidad estén acoplados. Ahora bien, ese número de modos – y el espaciado entre ellos – viene dado por la longitud de la cavidad. Para obtener pulsos aún más cortos en la misma cavidad, se requerirán medios activos con mayor anchura espectral, ya que así habrá más modos dentro de la curva de amplificación (Alonso et al., 2011; Siegman, 1986).

Una vez que se dispone de ancho de banda suficiente, el punto clave reside en anular la fase relativa de los múltiples modos longitudinales, es decir, acoplarlos o relacionarlos entre sí para que evolucionen en fase. En los láseres Ti:zafiro el mecanismo de amarre de modos más utilizado en este tipo de láseres es por *efecto Kerr* (Boyd, 2007). Cuando se tienen altas intensidades en un medio, el índice de refracción se compondrá de una parte lineal y de otra no-lineal. Para un haz gaussiano, el haz es más intenso en el

centro que en las orillas, y debido a la respuesta no-lineal, el índice de refracción será mayor en el centro que en las orillas (para el caso en que la parte no lineal del índice de refracción es positiva). Un índice de refracción mayor implica una menor velocidad de propagación en el centro con respecto a las orillas, por lo que para una onda que incide inicialmente con frentes de onda planos, estos adquirirán una curvatura positiva. Este proceso es completamente análogo a una onda plana pasando por una lente convergente y el resultado es un haz que se enfoca. A este fenómeno se le llama *auto-enfocamiento*.

El efecto Kerr hace que el medio activo se comporte como una lente positiva, provocando que los modos de la cavidad tengan un mejor traslape con el haz de bombeo en la barra de Ti:zafiro, incrementando la potencia pico de los pulsos emitidos. La componente de *CW* es eliminada en la salida del oscilador utilizando varias técnicas. Un arreglo de prismas provee una manera eficiente de ajustar la dispersión intracavidad a un valor óptimo que compensa el efecto de modulación de fase. Esto último se logra con tan sólo trasladar los prismas dentro del camino óptico del haz (Castillo Vega, 2011).

El láser Ti:zafiro de modos amarrados utilizado en la realización de los experimentos constó de un bombeo por un láser Nd:YAG doblado en frecuencia (Verdi 6, Coherent®), con una potencia de bombeo de hasta 6 W y una longitud de onda de emisión de 532 nm. En la figura 2 se muestra el diagrama del oscilador.

Este oscilador produce pulsos de ~ 76 *fs* de duración medido en FWHM[2] (ver sección IV.1), con una potencia promedio alrededor de 500 *mW*, a una frecuencia de repetición de 70 *MHz*, lo que permite tener energías por pulso en el rango de *nJ*. Espectralmente se tienen pulsos con un ancho de 20 *nm* medido en FWHM y centrados cerca de los 800 *nm*.

[2] Ancho medido a la mitad del máximo, Full Width at Half Maximun, FWHM por sus siglas en inglés

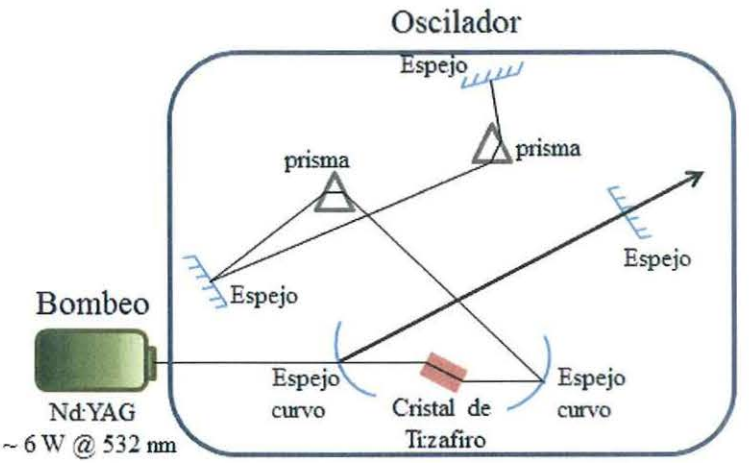


Figura 2. Diagrama del oscilador Ti:zafiro utilizado para la realización de los experimentos.

II.1.2 Pulsos amplificados

Otro sistema láser que se utilizó para la realización de los experimentos fue un sistema amplificador de pulsos de tipo regenerativo. El sistema usado fue un amplificador regenerativo que emite pulsos de 120 *fs* (*FWHM* en intensidad) con anchura espectral de 9 *nm*, centrados en 795 *nm*, a una frecuencia de repetición 1 *kHz*, y energía máxima por pulso 1 *mJ*. Una ventaja de utilizar este sistema es que el pulso semilla puede pasar varias veces por el medio de ganancia, teniendo una gran eficiencia en el proceso de extracción de energía. Sin embargo, una desventaja es que puede añadir grandes cantidades de dispersión al pulso, haciendo más difícil la etapa de compresión del pulso y por lo tanto se obtendrían pulsos amplificados pero con una duración mayor a la duración de los pulsos del oscilador. Cuando se tiene un sistema complejo de amplificación de pulsos láser, es decir cuando se tienen varias etapas de amplificación como amplificadores regenerativos y multipaso, casi siempre los amplificadores regenerativos juegan un rol de pre-amplificador (Ruiz de la Cruz, 2006). Cabe destacar que en sistemas amplificados los pulsos en general tienen una frecuencia de repetición de *kHz*, la cual está dada por la frecuencia de repetición del

bombeo (típicamente láseres de Nd:YAG con pulsos de nanosegundos y frecuencias de repetición de 1-100 *kHz*).

La tecnología usada para generar pulsos amplificados es conocida como amplificación de pulsos con modulación temporal de frecuencias (CPA[3] por sus siglas en inglés). Los elementos esenciales de un sistema CPA del tipo regenerativo son:

Oscilador. El oscilador láser más habitual es el de Ti:zafiro con técnicas avanzadas de amarre de modos. El oscilador permite tener pulsos con duración de femtosegundos de duración, energías por pulso del orden de *nJ* y frecuencias de repetición de *MHz*.

Estirador. Este componente del sistema permite estirar el pulso temporalmente a una duración mayor, típicamente picosegundos y en sistemas avanzados se obtienen duraciones de nanosegundos. Al estirar temporalmente el pulso, se disminuye la potencia pico de éste para evitar daños en el medio de amplificación ó inducir efectos no lineales (auto-enfocamiento, *filamentación*, etc.) que podrían distorsionar las características originales del pulso (Ruiz de la Cruz, 2006). Esto puede realizarse mediante rejillas de difracción, un sistema de prismas, o mediante sistemas combinados.

Amplificador regenerativo. Un amplificador regenerativo es similar a un resonador en el sentido de que el pulso entra en una cavidad en la cual se encuentra el medio con ganancia. El pulso recorre varias veces la cavidad, amplificándose en cada paso por el medio activo, y cuando se llega a la amplificación óptima se le hace salir de la cavidad usando una celda Pockels. El medio amplificador más común es el cristal Ti:zafiro.

Compresor. Una vez amplificado el pulso, la etapa final consiste en comprimir el pulso hasta casi su duración original. La única condición es que se emplee un sistema que proporcione una dispersión de signo contraria a la del estirador. Lo más recomendable es emplear sistemas de rejillas de difracción complementarios, a fin de compensar la dispersión de la forma lo más precisa posible.

En la figura 3 se pueden observar las diferentes etapas del proceso de amplificación de pulsos CPA antes descrito.

---

[3] Chirped-Pulse Amplification

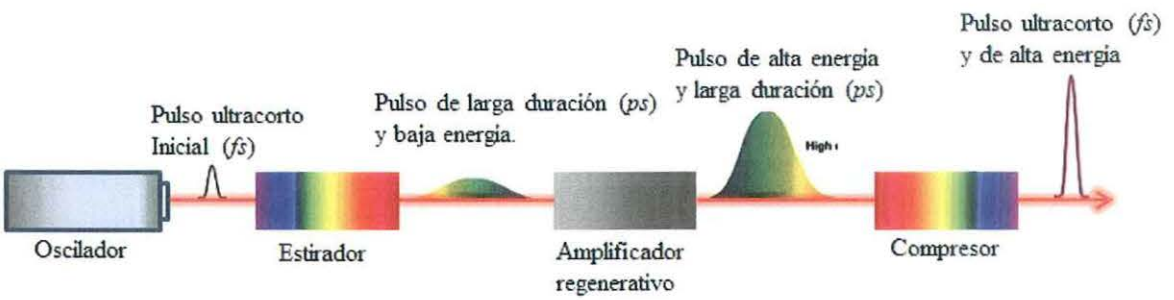


Figura 3. Etapas de la amplificación de pulsos por el método CPA del tipo regenerativo.

II.2 Parámetros ópticos del procesamiento de materiales con láseres

Dentro del procesado láser de materiales existen una serie de parámetros importantes a considerar, tales como: la *fluencia por pulso*, la *irradiancia pico*, la *potencia instantánea por pulso*, la *energía por pulso* y la *fluencia integrada de barrido* (Mainsterrena, 2006). Para definir estos conceptos se partirá de la expresión del campo eléctrico para un pulso láser Gaussiano:

$$E(r,t) = E_0 e^{i\omega t} e^{-\frac{r^2}{w^2}} e^{-\frac{t^2}{\tau^2}}, \tag{1}$$

donde E_0 es la amplitud del campo eléctrico, w es el radio del haz ($HWe^{-1}M$), τ es la duración del pulso (FWHM), ω es la frecuencia de oscilación del campo eléctrico, r es la coordenada transversal y t es la variable temporal.

La *irradiancia* es la cantidad de energía óptica por unidad de tiempo por unidad de área, medida en un instante de tiempo t en un punto del espacio. Ésta se puede escribir como:

$$I_{rr}(r,t) = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\epsilon}{\mu}} E(r,t)E^*(r,t), \tag{2}$$

donde ε y μ son la permitividad eléctrica y la permeabilidad magnética del medio respectivamente y E^* es el conjugado del campo eléctrico. Sustituyendo (1) en (2) se tiene que la irradiancia asociada a un pulso Gaussiano estará dada por:

$$I_{rr}(r,t) = \frac{{E_0}^2}{2}\sqrt{\frac{\epsilon}{\mu}}e^{-\frac{2r^2}{w^2}}e^{-\frac{2t^2}{\tau^2}} = I_0 e^{-\frac{r^2}{w^2}}e^{-\frac{t^2}{\tau^2}}, \tag{3}$$

donde:

$$I_0 = \frac{{E_0}^2}{2}\sqrt{\frac{\epsilon}{\mu}}. \tag{4}$$

Ahora bien, la fluencia por pulso se define como la cantidad total de energía contenida en el pulso distribuida sobre la sección transversal del haz. Por lo tanto, la fluencia asociada al pulso láser de la expresión (1) se puede obtener integrando en el tiempo la irradiancia desde $t = -\infty$ hasta $t = +\infty$, es decir, integrado sobre el pulso completo. De esta manera se obtiene que la fluencia para un pulso Gaussiano estará dada por:

$$F_P(r) = \int_{-\infty}^{+\infty} I_{rr}\,(r,t)dt = \frac{{E_0}^2}{2}\sqrt{\frac{\epsilon}{\mu}}e^{-\frac{2r^2}{w^2}}\int_{+\infty}^{-\infty} e^{-\frac{2t^2}{\tau^2}}\,dt, \tag{5}$$

$$F_P(r) = {E_0}^2\frac{\tau}{2}\sqrt{\frac{\pi}{2}\frac{\epsilon}{\mu}}e^{-\frac{2r^2}{w^2}} = I_0\sqrt{\frac{\pi}{2}}\tau e^{-\frac{2r^2}{w^2}}. \tag{6}$$

Si en lugar de calcular la integral con respecto al tiempo, se hace con respecto al espacio, lo que se obtiene es la *potencia instantánea por pulso*. De esta manera se tiene que:

$$P(t) = \int_0^{\infty} I_{rr}(r,t)2\pi r dr = {E_0}^2\frac{\pi w^2}{4}\sqrt{\frac{\epsilon}{\mu}}e^{-\frac{2t^2}{\tau^2}} = I_0\frac{\pi w^2}{2}e^{-\frac{2t^2}{\tau^2}}. \tag{7}$$

Por otro lado, si se lleva a cabo la doble integral, en el tiempo y en el espacio, se obtiene la *energía total por pulso*:

$$E_{tot} = \int_{-\infty}^{\infty}\int_{0}^{\infty} I_{rr}(r,t)2\pi r dr dt = {E_0}^2 \frac{\pi w^2 \tau}{4}\sqrt{\frac{\pi}{2}\frac{\epsilon}{\mu}} = I_0\left(\frac{\pi}{2}\right)^{\frac{3}{2}} w^2\tau. \tag{8}$$

Es conveniente expresar la fluencia de un pulso (F_P) en términos de la energía total (E_{tot}) y no en términos del campo eléctrico (E_0); esto debido a que la energía total por pulso es fácil de medir experimentalmente, lo cual no sucede con la amplitud del campo eléctrico. De (8) se tiene que:

$$\frac{2E_{tot}}{\pi w^2} = {E_0}^2 \frac{\tau}{2}\sqrt{\frac{\pi}{2}\frac{\epsilon}{\mu}} \qquad \text{y} \qquad \frac{2E_{tot}}{\pi w^2} = I_0\sqrt{\frac{\pi}{2}}\tau, \tag{9}$$

y sustituyendo en (6), se obtiene finalmente la *fluencia por pulso* (F_P) expresada como:

$$F_P(r) = \frac{2}{\pi w^2} E_{tot} e^{-\frac{2r^2}{w^2}}. \tag{10}$$

Una vez definida la fluencia de un solo pulso, es necesario proponer una expresión que defina la fluencia asociada a cualquier punto dentro de un barrido láser realizado sobre un material dado. Ésta estará proporcionada por una serie de pulsos que interactúan sobre una misma área durante un determinado intervalo de tiempo. Este parámetro se conoce como *fluencia integrada* o *fluencia neta* (F_{int}), y está definida como la fluencia de un solo pulso por el número de pulsos incidentes sobre el área de interacción. La fluencia de cada pulso considerando el área de radio w, está dada según (10) por:

$$F_P(w) = \frac{2}{\pi w^2} E_{tot} e^{-\frac{2w^2}{w^2}} = \frac{2}{A_{haz}} E_{tot} e^{-2} = \frac{2}{e^2}\frac{E_{tot}}{A_{haz}}, \tag{11}$$

y si se define la constante $\beta = \frac{2}{e^2}$ se tiene finalmente:

$$F_P(w) = \beta \frac{E_{tot}}{A_{haz}}, \tag{12}$$

donde A_{haz} es el área de la sección transversal del haz con un radio de w. Entonces la fluencia integrada queda como:

$$F_{int} = N\beta \frac{E_{tot}}{A_{haz}}, \tag{13}$$

con

$$N = f_{rep} \cdot t_{exp}, \tag{14}$$

donde N es el número de pulsos que inciden por unidad de área, f_{rep} es la frecuencia de repetición de los pulsos y t_{exp} el tiempo de exposición sobre la misma área.

Si se considera además que existe un desplazamiento relativo entre el haz láser pulsado y la muestra irradiada, es decir, se realiza un barrido, siendo el desplazamiento de la muestra perpendicular a la dirección de incidencia del haz, se debe definir una versión más elaborada de fluencia integrada. Esta expresión es de gran utilidad pues la mayoría de los tratamientos láser de materiales se llevan a cabo mediante barridos que hacen incidir una secuencia de pulsos a cierta frecuencia de suministro sobre una determinada área. A este parámetro se llamará de ahora en adelante *fluencia integrada de barrido* (F_{intB}). Para definir esta fluencia es necesario considerar la velocidad de barrido (V_b), la frecuencia de repetición (f_{rep}) y el diámetro del haz o zona irradiada por pulso ($D = 2w$). Dependiendo de la velocidad de barrido y de la frecuencia de repetición empleada, será el número de pulsos que incidan sobre una misma área (que corresponde al área transversal del haz en la zona de interacción), y por lo tanto, la fluencia total suministrada.

De tal manera que la fluencia integrada de barrido queda definida como:

$$F_{intB} = F_P \cdot f_{rep} \cdot t_b = F_P \cdot f_{rep} \cdot \frac{D}{V_b}, \tag{15}$$

donde $t_b = {}^{D}/_{V_b}$ es el tiempo necesario para que el haz en movimiento recorra la distancia que corresponde a su propio diámetro, D el diámetro del haz ($2w$) y V_b la velocidad de barrido.

II.3 Interacción de pulsos ultracortos con materiales transparentes

Los materiales dieléctricos cuando están sujetos a estas altas potencias e irradiancias pico, como las alcanzadas con pulsos ultracortos, responden de manera no lineal. La intensidad láser es lo suficientemente grande para que los electrones puedan ser trasladados de la banda de valencia a la banda de conducción y de esta manera se consigue depositar energía en el material. Debido a que la probabilidad de absorción es una función no lineal de la intensidad del láser, los procesos no lineales estarán confinados al volumen focal donde la irradiancia es más alta. Si la cantidad de energía depositada durante el proceso no lineal es la suficiente, se producirán cambios estructurales permanentes en el material irradiado (principalmente cambio de índice de refracción y/o remoción de material). La interacción de pulsos láser de femtosegundos con materiales difiere de la interacción con pulsos de mayor duración de varias maneras (Sun et al., 2003), situación que se explicará a continuación.

II.3.1 Absorción e ionización

En materiales con coeficiente de absorción alto a la longitud de onda de excitación (materiales absorbentes), el nivel mayor de energía ocupado por un electrón (en la banda de valencia), está separado del menor nivel de energía desocupado en la banda de conducción por una brecha de energía (la banda prohibida). Si la energía del fotón supera la energía de la banda prohibida, la luz puede ser absorbida por el material, provocando que electrones de la banda de valencia crucen a la banda de conducción (figura 4 izquierda). Por el contrario, en materiales transparentes (materiales que no absorben a la longitud de onda con que se irradia) un sólo fotón no tiene la cantidad de energía suficiente para excitar un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción. Para lograr esto, es necesario acceder a un escenario de excitación no lineal en el material (Shaffer et al., 2001; Cerami et al., 2007), por ejemplo, excitación multifotónica.

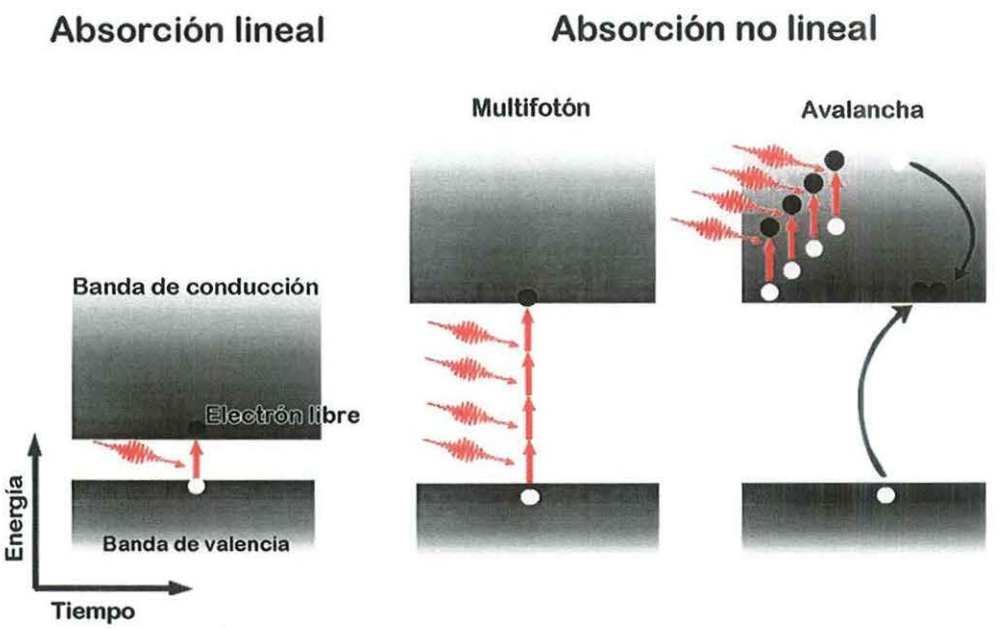


Figura 4. Diagrama que presenta los mecanismos físicos de absorción durante el microprocesado con láseres de pulsos ultracortos: absorción lineal (izquierda), ionización multifotónica (centro) y ionización por avalancha (derecha).

Existen dos clases de mecanismos de excitación no lineal que juegan un rol importante en este tipo de absorción, la fotoionización y la ionización por avalancha (Shaffer et al., 2001). En la fotoionización los electrones se excitan directamente de la banda de valencia a la banda de conducción por el campo incidente. Dependiendo de la frecuencia y la intensidad del láser, hay dos regímenes diferentes de fotoionización, el régimen de ionización multifotónica y el régimen de ionización por efecto túnel.

En la ionización por efecto túnel, el campo eléctrico del haz láser incidente elimina el potencial de Coulomb que mantiene unido a un electrón de valencia con su átomo. Sí el campo eléctrico es muy fuerte, el potencial puede ser suprimido lo suficiente de tal manera que el electrón unido traspase una corta barrera (efecto túnel) y llegue a ser libre. Este tipo de ionización no lineal es inducida por fuertes campos láser y baja frecuencia de repetición (Shaffer et al., 2001).

A altas frecuencias de repetición (pero todavía debajo de lo requerido para que haya absorción de un solo fotón), la ionización no lineal ocurre debido a la absorción simultánea

de varios fotones por un electrón (figura 4 centro). Para ser promovido de la banda de valencia a la banda de conducción por el proceso de absorción multifotónica, el electrón debe absorber suficientes fotones para que su energía sea igual o más grande que la banda prohibida del material y pueda acceder a la banda de conducción. Si consideramos que el evento de absorción multifotónica requiere un número n de fotones para interactuar simultáneamente con un electrón, entonces la probabilidad para que ocurra esto estará dada como la densidad de fotones alcanzada a la potencia n-esima. Ahora bien, dado que la densidad de fotones es proporcional a la intensidad láser incidente, la probabilidad para que ocurra absorción multifotónica será I^n. Todos los materiales pueden experimentar excitación a través de un proceso multifotónico cuando son expuestos a pulsos láser con intensidades lo suficientemente altas (Cerami et al., 2007).

En el proceso ionización por avalancha (figura 4 derecha), un electrón en el fondo de la banda de conducción secuencialmente absorbe varios fotones hasta que su energía total excede el mínimo de la banda de conducción y es acelerado. Mediante colisiones, ioniza a un electrón de la banda de valencia, dejando dos electrones en el fondo de la banda de conducción (Joglekar et al., 2004; Stuart et al., 1996). Dependiendo de la duración del campo del haz incidente este proceso se repite creando una avalancha haciendo que la densidad de electrones en la banda de conducción crezca exponencialmente. Los electrones en la banda de conducción con los cuales se inicia este proceso se les llama electrones "semilla" (Feit et al., 2004). En el caso de pulsos ultracortos, este proceso ocurre en una escala de tiempo menor al tiempo que se necesita para transferir la energía a la red, desacoplando los procesos térmicos de la red. Esto último es de gran relevancia en el procesamiento láser de materiales pues permite llevar a cabo procesamiento libre de daño térmico.

II.3.2 Relajación de energía y daño al material

Como se discutió antes, la radiación láser interactúa ante todo con los estados electrónicos de las bandas de valencia y conducción. El tiempo para depositar la energía entre estos estados electrónicos se determina por la duración del pulso láser. Al considerar la escala de

tiempo característica, se debe de tomar en cuenta dos regímenes como se hace a continuación.

Régimen de pico y nanosegundos

En este caso la duración del pulso es más larga (mayor a cientos de picosegundos) que cualquier escala de tiempo concerniente al tiempo de relajación del sistema. Aunque todos los procesos de relajación ocurren mucho más rápido que la duración del pulso, el sistema entero estará en equilibrio durante el proceso de interacción. En este régimen hay una significativa transferencia de energía de los electrones excitados hacia la red durante el tiempo de duración del pulso. La energía transferida a la red es llevada fuera del volumen focal por difusión térmica. El daño al material ocurrirá cuando la temperatura del material en la región irradiada llegue a ser suficiente para que el material se funda o fracture (Stuart et al., 1996). Además se generará una nube de ablación del material irradiado, incrementando las posibilidades de inducir daño colateral. El principal mecanismo no lineal que induce un daño en el material en este régimen es la ionización por avalancha. Este proceso de absorción llega a ser muy eficiente debido a que la larga duración del pulso permite más tiempo al crecimiento exponencial de la densidad de electrones (Cerami et al., 2007)

Régimen de femtosegundos

Para pulsos de esta duración, el escenario de daño óptico es más simple que para pulsos de mayor duración. La absorción no lineal ocurre en una escala de tiempo que es corta comparada con la escala de tiempo para transferir energía a la red, separando los procesos de absorción y el calentamiento de la red (Stuart et al, 1996). Los electrones en la banda de conducción son calentados por el pulso láser mucho más rápido que lo que pueden enfriarse por emisión de fonones, difusión fuera del volumen irradiado, o recombinación con su ion del cual fueron separados (Sun et al., 2003). Como resultado, el rápido incremento en la densidad de electrones crea un plasma casi instantáneamente en la

superficie del material el cual comienza a absorber energía del haz incidente (Stuart et al., 1996). Sólo después de que el pulso láser se extingue, la energía se transfiere de los electrones a la red. Este tipo de depósito de energía en el material, en una escala de tiempo mucho más rápida que el tiempo de difusión térmico, conduce a producir ablación en el material o en su caso un cambio estructural permanente en el mismo. Frecuentemente, el proceso de fotoionización domina a la ionización por avalancha y produce la suficiente cantidad de plasma para que se induzca un daño en el material (Lezner et al., 1999).

El daño en el material se produce de una manera confinada y regular con pulsos en el rango de femtosegundos a diferencia de lo que sucede con pulsos de mayor duración. Esto es debido a que pulsos de corta duración requieren menos energía que los pulsos de mayor duración para alcanzar la intensidad necesaria para producir rompimiento dieléctrico, por lo que se deposita menos energía en el material. Menos energía conduce a mayor precisión de ablación (Glezer et al., 1996).

En un escenario por debajo del umbral de daño, el régimen de femtosegundos proporciona una excitación óptica ideal para muchas reacciones fotoquímicas o fotofísicas donde no se desean efectos térmicos.

En el escenario opuesto, es decir arriba del umbral de daño del material, los materiales transparentes no exhiben un valor constante del umbral de ablación, sino que éste es una función de la duración del pulso. Esto es una consecuencia directa del proceso de absorción no lineal. Aunque el proceso se incrementa con incrementar la intensidad, si se disminuye la duración del pulso la fluencia umbral de daño también disminuirá (Stuart et al., 1996).

II.4 Consideraciones generales del microprocesamiento láser

Arreglo láser básico de microprocesado de materiales

Se utilizaron dos fuentes láser en la realización de los experimentos: el oscilador Ti:zafiro y el sistema de pulsos amplificados. Típicamente un oscilador Ti:zafiro tiene frecuencias de repetición de *MHz* y duraciones de pulso en el orden de 50 a 100 *fs*, con

energías por pulso de *nJ*. Por otro lado, en un escenario de pulsos amplificados se tienen energías en el rango de *mJ*, pero la amplificación involucra una reducción en la frecuencia de repetición al rango de *kHz*, lo cual afecta el modo de interacción del láser con los materiales.

En ambos casos, el haz láser es enfocado en la muestra usando una lente (lente de microprocesado) o un objetivo de microscopio. Para el caso de microprocesado cuando se utiliza solamente el oscilador, con *nJ* de energía por pulso, se requiere una gran apertura numérica en la lente u objetivo de microscopio para acceder a irradiancias lo suficientemente altas para microestructurar la muestra. A la salida de sistemas láser de pulsos amplificados se tienen energías por pulso más altas (del orden de *mJ*), esto significa que no es necesario utilizar aperturas numéricas altas para alcanzar la misma irradiancia que se obtiene con el oscilador en las condiciones antes descritas. La lente u objetivo siempre se mantienen fijas, mientras la muestra se monta en una plataforma o arreglo de mesas de traslación en 3 ejes (X, Y, Z; en algunas ocasiones se agrega un cuarto eje que es la rotación de la muestra). Estos equipos de traslación permiten desplazar la muestra con respecto al haz láser y así crear estructuras continuas en su superficie o en su interior.

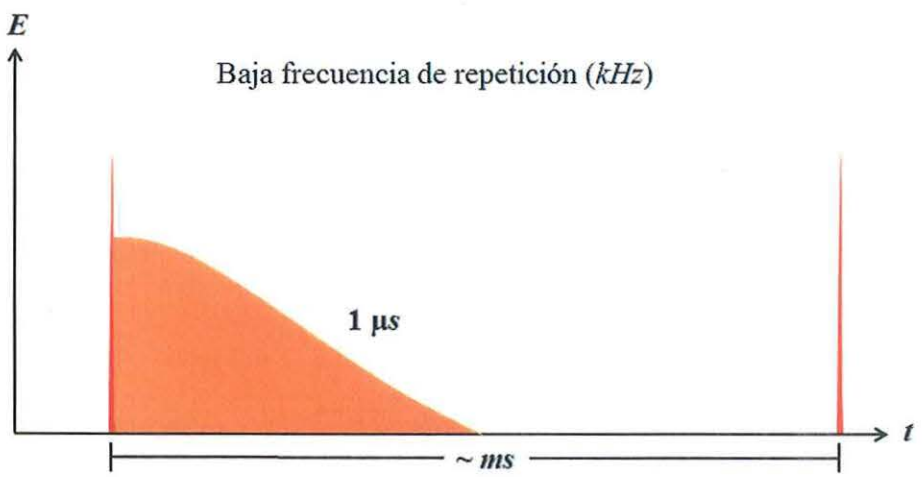
Rol de la frecuencia de repetición

Como se mencionó antes, el oscilador láser y los sistemas amplificados tienen energías por pulso y frecuencias de repetición diferentes.

El intervalo entre los pulsos emitidos por el oscilador es del orden de decenas de nanosegundos (figura 5b), el cual es significativamente más corto que el tiempo característico de difusión de calor en el material (~ 1 μs) (Shaffer et al., 2003; Gattass et al., 2006). Consecuentemente no hay suficiente tiempo entre cada pulso para que la energía depositada por un pulso láser se propague fuera del volumen focal antes de que el siguiente pulso llegue. La energía de los siguientes pulsos se acumula en y alrededor del volumen focal, dando lugar a efectos de incubación. El tren de pulsos del oscilador constituye una "fuente de calor" y una fuente de un campo eléctrico o irradiancias altas localizada en el volumen focal. Cuanto mas tiempo se expone el material al tren de pulsos, mayor será la

temperatura en el foco y más grande la región que es calentada. Si la temperatura excede el punto de fusión del material, puede haber cambios estructurales en el material (Eaton et al., 2005).

Los pulsos de un sistema láser amplificado, por otro lado, por lo general están separados por milésimas de segundo (figura 5a), que supera el tiempo necesario para que el calor se propague fuera del volumen focal, regresando el material irradiado a su temperatura inicial antes de que llegue el siguiente pulso. En consecuencia, el cambio estructural provocado por un láser amplificado se limita al volumen focal, independientemente del número de pulsos que lleguen a la muestra (Gattass et al., 2006; Eaton et al., 2008). Esto significa que la forma y el área modificada dependen solo del volumen del foco y no del tiempo de exposición.



a)

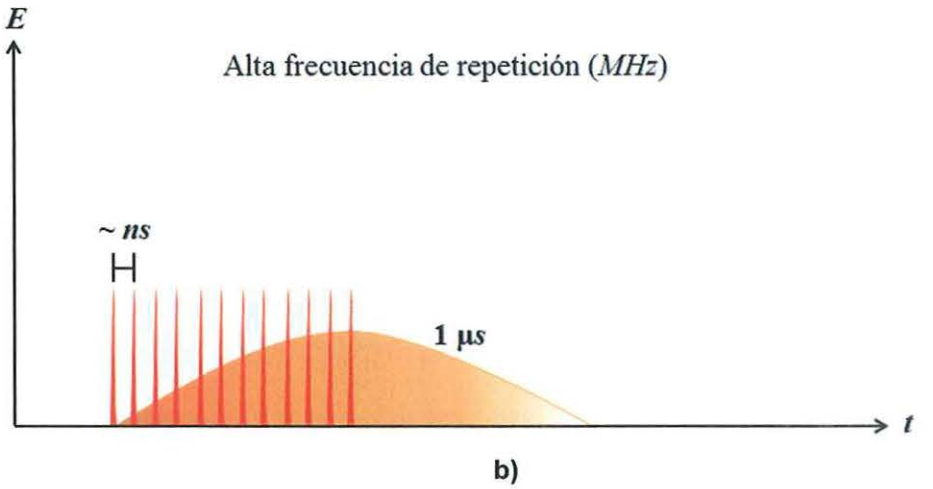


Figura 5. Dependencia de la frecuencia de repetición láser y la deposición de energía en un material; a) baja frecuencia de repetición (pulsos amplificados), b) alta frecuencia de repetición (pulsos sin amplificar).

CAPÍTULO III

MATERIAL Y FENÓMENO ESTUDIADOS

El microprocesado con láseres de pulsos ultracortos es una tecnología muy socorrida para la elaboración de estructuras fotónicas tales como guías de onda, obturadores, moduladores, acopladores, etc (Larciprete et al., 2007; Maruo et al., 1997; Liu et al., 2007). Existe una amplia gama de materiales entre los cuales se encuentran los polímeros fotocromáticos, que gracias a la reversibilidad en los cambios estructurales provocados por la irradiación con luz UV han sido atractivos candidatos para la elaboración de microestructuras fotónicas y otras aplicaciones especiales. Debido a la alta potencia de los pulsos ultracortos, al interactuar con la materia, estos pueden provocar efectos ópticos no lineales tales como el fenómeno de absorción multifotónica (Strickler y Webb, 1991). El proceso de excitación multifotónica tiene al menos dos ventajas comparado con la absorción lineal obtenida con irradiación UV. Primero, este tipo de polímeros son transparentes en la región del infrarrojo cercano (NIR), por esto el láser penetra en el material y solo induce cambios en el volumen focal. Segundo, tomando en cuenta lo anterior, es posible realizar microestructurado 3D (Sun y Kawata, 2003, 2004). A continuación se hace una descripción de las propiedades y características del material fotocrómico utilizado en este trabajo.

III.1 Polímeros Fotocrómicos

Un polímero, químicamente, es una larga cadena de pequeñas moléculas (monómeros) de bajo peso molecular unidos la una a la otra por enlaces covalentes. Un polímero quizá incluya decenas de miles de monómeros (figura 6). Por esta razón, el término "macromoléculas" es frecuentemente usado cuando se refiere a materiales poliméricos. Al proceso químico por el cual los monómeros se agrupan químicamente entre

sí para formar la macromólecula se le llama polimerización (Young y Lovell, 1991; Sperling, 2006).

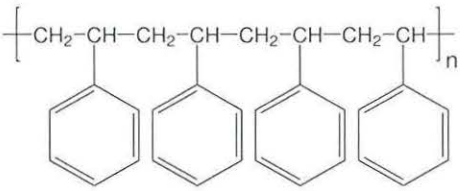


Figura 6. Cadena polimérica del poliestireno. Este compuesto está formado a partir de una unidad repetitiva conocida como estireno; *n* indica cuantas unidades repetitivas se encuentran en un polímero (grado de polimerización), se suele indicar este número con una *n* al final de los corchetes que indican la unidad monomérica.

Una forma de clasificar a los materiales poliméricos se basa en el tipo de monómero que compone a la cadena polimérica (Billmeyer Jr., 1984). Si el polímero se constituye de monómeros del mismo tipo se le llama *Homopolímero* (figura 7a); pero si el polímero está formado de diferentes tipos de unidades repetitivas se le llama *Copolímero* (figura 7b).

a) —A—A—A—A—A—A—A—A—A—A—

b) —A—B—A—B—A—B—A—B—A—B—

Figura 7. a) representación de un *Homopolímero*, constituido de un solo tipo de monómero (A); b) representación de un *Copolímero*, constituido de dos tipos de monómeros (A y B).

Una propiedad importante que tienen algunos compuestos poliméricos es el cromatismo. El cromatismo se refiere al cambio y formación de color de cualquier material (Bouas-Laurent y Dürr, 2001). Se presenta de diferentes formas en los materiales y depende del mecanismo físico con que sea activada esta propiedad.

La clase más común de cromatismo que exhiben los polímeros es el *fotocromatismo*. El fotocromatismo o fotocromismo es una transformación reversible de

una singular especie química, inducido en una o ambas direcciones por absorción de radiación electromagnética entre dos formas, A y B, reflejándose en su espectro de absorción (figura 8). La molécula pasa de un estado base en su momento dipolar a un estado excitado provocando cambios estructurales en el material.

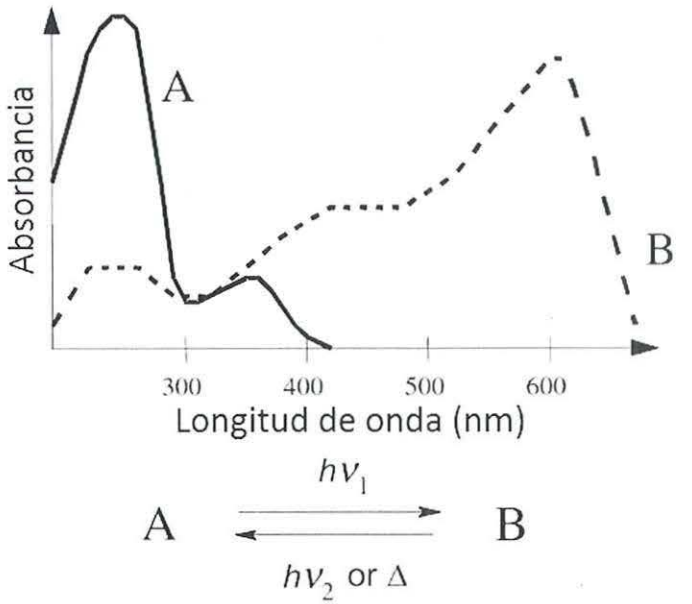


Figura 8. Proceso de fotocromismo en un material, representado por el cambio en la banda absorción antes y después de la irradiación electromagnética.

De acuerdo a la figura 8, la forma termodinámicamente estable A es transformada por irradiación electromagnética en la forma B. La reversibilidad puede ocurrir térmica o fotoquímicamente (Bouas Laurent y Dürr, 2001). De aquí surge un parámetro importante en todo sistema fotocrómico, *el número de ciclos*. En un *ciclo*, la forma A se transforma en la forma B (fotoquímicamente) y después regresa a su forma inicial A (térmica o fotoquímicamente).

Los sistemas fotocrómicos mas comunes son los que involucran reacciones unimoleculares. En este caso, regresando a la figura 8, los materiales tienen una forma A incolora o un color amarillo pálido y después de la irradiación pasan a una forma B (los colores más comunes son rojo ó azul). Los procesos unimoleculares se encuentran,

usualmente, en los compuestos *espiropiranos*. Los compuestos espiropiranos en su forma sólida o en solución (etanol, tolueno, éter, esteres, etc.) son incoloros o están débilmente coloreados (Malatesta, 1999). Bajo irradiación ultravioleta (UV) se rompen enlaces en la molécula (figura 9), transformándose a un estado coloreado, llamado *merocianina*. El cambio de color se desvanece térmicamente, haciendo que el material regrese a su estado original; en muchos de los casos, puede ser fotoblanqueados[4] con luz visible, a este proceso se le llama fotocromismo positivo. Pocos compuestos espiropiranos exhiben fotocromismo negativo, es decir, inicialmente están coloreados y son blanqueados bajo irradiación con luz UV (Bouas-Laurent y Dürr, 2001). Los compuestos espiropiranos presentan fotocromismo sin depender de la polarización de la luz con la cual se irradia.

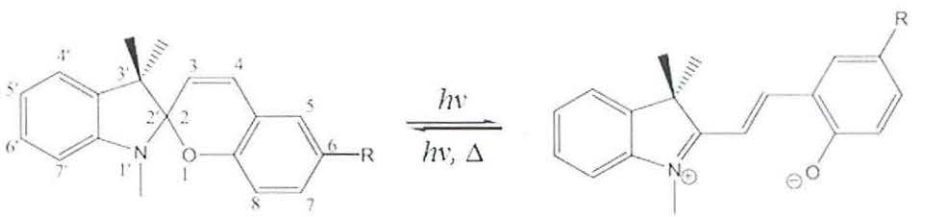


Figura 9. Proceso de isomerización de los compuestos fotocromáticos del tipo espiropirano.

Para sintetizar un polímero fotocromático se requiere de un material de soporte y de un compuesto fotoactivo (fotocromático). Los materiales de soporte requieren de una alta transparencia, resistencia mecánica y de un índice de refracción adecuado. Dentro de los materiales poliméricos que cumplen con estos requerimientos, se encuentran los derivados del poli (metilmetacrilato). Los materiales de soporte no pueden activarse ópticamente, es decir, no es posible inducir cambios en su estructura química cuando se le hace incidir un haz de luz con longitud de onda dentro de su banda de absorción, es necesario doparlo con pigmentos o algún otro compuesto que sea activo a un láser y sea estable en estas

[4] Traducción del término en inglés Photobleaching

condiciones. El proceso de fabricación de polímeros fotosensibles implica la dispersión de un pigmento ó algún compuesto fotocromático en el material de soporte (comúnmente un monómero de metilmetacrilato), seguido de algún método de polimerización prestablecido que puede ser polimerización radicálica, fotopolimerización, polimerización vía térmica, etc. (Herrera Ambriz, 2006).

El fotocromismo es un proceso no destructivo, pero reacciones colaterales pueden ocurrir. La perdida de funcionamiento sobre tiempo, debido a la degradación química del material, es llamada *fatiga*. Usualmente, la mayor causa de daño a sustancias fotocrómicas es la oxidación (Malatesta, 1999).

III.2 El polímero MIC1

El material utilizado es un polímero sintetizado en el CIQA (Centro de Investigación en Química Aplicada, Saltillo, Coahuila). El nombre de MIC1 fue asignado por el investigador que elabora este polímero y se le asignó este nombre por ser una microemulsión.

Este polímero fotosensible es un copolímero de metilmetacrilato y un monómero fotocromático, su nombre químico es metilmetacrilato-co-2-(metacriloxitil)-6-nitro-3,3-dimetilespirobenzopiranindolina. Tiene un contenido de sólidos de un 25 % y un ancho de partícula de 20 *nm*. Se sintetiza mediante polimerización radicálica (De los Santos et al., 2004). En la figura 10 se muestra su estructura química.

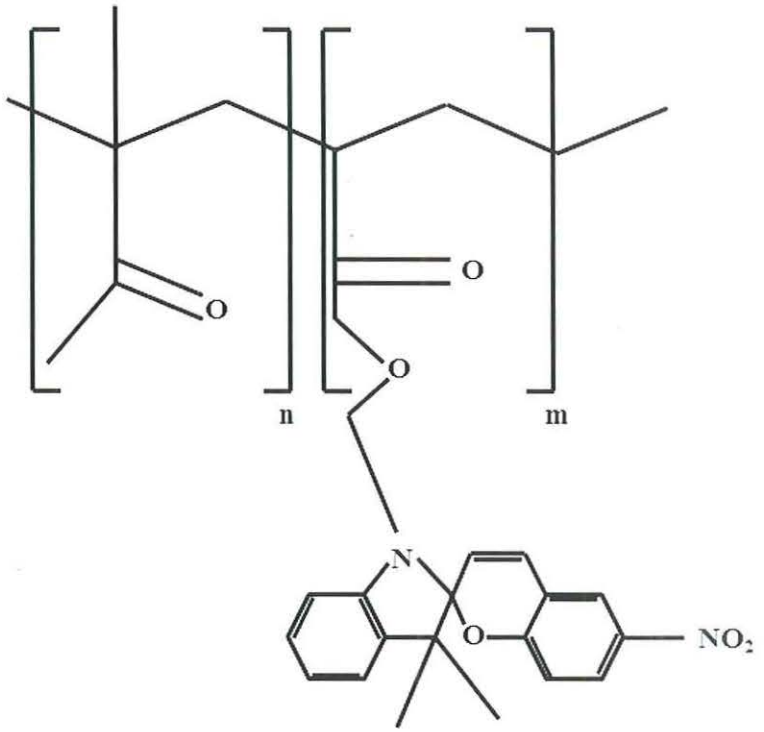


Figura 10. Estructura química del polímero MIC1.

Pertenece a la familia de los espiropiranos, por lo tanto la molécula de este polímero experimenta un cambio en la dirección del momento dipolar cuando éste es irradiado con luz, que generalmente es radiación en el ultravioleta cercano (246, 268 y 332 *nm*); lo anterior induce la unión de una parte de la estructura química, generando un nuevo enlace. Esto provoca un cambio de coloración en el compuesto (figura 11). Espectralmente se induce una banda de absorción en el visible, centrada en 580 *nm* (figura 12), y por ende un cambio en el índice de refracción (ver relaciones de Kramers-Krönig) (Boyd, 2007). Irradiando el polímero con una longitud de onda diferente, este se decolora y regresa a su estado inicial, igualmente el momento dipolar de la molécula regresa a la misma dirección en la cual se encontraba antes de la primera radiación. Por lo general, la longitud de onda que se usa para el proceso de fotoblanqueamiento se encuentra dentro de la banda del visible, este mecanismo también se puede lograr exponiendo al polímero a la luz blanca a temperatura ambiente (Herrera Ambriz, 2006).

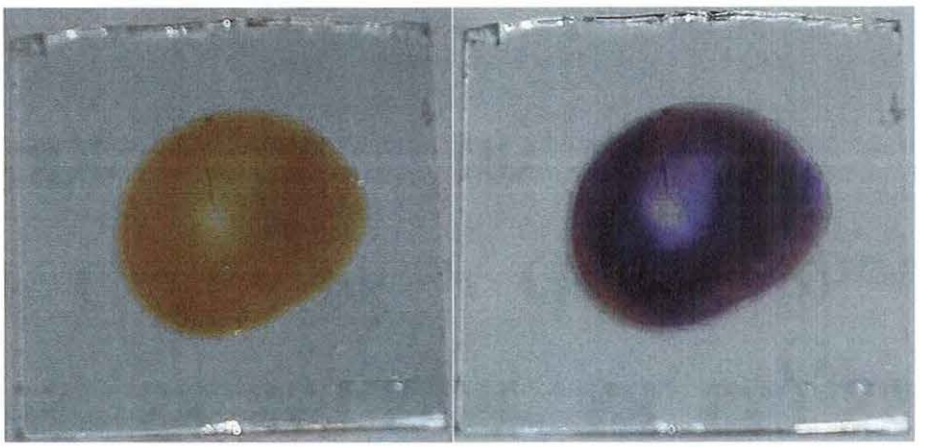


Figura 11. Cambios de coloración de una muestra de polímero depositada en un sustrato de vidrio. A la izquierda el polímero antes de la irradiación UV. A la derecha el polímero después de la irradiación UV.

En la figura 12, Herrera Ambriz, 2006, graficó las variaciones de la densidad óptica en función de la longitud de onda de una capa delgada de polímero MIC1. La curva en negro corresponde a la densidad óptica cuando el polímero se encuentra en su estado base (no ha sido expuesto a irradiación alguna). Cuando es irradiado con luz UV durante un tiempo de 5 *min* se induce la curva en rojo. Al irradiarse con luz a una longitud de onda de 633 *nm* durante un tiempo de 5 *min* el polímero tiende a recuperarse exhibiendo la curva en azul. La densidad óptica no regresa al valor del estado inicial del polímero (curva en negro) debido a que el tiempo de exposición o la potencia utilizada no fue suficiente.

Debido a la alta potencia de los pulsos ultracortos, al interactuar con la materia estos pueden provocar efectos ópticos no lineales tales como el fenómeno de absorción multifotónica. En este trabajo se pretende inducir con absorción multifotónica, utilizando pulsos de femtosegundos en el infrarrojo, los mismo efectos que se inducen con luz UV cercano en el polímero fotocromático MIC1. Tales efectos son los cambios de coloración reversible e irreversible del material, la respuesta espectral de éste traducida en la banda de absorción que se induce en el visible y la degradación misma del material. Además se caracterizará al material y se medirá la respuesta de la reversibilidad o irreversibilidad de los cambios estructurales provocados en éste.

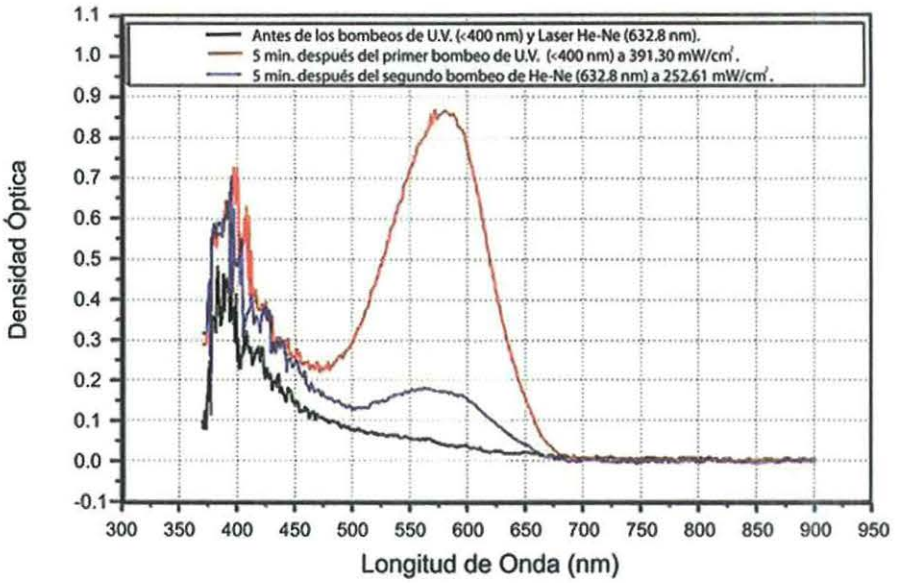


Figura 12. Densidad óptica de la recuperación del polímero MIC1 lofilizado. Muestra de película delgada con un grosor de 6.5 µm.

III.3 Fabricación de películas delgadas de Polímero MIC1

El polímero fue sintetizado en el CIQA por un método muy novedoso llamado *polimerización radicálica clásica por transferencia de átomos* (ATRP por sus siglas en inglés). La polimerización ATRP es considerada un proceso de polimerización radicálica 'viviente', en donde el radical, que es presentado a partir de un halogenuro orgánico en presencia de un complejo metálico reacciona sobre un compuesto insaturado y origina un nuevo intermediario. El catalizador metálico sufre una reacción óxido-reducción reversible que involucra un solo electrón, produciendo una especie radicálica que reacciona con el monómero en una secuencia finita, por lo que es posible lograr un control sobre el proceso (Ávila Niño, 2008; De los Santos et al., 2004).

Las muestras de polímero MIC1 utilizadas en este trabajo son películas delgadas depositadas en sustrato de vidrio, elaboradas por la técnica de *centrifugado*.

El centrifugado es una técnica usada para fabricar películas delgadas uniformes en sustratos planos. La máquina usada se llama spin coater, o simplemente spinner.

El procedimiento es relativamente sencillo. Una cantidad de material en solución se pone en el sustrato (figura 13a), el cual es entonces puesto a girar a una alta velocidad para extender el fluido por fuerza centrífuga. La rotación continúa hasta que el espesor deseado de la película se alcanza (figura 13b), durante esta etapa el fluido puede sobrepasar los bordes del sustrato y salir disparado al exterior (figura 13c). El solvente en el cual se hizo la solución es usualmente volátil, y simultáneamente se evapora durante el proceso de centrifugado (figura 13d). El espesor de la película depende tanto de la velocidad angular de rotación como de la cantidad de solución solvente utilizada. Esta técnica es ampliamente utilizada en microfabricación, donde se crean películas delgadas con espesor de micrómetros.

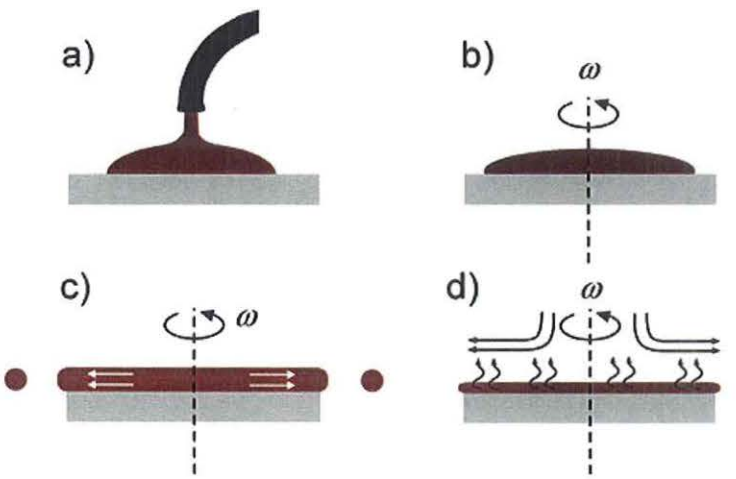


Figura 13. Etapas de la técnica de centrifugado. a) Depósito del material, b) Aceleración del sustrato, c) Dominio del flujo, d) Evaporación del solvente.

CAPÍTULO IV

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Los resultados derivados del microprocesado láser de materiales dependen de la irradiancia o fluencia aplicada. Debido a esto es necesario conocer los valores del tamaño de la cintura del haz enfocado sobre la superficie de la muestra y la duración de los pulsos láser suministrados al material. Las dos primeras secciones de este capítulo están dedicadas a describir la metodología experimental utilizada para caracterizar temporalmente los pulsos de femtosegundos y caracterizar espacialmente el haz enfocado sobre la superficie de la muestra. Posteriormente, se describe cómo se realizaron los experimentos; donde se determinaron los parámetros de irradiación responsables de la transformación del polímero MIC1. En seguida se explica la manera en que se midió la banda de absorción inducida en el polímero por el efecto de absorción multifotónica. Por último se hizo una caracterización de las propiedades ópticas no lineales del polímero MIC1 mediante la técnica de barrido en *z*.

IV.1 Caracterización temporal de los pulsos de femtosegundos

La técnica utilizada para caracterizar temporalmente los pulsos a la salida del oscilador Ti:zafiro fue la técnica de autocorrelación óptica. La autocorrelación es una de las técnicas más utilizadas para medir la duración de pulsos ultracortos. En esta técnica, el pulso y una replica del mismo se hacen coincidir en un elemento no lineal. Este elemento no lineal puede ser, por ejemplo, un cristal para generar segundo armónico ó bien un detector que tenga comportamiento de absorción de dos fotones. Esta técnica puede darnos tanto información sobre la duración del pulso, aunque con limitaciones, en cuanto a la información acerca del contenido espectral del pulso. Técnicas más sofisticadas como

FROG (Frecuency Resolved Optical Gating) nos proporcionan además la información del contenido espectral del pulso (García Arthur et al., 2003).

El montaje experimental más usual está basado en el interferómetro de Michelson (Pérez González, 2003), como el que se muestra en la figura 14. En este montaje uno de los dos espejos está fijo, mientras que el otro está montado sobre un dispositivo que introduce un retraso en el camino óptico que varía periódicamente en el tiempo. El dispositivo no lineal utilizado para detectar la señal a través de absorción de dos fotones es un LED de AlGaInP/GaAs.

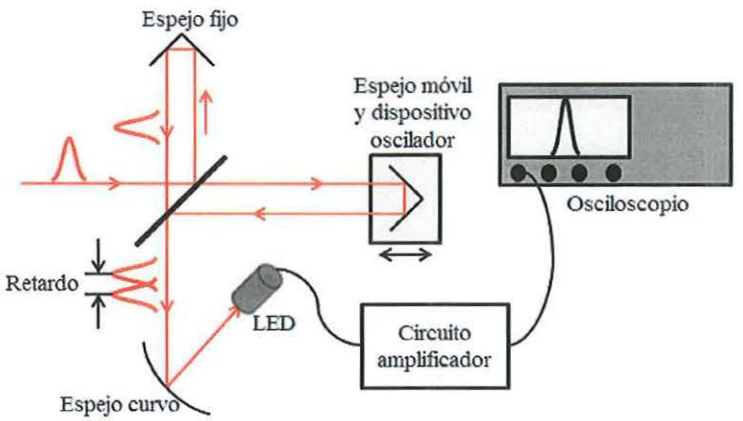


Figura 14. Diagrama del autocorrelador basado en absorción de dos fotones en un LED.

El pulso incidente se divide en dos mediante un divisor de haz 50/50. El 50 por ciento de la potencia que entra al autocorrelador se refleja en el divisor de haz y luego en el espejo fijo. 50 por ciento de esta potencia se transmite y termina siendo enfocado por el espejo curvo sobre el LED. En la otra trayectoria, 50 por ciento de la potencia que entra al autocorrelador se transmite a través del divisor de haz y se refleja en el espejo móvil. 50 por ciento de esta potencia se refleja en el divisor de haz y finalmente el espejo curvo lo enfoca sobre el LED. El pulso que sigue la trayectoria anterior llegará al LED con distintos retardos en función de la posición del espejo móvil. La fotocorriente que se genera en el

LED depende cuadráticamente de la interferencia entre los dos pulsos para distintos valores del retardo. Una imagen de la señal de autocorrelación se desplegará en el osciloscopio.

Si medimos la señal de autocorrelación tendremos un máximo cuando los dos pulsos coincidan exactamente en tiempo. Análogamente, cuando el retardo aumente y los pulsos coincidan cada vez menos, la señal de autocorrelación irá decreciendo. Como la variación del retardo es lenta con respecto a la frecuencia de repetición de los pulsos, la señal de autocorrelación estará formada por un promedio de los pulsos que interfieren para cada valor del retardo.

Una vez desplegada la señal de autocorrelación en el osciloscopio, se procedió a medir su anchura temporal (FWHM). Para obtener el ancho temporal del pulso fue necesario realizar una calibración de la escala de tiempos en la pantalla del osciloscopio. Para esto fue necesario desplazar el espejo fijo mediante una mesa de traslación micrométrica, primero en una dirección y luego en la otra. Se relacionó el desplazamiento en milisegundos en la pantalla del osciloscopio de la traza de la autocorrelación Δ_t con el desplazamiento de la mesa micrométrica Δ_d de la siguiente manera:

$$\tau_s = \frac{1\ ms \cdot 2 \cdot \Delta_d}{\Delta_t \cdot c}, \tag{16}$$

donde c es la velocidad de la luz. El término 2 en el numerador es debido a que al mover una cierta distancia el espejo que está montado sobre la mesa de traslación micrométrica la luz recorre una trayectoria de ida y vuelta, es decir, el camino óptico recorrido es $2\Delta_d$. En este caso se midió un desplazamiento en la mesa de traslación de $\Delta_d = 500\ \mu m$ con un desplazamiento en la pantalla del osciloscopio de $\Delta_t = 18.2\ ms$. Sustituyendo los valores en (16) se obtuvo un valor de $\tau_s = 183.15\ fs$.

A continuación se calculó la duración real de la traza de autocorrelación con la siguiente relación:

$$\tau_R = \frac{FWHM \cdot \tau_s}{1\ ms}, \tag{17}$$

FWHM es el ancho temporal de la traza de autocorrelación obtenida en la pantalla del osciloscopio. En este caso se obtuvo un $FWHM = 0.64\ ms$. Utilizando la relación (17) tenemos un $\tau_R = 117.216\ fs$.

El último paso fue relacionar el *FWHM* de la autocorrelación con el *FWHM* del pulso en función del perfil de intensidad que supongamos. En este caso se trabajó con un láser con perfil temporal de $sech^2$. Para esto se utilizan los factores de conversión teóricos de la tabla I (Pérez González, 2003).

Tabla I. Factores teóricos de conversión para autocorrelación de intensidad.

Tipo de pulso	Factor de conversión
Gaussiano	1.414
$sech^2$	1.543

Utilizando un factor de conversión para un pulso con perfil temporal de $sech^2$ se obtuvo una duración del pulso:

$$\tau_P = \frac{117.216\ fs}{1.543} \approx 76\ fs \tag{18}$$

En la figura 15 se muestra la traza de autocorrelación obtenida de los pulsos de salida del oscilador, los datos experimentales fueron ajustados con las relaciones (16) y (17).

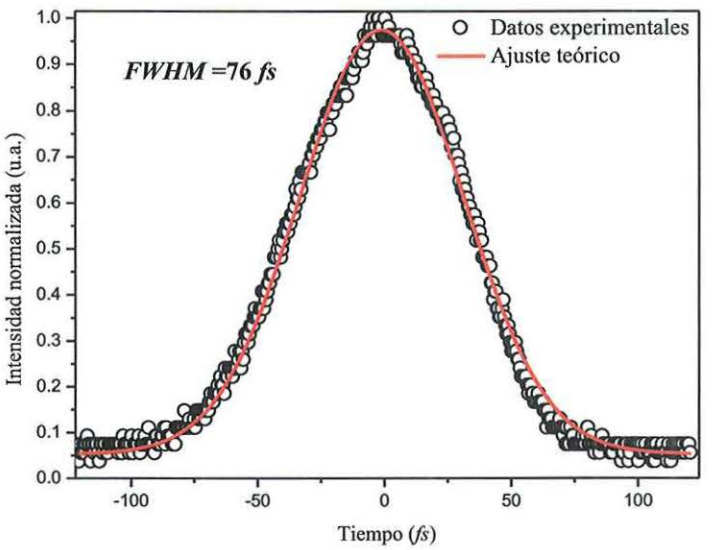


Figura 15. Traza de autocorrelación de los pulsos de femtosegundos a la salida del oscilador.

IV.2 Caracterización espacial del haz enfocado

Uno de los aspectos importantes en el procesamiento láser de materiales es la localización y posicionamiento de la cintura del haz láser enfocado sobre la muestra. Para este propósito se utilizó la técnica conocida como *Plano Equivalente del Blanco* (*PEB*) la cual se describe a continuación.

Para un haz Gaussiano, en la cintura del haz, según la teoría de propagación de haces Gaussianos, el frente de onda es plano y por lo tanto la reflexión producida por un superficie plana localizada en esta posición hace que el haz se contrapropague siguiendo exactamente el mismo trayecto y forma del haz incidente, recorriendo el mismo camino óptico de regreso. Si la superficie reflectora se encuentra ligeramente desplazada con respecto a la cintura del haz, del orden de una distancia de Rayleigh (resolución longitudinal del sistema), el frente de onda incidente sobre la superficie deja de ser plano y

por lo tanto la reflexión hará que el haz converja o diverja (ver figura 16) (Maisterrena Epstein, 2006).

La longitud alrededor del foco en la que el radio mínimo del haz se mantiene constante, es indicada por la distancia de Rayleigh. Ésta se define como la distancia a lo largo del eje de propagación del haz para la cual, el tamaño del haz crece por un factor de $\sqrt{2}$, por lo tanto la irradiancia decrece a la mitad con respecto a la irradiancia en la cintura del haz.

En la figura 16 se muestra el arreglo óptico del PEB. Se compone de una primer lente que enfoca el haz láser sobre la muestra (lente de microprocesado) con una distancia focal f_1 y una segunda lente de distancia focal f_2 que enfoca el haz retro reflejado en una cámara CCD. Gracias a la cámara CCD se puede monitorear la imagen de la cintura del haz sobre la superficie de la muestra, mientras ésta se desplaza a lo largo del eje de propagación del haz. Cuando la imagen del haz adquiere el tamaño mínimo posible la superficie de la muestra se encuentra en la cintura del haz enfocado.

Esta técnica ofrece otras propiedades útiles en los experimentos de procesado láser de materiales. En un barrido a lo largo de la superficie sobre una muestra plana, la superficie de la muestra siempre permanecerá en la posición de la cintura del haz; debido a que esta técnica requiere que la superficie de la muestra sea perpendicular al haz incidente.

Con este sistema no hay necesidad de usar valores de la cintura del haz y la distancia de Rayleigh estimados obtenidos a partir de la teoría de propagación de haces gaussianos. La imagen de la cintura del haz sobre la superficie de la muestra se captura con la CCD. Solamente se necesita determinar el factor de magnificación del arreglo óptico (PEB) y el tamaño de los pixeles del CCD. El factor de magnificación del arreglo óptico está dado por:

$$Mag = \frac{f_2}{f_1}, \tag{19}$$

donde f_1 y f_2 son las distancias focales de la lente de microprocesado y de la lente del PEB, respectivamente.

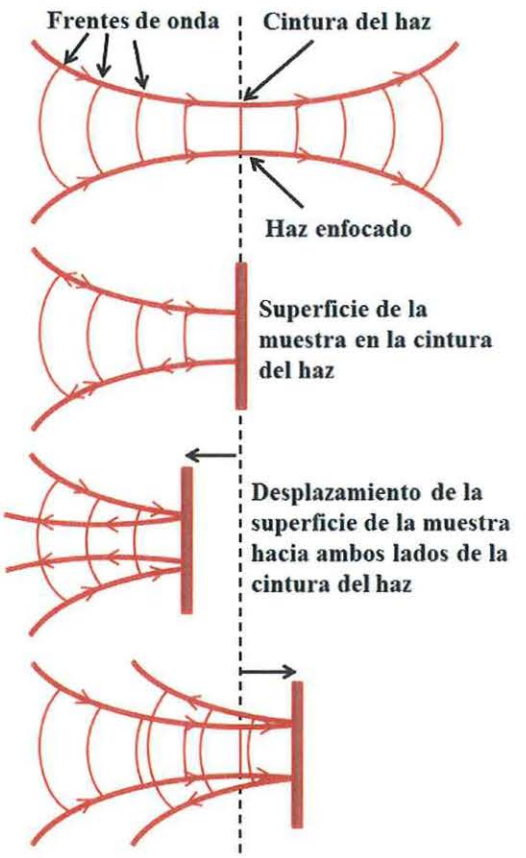


Figura 16. Reflexión de un haz láser Gaussiano sobre una superficie localizada en diferentes posiciones de la trayectoria del haz.

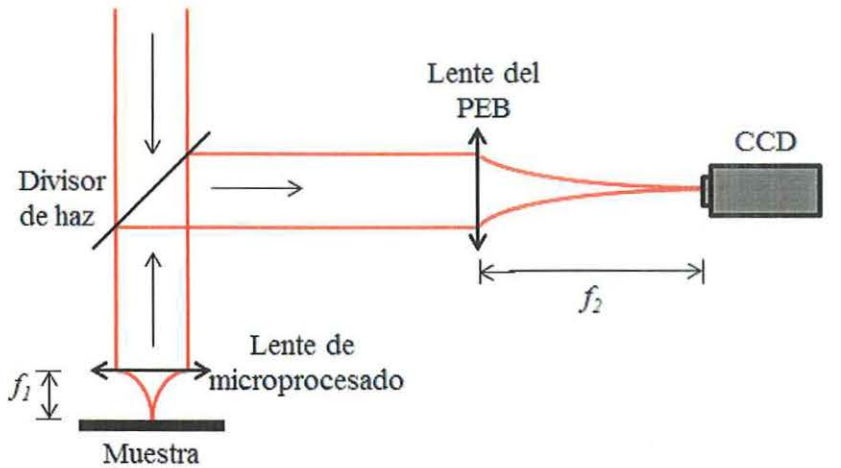


Figura 17. Diagrama del sistema de monitoreo PEB (Plano Equivalente del Blanco).

Los pasos para medir el tamaño de la cintura del haz sobre la muestra fueron los siguientes. Se trasladó la muestra a lo largo del eje de propagación del haz hasta tener la imagen de mínimo tamaño en el plano de la CCD. Entonces se capturó la imagen con la cámara CCD. Mediante un software de procesamiento de imágenes (ImageJ®) se obtuvo el perfil de intensidad de la imagen en unidades de pixeles. Se hizo un cambio de unidades de pixeles a micrómetros, con tan solo multiplicar los valores del eje horizontal de la gráfica por el tamaño del pixel de la CCD (4.2 μm). Espacialmente si el haz presenta elipticidad, es necesario capturar dos perfiles de intensidad, uno a lo largo del eje menor y otro a lo largo del eje mayor de la elipse.

Posteriormente se hizo un ajuste gaussiano a los perfiles de intensidad para obtener el FWHM de cada perfil. Mediante la siguiente relación se obtuvo el tamaño real de cada uno de los ejes de la elipse.

$$r_{menor,mayor} = \frac{0.6005 \cdot \left(FWHM_{menor,mayor}\right)}{Mag}, \tag{20}$$

donde 0.6005 es una constante teórica, $FWHM_{menor,mayor}$es el ancho de cada perfil de intensidad y Mag, la magnificación del sistema. Obtenido esto, se calcula el área de la cintura del haz.

$$A = \pi\left(r_{mayor} \cdot r_{menor}\right), \tag{21}$$

donde A es el área de la cintura del haz, r_{mayor} el radio del eje mayor de la elipse y r_{menor} el radio del eje menor de la elipse. Para una lente de microprocesado de 8 mm y una lente de distancia f_2 = 500 mm, se obtuvo una imagen de la cintura del haz, proyectada sobre la CCD, como muestra en la figura 18. Los respectivos perfiles de intensidad como se muestran en la figura 19. La tabla II muestra los valores calculados con las relaciones 20 y 21.

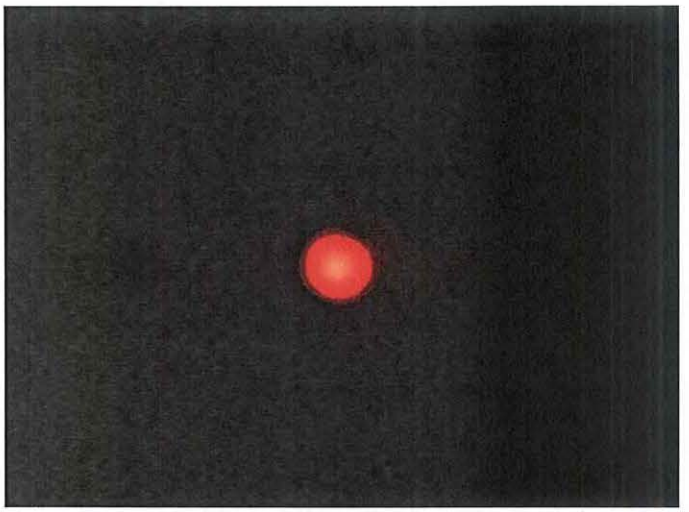
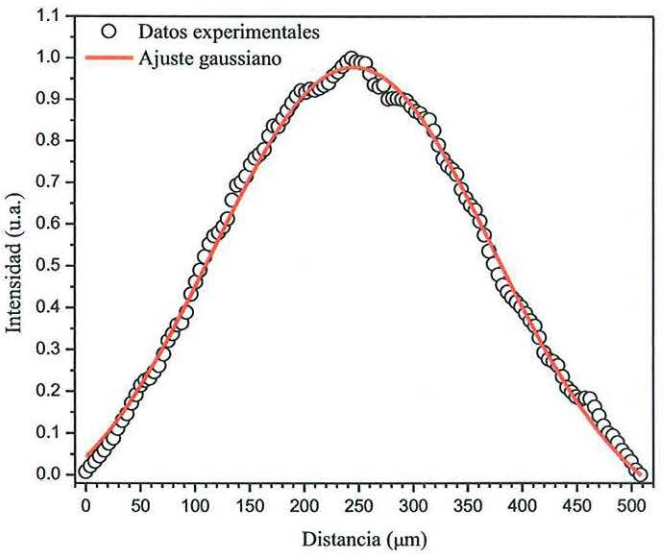
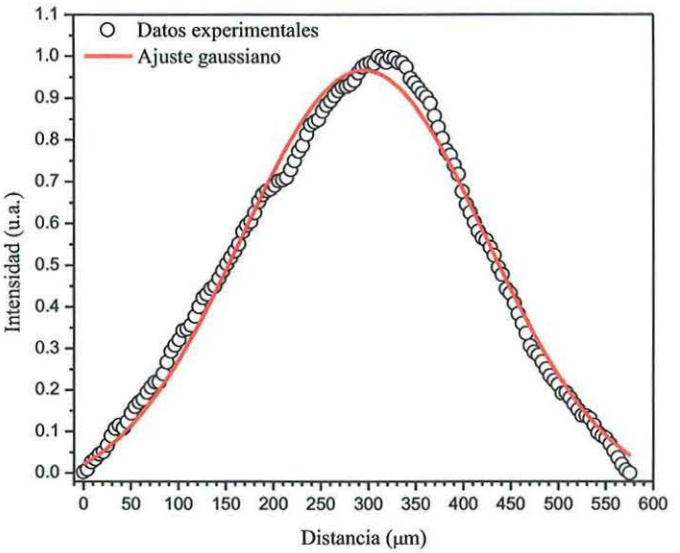


Figura 18. Imagen capturada de la cintura del haz por la cámara CCD mediante el sistema PEB para una lente de microprocesado de 8 mm de distancia focal.



(a)



(b)

Figura 19. Perfiles de intensidad de la imagen capturada con la CCD mostrada en la figura 18. a) Perfil de intensidad del eje menor del haz enfocado sobre la superficie por una lente de distancia focal de 8 *mm*; b) Perfil de intensidad del eje mayor del haz enfocado sobre la superficie por una lente de distancia focal de 6 *mm*.

Tabla II. Lista de valores de los parámetros del haz enfocado por una lente de distancia focal *f* = 8 *mm*.

$r_{menor}\ (\mu m)$	$r_{mayor}\ (\mu m)$	$Área\ (\mu m^2)$
2.89	2.91	26.42

IV.3 Irradiación de Polímero MIC1

Esta serie de experimentos nos permitió encontrar los parámetros de irradiación responsables de la transformación del polímero inducida por absorción multifotónica, además de estudiar el comportamiento de dicha transformación utilizando diferentes energías por pulso y frecuencias de repetición. La irradiación del polímero MIC1 se llevó a

cabo utilizando dos sistemas láser, el oscilador Ti:zafiro y un sistema láser de pulsos amplificados, también basado en Ti:zafiro.

En el régimen de pulsos sin amplificar se utilizó un arreglo óptico como el que se muestra en la figura 20. El oscilador Ti:zafiro opera a una longitud de onda central de 800 *nm* con un duración por pulso de 76 *fs*, una frecuencia de repetición de 70 *Mhz* y una energía por pulso máxima a la salida del oscilador de 8 *nJ*. Los pulsos láser son enfocados en la superficie de las muestras usando una lente de microprocesado de distancia focal de 6 *mm* y apertura numérica de 0.5. El desplazamiento de la muestra se controló mediante una mesa de traslación *XYZ* con una velocidad de 530 $\mu m/s$. La energía de los pulsos incidentes fue controlada por un atenuador constituido por una placa retardadora de media onda y un polarizador. El sistema PEB, formado de la lente de microprocesado ($f = 8$ *mm*) y una lente ($f = 500$ mm) que enfoca en la cámara CCD, nos permite localizar y posicionar la cintura del haz sobre la superficie de la muestra. Se hicieron irradiaciones en forma de barrido para caracterizar el umbral de cambio del polímero, variando el número de barridos en cada irradiación y la fluencia por pulso, a una velocidad de barrido fija.

El polímero MIC1 fue irradiado también con pulsos amplificados utilizando un arreglo óptico como el que se muestra en el figura 21. Los pulsos semilla provienen de un láser de Ti:zafiro (Tsunami, Spectra Physics), con una frecuencia de repetición de *80 MHz*, una duración por pulso de 100 *fs* y una energía 9 *nJ* por pulso. El amplificador regenerativo (Spitfire, Spectra Physics) produce pulsos con una longitud de onda central de 795 *nm*, con 120 *fs* de duración por pulso, 1 *kHz* de frecuencia de repetición y una energía máxima por pulso de 1 *mJ*. Un doblete acromático ($f = 100$ *mm*) fue usado para enfocar el haz láser sobre la muestra. La posición de la muestra fue controlada por mesas de traslación XYZ, éstas a su vez fueron controladas mediante un software hecho en LABVIEW®. Como en el arreglo anterior, la energía de los pulsos incidentes fue controlada por un atenuador constituido por una placa retardadora de media onda y un polarizador, además de usar filtros de densidad neutra. Gracias al uso del software de control de las mesas de traslación, se hicieron irradiaciones en forma de barrido variando el número de barridos, la velocidad de barrido y la energía por pulso.

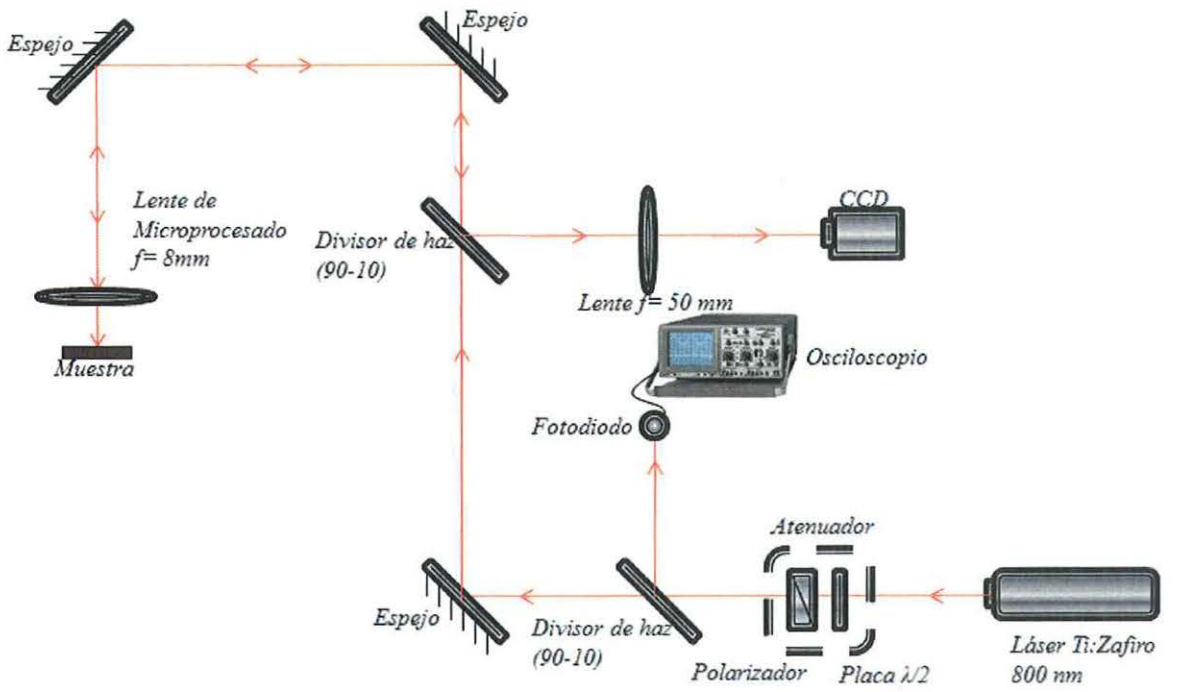


Figura 20. Arreglo experimental bajo el régimen de pulsos sin amplificar utilizado para la irradiación del polímero MIC1.

Como se mencionó en el capítulo anterior, una de las características más importantes del polímero MIC1 es que cambia su coloración al absorber luz en el ultravioleta cercano. Por este motivo, se produjo segundo armónico de los pulsos de salida del amplificador regenerativo. Se utilizó un cristal BBO (Beta borato de bario) de 1 *mm* de espesor para producir el segundo armónico (phase matching tipo I), que se separó del haz fundamental por dos espejos dicroicos 400/800. El polímero MIC1 fue irradiado por pulsos de segundo armónico con una longitud de onda central de 397 *nm*, 150 *fs* de duración por pulso, 1 *kHz* de frecuencia de repetición y un ancho espectral de 2.5 *nm* por pulso.

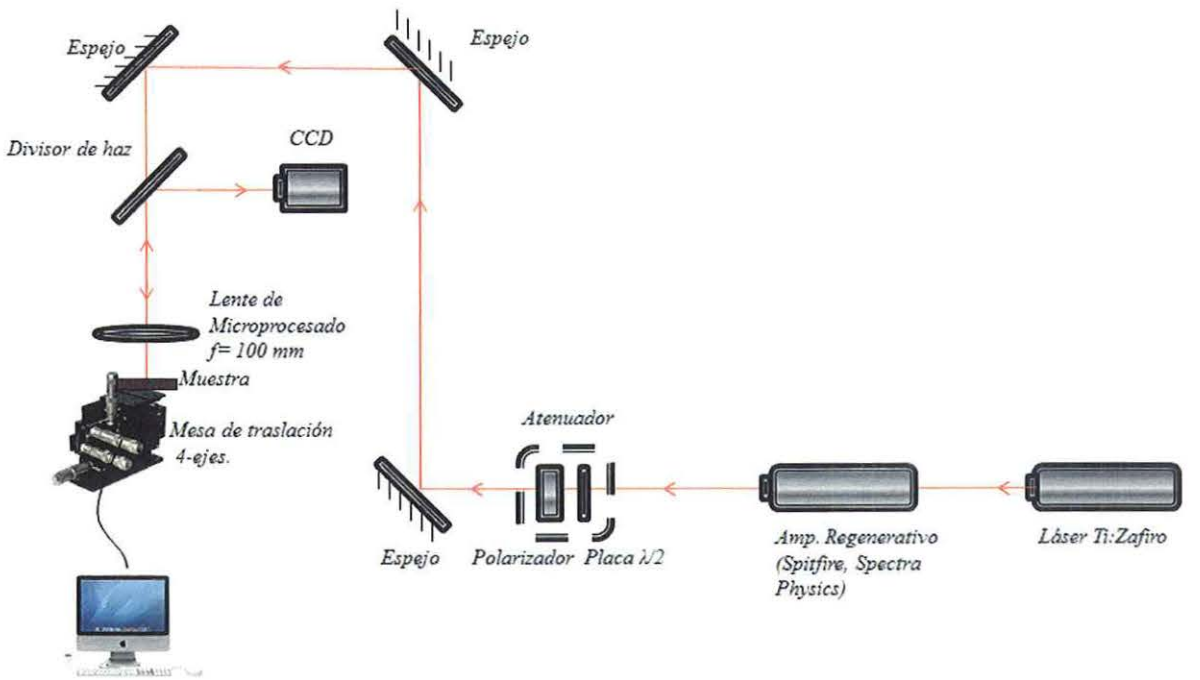


Figura 21. Arreglo experimental en el régimen de pulsos amplificados utilizado para la irradiación del polímero MIC1.

Los efectos de fatiga causados por la fotodegradación del material fotocrómico pueden ser inducidos en este polímero. Para caracterizar este fenómeno, se montó el arreglo de la figura 22, en el arreglo experimental de microprocesado de la figura 20. Una lente se colocó para colectar y colimar el haz transmitido al ser irradiada la muestra. Este haz transmitido se dividió en dos mediante un divisor de haz 90/10. El 10 por ciento de la luz incidente fue reflejado a un espectrómetro, con la intención de medir el cambio en el espectro de la luz transmitida por la muestra. El 90 por ciento restante de la luz se transmitió a través del divisor de haz e incidió en un fotodetector, el cual se utilizó para caracterizar, mediante variaciones de intensidad, la respuesta del fenómeno de degradación del polímero como función del tiempo.

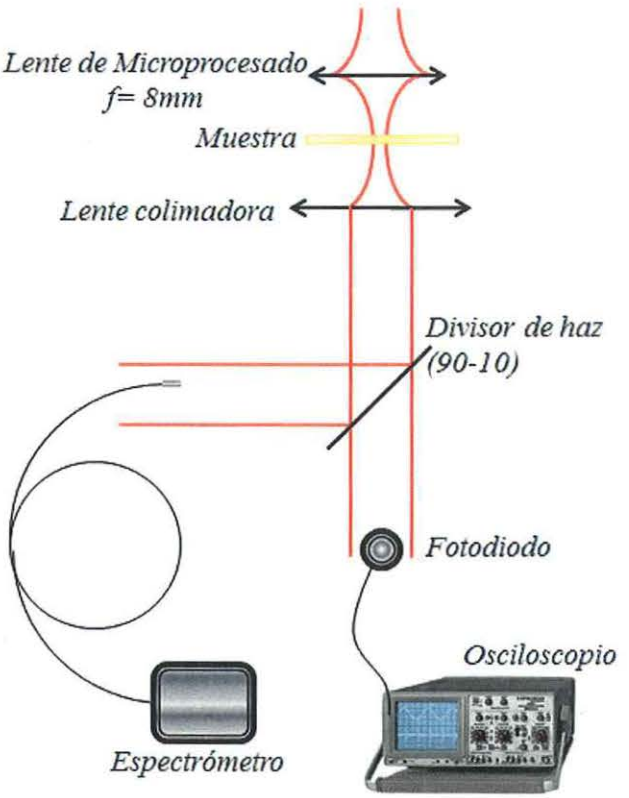


Figura 22. Arreglo experimental usado para caracterizar la fotodegradación del polímero MIC1.

IV.4 Medición de la banda de absorción inducida por absorción multifotónica

El cambio de coloración en el proceso de fotocromismo de un material, es la evidencia física más representativa de esta transformación molecular. Esto corresponde a la banda de absorción inducida en el espectro de absorción en el material. Para medir este cambio en el espectro de absorción en el material es necesario realizar un estudio espectroscópico.

Para realizar la medición de la banda de absorción inducida por absorción multifotónica se usó un sistema bombeo-prueba de espectroscopia. El arreglo experimental

se muestra en la figura 23 y fue montado en el arreglo experimental de la figura 20. El haz de bombeo que se usó fue el haz de pulsos de femtosegundos, este haz sirvió para excitar e inducir el cambio en el material. Con un haz de luz blanca, al que llamaremos haz de prueba y colineal al haz de bombeo, se hizo el estudio espectroscópico. El haz de prueba fue llevado mediante lentes y un divisor de haz 90/10 hasta la lente de microprocesado (f = 6 *mm*). Esta lente se usó para enfocar los haces de bombeo y prueba sobre la superficie de la muestra. La luz transmitida se recolectó con una fibra monomodal para posteriormente ser llevada a un espectrómetro (Stellarnet, modelo BLK-C-SR), el cual tiene un rango de detección de los 200 *nm* a los 1080 *nm*. La fuente de luz blanca es una lámpara de Deuterio, Tungsteno y Halógeno (Mikropak, modelo DH-2000-BAL), la cual emite en un rango de longitudes de onda que van desde el UV pasando por el visible y parte del infrarrojo cercano. El espectro de emisión de la lámpara se muestra en la figura 24.

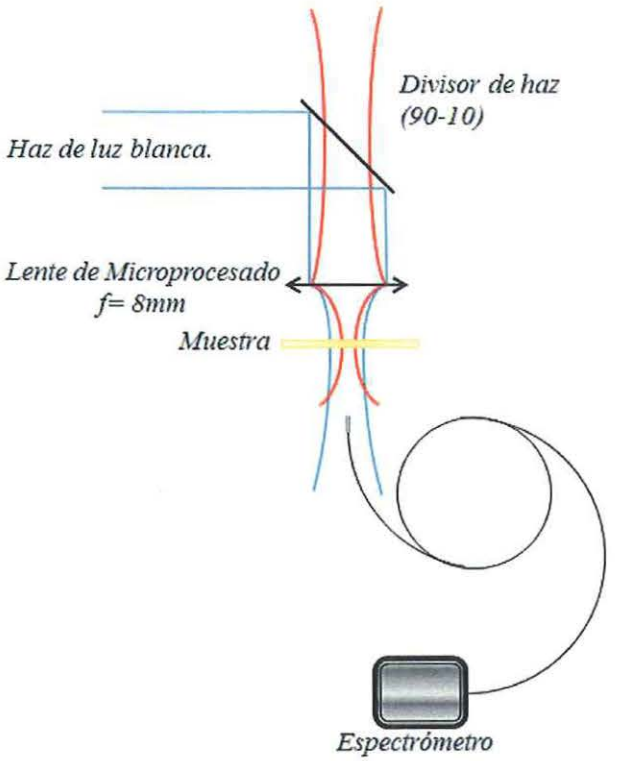


Figura 23. Arreglo experimental utilizado para la medición de la banda de absorción inducida en el polímero MIC1 por absorción multifotónica.

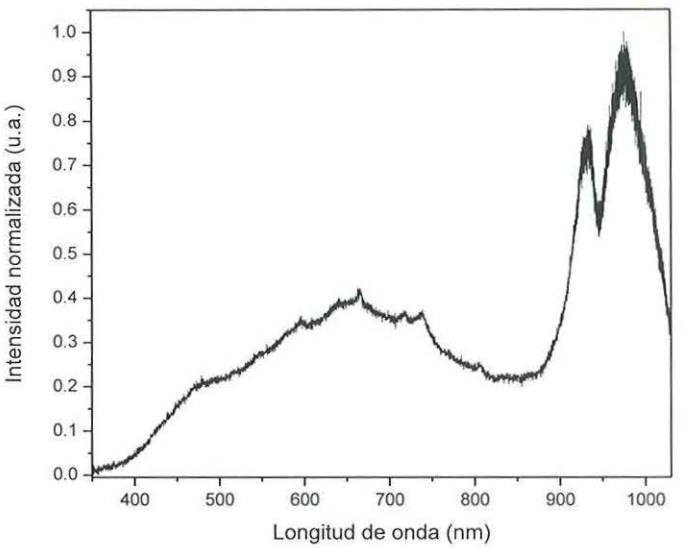


Figura 24. Espectro de emisión de la fuente de luz blanca Deuterio, Tungsteno, Halógeno, utilizada para hacer la espectroscopia bombeo-prueba.

IV.5 Caracterización de las propiedades ópticas no lineales del polímero MIC1

En el campo de la óptica no lineal, los materiales que exhiben coeficientes no lineales grandes, de tercer orden, son altamente utilizados en la actualidad en muchas aplicaciones. Algunas técnicas han sido desarrolladas para caracterizar la respuesta óptica no lineal de estos materiales, tales como interferometría no lineal, mezclado degenerado de cuatro ondas, elipse de rotación, y medidas de la distorsión del haz. Pero los anteriores métodos tienen algunas deficiencias, entre las cuales se encuentran la necesidad de usar un arreglo experimental complejo o un barrido preciso del haz (Tian et al., 1995). Un método muy utilizado, en los últimos años, para medir las propiedades no lineales de tercer orden de un material es la técnica de *barrido en z*[5], debido a que ésta es una técnica altamente sensitiva y muy simple de implementar experimentalmente (Sheik-bahae et al., 1989,

[5] Z-Scan en inglés

1990). Esta técnica se utilizó en este trabajo de tesis para determinar tanto el índice de refracción no lineal como la absorción no lineal del polímero MIC1.

En el experimento de barrido en z un haz láser gaussiano es enfocado por una lente en un punto z_0 a lo largo de la dirección de propagación del haz, en el eje z. El barrido en z se define como la traza de la potencia relativa transmitida a través de un material no lineal como función de la posición de la muestra (eje z) con respecto al plano focal (Eriksson et al., 1998). El arreglo experimental utilizado se muestra en la figura 25. Se coloca un divisor de haz antes de la lente, el haz reflejado incide sobre un primer detector. Un segundo detector es colocado en campo lejano en la dirección de propagación; además una apertura es colocada frente a este segundo detector. Los detectores medirán el cambio en la transmitancia durante el barrido.

Al principio del experimento, una muestra delgada del material a analizar (i.e. con un grosor menor que la distancia de Rayleigh) se coloca muy lejos del foco. En este punto, la irradiancia del haz sobre la superficie de la muestra es muy baja, por lo que no hay procesos no lineales presentes. A medida que la muestra se acerca al foco, la irradiancia sobre la muestra se incrementa, esto produce una modulación espacial transversal del índice de refracción del material, y este comienza a actuar como una lente debido a la distribución de la intensidad en el haz.

Si el material tiene un índice de refracción no lineal positivo, la potencia que entra, a través de la apertura, en el detector decrecerá si la muestra se desplaza hacia el foco porque la muestra actúa como una lente adicional positiva, aumentando la divergencia del haz que llega al detector. Con la muestra en el foco ningún cambio de intensidad es observado, análogo a colocar una lente en el foco. Conforme la muestra se aleja del foco en dirección al detector, ésta seguirá actuando como una lente positiva, pero ahora colimará el haz por lo cual la potencia que entra al detector se incrementará (hay una reducción del tamaño del haz en el plano de la apertura). Conforme la muestra se aleja del foco, la irradiancia en la muestra decrece y el efecto de refracción no lineal disminuye hasta ya no detectar ningún cambio en la transmitancia. Por lo tanto, para un índice de refracción no lineal positivo la curva de transmitancia como función de la posición z tendrá un mínimo prefocal (valle) seguido de un máximo posfocal (pico).

Si el índice de refracción no lineal es negativo, la muestra actuaría como una lente negativa durante el barrido. La curva de transmitancia como función de la posición z tendrá un máximo prefocal (pico) seguido de un mínimo posfocal (valle). El signo del índice de refracción no lineal es fácilmente determinado por este método, la magnitud puede ser también fácilmente estimada usando un ajuste teórico (sección V.3).

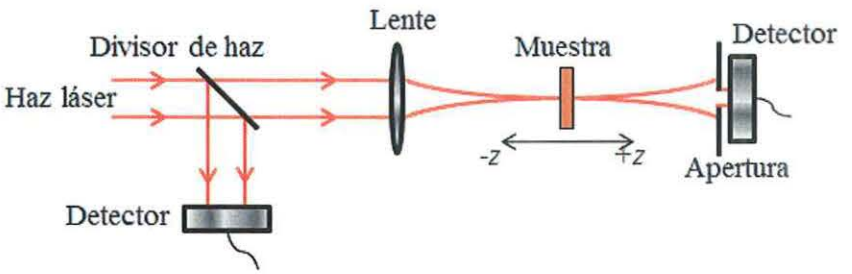


Figura 25. Diagrama experimental de la técnica de barrido en z utilizado para medir la transmitancia en función de la posición z.

Ambos efectos no lineales, absorción no lineal y refracción no lineal, están a menudo presentes simultáneamente en la muestra durante el barrido. La sensibilidad de detección de la refracción no lineal es enteramente debida a la apertura, removiendo ésta se elimina la posibilidad de detectar la refracción no lineal. Debido a la ausencia de la apertura el sistema ya no detecta cambios en la divergencia o convergencia del haz, solo detecta cambios en la transmitancia (Castillo Vega, 2010). Estos cambios de la transmitancia como función de la posición z son debido a cambios en la absorción. Cualitativamente, si tomamos en cuenta una traza de barrido en z la cual presenta refracción no lineal (índice de refracción positivo o negativo), la absorción multifotónica suprime el pico y mantiene el valle, mientras la saturación de la absorción produce el efecto opuesto. El coeficiente de absorción no lineal β es calculado a partir de la curva de transmitancia.

El experimento de barrido en z en el cual se utiliza la apertura es llamado *barrido en z cerrado*[6]; si se prescinde de la apertura en el experimento entonces éste es llamado *barrido en z abierto*[7].

Para la realización de los experimentos de barrido en z en el polímero MIC1 se utilizó un láser de Ti:zafiro de modos amarrados (Clark-Mxr, Mod. NJA-4), el cual emite pulsos centrados a una longitud de onda de aproximadamente 830 *nm*, con una duración de 88 *fs* (*FWHM*), una frecuencia de repetición de 94 *MHz* y una energía por pulso máxima alrededor de 4 *nJ*. Para el barrido de la posición de la muestra se utilizó una estación de traslación controlada por computadora (Newport modelo *ESP 3000*) y los datos fueron adquiridos y almacenados en una computadora. Se utilizó una lente de 200 *mm* de distancia focal produciendo un haz enfocado de radio $w_0 = 48\ \mu m$ (*FWHM*).

[6] Closed-aperture z-scan en inglés
[7] Open-aperture z-scan en inglés

CAPÍTULO V

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

V.1 Irradiación del Polímero MIC1

Como se mencionó anteriormente, cuando un pulso láser de femtosegundos es enfocado dentro de un material transparente, la intensidad en el foco puede ser suficiente para inducir absorción no lineal. Debido a lo anterior se producen cambios estructurales que estarán confinados al volumen de enfoque debido a la naturaleza no lineal de la absorción. Con tan solo trasladar la muestra con respecto al foco y utilizando un tren continuo de pulsos del láser, es posible inducir cambios permanentes sobre el material de manera continua y controlada. A continuación se presentan los resultados de la caracterización de los parámetros de irradiación responsables de la transformación del polímero MIC1.

V.1.1 Cambio de coloración reversible en el material

El cambio de coloración que se induce cuando el polímero MIC1 es irradiado con el oscilador de femtosegundos a bajas fluencias por pulso, a una longitud de onda cercana a los 800 nm, es similar al que se presenta de manera lineal con luz UV a una longitud cercana a los 400 nm (color púrpura), éste cambio de coloración se muestra en la figura 26. El proceso fotocrómico inducido por absorción multifotónica a este nivel de fluencia por pulso es reversible. Si se irradia el polímero MIC1 con una lámpara de luz blanca después de irradiarlo con luz IR, éste tarda en regresar a su coloración inicial en aproximadamente 2 minutos; por el contrario, si el polímero coloreado se deja a la intemperie, éste tarda aproximadamente 30 minutos en regresar a su estado inicial.

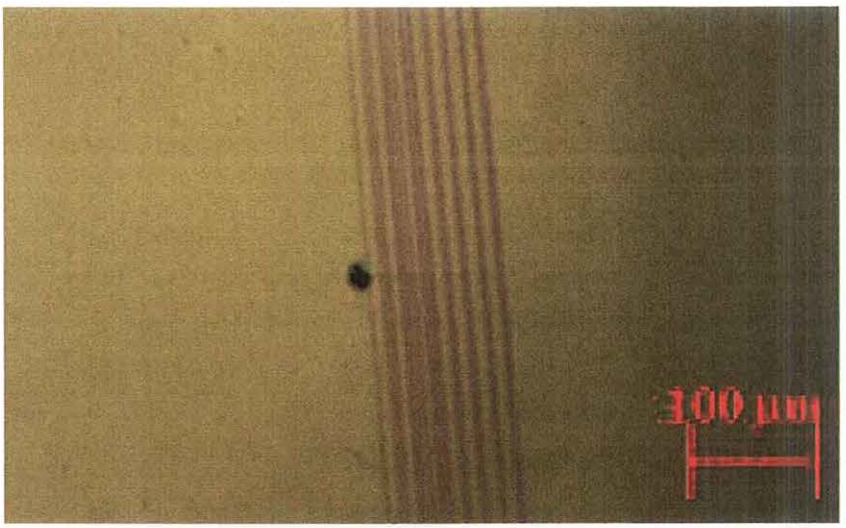


Figura 26. Micrografía óptica (en reflexión) del cambio de coloración reversible en el polímero MIC1 inducido mediante absorción multifotónica con el oscilador de femtosegundos a una longitud de onda de 800 nm.

El proceso de reversibilidad del polímero MIC1 se caracterizó haciendo irradiaciones en forma de barrido, midiendo el tiempo de borrado para cada línea. Las irradiaciones se hicieron con distinto número de barridos por línea: 1, 2, 4, 6, 8, 16 y 24; variando la fluencia por pulso en 2.15 mJ/cm^2, 3.23 mJ/cm^2, 4.31 mJ/cm^2 y 5.38 mJ/cm^2. El láser se sintonizó a 3 diferentes longitudes de onda centrales: 790 nm, 800 nm y 810 nm. Se utilizó la lámpara de un microscopio (Olympus mod. BX41) en transmisión para acelerar el proceso de borrado y además, observar el efecto de reversibilidad del material. Las gráficas siguientes muestran los resultados obtenidos de esta caracterización.

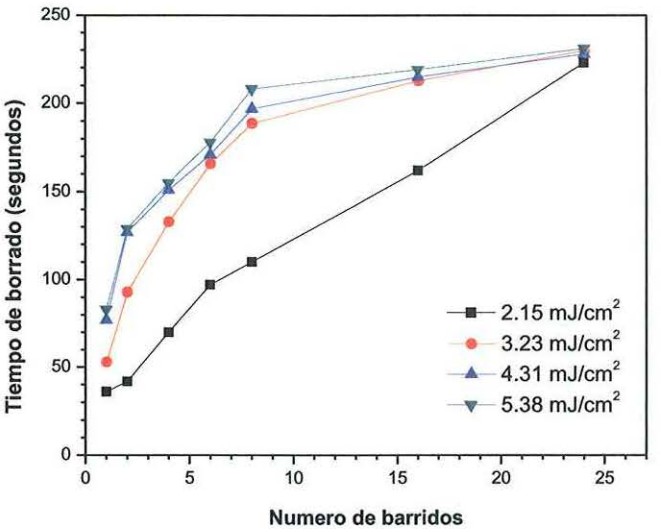


Figura 27. Tiempo de borrado de la coloración inducida en el polímero MIC1 dependiente del número de barridos y la fluencia por pulso a una longitud de onda de 790 nm.

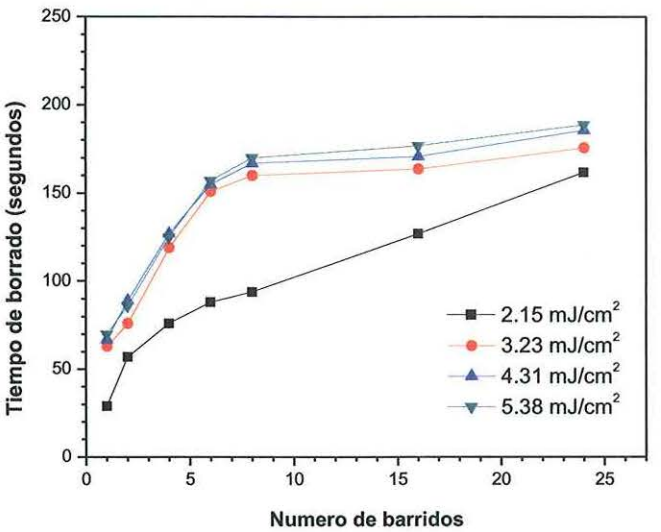


Figura 28. Tiempo de borrado de la coloración inducida en el polímero MIC1 dependiente del número de barridos y la fluencia por pulso a una longitud de onda de 800 nm.

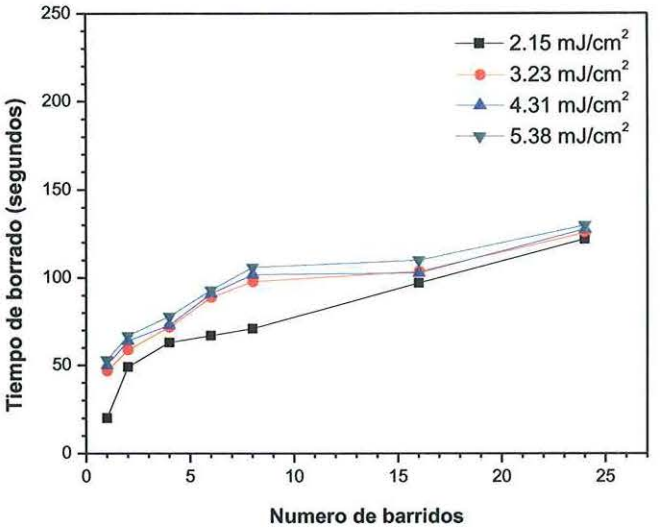


Figura 29. Tiempo de borrado de la coloración inducida en el polímero MIC1 dependiente del número de barridos y la fluencia por pulso a una longitud de onda de 810 nm.

En la figura 27 se puede observar que para una fluencia por pulso de 2.15 mJ/cm^2 el tiempo de borrado aumenta casi de manera lineal conforme se aumenta el número de barridos. El tiempo de borrado para mayores fluencias por pulso tiene un comportamiento logarítmico. Cabe destacar que para un número de 24 barridos el tiempo de borrado casi es el mismo para las distintas fluencias por pulso; la diferencia en el tiempo de borrado entre una fluencia por pulso de 2.15 mJ/cm^2 y una fluencia de 5.38 mJ/cm^2 es de aproximadamente de 10 segundos.

La figura 28 muestra un comportamiento similar que el de la figura 27. Sin embargo, en este caso la curva para una fluencia por pulso de 2.15 mJ/cm^2 tiende a comportarse como las curvas a fluencias mayores y no de manera lineal como en el caso anterior. La pendiente del tiempo de borrado para la curva de una fluencia por pulso de 3.23 mJ/cm^2 es pronunciada primero y ésta cambia a partir del barrido 6-8. La diferencia entre las curvas de fluencias por pulso de 3.23 mJ/cm^2, 4.31 mJ/cm^2 y 5.38 mJ/cm^2 es mínima, de aproximadamente 10 segundos entre cada curva; además, siguen el mismo comportamiento. Los tiempos de borrado para un número de 24 barridos para las distintas

fluencias por pulso presentan una diferencia significativa, de aproximadamente 30 segundos entre una fluencia por pulso de 2.15 mJ/cm^2 y una fluencia de 5.38 mJ/cm^2. Se puede observar, sin embargo, que para las fluencias de 4.31 mJ/cm^2 y 5.38 mJ/cm^2 el tiempo de borrado es prácticamente el mismo. Es probable que si se sigue incrementando el número de barrido las curvas lleguen a un mismo punto. Cabe destacar que el tiempo de borrado para una fluencia de 5.38 mJ/cm^2 y un número de barridos de 24 decrece en un 17% con respecto al tiempo de barrido medido en la figura 27 utilizando los mismos parámetros de irradiación, excepto la longitud de onda (790 nm vs. 800 nm).

La gráfica de la figura 29 muestra un comportamiento similar a las gráficas de las anteriores figuras. En está figura, la diferencia entre las curvas para fluencias por pulso de 3.23 mJ/cm^2, 4.31 mJ/cm^2 y 5.38 mJ/cm^2 sigue siendo mínima, además, siguen teniendo el mismo comportamiento logarítmico. En este caso, las curvas tienden a llegar a el mismo punto para un número de barridos de 24, teniendo una diferencia entre una fluencia por pulso de 2.15 mJ/cm^2 y una fluencia de 5.38 mJ/cm^2 menor a los 10 segundos. El tiempo de borrado para una fluencia de 5.38 mJ/cm^2 y un número de barridos de 24 decrece en un 31% con respecto al tiempo de borrado medido en la figura 28, y en un 43% con respecto al tiempo de borrado medido en la figura 27, ambos, utilizando los mismos parámetros de irradiación. Esto quiere decir que, conforme se utilicen pulsos de femtosegundos con mayores longitudes de onda centrales, el proceso fotocrómico reversible inducido por absorción multifotónica será más ineficaz (figura 30).

Esto último puede visualizarse en la figura 31, la cual muestra un espectro de absorbancia lineal del polímero MIC1. Considerando que dos fotones de infrarrojo producen de manera no lineal el mismo efecto que un fotón en la región de UV, en un escenario de absorción de dos fotones, conforme se utilizan longitudes de onda mayores en el proceso no lineal es equivalente a alejarse de la banda de absorción del material en un proceso lineal, produciendo una interacción ineficaz y por lo tanto una transformación "débil" en el material.

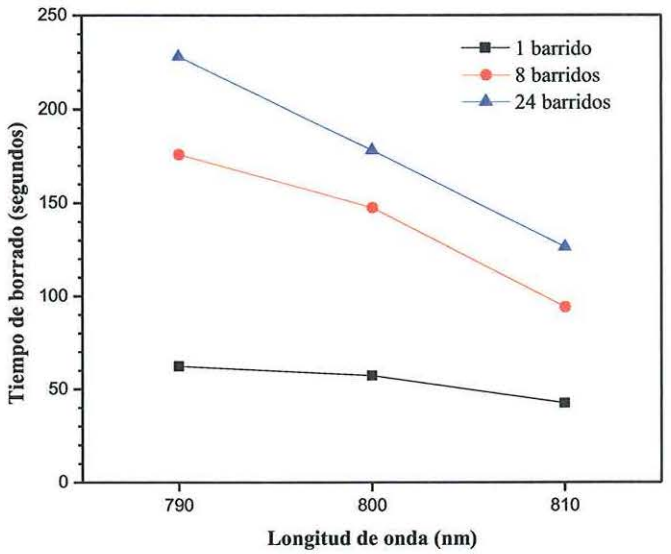


Figura 30. Tiempo de borrado de la coloración inducida en el polímero MIC1 dependiente de la longitud de onda.

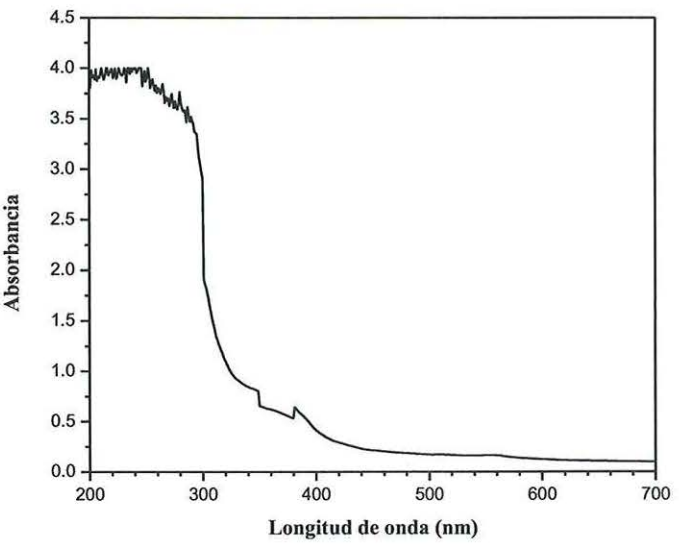


Figura 31. Espectro de absorbancia del polímero MIC1.

Conforme la fluencia por pulso aumenta hace que el tiempo de borrado aumente, esto es debido a que la energía depositada en el material es mayor, haciendo al proceso fotocrómico (a consecuencia de un proceso de absorción multifotónica) más eficiente. Por lo tanto, a mayor energía es mayor el reordenamiento en la isomerización y las uniones o rupturas de los enlaces químicos.

La reacción fotocrómica de los compuestos espiropiranos es caracterizada por la disociación del enlace $-C=O$. El estado inicial incoloro, llamado espiropirano, sufre una ruptura del enlace $-C=O$ del anillo pirano bajo irradiación NIR, mediante absorción multifotónica, lo que conlleva a la formación del estado final coloreado (Merocianina) (Wilson A. E. J., 1984). La transición del estado inicial al estado merocianina ha sido estudiada y se ha determinado que ocurre en la escala de tiempo de pico y nanosegundos (Bouas-Laurent et al., 2001), pero el proceso reversible ocurre de una manera mucho más lenta (entre 10^1 y 10^2 segundos). Si el proceso reversible se produjera de manera térmica, es decir, que el polímero se dejara a luz y temperatura ambiente, el tiempo de borrado sería del orden de 10^3 segundos llegando incluso a varias horas (en otro tipo de compuestos fotocrómicos) (Wilson A. E. J., 1984; Ávila Niño, 2008).

El polímero MIC1 en el estado merocianina tiene una absorción característica debida al carbonilo,$-C=O$, combinado con el doble enlace conjugado de la cadena (combinación denominada cromóforo). En general, cuanto mayor sea la cadena conjugada unida a la del grupo $-C=O$, mayor será la longitud de onda a la que se produce la absorción. El estado merocianina, con cuatro enlaces $-C=C$ en conjugación con un grupo $-C=O$, absorbe en el visible. Esta conjugación extendida está ausente en el estado inicial (espiropirano) y por lo tanto, sólo tiene lugar la absorción en el ultravioleta cercano. El proceso de coloración puede ser revertido por completo mediante la irradiación con luz visible, generalmente (para espiropiranos), en el rango espectral de 450-650 nm (Wilson A. E. J., 1984). Por esta razón es más fácil revertir el proceso de coloración en el polímero MIC1 utilizando luz blanca.

V.1.2 Cambios irreversibles en el material

Se llevaron a cabo irradiaciones en forma de barrido utilizando pulsos amplificados en una muestra de polímero MIC1 de un espesor de 10 μm. La figura 32 muestra una micrografía óptica de los barridos hechos en dicha muestra. Los barridos fueron realizados variando la fluencia por pulso en 0.99 J/cm^2, 1.65 J/cm^2, 2.55 J/cm^2, 3.97 J/cm^2, 5.29 J/cm^2 y 7.52 J/cm^2; utilizando una velocidad de barrido fija de 50 μm/seg. El color de fondo del material en la micrografía se ajustó mediante el software del microscopio para tener un buen contraste y poder apreciar mejor cambio de color inducido por el láser en la zona irradiada. Se puede observar que la coloración inducida no corresponde al cambio "típico" de coloración (coloración púrpura) que se obtiene con luz UV y con el oscilador de femtosegundos a bajas fluencias por pulso, esta coloración se hace más intensa conforme se aumenta la fluencia por pulso hasta llegar a un total oscurecimiento del material (a 7.52 J/cm^2 de fluencia por pulso). Cabe destacar que este cambio de coloración inducido mediante absorción multifotónica no es reversible.

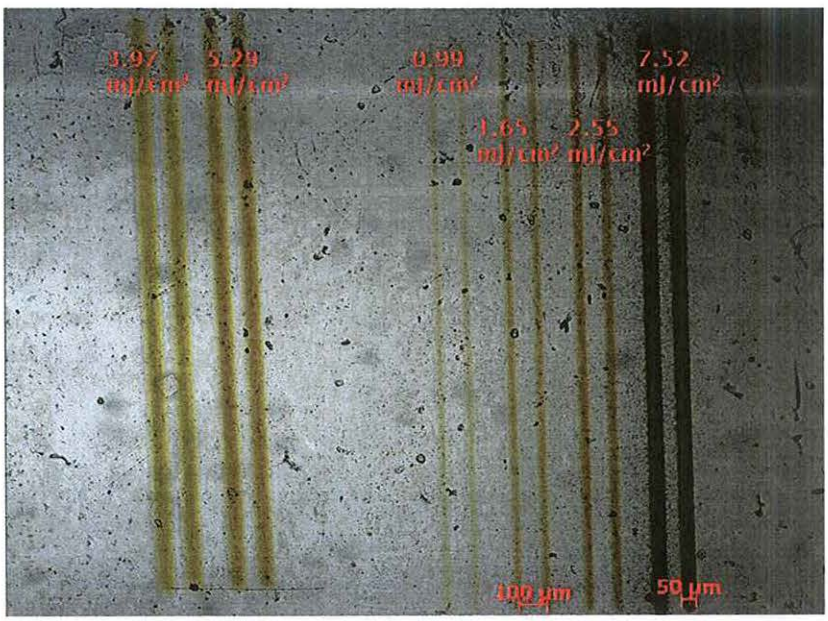


Figura 32. Micrografía óptica (en reflexión) de las irradiaciones en forma de barridos en el polímero MIC1 utilizando distintas fluencias por pulso a una velocidad de barrido fija.

En la figura 33 se muestra una amplificación de la micrografía del par de barridos hechos con una fluencia por pulso de 7.52 J/cm^2. Se observa claramente el foto-oscurecimiento del material, además en la orillas del barrido es posible ver el otro tipo del coloración, la del estado reversible del material (coloración amarilla).

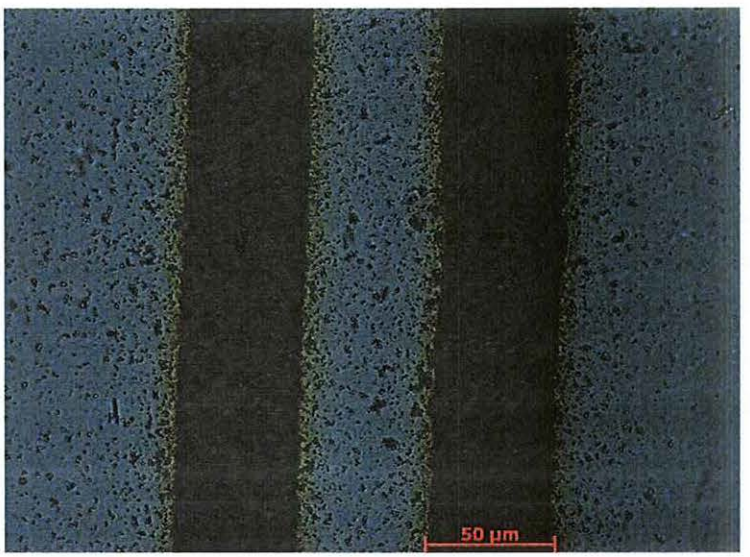


Figura 33. Micrografía óptica (en reflexión) de un par de barridos hechos en polímero MIC1 con una fluencia por pulso de 7.52 J/cm^2 y una velocidad de 50 µm/seg.

Posteriormente se hicieron más irradiaciones en forma de un estudio paramétrico (todavía en el régimen de pulsos amplificados) a la misma muestra de polímero MIC1, la figura 34 muestra una micrografía óptica de esta nueva irradiación. Los barridos fueron realizados variando la energía por pulso en 0.21 J/cm^2, 0.31 J/cm^2, 0.42 J/cm^2, 0.52 J/cm^2 y 0.63 J/cm^2; la velocidad de barrido se varió en 5 µm/seg, 10 µm/seg, 20 µm/seg, 40 µm/seg y 80 µm/seg.

La figura 34 muestra los mismos cambios de coloración vistos en la figura 32. Se puede observar que para una velocidad de barrido de 80 µm/seg y una energía por pulso de 0.21 J/cm^2 ya es posible inducir un cambio de coloración ópticamente visible. Para este barrido se tiene la fluencia integrada de barrido mas baja (ver ecuación 15), debido a esto la muestra recibe menor número de pulsos que en los demás barridos y el cambio de

coloración es débil. Conforme aumentamos la energía por pulso y disminuimos la velocidad de barrido, el número de pulsos que incide en la muestra se incrementa y el cambio de coloración se hace más intenso, hasta llegar al oscurecimiento del material visto en las figuras 32 y 33. Al igual que en las transformaciones presentadas en estas figuras, los cambios de coloración en el material son irreversibles.

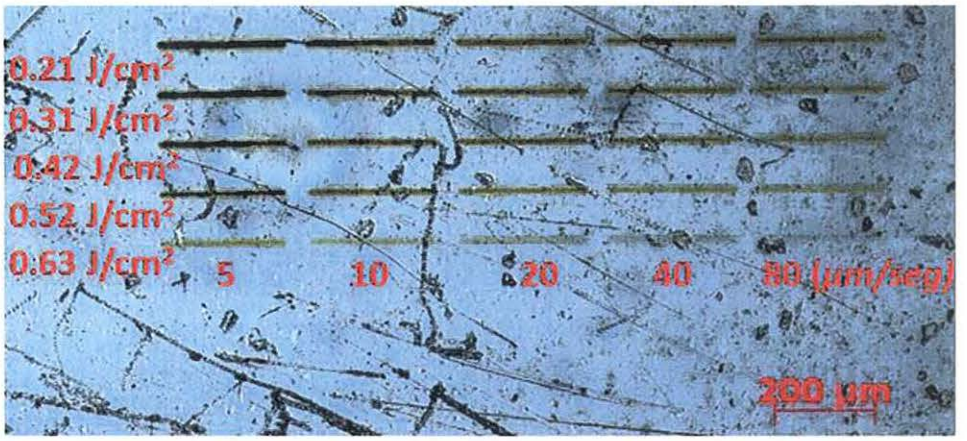


Figura 34. Micrografía óptica (en reflexión) de una matriz de irradiaciones en forma de barridos en el polímero MIC1 utilizando distintas energías por pulso y distintas velocidades de barrido.

El polímero fue irradiado por pulsos de segundo armónico (longitud de onda central de 397 nm). La figura 35 muestra una micrografía óptica de la transformación inducida en esta irradiación. Se realizó una matriz de barridos variando la fluencia por pulso en 43.76 mJ/cm^2, 67.69 mJ/cm^2, 135.38 mJ/cm^2 y 252.72 mJ/cm^2; la velocidad de barrido se varió en 5 μm/seg, 10 μm/seg, 20 μm/seg, 40 μm/seg y 80 μm/seg.

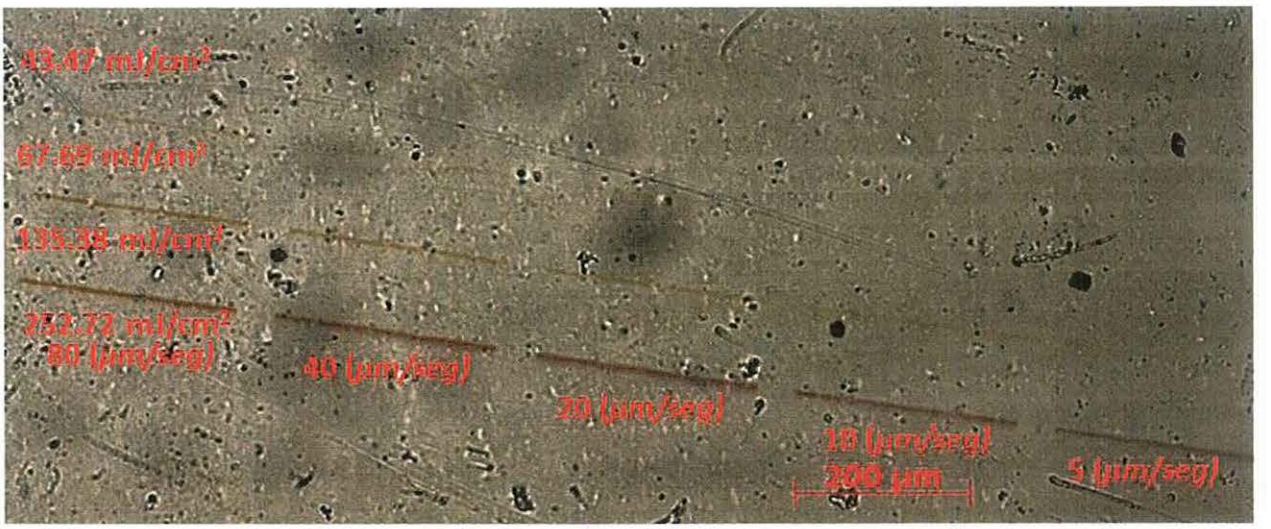


Figura 35. Micrografía óptica (en reflexión) de una matriz de irradiaciones en forma de barridos en el polímero MIC1 utilizando pulsos de segundo armónico ($\lambda = 397$nm) a distintas fluencias por pulso y distintas velocidades de barrido.

La figura 35 muestra los mismos cambios no reversibles de coloración vistos en las figuras 32, 33 y 34, a pesar de que se está irradiando con luz en el UV cercano. Se puede observar que para una velocidad de barrido de 80 μm/seg y una energía por pulso de 43.76 mJ/cm^2 es posible inducir un cambio de coloración ópticamente visible. En este caso la energía no es lo suficiente para foto-oscurecer al material. Si se hace una amplificación a uno de los barridos hechos con la mayor energía, como se muestra en la figura 36, se puede observar dos colores distintos. Este cambio de coloración es el mismo que se obtiene con luz UV por absorción lineal y por absorción no lineal con el oscilador de femtosegundos; éste fue un cambio de coloración reversible que despareció en un periodo de 10 min bajo iluminación de luz blanca.

Figura 36. Micrografía óptica (en reflexión) de un barrido hecho en el polímero MIC1 con irradiación de segundo armónico ($\lambda = 397$nm) a una fluencia por pulso de 252.72 mJ/cm^2 y una velocidad de barrido de 10 µm/seg.

Este cambio de coloración reversible también pudo obtenerse con solo utilizar el oscilador de femtosegundos. A pesar de no tener energías por pulso tan altas como con un amplificador láser, debido a la alta frecuencia de repetición del oscilador, se pueden alcanzar altas fluencias integradas de barrido (ecuación 15). Estas transformaciones inducidas en el polímero MIC1 son más fáciles de observar con un microscopio (Olympus mod. BX41) en modo de contraste de fase. Éste tipo de microscopía aprovecha las pequeñas diferencias relativas del índice de refracción en distintas partes del material analizado. La luz que pasa por regiones de mayor índice de refracción experimenta un corrimiento de fase con respecto a la luz que pasa por regiones de índice de refracción distinto. Las ondas desfasadas interfieren en campo lejano, produciendo interferencia parcial o total constructiva o destructiva. El caso de un desfase de media longitud de onda da lugar a la oscuridad total. Las partes oscuras de la imagen corresponden a las porciones más densas de la muestra; las partes claras de la imagen corresponden a porciones menos densas.

La figura 37 muestra una micrografía obtenida con el modo de contraste de fase de una línea hecha en una muestra de polímero MIC1 utilizando el oscilador de femtosegundos.

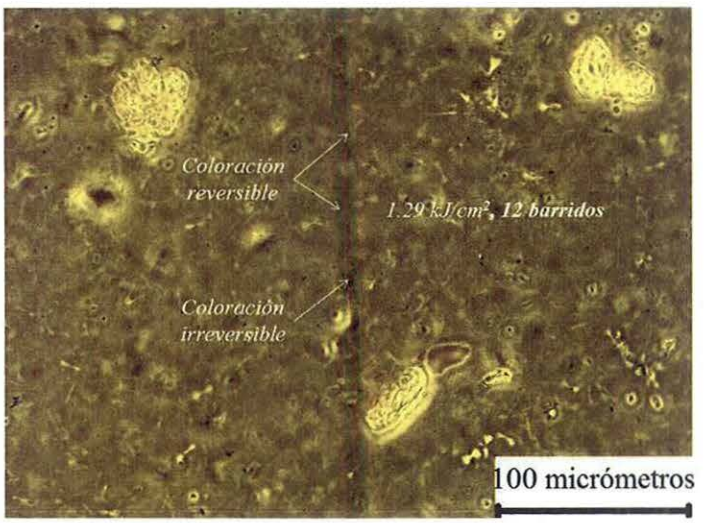
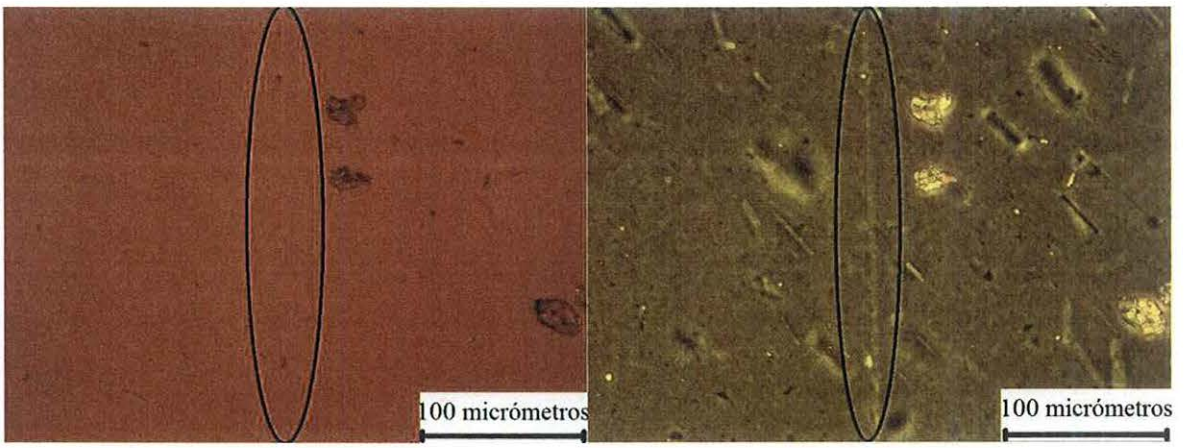


Figura 37. Micrografía óptica en contraste de fase de una línea hecha en el polímero MIC1 utilizando el oscilador de femtosegundos con una fluencia por pulso de 1.69 kJ/cm^2 y 12 barridos.

Se puede observar en la figura 37 que existen dos cambios en la coloración del material, la coloración verde de las orillas del barrido se borró minutos después, mientras la coloración del centro del barrido fue un cambio irreversible. El contraste entre la zona irradiada y el resto de la muestra indican un cambio del índice de refracción inducido por los pulsos del oscilador de femtosegundos. Asociado con las bandas de absorción de los estados espiropirano y merocianina, existe una diferencia en el índice de refracción Δn entre cada uno de los dos estados (Wilson et al., 1984).

El cambio de coloración irreversible inducido con pulsos del oscilador de femtosegundos fue caracterizado. Para esto se determinaron los valores mínimos de fluencia y número de barridos al cual se produce este proceso, observando los cambios de coloración con el microscopio en modo de contraste de fase. La figura 38 muestra la diferencia entre una micrografía con el microscopio en modo normal (en transmisión) y una micrografía con el mismo microscopio en modo de contraste de fase. Éste último fue de gran ayuda para caracterizar la transformación irreversible en el polímero MIC1.



(a) (b)

Figura 38. Diferencia entre una (a) micrografía óptica normal en transmisión y una (b) micrografía en contraste de fase de una línea hecha en el polímero MIC1 utilizando el oscilador de femtosegundos.

La tabla III muestra los valores mínimos de fluencia por pulso y número de barridos a los cuales se obtiene un cambio irreversible en la coloración del material.

Tabla III. Valores del parámetro de irreversibilidad encontrado para diferentes muestras de polímero MIC1.

Muestra	Fluencia por pulso (mJ/cm^2)	Fluencia Integrada de barrido (kJ/cm^2)	Número de barridos realizados
Tricloro sin hornear II-2	*6.16*	*4.72*	*12*
Muestra "6" (Tricloro)	*6.38*	*4.89*	*12*
Tolueno horneado	*6*	*4.6*	*12*
Muestra "9" (Tricloro)	*6.27*	*4.81*	*12*

Se caracterizaron cuatro diferentes tipos de muestras, debido a que varias están hechas usando un tipo diferente de solvente y tienen distinto espesor. Los resultados de la tabla I muestran que la respuesta óptica de cada muestra es la misma. Se obtuvieron valores

similares de fluencia umbral por pulso y fluencias integradas de barrido sin importar el tipo de solvente y espesor de las muestras. El número de barridos no varió. Este parámetro umbral al cual el proceso de fotocromismo es irreversible se le llamó *parámetro de irreversibilidad*.

Los cambios de color se producen principalmente como consecuencia de los cambios químicos dentro de la estructura del polímero. La fotocoloración reversible es atribuida, como se mencionó antes, al equilibrio entre los estados espiropirano y merocianina. El estado de irreversibilidad está ligado a la fatiga del material provocada por un proceso de fotodegradación y oxidación de la molécula (Malatesta, 1999; Bouas-Laurent et al., 2001). El primer proceso de fatiga es debida a la fotodegradación, ésta es atribuida a la formación de un estado intermedio en la transformación molecular durante el proceso fotocrómico llamado isómero X (Malatesta, 1999). Este nuevo escenario del proceso fotocrómico se muestra en la figura 39. La fotodegradación se produce por la sobre exposición del polímero a la irradiación láser, haciendo que parte del material quedé en el estado intermedio isómero X. Como efectos colaterales, se tiene un segundo proceso de fatiga del material, que es altamente dependiente de reacciones extrínsecas que involucran al oxígeno (Malatesta, 1999; Wilson, 1984). El oxígeno atmosférico es incorporado a la molécula durante el proceso de irradiación haciendo que el material se oxide.

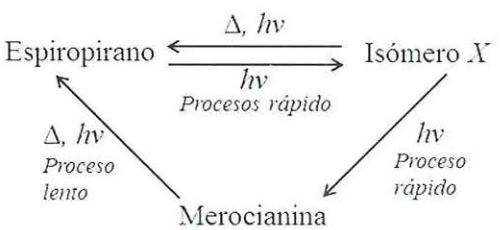


Figura 39. Proceso fotocrómico de una molécula de espiropirano considerando un estado intermedio isómero X.

Los efectos de degradación que ocurren dentro de los materiales fotocrómicos van desde cambios de color en la superficie de éste, que afecta a su estética, a daños en sus propiedades mecánicas y ópticas. Los cambios de color permanentes más usuales para

materiales espiropiranos son el color amarillo ó el total oscurecimiento de la muestra (Malatesta, 1999).

V.1.3 Foto-oscurecimiento del material

Como se mencionó antes, los efectos de fatiga producen un cambio de coloración permanente en el material ó un oscurecimiento total del mismo. Esto último se muestra en las figuras 32, 33 y 34. La irradiancia suministrada al material es lo suficientemente grande como para producir una sobre exposición e inducir foto-oscurecimiento en las muestras del polímero. El proceso de foto-oscurecimiento del polímero MIC1 también puede ser inducido mediante irradiación utilizando sólo el oscilador de femtosegundos.

Se utilizó el arreglo de la figura 22 para caracterizar el fenómeno de foto-oscurecimiento inducido por el oscilador de femtosegundos. Se hicieron irradiaciones fijas con tiempos de exposición indefinidos, éste último es determinado por el oscurecimiento de la muestra. La figura 40 muestra una micrografía en contraste de fase ejemplificando las irradiaciones hechas y el efecto de oscurecimiento inducido en el material. Se puede observar que en el centro de la irradiación, la muestra se oscureció completamente y en las orillas se tiene una coloración correspondiente al isómero X. Además, se crea un círculo alrededor de los cambios de coloración antes descritos, atribuido, a la difusión de calor fuera del volumen de enfoque. El tren de pulsos deposita energía con una rapidez mayor que la requerida para disipar el calor. En una escala de tiempo mayor a 1 μs (Shaffer et al., 2003; Gattas et al., 2006), el calor depositado se disipa a la vecindad del material, generando variaciones de densidad en éste debido a la evaporación y a la resolidificación del material (Castillo Vega, 2011). Estos cambios de densidad en el material vistos en la micrografía de contraste de fase se perciben como otro tipo de coloración, consecuencia de un cambio de índice de refracción.

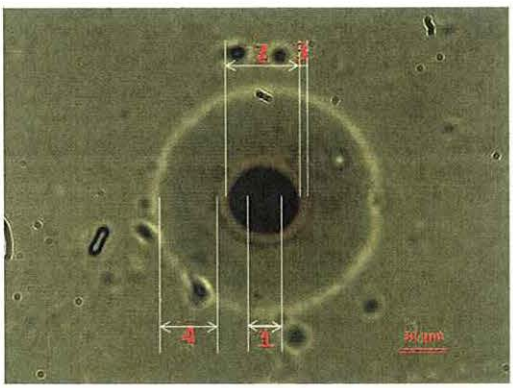


Figura 40. Foto-oscurecimiento del polímero MIC1 mediante irradiación del oscilador de femtosegundos. Se pueden identificar diferentes zonas: 1) región correspondiente a la cintura del haz, 2) región de foto-oscurecimiento, 3) región correspondiente al isómero X, y 4) región modificada por la disipación de calor.

La figura 41 muestra la señal obtenida durante la irradiación con el espectrómetro; las líneas roja y negra representan el espectro del pulso transmitido a través de la muestra antes y después de que ocurra el efecto de foto-oscurecimiento. Se puede observar que en el estado foto-oscurecido casi no se tiene señal en el espectrómetro del pulso transmitido, lo que quiere decir que el material se vuelve muy denso ópticamente.

La señal obtenida en el osciloscopio se muestra en la figura 42. Se pueden apreciar dos tiempos característicos: el primero, Δt_1 corresponde al tiempo en el cual inicia el decaimiento de la señal transmitida como consecuencia del proceso de foto-oscureciemiento de la muestra; y el segundo, Δt_2 corresponde al tiempo de decaimiento de la señal de un 90% a un 10% de la intensidad, se observa que este decaimiento de la señal no es abrupto, sino suave. Se varió la irradiancia pico y se determinaron estos dos tiempos característicos.

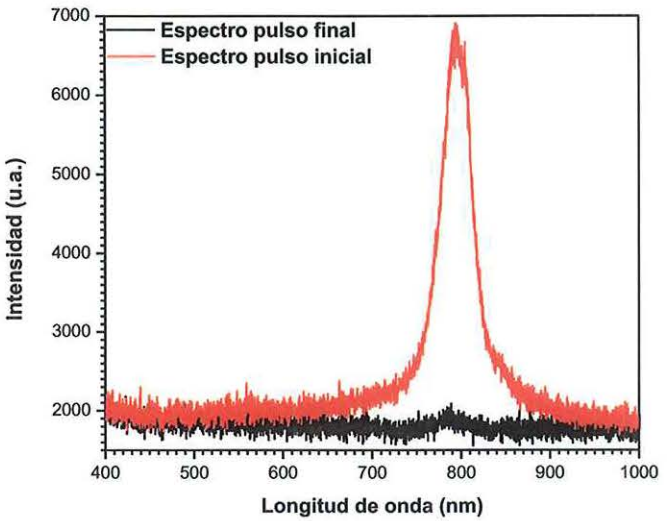
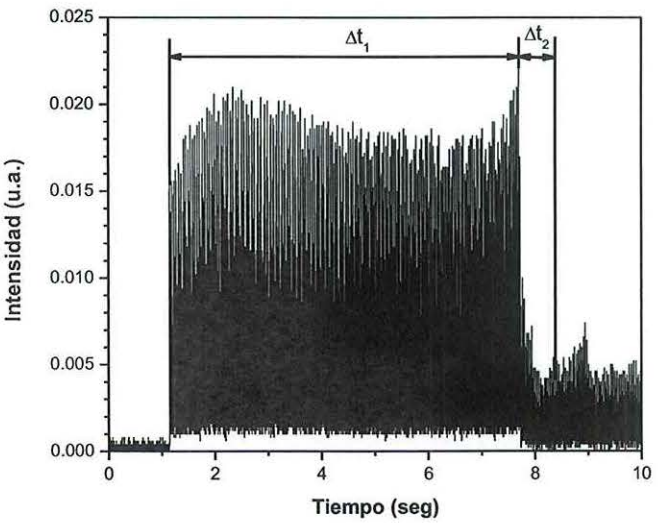
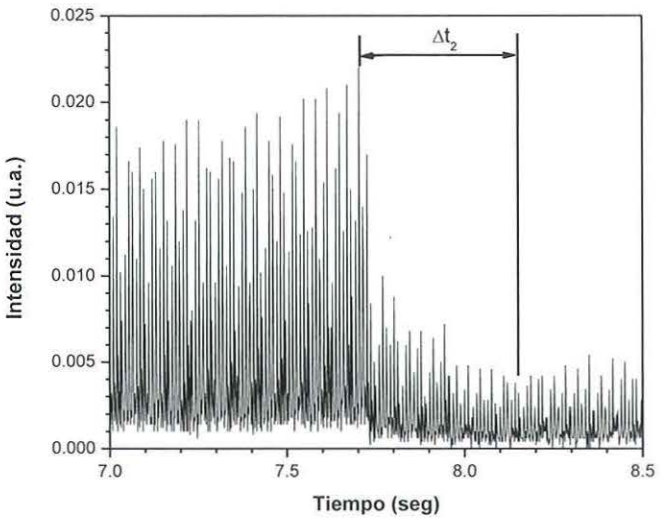


Figura 41. Señal obtenida con el espectrómetro durante el proceso de foto-oscurecimiento del polímero MIC1 inducido por el oscilador de femtosegundos. La línea roja representa el espectro del pulso transmitido antes de la irradiación, mientras que la línea negra representa el espectro del pulso transmitido después del foto-oscurecimiento del material.



a)



b)

Figura 42. a) Señal obtenida con el osciloscopio durante el proceso de foto-oscurecimiento del polímero MIC1 inducido por el oscilador de femtosegundos, observando dos tiempos característicos Δt_1 y Δt_2; b) Ampliación correspondiente al tiempo Δt_2.

La figura 43 muestra la gráfica del resultado de la caracterización del tiempo Δt_1. Se puede observar que conforme se aumenta la irradiancia pico disminuye el tiempo en el cual se inicia el efecto de foto-oscurecimiento, haciendo un ajuste a los datos, se obtiene un comportamiento a manera de exponencial decayente de éstos. La figura 44 muestra el resultado para el tiempo Δt_2. Los datos obtenidos tienen un comportamiento similar a los de la gráfica para el tiempo característico Δt_1. La figura 45 es una ampliación de la figura 44, se puede observar que a partir de 5.8×10^{14} mW/cm^2 los tiempos Δt_2 son del orden de milisegundos.

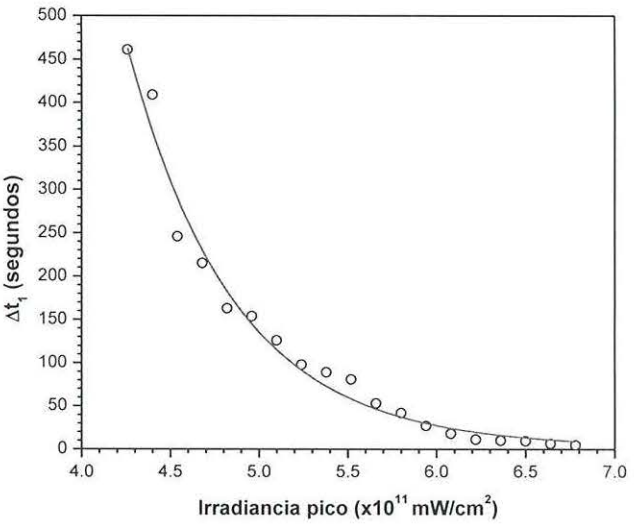


Figura 43. Tiempo característico Δt_1 vs. la irradiancia pico.

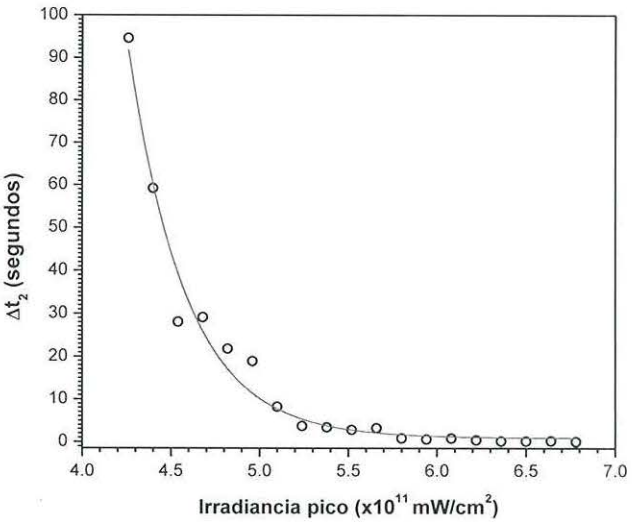


Figura 44. Tiempo característico Δt_2 vs. la irradiancia pico.

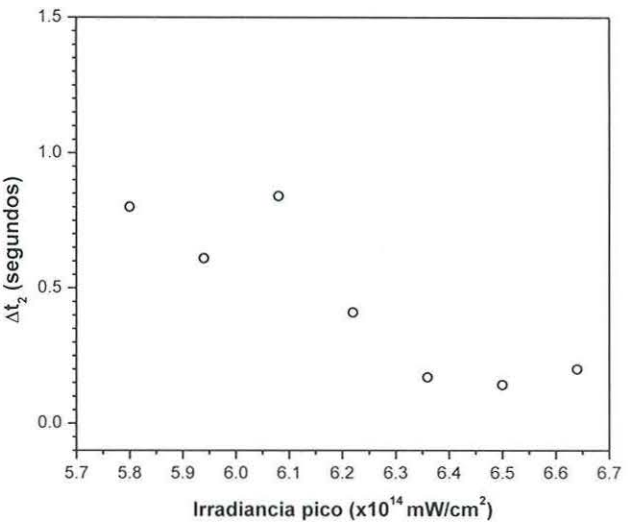


Figura 45. Ampliación de la gráfica del tiempo característico Δt_2 vs. la irradiancia pico a partir de 5.8 *x* 10^{11} mW/cm^2.

V.2 Medición de la banda de absorción inducida mediante absorción multifotónica

La absorción de luz UV en sistemas fotocrómicos a base de moléculas de espiropirano provoca una coloración en el material. Este cambio de coloración es consecuencia, de que se induce una banda de absorción en el visible, inherente al nuevo estado en el que se encuentra la molécula (merocianina). Se caracterizó esta banda de absorción en este caso inducida mediante excitación multifotónica, se utilizó para la caracterización el arreglo de la figura 23. Se hicieron irradiaciones a distintas fluencias por pulso 0.26 mJ/cm^2, 0.8 mJ/cm^2, 1.34 mJ/cm^2, 1.88 mJ/cm^2, 2.35 mJ/cm^2, 2.96 mJ/cm^2, 3.49 mJ/cm^2 y 4.03 mJ/cm^2; variando el tiempo de exposición de irradiación láser de la muestra de polímero. Se grabó la señal transmitida del haz de luz blanca un espectrómetro y el programa Spectrawiz® y se obtuvieron los siguientes espectros.

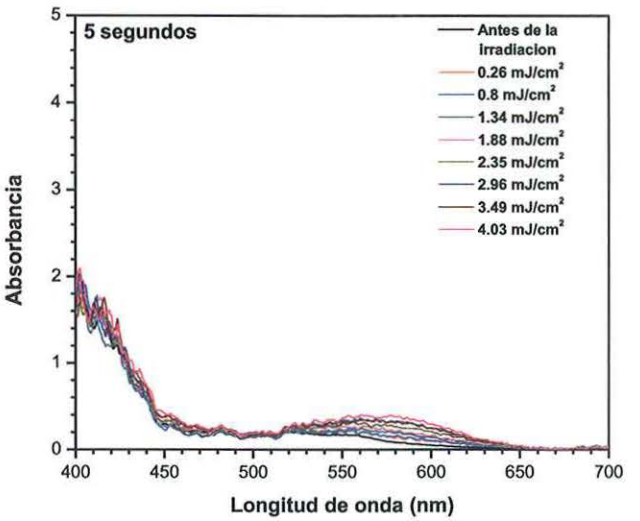


Figura 46. Banda de absorción inducida por excitación multifotónica a diferentes fluencias por pulso en un tiempo de exposición de 5 segundos.

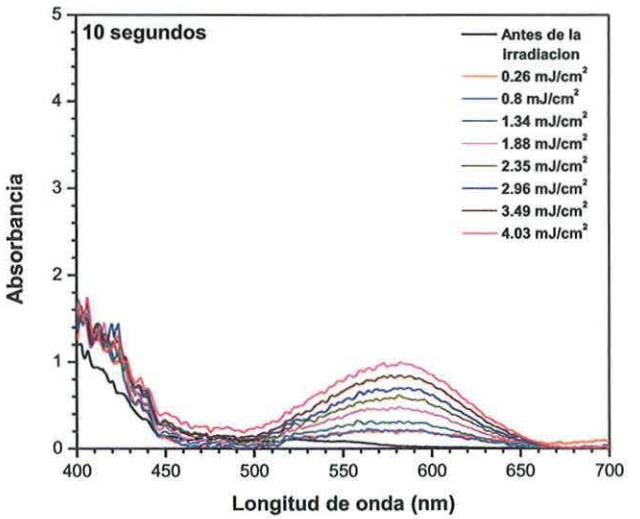


Figura 47. Banda de absorción inducida por excitación multifotónica a diferentes fluencias por pulso en un tiempo de exposición de 10 segundos.

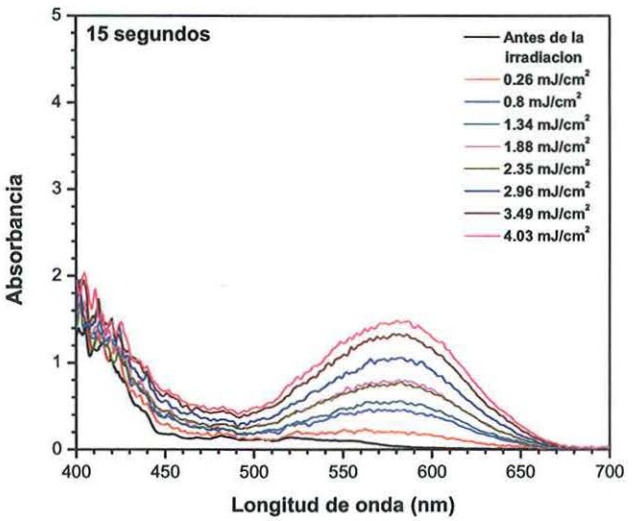


Figura 48. Banda de absorción inducida por excitación multifotónica a diferentes fluencias por pulso en un tiempo de exposición de 15 segundos.

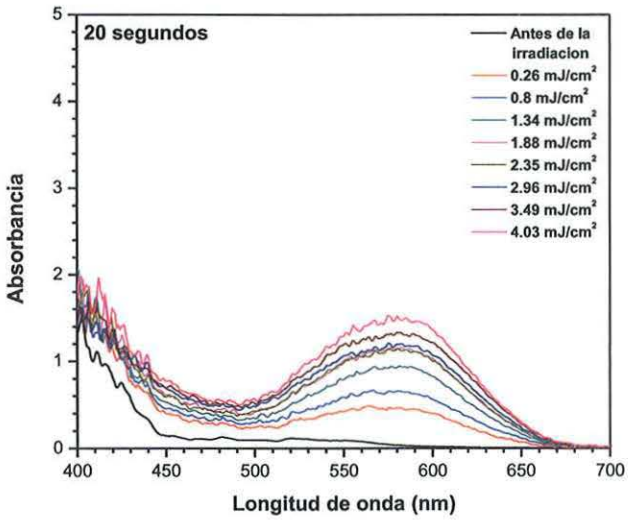


Figura 49. Banda de absorción inducida por excitación multifotónica a diferentes fluencias por pulso en un tiempo de exposición de 20 segundos.

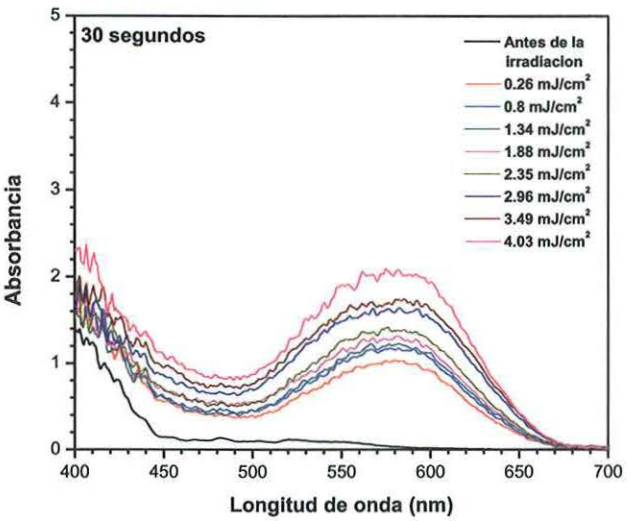


Figura 50. Banda de absorción inducida por excitación multifotónica a diferentes fluencias por pulso en un tiempo de exposición de 30 segundos.

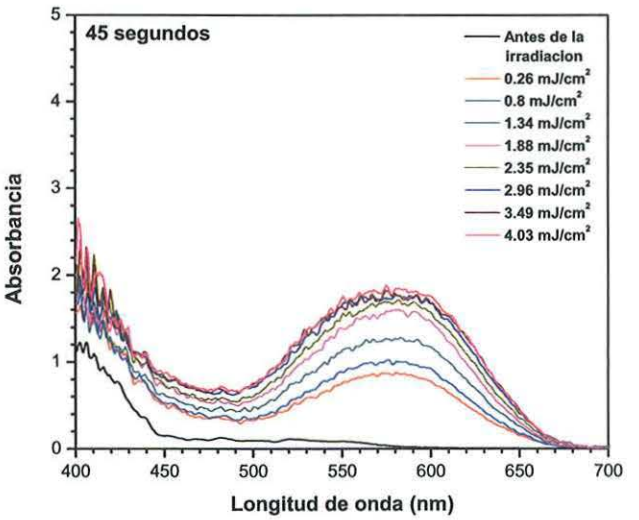


Figura 51. Banda de absorción inducida por excitación multifotónica a diferentes fluencias por pulso en un tiempo de exposición de 45 segundos.

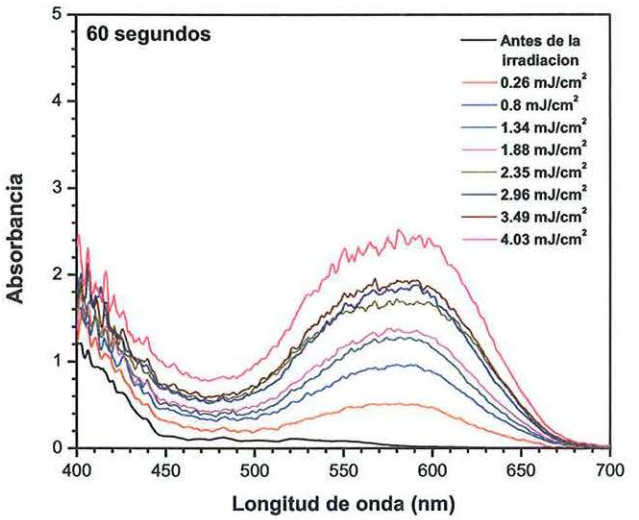


Figura 52. Banda de absorción inducida por excitación multifotónica a diferentes fluencias por pulso en un tiempo de exposición de 60 segundos.

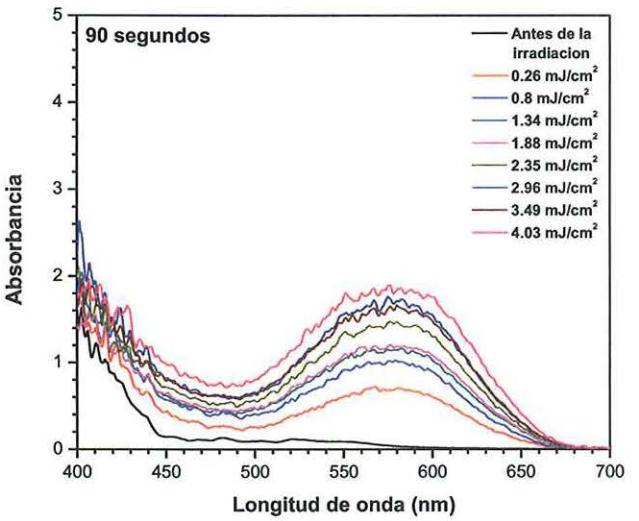


Figura 53. Banda de absorción inducida por excitación multifotónica a diferentes fluencias por pulso en un tiempo de exposición de 90 segundos.

Se puede observar en los espectros obtenidos que se induce en el polímero MIC1 una banda de absorción en la región del visible por excitación multifotónica, confirmando

que se lleva a cabo efectivamente el mismo proceso fotocrómico que se induce por absorción lineal con luz UV. De acuerdo con la literatura el polímero adquiere un pico de absorción alrededor de los 580 nm, se puede observar en los espectros obtenidos que efectivamente el pico de absorción de la banda inducida se encuentra alrededor de los 580 nmy tiene un ancho FWHM de 60 nm. En la figura 46 se puede apreciar que la banda de absorción inducida para un tiempo de exposición de 5 segundos tiene un nivel bajo de absorbancia y no puede ser bien apreciada, independiente de la fluencia por pulso utilizada. Conforme se aumenta el tiempo de exposición, la cantidad de pulsos incidentes sobre la muestra es mayor, haciendo más pronunciada esta banda de absorción inducida. A partir de los 10 segundos de exposición (figura 47) es más fácil apreciar espectralmente el efecto de fotocromismo inducido por absorción no lineal, en este punto, ya se puede diferenciar el efecto sobre la banda de absorción inducida de cada fluencia por pulso utilizada. Se observa en cada espectro, que conforme se aumenta la fluencia por pulso el nivel de absorbancia aumenta. Para cuantificar estos resultados se seleccionan 3 longitudes de onda: 520 nm, 580 nm y 640 nm; y se grafican los valores de absorbancia a estas longitudes de onda contra el tiempo de exposición. Los resultados se muestran en las siguientes figuras.

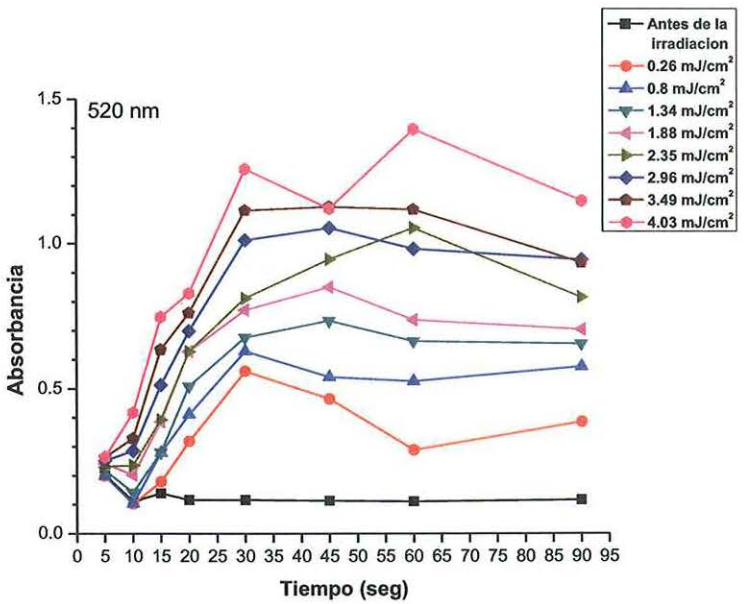


Figura 54. Cuantificación de la cantidad de absorbancia vs. el tiempo de exposición a una longitud de onda de 520 nm.

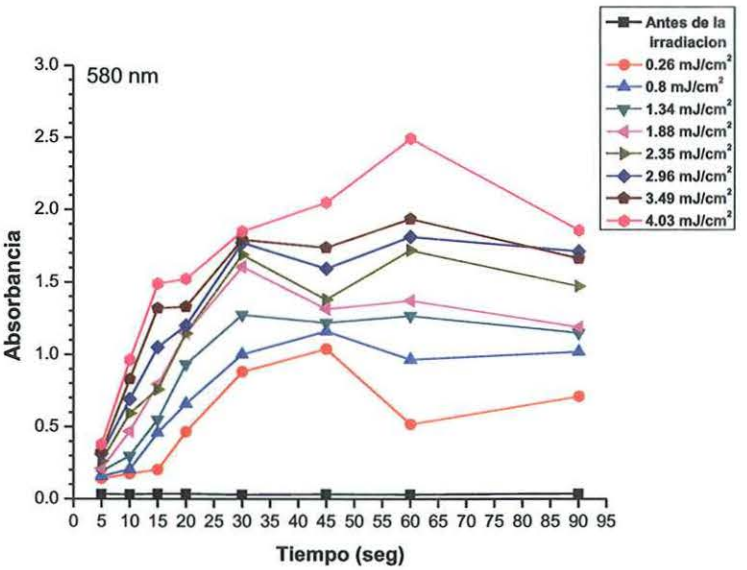


Figura 55. Cuantificación de la cantidad de absorbancia vs. el tiempo de exposición a una longitud de onda de 580 nm.

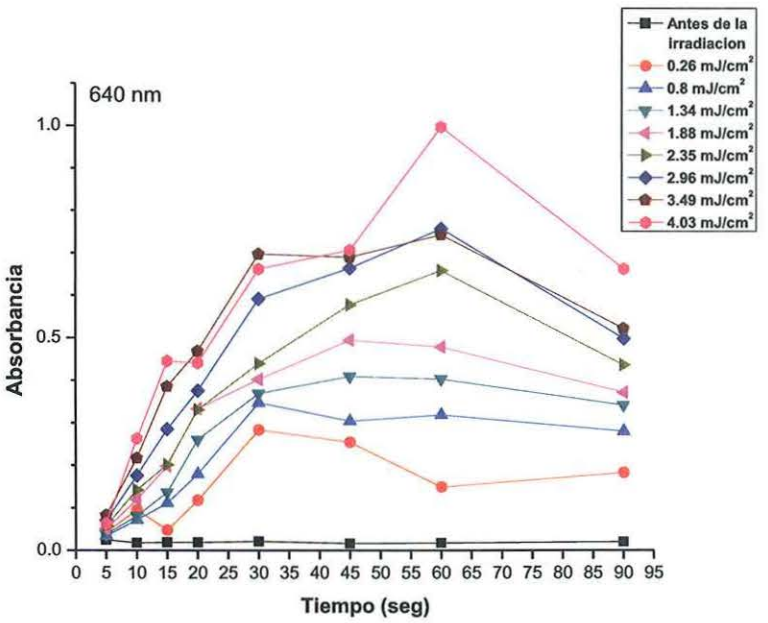


Figura 56. Cuantificación de la cantidad de absorbancia vs el tiempo de exposición a una longitud de onda de 640 nm.

Se puede observar en las figuras 54, 55 y 56 que el comportamiento de las curvas es el mismo, conforme aumenta el tiempo de exposición de la muestra a la irradiación, el nivel de absorbancia aumenta. En algunos casos, este nivel de absorbancia se mantiene casi constante a partir de los 45 segundos pero en otros casos, el nivel de absorbancia aumenta y casi al final empieza a decaer. Lo último puede deberse a la propia capacidad de recuperación de la molécula, ya que el bombeo de prueba es luz blanca, el material está absorbiendo fotones dentro de la banda de absorción de la merocianina e inicia el proceso de reversibilidad. En las figuras 54, 55 y 56 se puede confirmar lo discutido para la gráfica de la figura 46, no se tiene una diferencia notable en los valores de absorbancia, hasta alcanzar un tiempo de exposición de 10 segundos donde se tiene una diferencia notable para cada fluencia por pulso utilizada. Para tener una recuperación del material al estado espiropirano mediante irradiación, se tiene que irradiar el material con una longitud de onda dentro de un rango de 520 nm a 650 nm aproximadamente, es decir, en el rango de la banda de absorción inducida.

Se graficó la posición del máximo en el espectro de absorbancia de las gráficas de las figuras 46-53 con el objetivo de observar si hay algún corrimiento en el pico de absorción conforme se incrementa la fluencia por pulso. La figura 57 muestra los resultados, no se observa ninguna tendencia que muestre algún corrimiento sistemático en el pico de absorción conforme se aumenta la fluencia por pulso. La posición del pico se mantiene alrededor de 580 nm para cada tiempo de exposición utilizado; además, en la literatura no se reporta que ocurra el efecto de corrimiento en los materiales espiropiranos.

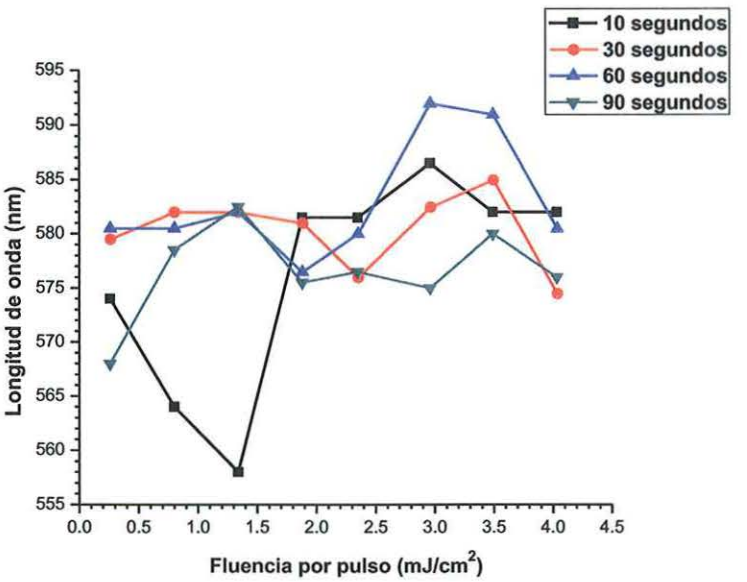


Figura 57. Gráfica de la longitud de onda a la cual se encuentra el pico de absorbancia en los espectros de las figuras 46-53 vs. la fluencia por pulso para cuatro tiempos de exposición diferentes.

Se pudo observar en las micrografías de contraste de fase de la sección anterior, que las transformaciones en el polímero provocaban un cambio en el índice de refracción. Los cambios en el coeficiente de absorción van acompañados de cambios en el índice de refracción Δn en el material, estos cambios pueden calcularse a través de las relaciones de Kramers-Krönig (Boyd, 2007). La importancia de las ecuaciones de Kramers-Krönig es que basados en un principio muy general como el de causalidad, si conocemos al coeficiente de absorción $\alpha(\omega)$ para todas las ω, podemos calcular al índice de refracción para cualquier frecuencia. Esto es de suma importancia puesto que medir el espectro de absorción de un material es más sencillo experimentalmente que medir la dispersión del índice de refracción, sobre todo en regiones espectrales cerca de resonancia.

V.3 Caracterización de las propiedades ópticas no lineales del polímero

Esta técnica fue usada para obtener los valores de los parámetros no lineales del polímero MIC1 (índice de refracción no lineal n_2 y el coeficiente de absorción no lineal β). A continuación se muestran los resultados del barrido en z abierto y barrido en z cerrado.

Resultados del barrido en z abierto

El barrido en z abierto (i.e. sin apertura en frente del detector) fue usado para medir la magnitud del coeficiente de absorción no lineal β de las películas de polímero MIC1. Los experimentos se realizaron utilizando una irradiancia en el foco de 0.05 GW/cm^2. La figura 58 muestra la curva obtenida con el barrido en z abierto de las muestras de polímero MIC1. Se puede observar que la curva es simétrica respecto al foco, lo cual indica absorción dependiente de la irradiancia (absorción no lineal). Un mínimo en la transmitancia se observa cuando la muestra se encuentra localizada en el foco. La irradiancia en este punto es máxima ya que se tiene un tamaño mínimo de haz, por lo cual el efecto de absorción no lineal es máximo. Conforme la muestra se aleja del foco la irradiancia disminuye al igual que el efecto de absorción no lineal.

Sheik-Bahae et al. (1990) dedujo que la transmitancia normalizada durante el experimento de barrido en z abierto, para un pulso gaussiano ($e^{-\tau^2}$), está dada por

$$T(z) = \frac{1}{\sqrt{\pi} q_0(z)} \int_{-\infty}^{\infty} ln\left[1 + q_0(z) e^{-\tau^2} d\tau\right], \tag{22}$$

donde q_0 es el parámetro que caracteriza la magnitud de la no linealidad dado por

$$q_0(z) = \frac{2\beta P_0 L_{eff}}{\pi \omega^2(z)}, \tag{23}$$

donde β es el coeficiente de absorción no lineal del material, P_0 es la potencia pico de los pulsos y L_{eff} es la longitud efectiva de propagación en el material, dada por la siguiente expresión:

$$L_{eff} = \frac{1 - e^{-\alpha l}}{\alpha}, \tag{24}$$

donde l es el grosor de la muestra, y α es el coeficiente de absorción lineal. Para muestras con un espesor del orden de decenas de micrómetros y un coeficiente de absorción casi igual a cero a la longitud de onda con la cuál fue hecho el barrido en z, la longitud L_{eff}se puede aproximar de la siguiente manera:

$$L_{eff} \approx l \tag{25}$$

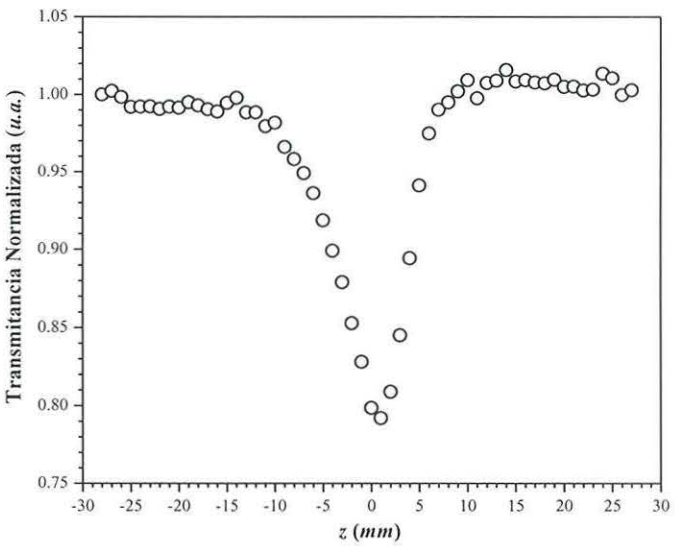


Figura 58. Curva de transmitancia del barrido en z abierto para una película de polímero de MIC1 de 8 µm.

Las ecuaciones anteriores son suficientes para determinar el coeficiente de absorción no lineal a partir de los datos experimentales de la transmitancia. Sin embargo, la determinación del parámetro $q_0(z)$, que contiene a su vez el parámetro β, es un

procedimiento complicado dado que requiere de la solución numérica de la ecuación 19 para $q_0(z)$. Esto se tiene que repetir para cada posición de la muestra z haciendo el análisis de los experimentos del barrido en z abierto complicado y tardado, en contraste con la simplicidad experimental de éste.

Desde la introducción de la técnica de barrido en z por Sheik-bahae et al. (1990) se han propuesto una gran variedad de modificaciones a ésta, teórica y experimentalmente. Herani et al. (1997) propone una fórmula para el ajuste teórico de los datos experimentales bajo la condición de barrido en z abierto, donde la transmisión normalizada está dada por:

$$T(z) = 1 - \frac{q_0}{2\sqrt{2}} \ para\ |q_0| < 1 \tag{26}$$

donde q_0 es un factor libre, definido como:

$$q_0 = \frac{B_{eff} I_0 (1 - e^{-\alpha l})}{\left(1 + \frac{z^2}{{z_0}^2}\right)\alpha} \tag{27}$$

donde l es el espesor de la muestra, I_0 es la irradiancia del haz en el foco, y z_0 es la distancia de Rayleigh de la lente. Un ajuste de la ecuación 26 a los datos experimentales de la figura 58 se muestran en la figura 59. El valor del coeficiente de absorción no lineal β obtenido con el ajuste de la curva de datos experimentales fue de 43.1 cm/GW.

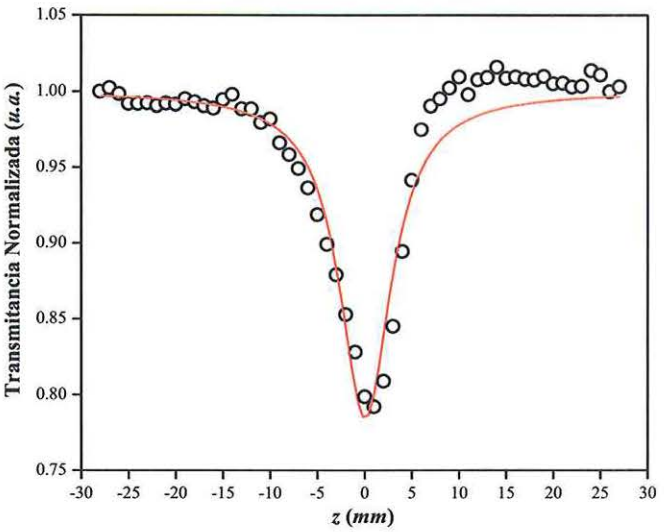


Figura 59. Ajuste de la curva de los datos experimentales del barrido en z abierto utilizando la ecuación 26.

Resultados del barrido en z cerrado

El barrido en z cerrado (i.e. con apertura en el detector) fue utilizado para caracterizar el efecto de refracción no lineal en la muestra de polímero MIC1. Los experimentos se realizaron utilizando una irradiancia en el foco de 0.05 GW/cm^2. La figura 60 muestra la curva obtenida con el barrido en z cerrado de las muestras de polímero MIC1. La curva presenta un índice de refracción no lineal positivo, dado que hay un valle (reducción de la transmitancia a través de la apertura), cuando la muestra se localiza antes del plano focal y un pico (incremento de la transmitancia a través de la apertura) para posiciones posteriores al plano focal. Usualmente, los datos experimentales obtenidos con el barrido en *z* cerrado incluyen la contribución de efecto de absorción no lineal; para extraer la parte pura de refracción no lineal es necesario dividir la curva obtenida del barrido en z abierto entre la curva de barrido en z cerrado. Para determinar las contribuciones del sustrato al efecto no lineal observado, se hizo un barrido en z en el

sustrato solo a una irradiancia en el foco de 0.05 GW/cm^2. Se encontró, que cualquier contribución al efecto no lineal observado es despreciable a la irradiancia utilizada.

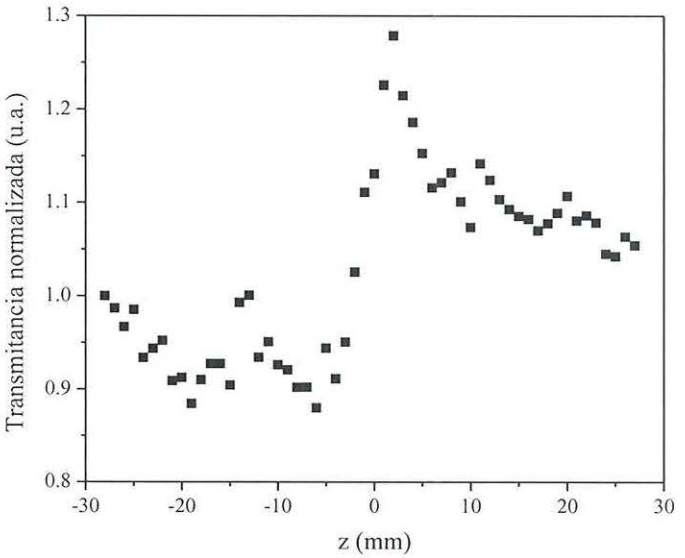


Figura 60. Curva de transmitancia del barrido en z abierto para una película de polímero de MIC1 de 8 µm.

La técnica de barrido en z está basada en la transformación de distorsiones de fase a distorsiones de amplitud durante la propagación del haz, por lo que el efecto no lineal en la muestra puede ser caracterizado por un corrimiento de fase no lineal en el plano focal dado por:

$$\Delta\phi_0 = k_0 \gamma I_0 L_{eff}, \tag{28}$$

donde $k_0 = 2\pi/\lambda_0$ es el número de onda en el vacío, γ es el índice de refracción no lineal, L_{eff} es la longitud efectiva de la muestra, e I_0 es la irradiancia del haz en el foco. Sheik-Bahae et al. (1990) dedujo la fórmula analítica para la transmitancia normalizada de una muestra delgada considerando el corrimiento en fase:

$$T(z) = 1 - \frac{4x\Delta\phi_0}{(x^2+1)(x^2+9)}, \tag{29}$$

donde $x = z/z_0$, z es la posición de la muestra en el plano focal y z_0 es la distancia de Rayleigh.

Un ajuste de la ecuación 29 a los datos experimentales de la figura 60 se muestran en la figura 61. El valor del coeficiente de refracción no lineal γ obtenido con el ajuste de la curva de datos experimentales fue de $1.07\ x\ 10^{-12}\ cm^2/GW$.

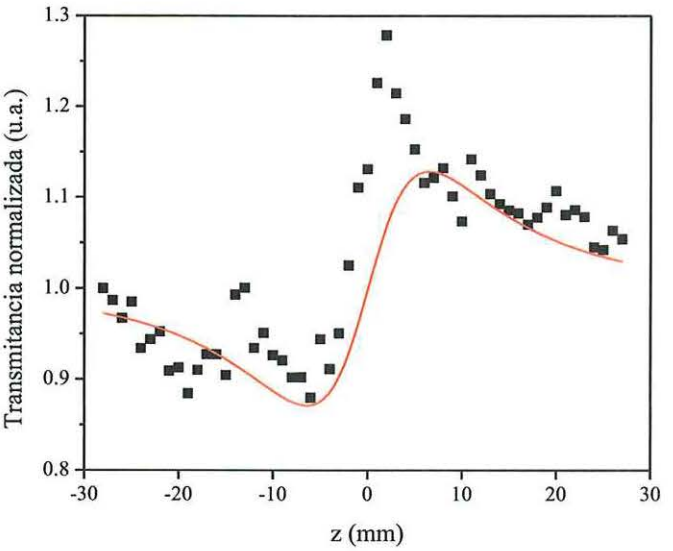


Figura 61. Ajuste de la curva de los datos experimentales del barrido en z cerrado utilizando la ecuación 29.

La susceptibilidad óptica no lineal de tercer orden $\chi^{(3)}$ es responsable de los fenómenos de absorción no lineal y refracción no lineal entre otros (Boyd, 2007). El coeficiente de absorción no lineal β está relacionado con la parte imaginaria de $\chi^{(3)}$ de la siguiente manera:

$$Im\chi^{(3)} = \frac{\beta\lambda\varepsilon_0 {n_0}^2 c}{4\pi}, \tag{30}$$

donde $\varepsilon_0$es la permitividad dieléctrica en el vacío, n_0 el índice de refracción lineal de la muestra y c la velocidad de la luz.

Mientras que el coeficiente de refracción no lineal γ está relacionado con la parte real de $\chi^{(3)}$ como lo muestra la siguiente expresión:

$$Re\chi^{(3)} = 4\gamma\varepsilon_0 {n_0}^2 c \quad (31)$$

El valor calculado de la parte imaginaria de $\chi^{(3)}$ es $1.68\ x\ 10^{-10}\ m^2/V^2$. Mientras que el valor calculado de la parte real de $\chi^{(3)}$ es $2.52\ x\ 10^{-18}\ m^2/V^2$. Belfield et al., 2002, reportó que para el compuesto espiropirano 3-[1-(1,2-dimethyl-1H-indol-3-yl)-ethylidene]-4-isopropylidene-dihydrofuran-2,5-dione en una matriz de PMMA se tiene un valor de β de $0.11\ cm/GW$. El valor encontrado para el polímero MIC1 está dos órdenes de magnitud arriba de éste valor, pudiendo ser parte del intervalo de error experimental. Otros compuestos orgánicos con base de PMMA como el Disperse Red ($\gamma = -0.8\ x\ 10^{-12}\ cm^2/GW$) y el polímero Ni:ditioleno ($\gamma = 1.07\ x\ 10^{-12}\frac{cm^2}{GW}$; $\beta = 13\ a\ 340\ cm/GW$) son encontrados en la literatura (Van Stryland et al., 1998). Estos últimos materiales tienen un valor de γ y β más cercanos a los encontrados en este trabajo de tesis para el polímero MIC1 a pesar de no tener un compuesto espiropirano como dopante.

Tabla IV. Valores de las propiedades ópticas no lineales encontradas en la literatura de diferentes compuestos orgánicos en comparación con los valores obtenidos para el polímero MIC1.

Compuesto	Valor de γ $(\frac{cm^2}{GW})$	Valor de β $(\frac{cm}{GW})$	Autor
MIC1	$1.07\ x\ 10^{-12}$	43.1	Rodríguez-Beltrán
-[1-(1,2-dimethyl-1H-indol-3-yl)-ethylidene]-4-isopropylidene-dihydrofuran-2,5-dione	---	0.11	Belfield et al., 2002
Disperse Red	$-0.8\ x\ 10^{-12}$	---	Van Stryland et al., 1998)
Ni:ditioleno	$1.07\ x\ 10^{-12}$	13 *a* 340 (depende de la concentración)	Van Stryland et al., 1998)

CAPÍTULO VI

CONCLUSIONES

En base al objetivo principal de este trabajo de tesis el cual consistió en determinar las modificaciones inducidas en las propiedades ópticas del polímero conocido como MIC1, mediante irradiación con pulsos láser de femtosegundos en el infrarrojo cercano, podemos concluir lo siguiente:

- Se demostró que los cambios inducidos en el MIC1 pueden ser obtenidos de manera controlada y reproducible.

- Un cambio de coloración reversible se consigue cuando el polímero MIC1 es irradiado con el oscilador de femtosegundos (frecuencia de repetición de *MHz*, energía por pulso *nJ*, y ~800 nm) a bajas fluencias por pulso, este cambio de coloración es similar al que se presenta por absorción lineal con luz UV (~400 nm).

- En el cambio de coloración reversible inducido en el polímero MIC1 conforme la fluencia por pulso aumenta, el tiempo de borrado aumenta; esto es debido a que la irradiancia depositada en el material es mayor, haciendo al proceso fotocrómico (a consecuencia de un proceso de absorción multifotónica) más eficiente.

- Cuando la fluencia integrada en el tiempo se incrementa, es decir, cuando el tiempo de exposición se incrementa, el tiempo de borrado tiene asintóticamente a un valor de "saturación", independiente de la fluencia por pulso utilizada.

- El tiempo de borrado disminuye monotónicamente conforme se utilizan longitudes de onda más grandes. Esto quiere decir que, conforme se utilicen pulsos de femtosegundos con mayores longitudes de onda centrales, el proceso fotocrómico

reversible inducido por absorción multifotónica será más ineficaz. En otras palabras a longitudes de onda más cortas es mayor el reordenamiento en la isomerización y las uniones o rupturas de los enlaces químicos del material.

- Cuando se irradia el polímero MIC1 con pulsos amplificados (frecuencia de repetición *kHz*, energía por pulso *mJ*, y ~800 nm), es decir, a altas fluencias por pulso, se induce un cambio de coloración no reversible el cual no corresponde al cambio "típico" de coloración que se obtiene con luz UV y con el oscilador de femtosegundos a bajas fluencias por pulso, esta coloración se hace más intensa conforme se aumenta la fluencia por pulso hasta llegar a un total oscurecimiento del material.

- Cuando el material es irradiado con pulsos amplificados de segundo armónico (longitud de onda central de 397 nm), se inducen cambios de coloración no reversibles similares a los obtenidos con pulsos amplificados NIR. En este caso la fluencia por pulso no fue suficiente para foto-oscurecer al material.

- Fue posible inducir cambios de coloración irreversibles utilizando solo el oscilador de pulsos de femtosegundos. Esto a pesar de no tener energías por pulso tan altas como con un amplificador láser; la irreversibilidad inducida se debió a la alta frecuencia de repetición de los pulsos del oscilador, los cual permite alcanzar altas fluencias integradas de barrido.

- El valor mínimo de fluencia por pulso y número de barridos al cual se obtiene un cambio irreversible en la coloración del material fue de ~4.75 kJ/cm^2 y 12 barridos. Este parámetro umbral al cual el proceso de fotocromismo es irreversible se le llamó *parámetro de irreversibilidad*. El estado de irreversibilidad está ligado a la fatiga del material provocada por un proceso de fotodegradación y oxidación de la molécula.

- El proceso de foto-oscurecimiento del polímero MIC1 también se puede inducir utilizando sólo el oscilador de femtosegundos. Esto si la irradiancia suministrada al material es suficiente para producir una sobre exposición.

- Se encontró que el tiempo de exposición para que se inicie el efecto de foto-oscurecimiento depende de manera exponencial negativa de la irradiancia.

- Se pudieron determinar dos tiempos característicos: el primero, que corresponde al tiempo de exposición en el que inicializa el decaimiento de la señal transmitida como consecuencia del proceso de foto-oscurecimiento de la muestra; y el segundo, corresponde al tiempo de decaimiento del estado inicial al estado foto-oscurecido. Se observa que este decaimiento de la señal no es abrupto, sino suave con tiempos que van de segundos a milisegundos.

- El polímero MIC1 responde con una banda de absorción en la región del visible a la excitación multifotónica, confirmando que es posible llevar a cabo en el MIC1 el mismo proceso fotocrómico que se induce por absorción lineal con luz UV. No se observó ninguna tendencia que muestre algún corrimiento sistemático en el pico de absorción conforme se aumenta la irradiancia por pulso.

- En cuanto a las propiedades ópticas no lineales del polímero MIC1, éste presenta tanto absorción multifotónica como refracción no lineal. Siendo la primera vez que se estudian dichas propiedades en el MIC1.

VI.1 Trabajo a futuro

- Determinar la magnitud del cambio en el índice de refracción inducido por la irradiación láser con pulsos de femtosegundos utilizando las relaciones de Kramers-Krönig a partir del cambio en la banda de absorción del material.

- Proponer un método experimental para medir dicho cambio en el índice de refracción.

- Realizar un estudio para la posible implementación de dispositivos fotónicos tales como guías de onda u obturadores ópticos.

- Hacer un estudio *microraman* y *MEB* (*Microscopio electrónico de barrido*) pre y post irradiación del polímero para enriquecer la caracterización realizada en este trabajo sobre las transformaciones del material bajo irradiación con pulsos de femtosegundos.

- Caracterizar el tiempo de respuesta molecular y/o electrónico del material a la excitación multifotónica; esto mediante experimentos de bombeo-prueba, con resolución temporal dada por retraso de camino óptico, utilizando por ejemplo, un arreglo típico de mezclado de ondas.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Alonso, B., Borrego, R., Hernández-García, C., Pérez-Hernández, J. A., y Romero, C. (2011). *El laser, la luz de nuestro tiempo*. University of Salamanca Student Chapter of the Optical Society of America, Salamanca, España. Primera edición. 199 pp.

Ávila Niño, J. A. (2008). *Estudio de las propiedades fotoactivas de polímeros espiropiranos*. Tésis de Maestría en Ciencias Aplicadas. IICO Universidad Autónoma de San Luis Potosí, San Luis Potosí, San Luis Potosí, México. 101 pp.

Belfield, K. D., Liu, Y., Negres, R. A., Fan, M., Pan, G., Hagan, D. J., y Hernandez, F. E. (2002). Two-Photon Photochromism of an Organic Material for Holographic Recording. Chem. Mater., **14**: 3663-3667.

Billmeyer Jr., F. W. (1984). *Textbook of Polymer Science*. Wiley Interscience-Publication, Tercera edición. 578 pp.

Bouas-Laurent, H. y Dürr, H. (2001). Organic photochromism. Pure Applied Chemical **73** (4): 639–665.

Boyd, R. W. (2007). *Nonlinear optics*. Academic Press, New York, Tercera edición. 613 pp.

Castillo Vega, G. R. (2011). *Procesamiento de cerámicas con láseres pulsados*. Tesis de Maestría, CICESE, Ensenada, Baja California, Mexico. 98 pp.

Cerami, L. R., Mazur, E., Nolte, S., y Shaffer, C. B. (2007). Femtosecond laser micromachining. Ultrafast Optics. Trafford Publishing, Canadá. 1 pp.

Chris B. Schaffer, C.B., Alan O. Jamison A. O., y Mazur, E. (2004). Morphology of femtosecond laser-induced structural changes in bulk transparent materials. Applied Physics Letters, **84**: 1441-1443.

De los Santos, G., Elizalde, L. E., Castro, B., García, A., y Medellín, D. (2004). Preparación de copolímeros fotoactivos por polimerización radicálica por transferencia de átomos. Revista de la Sociedad Química de México **48** (4): 332-337.

Eaton, S., Zhang, H., Herman, P., Yoshino, F., Shah, L., Bovatsek, J., y Arai, A. (2005). Heat accumulation effects in femtosecond laser-written waveguides with variable repetition rate. Optics Express **13**: 4708-4716.

Eaton, S., Zhang, H., Ng, M. L., Li, J., Chen, W., Ho, S., y Herman, P. R. (2008). Transition from thermal diffusion to heat accumulation in high repetition rate femtosecond laser writing of buried optical waveguides," Optics Express **16**: 9443-9458.

Eriksson, A., Lindgren, M., Svensson, S., y Arntzen, P. (1998). Numerical analysis of Z-scan experiments by use of a mode expansion. J. Opt. Soc. Am. B **15**: 810-816.

Fardel, R., Nagel, M., Lippert, T., Nüesch, F., Wokaun, A., y Luk'Yanchuk, B. S. (2008). Influence of thermal diffusion on the laser ablation of thin polymer films. Appl. Phys. A, **90**: 661–667.

Feit, M. D., Komashko A. M., y Rubenchik, A. M. (2004). Ultra-short pulse laser interaction with transparent dielectrics. Applied Physics A, **79**: 1657–1661.

Florea, C., y Winick, K. A. (2003). Fabrication and characterization of photonic devices directly written in glass using femtosecond laser pulses. J. Lightwave Technol. **21**: 246-253.

Gattass, R. R., Cerami, L. R., y Mazur, E. (2006). Micromachining of bulk glass with bursts of femtosecond laser pulses at variable repetition rates. Optics Express, **14**: 5279-5284.

García Arthur, M., Rangel Rojo, R., Jamasbi, N., y Mohebi, M. (2003). Diseño y construcción de un autocorrelador de pulsos de femtosegundos usando absorción de dos fotones en un diodo luminiscente. Revista Mexicana de Física, **49** (3): 258-263.

Glezer, E., Milosavljevic, M., Huang, L., Finlay, R., Her, T., Callan, P., y Mazur,E. (1996). Three-dimensional optical storage inside transparent materials. Optics Letters, **21**: 2023-2025.

Grobnic, D., Smelser, C. W., Mihilov, S. J., Walker, R. B., y Lu, P. (2004). Fiber Bragg gratings with suppressed cladding modes made in SMF-28 with a femtosecond IR laser and a phase mask. IEEE Photon. Technol. Lett., **16**: 1864-1866.

Henari, F. Z., Blau, W. J., Milgrom, L. R., Yahioglu, G., Phillips, D., y Lacey, J. A. (1997). Third-order optical non-linearity in Zn(II) complexes of 5,10,15,20-tetraarylethynyl-substituted porphyrins. Chemical Physics Letters, **267**: 229-233.

Herrera Ambriz, V. M. (2006). *Espectroscopía de polímero fotocrómicos.* Tesis de Maestría en Ciencias Aplicadas, IICO Universidad Autónoma de San Luis Potosí, San Luis Potosí, México. 54 pp.

Hirao, K., y Miura, K. (1998). Writing waveguides and gratings in silica and related materials by a femtosecond laser. J. Non-Cryst. Solids., **239**: 91-95.

Joglekar, A. P., Liu, H., Meyhöfer, E., Mourou, G., y Hunt, A. J. (2004). Optics at critical intensity: Applications to nanomorphing. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, **101** (16): 5856-5861.

Kawamura, K., Sarukura, N., y Hirao, K. (2001). Holographic encoding of fine-pitched micrograting structures in amorphous SiO2 thin films on silicon by a single femtosecond laser pulses. Appl. Phys. Lett., **78**: 1038-1040.

Kirkpatrick, S. M., Baur, J. W., Clark, C. M., Denny, L. R., Tomlin, D. W., Reinhardt, B. R., Kannan, R., y Stone, M. O. (1999). Holographic recording using two-photon-induced photopolymerization. Appl. Phys. A, **69**: 461–464.

Larciprete, M.C., Dini, D., Ostuni, R., Sibilia, C., Bertolotti, M., Alvarez-Mico, X., Gomez-Bombarelli, R., Cappeddu, M., Scalora, M., y Bloemer, M. J. (2007). Optical switching of a photochromic bis-phenylazo compound in PMMA films. J. Mater Sci. **42**:7866–7871.

Lenzner, M., Krüger, J., Kauter, E., y Krausz, F. (1999). Precision laser ablation of dielectrics in the 10-fs regime. Applied Physics A: Materials Science & Processing, **68** (3): 369-371.

Lippert, T., Dickinson, J. T., Langford, S. C., Furutani, H., Fukumura, H., Masuhara, H., Kunz, T., y Wokaun, A. (1998). Photopolymers designed for laser ablation – photochemical ablation mechanism. Applied Surface Science, **127–129**: 117-121.

Liu, Z., Yu, J., y Zhu, D. (2006). Design of a new type of electro-optic polymer waveguide modulator with ultrahigh bandwidth. International Journal of Infrared and Millimeter Waves, **27** (5): 707-724.

Maisterrena Epstein, R. (2006). *Caracterización de la ablación láser en metales y PMMA con pulsos cortos (ns) y ultracortos (fs)*. Tesis de Maestría, CICESE Ensenada Baja California Mexico. 117 pp.

Malatesta, V. (1999). Photodegradation of Organic Photochromes. *Organic Photochromic and Thermochromic Compounds: Volume 2: Physicochemical Studies, Biological Applications, and Thermochromism*. Plenum Publishers, New York. 473 pp.

Maruo, S., Nakamura, O., y Kawata, S. (1997). Three-dimensional microfabrication with two-photon-absorbed photopolymerization. Optics Letters **22**: 132–134.

Mendonca, C. R., Orlando, S., Cosendey, G., Winkler, M., y Mazur, E. (2007).Femtosecond laser micromatching in the conjugated polymer MEH-PPV. Applied Surface Science, **254**: 1135-1139.

Miura, K., Qui, J., Inouye, H., Mitsuyu, T., y Hirao, K. (1997). Photowritten optical waveguides in various glasses with ultrashort pulse laser. Appl. Phys. Lett., **71**: 3329-3331.

Pérez González, E. (2003). *Caracterización de pulsos de luz láser ultracortos*. Tesis de licenciatura, Universidad Politécnica de Cataluña, Barcelona, España. 122 pp.

Ruiz de la Cruz, Alexandro (2006). *Construcción y caracterización de varios diseños de amplificador multi-paso en un sistema CPA*. Tesis de Doctorado, CICESE, Ensenada, Baja California, Mexico. 81 pp.

Schaffer, C. B., Brodeur, A., and Mazur, E. (2001). Laser-induced breakdown and damage in bulk transparent materials using tightly-focused femtosecond laser pulses. Measurement Science and Technology, **12**: 1784-1794.

Schaffer, C., Garcia, J., y Mazur, E. (2003). Bulk heating of transparent materials using a high repetition-rate femtosecond laser. Applied Physics A, **76**: 351-354.

Shaffer, C. B., Nishimura, N., Glezer, E. N., Kim, A. M. T. y Mazur, E. (2002). Dynamics of femtosecond laser-induced breakdown in water from femtoseconds to microseconds. Optics Express, **10**: 196-203.

Sheik-Bahae, M., Said, A., y Van Stryland, E. (1989). High-sensitivity, single-beam n2 measurements. Optics Letters, **14** (17): 955-957.

Sheik-Bahae, M., Said, A., Wei, T., Hagan, D., y Van Stryland, E. (1990). Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam. IEEE Journal of Quantum Electronics, **26** (4): 760-769.

Siegman, A. (1986). *Lasers*. University Science Books, California, Primera edición. 1256 pp.

Sikorski, Y., Said, A. A., Bado, P., Maynard, R., Florea, C., y Killinger, D. K. (2000). Optical waveguide amplifier in Nd-doped glass written with near-IR femtosecond laser pulses. Electron. Lett. **36**: 396-398b.

Sperling L.H. (2006). *Introduction to Physical Polymer Science*. John Wiley & Sons, Cuarta edición. 880 pp.

Streltsov, A. M., y Borrelli, N. F. (2001). Fabrication and analysis of a directional coupler written in glass by nanojoule femtosecond laser pulses. Opt. Lett. **26**: 42-43.

Strickler, J. H., y Webb, W. W. (1991). Three-dimensional optical data storage in refractive media by two-photon point excitation. Optics Letters **16**: 1780-1782.

Stuart, B. C., Feit, M. D., Herman, S., Rubenchik, A. M., Shore, B. W., y Perry, M. D. (1996). Optical ablation by high-power short-pulse lasers. J. Opt. Soc. Am. B **13**: 459-468.

Stuart, B. C., Feit, M. D., Rubenchik, A. M., Shore, B. W., y Perry, M. D. (1996).Nanosecond to femtosecond laser induced breakdown in dielectrics. Physical Review B-Condensed Matter, **53**: 1749-1761.

Sun, H., y Kawata, S. (2003). Two-Photon Laser Precision Microfabrication and Its Applications to Micro – Nano Devices and Systems. Journal of Lightwave Technology, **21**: 624-633.

Sun, H. B., y Kawata, S. (2004). Two-photon photopolymerization and 3D lithographic microfabrication. Nmr - 3d Analysis - Photopolymerization **170**: 169-273.

Szameit, A., Hartung, H., Dreisow, F., Nolte, S., y Tünnermann, A. (2007). Multi-waveguide excitation in fs laser written waveguide arrays. Appl. Phys. B, **87**: 17–20.

Tian, J., Zang, W., Zhang, C., y Zhang, G. (1995). Analysis of beam propagation in thick nonlinear media. Appl. Opt. **34**: 4331-4336.

Van Stryland, E. W., y Sheik-Bahae, M. (1998). Z-Scan Measurements of Optical Nonlinearities. Characterization Techniques and Tabulations for Organic Nonlinear Materials: 655-692.

Wall, K. F., y Sanchez, A. (1990). Titanium Sapphire Lasers. The Lincoln Laboratory Journal, **3** (3): 447-462.

Wilson, A. E. J. (1984). Applications of photochromic polymer films. Phys. Tecnol., **15**: 282 – 238.

Young, R. J. y Lovell, P. A. (1991). *Introduction to Polymers*. Champan & Hall, Segunda edición. 443 pp.