

19
29jun



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**

FACULTAD DE CIENCIAS

**CARACTERIZACION DE LAS PROPIEDADES OPTICAS
NO LINEALES DE TERCER ORDEN DE SEIS DERIVADOS
DE LA FLUORESCENCIA.**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

P R E S E N T A :

CANEK FUENTES HERNANDEZ

**DIRECTOR DE TESIS:
DR. TAKESHI OGAWA MURATA.**



**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



**FACULTAD DE CIENCIAS
SECCION ESCOLAR**

266271



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

M. en C. Virginia Abrín Batule
Jefe de la División de Estudios Profesionales de la
Facultad de Ciencias
P r e s e n t e

Comunicamos a usted que hemos revisado el trabajo de Tesis: "Caracterización de las propiedades ópticas no lineales de tercer orden de seis derivados de la fluoresceína"

realizado por Canek Fuentes Hernández

con número de cuenta 9450352-2 , pasante de la carrera de Física

Dicho trabajo cuenta con nuestro voto aprobatorio.

Atentamente

Director de Tesis

Propietario DR. TAKESHI OGAWA MURATA


Propietario DR. ROSALIO FERNANDO RODRIGUEZ ZEPEDA

Propietario DR. CRESCENCIO GARCIA SEGUNDO

Suplente DR. SERGUEI FOMINE FOMINA

Suplente DR. JOSE MANUEL HERNANDEZ ALCANTARA

Consejo Departamental de Física
DR. ROBERTO ALEJANDRO RUELAS MAYORGA



FACULTAD DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

A mis Padres, a los que debo más que a nadie por su inmenso apoyo, su comprensión, sus consejos, su amistad y su amor. Con todo mi cariño les dedico esta tesis

A Ayari, mi querida hermana, una amiga insuperable con la que desde hace algunos años comparto unas cuantas manías, como el gusto por la física.

A mis profesores, con especial cariño y admiración a Javier Páez, por ser en todo momento un gran amigo; el profesor por antonomasia, al cual agradezco el haberme mostrado el enorme placer que reditua la enseñanza.

A todos aquellos amigos que a lo largo de incontables coincidencias, plasmaron con su pasión por la vida, una huella entrañable en mis recuerdos.

A Daniel, por todos los kilómetros recorridos en círculo, desde el Madrid hasta el Madrid; al Katz, por esos momentos que fueron desde la locura y la imprudencia, hasta la calma de un atardecer cerca de paraíso; a Eva, por que desde que supimos que la cavorita era una fantasía, nuestra amistad ha sido lo más importante, por que me da la tranquilidad de que siempre hay alguien más fanático de U2 que yo, y por que presumiblemente, ambos lograremos ser físicos, bueno...ella astrónoma; a Gaby, por que a pesar de los ires y venires de la vida, no puedo pensar en la amistad sin pensar en ella, y por darme la oportunidad de soñar al ritmo de Pedro Navaja; a la Peque, por esa extraordinaria disposición tanto para el reven, como para escuchar a los viejos de 23 años, y por ser mi sub; al Benja, por ser él a pesar de él y por que afortunadamente él es un tipazo; al Silvestre, por esas incansables noches de desvelo y farra que fueron la constante de los últimos semestres de la carrera; a Luis López, por que la locura y la física, en sus manos, adquieren otro sentido; al Mulato, por su poder para conjurar chamucos, y por que el baile y el don de lenguas nunca serán un mito mientras siga soñando; a Galo, Larissa, Jerónimo, Claus, el Abuelo, Yadira, Marco, Alejandro y Bernardo, por todos los momentos que hemos compartido y por todas las locuras que hemos cometido a lo largo de estos años.

Agradecimientos

En primer lugar, deseo agradecer al Dr. Takeshi Ogawa por haber accedido a ser mi director de tesis, y por todo el apoyo y motivación que siempre he recibido de su parte.

Al Dr. José Manuel Hernández quiero agradecerle por haberme brindado todas las facilidades para la realización de la técnica Z-Scan, ya que sin él, este trabajo no hubiera sido posible.

Agradezco a la Dra. Guillermina Burillo por haberme recibido en su laboratorio, y a la Dra. Pilar Carreón por enseñarme la metodología seguida para la preparación de las películas y por el gran apoyo que me brinda cuando inicié la tesis.

Al Dr. Crescencio García Segundo quiero agradecerle el apoyo que en todo momento me brindó para la obtención de los espectros de absorción.

Durante el tiempo en el que estuve trabajando por aquí y por allá, tuve la fortuna de toparme con gente valiosa que me ayudó de alguna forma u otra, por lo que quiero agradecer a Jaime, Hilda, Martha, Gerardo y Aceli.

Al estimado Benjamín, le agradezco que sea un convencido del Latex y que me haya ayudado a darle formato a la tesis.

Agradezco a Saúl y a todos los administrativos que hicieron mi trabajo, y pulular por los institutos más fácil.

Para la realización de ésta tesis gozé de una beca de Fundación UNAM y del Instituto de Investigaciones en Materiales.

Índice General

ÓPTICA LINEAL	5
1.1 Polarización	5
1.2 Polarización electrónica.	7
1.3 Moléculas polares	9
1.4 Ecuaciones de Maxwell	12
1.5 Correcciones al campo local	17
ÓPTICA NO LINEAL	19
2.1 Modelo clásico del oscilador anarmónico	19
2.2 Polarización no lineal	22
2.3 Ecuaciones de Maxwell	23
2.4 Proceso óptico no lineal de segundo orden	24
2.4.1 Generación del segundo armónico	24
2.4.2 Generación de la suma y diferencia de frecuencias	25
2.5 Proceso óptico no lineal de tercer orden	25
2.5.1 Polarización de tercer orden	25
2.5.2 Generación del tercer armónico	26
2.5.3 Dependencia del índice de refracción con respecto a la intensidad	27
2.5.4 Mezclado degenerado de cuatro ondas	28
2.6 Procesos paramétricos y no paramétricos	29
2.6.1 Absorción saturable	29
2.6.2 Biestabilidad óptica	30
2.6.3 Absorción multifotónica	30
PROPIEDADES ÓPTICAS DE MATERIALES ORGÁNICOS	33
3.1 Sistemas Orgánicos	33
3.2 Materiales orgánicos con propiedades de tercer orden	36

TÉCNICAS EXPERIMENTALES	39
4.1 Espectroscopía	39
4.1.1 Fotometría de absorción	40
4.1.2 Espectrometría Ultravioleta-Visible	41
4.2 Técnicas para medir $\chi^{(3)}$	42
4.2.1 Generación del tercer armónico	43
4.2.2 Mezcla de cuatro haces degenerados	43
4.2.3 Z-Scan	43
4.2.4 Teoría	46
 DESARROLLO EXPERIMENTAL	 53
5.1 Preparación de las películas	53
5.2 Z-Scan	55
 RESULTADOS	 57
6.1 P7I70	58
6.2 P7II70	60
6.3 P7III70	62
6.4 P7IV70	64
6.5 P7V70	68
6.6 P7VI70	70
6.7 Resumen de Resultados	72
 DISCUSIÓN	 75
 CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS	 77

Índice de Figuras

1.1	Sistema de referencia para el cálculo de la polarización debida a la reorientación de los dipolos moleculares.	10
1.2	Partes real e imaginaria de la relación de dispersión	15
2.3	Auto enfoque en un medio no lineal	28
2.4	Arreglo típico y comportamiento de un material que presenta biestabilidad óptica.	30
3.5	Estado base y primer nivel de energía resonante. A denomina a un grupo aceptador, mientras que D a uno donador.	36
4.6	Transiciones electrónicas posibles dentro de una molécula orgánica	42
4.7	Arreglo experimental típico de la técnica de Z-Scan	44
4.8	Barridos de Z-scan para un material con índice de refracción no lineal positivo y negativo	45
4.9	Barridos de Z-Scan para la parte imaginaria del índice de refracción	46

INTRODUCCIÓN

Durante este siglo, el avance de la ciencia y tecnología ha marcado una revolución en el estilo de vida del hombre moderno; es innecesario dar ejemplos, pues a donde volteemos encontraremos materiales o dispositivos no inventados ó siquiera imaginados hasta este siglo. Éste avance ha abierto nuevos caminos para la investigación, y plantea nuevas fronteras al desarrollo tecnológico que aún podemos alcanzar dentro de nuestro marco actual de conocimiento.

La fotónica es un campo de reciente desarrollo dentro de la investigación científica y tecnológica, la cual integra dentro de su dominio a las ramas de la química, física, ciencia de materiales e ingeniería con el fin de crear un análogo óptico de la electrónica, es decir, la fotónica describe a la tecnología que utiliza fotones en lugar de electrones para adquirir, guardar, transmitir y procesar información.

Es probable que las mayores expectativas dentro de la fotónica estén en el procesamiento de información y la computación óptica, áreas dentro de las cuales ofrece avances considerables en cuanto a la velocidad de procesamiento, permitiendo alcanzar tiempos de respuesta de femtosegundos, que con la electrónica serían imposibles de alcanzar. Además mejora drásticamente el ancho de banda de las señales utilizadas, proveyendo sistemas que en general están libres de interferencia debida a campos eléctricos y magnéticos, con lo cual se aumentan de manera dramática la capacidad de procesamiento y calidad de la información.

Dentro de la fotónica, la óptica no lineal juega un papel fundamental, ya que estudia aquellos fenómenos surgidos de la interacción entre los campos electromagnéticos intensos y la materia, entre otros, cuyo entendimiento fija las pautas para su aprovechamiento en la creación de dispositivos y sistemas ópticos.

El desarrollo de la fotónica se ha visto muy favorecido por la creación y desarrollo de los láseres, que además de proporcionar una fuente de luz con una alta coherencia, proporcionan densidades energéticas lo suficientemente

grandes para que los fenómenos no lineales sean observables.

Por otro lado, la síntesis de nuevos materiales a dado paso al entendimiento y manipulación de sus propiedades con el fin de optimizar aquellas de interés, los polímeros constituyen un buen ejemplo de esta maleabilidad; estos desarrollos, aunados a una creciente necesidad de optimización de los sistemas para obtener, manipular y transmitir información, han venido a dar una nueva perspectiva a la fotónica, perfilándola a decir de muchos, como la tecnología del siglo XXI.

En general, podemos decir que cualquier material es capaz de presentar fenómenos ópticos no lineales, siempre y cuando, la intensidad de los campos electromagnéticos que interactúen con él, sean del orden de magnitud de aquellos existentes entre electrones, núcleos y átomos vecinos; esto depende directamente de la estructura electrónica detallada, de las simetrías y arreglos geométricos de los átomos dentro de él. Se dice que un material es fotónico u óptico, si la luz interactúa con él con propósitos de generación, transmisión, detección, conversión, visualización, almacenamiento o procesamiento de información.

A grandes rasgos es posible dividir a los materiales ópticos en dos grandes grupos de acuerdo al origen de sus propiedades ópticas no lineales (ONL): primeramente tenemos a los materiales cuyas propiedades ONL están relacionadas con los electrones libres dentro del material, no asociados a ningún núcleo específico, por lo que sus propiedades ópticas están determinadas por la distribución electrónica en el volumen, como es en el caso de los metales y semiconductores. El segundo grupo se refiere a los llamados materiales moleculares, los cuales se conforman a través de unidades moleculares que interaccionan por medio de las fuerzas débiles de Van der Waals, tal es el caso de una gran cantidad de cristales orgánicos y de algunos polímeros, para este tipo de materiales, sus propiedades ONL están determinadas por la estructura, y el arreglo geométrico de sus moléculas.

De la amplia gama de materiales ópticos, tradicionalmente se han utilizado los inorgánicos para la creación de dispositivos, tal es el caso del LiNbO_3 o el GaAs ; sin embargo, recientemente se ha dado un giro que ha colocado a los materiales orgánicos en la mira de la investigación, esto debido a que su naturaleza molecular aunada a las ventajas que proporciona la síntesis química, proporcionan grandes ventajas para la optimización de sus propiedades.

Muchos materiales orgánicos, y en especial una considerable cantidad de polímeros, presentan gran resistencia mecánica y excelente estabilidad térmica (hasta 350°C), no sufren daños ópticos en rangos que pueden llegar hasta 10 GW/cm^2 con pulsos de picosegundos, además, la naturaleza

molecular de tales materiales les permite tener no linearidades no resonantes grandes en contraste con la naturaleza resonante de la mayoría de los materiales inorgánicos, lo cual ocasiona pérdidas por procesos de calentamiento del material, reduciendo su vida útil y limitando su eficiencia.

En éste trabajo se determinaron las propiedades ópticas de tercer orden de seis derivados de la fluoresceína dispersadas en copolímeros de acetato de vinilo y vinil-pirrolidona.

La fluoresceína es una molécula orgánica colorante ampliamente conocida por sus propiedades de fluorescencia; de manera natural presenta poca solubilidad en polímeros orgánicos, por lo que fue modificada para aumentar su solubilidad e impedir su cristalización.

Previamente ([2], [3]) se han estudiado algunas propiedades ópticas en vidrios de ácido bórico dopados con fluoresceína a concentraciones típicas de $10^{-3}M$. En ellos se ha obtenido que tales sistemas presentan bajas intensidades de saturación $\sim 15mWcm^{-2}$ y no linearidades de tercer orden grandes $\chi^{(3)}(476.5nm) \sim 1esu^1$, sin embargo, los tiempos de respuesta de tales sistemas son relativamente lentos (0.1seg). Estos materiales son isotrópicos a escalas macroscópicas, sin embargo la anisotropía de la molécula de fluoresceína ocasiona una dependencia de la respuesta no lineal con la temperatura² que puede incrementar $\chi^{(3)}$ hasta en un orden de magnitud; en estos trabajos también se reporta la dependencia de la respuesta con respecto al estado de polarización de la luz incidente.

Por otro lado, existen estudios de películas poliméricas [5] dopadas con fluoresceína y moléculas similares como Eosin Y y Erythrosin B, en los cuales se reporta el comportamiento de biestabilidad óptica a 480nm asociado a la formación de dímeros en el caso de la fluoresceína, y a saturación de la absorción ó a la absorción en estados excitados en el caso de los otros derivados, mientras que se reportan tiempos de fluorescencia y de vida media de los estados excitados del orden de nanosegundos.

Estos estudios muestran que la biestabilidad óptica es una propiedad que puede ser asociada a éste tipo de sistemas moleculares, absorbedores no lineales, lo que indica una contribución principalmente electrónica al fenómeno de biestabilidad, en contraste con la naturaleza térmica presentada por otro tipo de colorantes [6].

Los resultados anteriormente mencionados motivaron el trabajo realizado en esta tesis. Sin embargo, nuestros estudios se realizaron en longitudes de

¹ Determinado mediante acoplamiento de dos haces, conjugación de fase óptica y absorción saturable dependiente de la polarización.

² Bajando la temperatura se puede conseguir hasta un orden de magnitud más comparado con el obtenido a temperatura ambiente.

onda por encima de la zona de absorción lineal de las fluoresceinas, con el fin de obtener el orden de las no linealidades fuera de ella, aunque esto no excluyó la presencia de procesos de absorción multifotónica.

La técnica elegida fue la de Z-Scan, ésta no nos permite observar efectos ONL dinámicos, pero a cambio nos permite determinar el signo de las no linealidades mediante un método sencillo con el cual nunca se habían estudiado los derivados analizados en éste trabajo. Además se presentan los resultados obtenidos mediante otras técnicas como el mezclado de cuatro haces degenerados y la espectroscopía de electroabsorción, ambos en la zona de resonancia.

ÓPTICA LINEAL

En este capítulo daremos el marco teórico básico con el cual se describen las interacciones lineales entre la luz y la materia, por lo cual la descripción es enteramente clásica. Éste breve recuento nos permitirá conservar la intuición física de los fenómenos no lineales y no perdernos en las engorrosas matemáticas que suelen utilizarse para su descripción.

1.1 Polarización

Una onda luminosa está compuesta por campos eléctricos y magnéticos, las ecuaciones de Maxwell describen el acoplamiento que hay entre ellas. En el estudio del tipo de materiales en los cuales estamos interesados, se suelen despreciar los efectos que la componente del campo magnético induce sobre ellos, por lo que nuestro interés se restringirá a aquellos fenómenos provenientes de la interacción entre la componente eléctrica de la onda electromagnética, y las cargas existentes en el material.

Evidentemente no todos los materiales presentan la misma reacción ante la presencia de campos eléctricos externos, aunque a grandes rasgos podemos distinguir dos grandes grupos: los conductores y los aislantes ó dieléctricos.

Un material conductor presenta electrones que no están ligados a ningún núcleo ó molécula en particular, sino que se mueven con libertad dentro de él, por este motivo se les conoce como cargas libres. Ante la presencia de un campo eléctrico externo, reaccionan creando corrientes que inducen un reacondo de carga dentro del conductor, de modo que el campo eléctrico interno sea nulo.

Por otro lado, un material aislante o dieléctrico presenta cargas fuertemente ligadas a átomos o moléculas específicas, de tal forma, su movimiento

queda restringido a una pequeña vecindad alrededor de ellas, por lo que al estar en presencia de un campo eléctrico no generan corrientes en el material. Sin embargo, dichos campos modifican el estado inicial de equilibrio de las nubes electrónicas tanto de átomos como de moléculas, induciendo en ellas deformaciones o rotaciones.

En nuestro caso, estaremos interesados en los dieléctricos, para los cuales se suelen describir sus propiedades ópticas a partir de la polarización que el campo óptico induce sobre ellos. Por lo que a continuación se presenta el siguiente desarrollo.

Un átomo ó una molécula puede ser considerada como una colección de N cargas q_i encerradas en un determinado volumen V , el cual tiene la característica de ser neutro, es decir $\sum_{i=1}^N q_i = 0$. El potencial eléctrico $\phi(r)$ producido por esta colección de cargas en un punto r suficientemente alejado de V puede ser calculado mediante el desarrollo multipolar del potencial, expresado como

$$\begin{aligned} \phi(r) = & \frac{1}{4\pi\epsilon_0 r} \sum_{i=1}^N q_i + \frac{1}{4\pi\epsilon_0 r^2} \sum_{i=1}^N q_i r_i \cos \theta_i + \\ & \frac{1}{4\pi\epsilon_0 r^3} \sum_{i=1}^N q_i r_i^2 (3 \cos^2 \theta_i - 1) + \dots \end{aligned} \quad (1.1)$$

donde r_i es el vector de posición de la carga q_i y ϵ_0 es una constante llamada *permitividad del vacío*³.

Si consideramos la neutralidad del material y despreciamos los términos cuadrupolares y mayores del potencial eléctrico, podremos expresarlo de la siguiente forma

$$\begin{aligned} \phi(r) &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0 r^2} \sum_{i=1}^N q_i r_i \cos \theta_i \\ &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0 r^2} \hat{r} \cdot \left(\sum_{i=1}^N q_i \mathbf{r}_i \right), \end{aligned} \quad (1.2)$$

en la última expresión notemos que tenemos dos partes, la primera depende del punto \hat{r} en el cual querramos calcular el potencial, mientras que la segunda depende únicamente de la distribución de las cargas en el volumen, y por lo tanto es independiente del origen de coordenadas que elijamos, de

³En el sistema mks tiene el valor $\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12} C^2 N^{-1} m^{-2}$.

tal forma, definimos el *momento dipolar* de la distribución como

$$\mathbf{P} = \sum_{i=1}^N q_i \mathbf{r}_i. \quad (1.3)$$

Éste resultado nos permite acceder a una gran simplificación, ya que si estamos a una distancia lo suficientemente grande como para que la expansión multipolar sea válida, cualquier distribución de carga neutra generará una potencial de dipolo y por tanto será indistinguible [8] de un par de cargas separadas a una cierta distancia; a menudo suele sustituirse el análisis de las moléculas reales, en general muy complejas, por el análisis de los dipolos equivalentes a ellas.

El momento dipolar no sólo nos sirve para caracterizar el estado eléctrico de un solo átomo ó molécula, puede ser generalizado para describir el de un volumen macroscópico. Con éste propósito, se define el *vector de polarización* por unidad de volumen como $\mathbf{P} = \sum q_i \mathbf{r}_i$, donde la suma se extiende sobre todas las cargas que se encuentran dentro del volumen unitario, o de manera análoga, podemos sumar los momentos dipolares de cada molécula contenida en dicho volumen, por lo que

$$\mathbf{P} = \sum_V \mathbf{p}. \quad (1.4)$$

En general, si no hay campos exteriores aplicados sobre el dieléctrico la polarización es cero, pues aunque las moléculas pueden contar con momentos dipolares no nulos, la orientación al azar de los dipolos, hace que la suma total sea nula.

Esto nos lleva a distinguir entre dos clases de dieléctricos (con moléculas neutras): los dieléctricos cuyas moléculas constan de distribuciones de cargas tan simétricas que presentan momentos dipolares nulos en ausencia de campos eléctricos externos; y los dieléctricos cuyas moléculas poseen momentos dipolares intrínsecos p_0 , los cuales en presencia de campos eléctricos externos tienden a rotar alineándose con el campo sin cambiar apreciablemente la magnitud de su momento dipolar.

1.2 Polarización electrónica.

Analicemos el primer caso, considerando por simplicidad un átomo neutro con un núcleo de carga e rodeado de una distribución simétrica de n electrones con carga total $-e$, ciertamente esta es una gran simplificación, sin

embargo, las ideas fundamentales siguen siendo válidas incluso para el caso de moléculas complicadas.

Como ya se mencionó, dado que la elección del origen no es de importancia para el cálculo del momento dipolar, tomemos nuestro origen de coordenadas sobre el núcleo del átomo, de tal forma, dada la simetría propuesta para la distribución de cargas negativas tendremos que el momento dipolar del átomo en ausencia de un campo externo será nulo, es decir $\sum q_i \mathbf{r}_i = 0$.

Ahora, consideremos que dicha distribución se desplaza una cierta distancia \mathbf{x} con respecto al núcleo sin sufrir deformaciones apreciables bajo la influencia de un campo eléctrico externo \mathbf{E} . En tal situación, el centro de cargas negativas ya no coincidirá más con el del núcleo, y por lo tanto, el átomo adquiere un momento dipolar dado por

$$\mathbf{p} = \sum q_i \mathbf{r}_i = -e\mathbf{x}. \quad (1.5)$$

la magnitud y dirección de \mathbf{x} dependerán del campo aplicado y de las fuerzas con las cuales los electrones se encuentren atados a sus núcleos.

Para modelar éste efecto, se suele suponer que el centro de carga de la nube electrónica se encuentra ligado al núcleo atómico por medio de un resorte con constante $k = \omega_0^2 m$, y se modela la interacción con los átomos vecinos por medio de un término de amortiguación proporcional a \dot{x} , en tal situación, el centro de cargas deberá obedecer la ecuación clásica del oscilador amortiguado⁴ dada por

$$m\ddot{x} + \gamma m\dot{x} + m\omega_0^2 x = -eE(t). \quad (1.6)$$

Supongamos que el campo eléctrico tiene la forma $E(t) = E_0 e^{i\omega t} + c.c.^5$ y que el desplazamiento oscila con la misma frecuencia; entonces podemos proponer la solución $x = x_0 e^{i\omega t} + c.c.$, que al ser sustituida en (1.6), nos permite obtener el desplazamiento del centro de carga negativo

$$x = \frac{-eE(t)}{m(\omega_0^2 - \omega^2 + i\gamma\omega)} + c.c.. \quad (1.7)$$

Considerando la ecuación anterior junto con (1.5), podemos escribir el momento dipolar del átomo ó molécula como

$$\mathbf{p} = \left(\frac{e^2}{m(\omega_0^2 - \omega^2 + i\gamma\omega)} + c.c. \right) \mathbf{E}, \quad (1.8)$$

⁴Podemos omitir la naturaleza vectorial, dado que el desplazamiento, en el caso de materiales isotrópicos, siempre tendrá la misma dirección que la del campo eléctrico.

⁵La abreviatura *c.c.* denota el complejo conjugado de la cantidad que la precede.

y de ésta expresión definimos, la parte que no depende del campo como la *polarizabilidad atómica ó molecular*, dada en éste caso por el factor

$$\alpha(\omega) = \frac{e^2}{\epsilon_0 m (\omega_0^2 + \omega^2 + i\gamma\omega)} + c.c., \quad (1.9)$$

por lo que (1.8) toma la forma

$$\mathbf{p} = \epsilon_0 \alpha(\omega) \mathbf{E}. \quad (1.10)$$

En realidad, $\alpha(\omega)$ es la suma de todas las contribuciones particulares de cada modo de oscilación natural ω_{0k} y su correspondiente constante de disipación asociada γ_k ; dado que no podemos asegurar que cada modo de oscilación tenga la misma intensidad que los demás, es necesario introducir una función de peso f_k para cada frecuencia, por estas razones (1.9) toma la forma

$$\alpha(\omega) = \frac{e^2}{\epsilon_0 m} \sum_k \frac{f_k}{(\omega_{0k}^2 + \omega^2 + i\gamma_k\omega)} + c.c.. \quad (1.11a)$$

Suponiendo que existen N átomos idénticos dentro del volumen unitario, según (1.4) y (1.10), la polarización del dieléctrico estará dada por

$$\mathbf{P} = N\epsilon_0 \alpha(\omega) \mathbf{E}, \quad (1.12)$$

de donde podemos definir la *susceptibilidad eléctrica* (o polarizabilidad del dieléctrico) como

$$\chi = N\alpha(\omega), \quad (1.13)$$

lo que transforma (1.12) en la conocida relación

$$\mathbf{P} = \chi\epsilon_0 \mathbf{E}. \quad (1.14)$$

1.3 Moléculas polares

Imaginemos ahora un material dieléctrico cuyas moléculas posean un momento dipolar intrínseco p_0 , como ya mencionamos, en estos materiales la polarización en presencia de un campo eléctrico externo se debe principalmente a una reorientación de sus momentos dipolares. Es de esperarse que dicha reorientación no se de manera inmediata, e incluso que no alcance su

Figura 1.1: Sistema de referencia para el cálculo de la polarización debida a la reorientación de los dipolos moleculares.

valor máximo, ya que la agitación térmica y el choque entre las moléculas tienden a disminuir y dificultar este proceso, por lo que la polarización real en este tipo de materiales será una combinación de la acción ordenadora del campo y la acción opuesta producto del movimiento térmico.

Para calcular la polarización, tomemos un conjunto de N moléculas con momentos dipolares p_0 constantes en magnitud encerradas en un volumen unitario. Necesitamos conocer la distribución de las orientaciones de los dipolos moleculares, para esto supondremos que nuestro material se encuentra en equilibrio termodinámico, por lo que podemos aplicar el conocido teorema de distribuciones de Boltzman, el cual establece que el número relativo de moléculas con energía potencial U es proporcional a

$$e^{-U/kT} \quad (1.15)$$

donde T es la temperatura y k es la constante de Boltzman.

Por otro lado, la energía potencial de un dipolo está dada por la conocida relación

$$U = -p_0 E \cos \theta,$$

donde θ es el ángulo que forma el vector del momento dipolar con respecto al de campo eléctrico. Una vez conocida la energía potencial, tendremos que el número de moléculas por unidad de ángulo sólido deberá ser proporcional

a (1.15), por lo que si llamamos $N(\theta)$ a el número de moléculas con ángulo θ , podemos escribir

$$N(\theta) = \frac{N}{4\pi} \exp \left\{ \frac{p_0 E}{kT} \cos \theta \right\}, \quad (1.16)$$

el factor de proporcionalidad $N/4\pi$ se obtiene al integrar la ecuación anterior sobre toda la esfera (*Figura.1.1*).

Además, sabemos que en un dieléctrico isotrópico el vector de polarización es paralelo al del campo eléctrico, por lo que su valor numérico debe estar determinado por las proyecciones de los momentos dipolares en la dirección de \mathbf{E} , es decir

$$P = \sum_{\text{Volumen unitario}} p_0 \cos \theta_i.$$

Dicha suma, puede ser calculada si integramos sobre la distribución angular de momentos dipolares y consideramos que la banda de ángulo sólido barrida entre θ y $\theta + d\theta$ está dada por $2\pi \text{sen} \theta d\theta$, por lo que faltaría integrar la expresión

$$P = \int_0^\pi N(\theta) p_0 \cos \theta 2\pi \text{sen} \theta d\theta. \quad (1.17)$$

Ésta integral puede ser calculada con facilidad si tomamos en cuenta que para campos pequeños y temperaturas normales (ambiente), el exponente de (1.16) es pequeño y puede ser aproximado por medio de un desarrollo en series por medio de la relación $N(\theta) \simeq \frac{N}{4\pi} \left(1 + \frac{p_0 E}{kT} \cos \theta \right)$, por lo cual (1.17) se transforma en la sencilla integral

$$P = \int_0^\pi \frac{N}{2} \left(1 + \frac{p_0 E}{kT} \cos \theta \right) p_0 \cos \theta \text{sen} \theta d\theta,$$

que al ser evaluada nos arroja el resultado

$$P = \frac{N p_0^2}{3kT} E.$$

Nuevamente podemos definir la susceptibilidad eléctrica, ahora como $\chi = N p_0^2 / 3\epsilon_0 kT$; recuperando así la expresión para la polarización obtenida en la sección anterior

$$\mathbf{P} = \chi \epsilon_0 \mathbf{E}.$$

La generalidad e importancia de esta última expresión, reside en el hecho de que nos permite relacionar directamente la polarización del material con el campo eléctrico aplicado, independientemente del proceso físico que la genere, por lo que ambas contribuciones, electrónica o polar, pueden ser descritas a través del mismo tipo de relación. Una expresión similar, incluso es válida para materiales anisotrópicos, para los cuales la susceptibilidad eléctrica deja de ser una constante y se convierte en un tensor de segundo orden que relaciona cada componente de la polarización con cada una de las direcciones del vector de campo eléctrico, es decir

$$P_i = \epsilon_0 \{ \chi_{ii} E_i + \chi_{ij} E_j + \chi_{ik} E_k \}$$

Sin embargo, dado que nuestro interés se centra en materiales isotrópicos, dejaremos de lado el tratamiento tensorial, salvo en los casos en los que resulte indispensable.

1.4 Ecuaciones de Maxwell

En la sección anterior hemos recordado la forma usual de describir la interacción de los campos eléctricos con la materia por medio de dos cantidades: el momento dipolar a nivel microscópico y la polarización a nivel macroscópico. Ahora es conveniente retomar el desarrollo multipolar del potencial con el fin de analizar los efectos de la polarización sobre él. Para un material sin cargas libres sabemos que por (1.2) y por (1.4) podemos escribir el potencial debido a un material dieléctrico de volumen V' como

$$\phi(\mathbf{r}) = \int_{V'} \frac{\mathbf{P}(\mathbf{r}') \cdot \hat{\mathbf{R}}}{4\pi\epsilon_0 R^3} dV' \quad (1.18)$$

Si recordamos que $\nabla'(1/R) = \hat{\mathbf{R}}/R^3$, utilizamos la relación $\nabla \cdot (u\mathbf{A}) = \mathbf{A}(\nabla u) + u(\nabla \cdot \mathbf{A})$ y el teorema de Gauss, encontramos que la ecuación anterior puede ser expresada en la siguiente forma

$$\phi(\mathbf{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left\{ \oint_S \frac{\mathbf{P}(\mathbf{r}') \cdot \hat{\mathbf{n}}}{R} dS - \int_{V'} \frac{\nabla' \cdot \mathbf{P}(\mathbf{r}')}{R} dV' \right\}.$$

Recordemos que en general, el potencial eléctrico se obtiene al integrar sobre su volumen las distribuciones de carga que lo generan⁶, por lo que en analogía

⁶Una discusión más amplia acerca del origen de tales distribuciones puede encontrarse en cualquiera de los textos básicos de teoría electromagnética que se citan al final de este capítulo.

con los conductores, podemos definir una densidad volumétrica de cargas de polarización ó ligadas ρ_p y una densidad superficial de cargas de polarización ó ligadas σ_p por medio de las expresiones

$$\begin{aligned} -\nabla \cdot \mathbf{P} &= \rho_p, \\ \mathbf{P} \cdot \hat{\mathbf{n}} &= \sigma_p, \end{aligned} \quad (1.19)$$

éstas nos permiten darle un nuevo enfoque al origen de la polarización, ya que podemos pensar que a nivel macroscópico, la polarización del material es producto de la existencia de dichas distribuciones de carga dentro de él, las cuales producen un campo eléctrico análogo al que producen las cargas libres en el vacío.

Esto nos lleva a reconsiderar las ecuaciones de Maxwell; en especial, en la ecuación de la divergencia del campo eléctrico

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = \frac{\rho}{\epsilon_0} \quad (1.20)$$

la densidad de carga ρ en presencia de materia, debe de ser la contribución total de todas las densidades de carga en el espacio, por lo que puede ser reescrita en términos de dos distribuciones con orígenes distintos

$$\rho = \rho_{otras} + \rho_{polarización} \quad (1.21)$$

de manera que si sustituímos (1.21) en (1.20) y utilizamos las definiciones dadas en (1.19), encontraremos que

$$\nabla \cdot (\epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}) = \rho_{otras} \quad (1.22)$$

Por otro lado, así como surgen densidades de carga de polarización en el dieléctrico, el movimiento de estas, genera pequeñas corrientes confinadas a vecindades alrededor de los átomos o moléculas del material. Si tenemos N cargas de polarización por unidad de volumen, la densidad de corriente asociada a ellas será

$$\mathbf{j}_{polarización} = Ne \frac{d\mathbf{r}}{dt} = \frac{d\mathbf{P}}{dt} \quad (1.23)$$

Nuevamente podemos diferenciar dos tipos de densidades de corrientes, por lo que podemos definir a la densidad de corriente total dentro del material por medio de la expresión

$$\mathbf{j} = \mathbf{j}_{otras} + \mathbf{j}_{polarización} \quad (1.24)$$

Recordando que la ecuación para el rotacional del campo de inducción magnética, esta dada de la siguiente manera

$$c^2 \nabla \times \mathbf{B} = \frac{\mathbf{j}}{\epsilon_0} + \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t}, \quad (1.25)$$

donde c es la velocidad de la luz en el vacío⁷, por lo que tendremos que por (1.23) y por (1.24) podemos reescribir (1.25) como

$$\epsilon_0 c^2 \nabla \times \mathbf{B} = \mathbf{j}_{otras} + \frac{\partial}{\partial t} (\epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}). \quad (1.26)$$

Notemos que en las ecuaciones (1.22) y (1.26) el término de la suma de los vectores de campo eléctrico y de polarización aparece idénticamente, por lo que es conveniente introducir un nuevo vector \mathbf{D} , llamado *vector de desplazamiento eléctrico* definido como

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}. \quad (1.27)$$

Las ecuaciones de Maxwell restantes quedan inalteradas, de forma que podemos escribir el siguiente conjunto de ecuaciones, correspondientes a materiales dieléctricos no magnéticos:

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = \frac{\rho}{\epsilon_0} \quad (1.28)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad (1.29)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad (1.30)$$

$$\epsilon_0 c^2 \nabla \times \mathbf{B} = \mathbf{j} + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} \quad (1.31)$$

donde por simplicidad hemos omitido el subíndice *otras* en las densidades de carga y corriente, sobreentendiendo que nos referimos a todas aquellas cargas que no son las de polarización.

⁷La velocidad de la luz en el vacío tiene el valor de $2.99 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}$. En teoría electromagnética se define por medio de la expresión

$$c = \frac{1}{\sqrt{\epsilon_0 \mu_0}},$$

en la cual, la constante $\mu_0 = 1.25 \times 10^{-6} \text{ NA}^{-2}$, recibe el nombre de permeabilidad del vacío, mientras que, como ya se mencionó, ϵ_0 recibe el nombre de permitividad del vacío y tiene un valor de $8.85 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-2}$

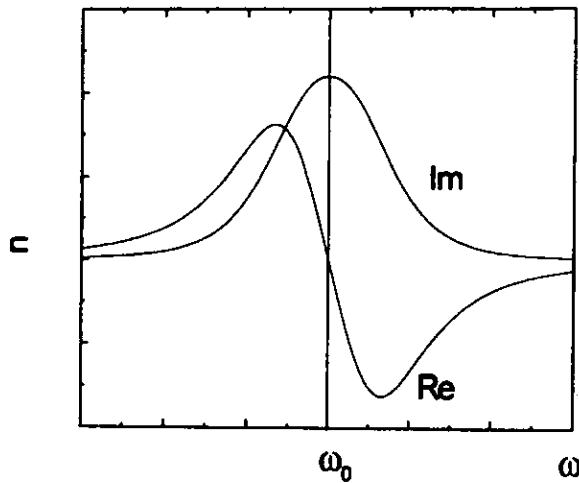


Figura 1.2: Partes real e imaginaria de la relación de dispersión

Nuevamente, considerando materiales dieléctricos lineales, podemos simplificar el vector de desplazamiento eléctrico como

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 (1 + \chi) \mathbf{E}, \quad (1.32)$$

de donde podemos definir una nueva cantidad ϵ , llamada constante dieléctrica del material, por medio de la expresión

$$\epsilon = (1 + \chi), \quad (1.33)$$

la cual resulta de gran importancia en relación con las propiedades ópticas del medio dieléctrico, ya que el índice de refracción se define a través de ella de la siguiente manera

$$n = \sqrt{\epsilon}. \quad (1.34)$$

Combinando las ecuaciones (1.34), (1.33), (1.13) y (1.11a) podemos obtener lo que se conoce como la relación de dispersión del material, la cual, para el caso analizado se expresa como

$$n^2 = 1 + \frac{Ne^2}{\epsilon_0 m} \sum_k \frac{f_k}{(\omega_{0k}^2 + \omega^2 + i\gamma_k \omega)}.$$

Notemos que el índice de refracción posee una parte real y una imaginaria en las cuales esta contenida toda la información acerca de las propiedades ópticas del medio. Ambas aparecen graficadas en *Figura.1.2*

Para darnos una idea de como el índice de refracción determina las propiedades ópticas del material, analicemos la propagación de un campo electromagnético a través de un dieléctrico por medio de las ecuaciones de Maxwell. Tomando el rotacional de la ec. (1.30), la conocida relación vectorial $\nabla \times (\nabla \times \mathbf{A}) = \nabla(\nabla \cdot \mathbf{A}) - \nabla^2 \mathbf{A}$ y la ec.(1.31), podemos escribir

$$\nabla(\nabla \cdot \mathbf{E}) - \nabla^2 \mathbf{E} = \frac{1}{\epsilon_0 c^2} \frac{\partial}{\partial t} \left(\mathbf{j} + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} \right).$$

Si en el dieléctrico no existen ni cargas, ni corrientes libres, la ecuación anterior se transforma en

$$\nabla^2 \mathbf{E} - \frac{\epsilon}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} = 0, \quad (1.35)$$

la cual, como era de esperarse, es una ecuación de onda cuyas soluciones son de la forma $\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 e^{i(\omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r})} + c.c$, lo que representa una onda plana viajando con velocidad de fase $v_f = \omega / |\mathbf{k}|$ en dirección de su vector de onda \mathbf{k} . Sustituyendo dicha solución en (1.35) obtenemos

$$\frac{c^2}{\epsilon} = \frac{\omega^2}{k^2},$$

por lo que podemos concluir que dentro del material, la velocidad de fase del campo óptico es

$$v_f = \frac{c}{\sqrt{\epsilon}} = \frac{c}{n},$$

de éste resultado podemos ver que el índice de refracción, es la razón entre la velocidad de la luz en el vacío y su velocidad aparente dentro del material.

Decimos aparente, ya que la velocidad de fase del campo óptico dentro del medio dieléctrico, es una combinación del campo original y de las contribuciones de los osciladores dentro de él, los cuales generan nuevos campos que interfieren con el incidente, dando lugar a un corrimiento de su fase inicial que es apreciado como una disminución de la velocidad de propagación de la onda en el material. De tal forma, el índice de refracción contiene toda la información tanto de la respuesta del material como de la distorsión del campo electromagnético dentro de él.

1.5 Correcciones al campo local

En todos los cálculos anteriores, se ha supuesto que el campo eléctrico que actúa sobre cada uno de los dipolos moleculares corresponde a su valor medio dentro del material, sin embargo, en medios densos ésta no es una buena aproximación dada la proximidad de las otras moléculas.

Por lo tanto, es necesario conocer el valor real del campo en el centro de cada uno de los dipolos moleculares, por lo que podemos proceder como sigue:

Nos fijamos en el centro de uno de los dipolos, p_n , y trazamos una esfera S de radio físicamente infinitesimal. El campo eléctrico en el centro de dicha esfera estará dado por

$$E_{\text{efectivo}} = E_e + E_i,$$

donde E_e y E_i , representan respectivamente el campo producido por todas las cargas fuera de S y por aquellas dentro de S exceptuando el dipolo p_n .

Para el cálculo de E_e , supongamos un dieléctrico uniformemente polarizado al cual le extraemos la esfera S , antes de extraerla el campo producido por el dieléctrico será igual al valor medio del campo en el dieléctrico E , mientras que el campo de una esfera uniformemente polarizada de radio arbitrario, está dada por $-P/3\epsilon_0$, el cual al ser restado a E nos permite escribir

$$E_{\text{efectivo}} = E + \frac{P}{3\epsilon_0} + E_i,$$

El cálculo de E_e depende de la distribución particular de los dipolos en la esfera, por lo que no existe ninguna relación general para él, aunque siempre puede ser aproximado al realizar ciertas suposiciones sobre la estructura del dieléctrico.

ÓPTICA NO LINEAL

La óptica no lineal estudia las interacciones entre los campos electromagnéticos intensos⁸ y la materia. Podemos fijar el nacimiento del campo de la óptica no lineal en el año 1961, en el cual Frankel y sus colaboradores lograron observar la generación del segundo armónico al hacer incidir un haz producido por un láser de rubí a 6942Å sobre un cristal de cuarzo, y detectar un segundo haz coherente a 3471Å. A partir de ese año, la óptica no lineal a mostrado ser un rico campo tanto de investigación básica como aplicada, la cual, a raíz de la múltiple cantidad de fenómenos que han sido descubiertos, así como del desarrollo de nuevos y mejores láseres han dado origen al nacimiento de nuevas áreas multidisciplinarias de investigación y desarrollo tecnológico como es el caso de la fotónica.

2.1 Modelo clásico del oscilador anarmónico

Análogamente a lo realizado en la parte lineal, empezaremos la descripción mecánica del momento dipolar y polarización inducidos por un campo óptico.

En presencia de campos eléctricos lo suficientemente intensos la ecuación del oscilador armónico amortiguado deja de ser válida, ya que los desplazamientos x dejan de ser lo suficientemente pequeños para que el modelo del resorte sea adecuado, por lo tanto tenemos que agregar términos anarmónicos a la fuerza de restauración proporcionales a x^2 , x^3 , etc. . Al agregar tales términos, la ecuación (1.6) debe modificarse de la siguiente forma

$$m\ddot{x} + \gamma m\dot{x} + m\omega_0^2 x + ax^2 + bx^3 + \dots = -eE. \quad (2.36)$$

⁸El orden de magnitud de dichos campos varía, dependiendo de las características de cada material, aunque típicamente tienen valores del orden de 10^{10}Vm^{-1} , los cuales pueden ser alcanzados si tenemos campos ópticos con una intensidad del orden de 10^{14}Wcm^{-2} .

Los términos anarmónicos nos impiden encontrar soluciones directas, por lo que en general se utiliza teoría de perturbaciones para encontrar soluciones aproximadas a (2.36).

Dichos términos, junto con el término lineal en x , representan la fuerza restauradora ejercida por el núcleo sobre las cargas oscilantes. Recordando que $F_{x_n} = -\partial U / \partial x_n$, deducimos que la simetría de la función de energía potencial de los átomos ó moléculas del medio, determina el orden de los términos que aparecen en la fuerza restauradora; por ejemplo, para un medio centrosimétrico sólo pueden aparecer potencias pares del desplazamiento en la función potencial, ya que en éste caso, debe de cumplirse que $U(\mathbf{r}) = U(-\mathbf{r})$.

Brevemente esbozaremos el caso para medios no simétricos⁹:

Si despreciamos los términos anarmónicos superiores a x^2 , podemos aproximar la fuerza restauradora por medio de la ecuación

$$F_{rest} = -m\omega_0^2 x - ax^2.$$

Supongamos que el campo eléctrico puede ser expresado como una suma de dos campos oscilando a distintas frecuencias¹⁰

$$E = E_1 e^{i\omega_1 t} + E_2 e^{i\omega_2 t} + c.c..$$

y en (2.36) reemplacemos E por λE ; donde el parámetro λ toma un valor entre cero y uno.

Por otra parte, expresemos x en términos de una serie de potencias de λ , es decir:

$$x = \lambda x^{(1)} + \lambda^2 x^{(2)} + \lambda^3 x^{(3)} + \dots$$

Si sustituimos ésta solución en la ecuación del oscilador y reagrupamos los términos dependientes de las distintas potencias de λ , obtendremos que hasta orden λ^3 se deben de cumplir las siguientes ecuaciones:

$$\ddot{x}^{(1)} + \gamma \dot{x}^{(1)} + \omega_0^2 x^{(1)} = -eE/m \quad (2.37)$$

$$\ddot{x}^{(2)} + \gamma \dot{x}^{(2)} + \omega_0^2 x^{(2)} + a [x^{(1)}]^2 = 0 \quad (2.38)$$

$$\ddot{x}^{(3)} + \gamma \dot{x}^{(3)} + \omega_0^2 x^{(3)} + 2ax^{(1)}x^{(2)} = 0 \quad (2.39)$$

⁹Una amplia discusión, del desarrollo del modelo del oscilador anarmónico tanto para medios centrosimétricos como no centrosimétricos, se puede hallar en la referencia [1]

¹⁰La razón de ésta suposición se verá más adelante

claramente, la ecuación para $x^{(1)}$ es la misma que la del oscilador armónico amortiguado, cuya solución está dada por

$$x^{(1)} = \frac{-eE_1 e^{i\omega_1 t}}{mD(\omega_1)} + \frac{-eE_2 e^{i\omega_2 t}}{mD(\omega_2)} + c.c., \quad (2.40)$$

donde hemos definido $D(\omega_j) = (\omega_j^2 - \omega^2 + i\gamma\omega)$.

Notemos que para obtener la solución para $x^{(2)}$ es necesario elevar al cuadrado (2.40), de donde aparecerán términos conteniendo las frecuencias $\pm 2\omega_1, \pm 2\omega_2, \pm(\omega_1 + \omega_2), \pm(\omega_1 - \omega_2), 0$. Análogamente a como se hizo en la parte lineal, es posible obtener los desplazamientos como función de cada una de las frecuencias anteriormente mencionadas [10].

Para el fenómeno de generación del segundo armónico

$$x^{(2)}(2\omega_i) = \frac{-a(e/m)^2 E_i^2}{D(2\omega_i)D^2(\omega_i)} \quad (2.41)$$

para la suma de frecuencias

$$x^{(2)}(\omega_1 + \omega_2) = \frac{-2a(e/m)^2 E_1 E_2}{D(\omega_1 + \omega_2)D(\omega_1)D(\omega_2)} \quad (2.42)$$

mientras que para la resta de frecuencias

$$x^{(2)}(\omega_1 - \omega_2) = \frac{-2a(e/m)^2 E_1 E_2^*}{D(\omega_1 - \omega_2)D(\omega_1)D(-\omega_2)} \quad (2.43)$$

y finalmente para la rectificación óptica

$$x^{(2)}(0) = \frac{-2a(e/m)^2 E_1 E_1^*}{D(0)D(\omega_1)D(-\omega_1)} + \frac{-2a(e/m)^2 E_2 E_2^*}{D(0)D(\omega_2)D(-\omega_2)} \quad (2.44)$$

Siguiendo el mismo procedimiento que para la parte lineal, podemos calcular el momento dipolar y la polarización para cada uno de estos fenómenos, y definir una cierta expresión para la susceptibilidad eléctrica; por ejemplo, si suponemos una orientación uniforme de todas las unidades moleculares, la expresión para la generación del segundo armónico será

$$P^{(2)}(2\omega_i) = -Nex^{(2)}(2\omega_i)$$

de donde¹¹

$$\chi^{(2)}(-2\omega_i; \omega_i, \omega_i) = \frac{N(e^3/m^2)a}{D(2\omega_i)D^2(\omega_i)}$$

¹¹ La notación $\chi^{(n)}(-\omega_{n+1}; \omega_1, \dots, \omega_n)$, denota explícitamente las frecuencias que interactúan en el proceso que tiene por resultado la creación de la frecuencia ω_{n+1} , el signo menos en ella es una convención que indica que el momento debe de conservarse en el proceso.

de forma que la polarización estará dada por la expresión

$$P^{(2)}(2\omega_i) = \chi^{(2)}(-2\omega_i; \omega_i, \omega_i) E_i^2$$

Lo mismo podemos hacer para las demás frecuencias surgidas de la aproximación a segundo orden. Podemos seguir éste proceso para encontrar las aproximaciones a tercer orden y superiores, sin embargo las operaciones y expresiones matemáticas se vuelven demasiado grandes y no aportan mayor entendimiento acerca del surgimiento de campos ópticos con frecuencias distintas a las incidentes.

Por otro lado, la conexión entre el momento dipolar y la polarización no es tan sencilla como la hemos supuesto, pues los efectos de campo local adquieren gran relevancia considerando que los términos no lineales de la polarización son dependientes de las correspondientes potencias del campo eléctrico; por éstas razones no es útil ahondar mayormente en soluciones a órdenes superiores mediante éste modelo, el cual nos ha permitido visualizar el origen de los fenómenos no lineales, y nos da pie a plantear un enfoque ligeramente distinto y más práctico para abordar la amplia gama de fenómenos ópticos no lineales.

2.2 Polarización no lineal

Como ya mencionamos en el capítulo anterior, el momento dipolar y el vector de polarización son las cantidades más apropiadas para descripción de los procesos ópticos, por lo que podemos dar un enfoque equivalente al modelo del oscilador anisotrópico, implícito tanto en las consideraciones hechas para aproximar sus soluciones, como en los resultados que de él obtuvimos.

Si las magnitudes del campo eléctrico son suficientemente pequeñas es posible considerar una expansión del momento dipolar de las moléculas que conforman el medio, el cual, en el caso más general puede ser expresado de la siguiente forma

$$p_i = p_{0i} + \sum_j \alpha_{ij} E_j + \sum_{jk} \beta_{ijk} E_j E_k + \sum_{jkl} \gamma_{ijkl} E_j E_k E_l + \dots,$$

los tensores β y γ son conocidos como las hiperpolarizabilidades de la molécula.

Macroscópicamente, la polarización del material expresada por la ec (1.14) puede ser desarrollada de la siguiente forma

$$P_i/\epsilon_0 = \chi_{ij}^{(1)} E_j + \chi_{ijk}^{(2)} E_j E_k + \chi_{ijkl}^{(3)} E_j E_k E_l + \dots, \quad (2.45)$$

en donde $\chi_{ij}^{(1)}$ corresponde al caso lineal previamente analizado, $\chi_{ijk}^{(2)}$ es un tensor de tercer orden, $\chi_{ijkl}^{(3)}$ de cuarto orden y así sucesivamente con los demás términos del desarrollo.

La forma en la que se expresa la polarización en serie de potencias puede ayudarnos a tener una mayor claridad de los fenómenos no lineales.

Otras formas comunes de expresar (2.45) son:

$$\mathbf{P} = \mathbf{P}^{(1)} + \mathbf{P}^{(NL)}$$

donde $\mathbf{P}^{(1)} = \epsilon_0 \chi^{(1)} \mathbf{E}$, $\mathbf{P}^{(NL)} = \epsilon_0 \chi^{(2)} \mathbf{E} \mathbf{E} + \dots$ ó

$$\mathbf{P} = \epsilon_0 \chi^{(eff)} \mathbf{E}$$

donde $\chi^{(eff)} = \chi^{(1)} + \chi^{(2)} \mathbf{E} + \chi^{(3)} \mathbf{E} \mathbf{E}$.

Una de las formas más útiles es mediante la distinción de las frecuencias de los campos que interactúan, es decir

$$\begin{aligned} P_i / \epsilon_0 = & \chi_{ij}^{(1)}(\omega_m) E_j(\omega_m) + \chi_{ijk}^{(2)}(-\omega_{mn}; \omega_m, \omega_n) E_j(\omega_m) E_k(\omega_n) \\ & + \chi_{ijkl}^{(3)}(-\omega_{mno}; \omega_m, \omega_n, \omega_o) E_j(\omega_m) E_k(\omega_n) E_l(\omega_o) + \dots \end{aligned}$$

La conexión entre las hiperpolarizabilidades y las susceptibilidades no lineales no es sencilla, ya que en general depende de factores asociados a las correcciones al campo local para cada material, y por lo tanto de propiedades locales como la simetría de las moléculas, así como sus orientaciones y distribuciones en el bulto. Por lo tanto no existen expresiones exactas que nos relacionen éstas dos cantidades.

2.3 Ecuaciones de Maxwell

La forma de las ecuaciones obtenidas en la sección 1.4 queda inalterada al considerar el fenómeno óptico no lineal. Simplemente tenemos que tomar en cuenta que $\mathbf{P} = \mathbf{P}^{(1)} + \mathbf{P}^{(NL)}$ por lo que

$$\mathbf{D} = \mathbf{D}^{(1)} + \mathbf{P}^{(NL)}$$

donde $\mathbf{D}^{(1)} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}^{(1)}$ y que la constante dieléctrica se transforma en un tensor definido por $\epsilon = (1 + \chi^{(eff)})$, el cual también puede ser descrito como

$$\epsilon = \epsilon^{(1)} + \chi^{(2)} \mathbf{E} + \chi^{(3)} \mathbf{E} \mathbf{E} + \dots$$

Tomando en cuenta lo anterior, la ecuación para la propagación de una onda electromagnética dentro de un material no lineal isotrópico sin cargas ni corrientes libres está dada por

$$\nabla \times (\nabla \times \mathbf{E}) + \frac{\epsilon^{(1)}}{\epsilon_0 c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} = -\frac{1}{\epsilon_0 c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{P}^{(NL)}}{\partial t^2}$$

2.4 Proceso óptico no lineal de segundo orden

Como ya esbozamos, el proceso óptico no lineal de segundo orden puede ser descrito mediante la suposición de que el campo óptico tiene dos componentes cada una con una frecuencia propia, no necesariamente distinta; estos dos campos interactúan dentro del material y generan componentes nuevas a distintas frecuencias que las originales.

A continuación tan solo esbozamos los fenómenos más importantes provenientes de las contribuciones a segundo orden:

2.4.1 Generación del segundo armónico

El fenómeno de generación del segundo armónico, se produce cuando un campo óptico de frecuencia ω incide sobre un material para el cual $\chi^{(2)}$ es no nulo, en esta situación, aparte de la polarización lineal inducida sobre el material, se producirá una componente de segundo orden, consistente en una contribución a frecuencia cero y otra a frecuencia 2ω , la cual, de acuerdo con la ecuación de onda del campo óptico dentro del material, puede generar radiación electromagnética con dicha frecuencia, mientras que la contribución a frecuencia cero originará un campo eléctrico dentro del material, lo cual recibe el nombre de rectificación óptica.

El proceso puede ser descrito de la siguiente manera:

Por simplicidad supongamos un material unidimensional y que el campo eléctrico puede ser descrito por la ecuación

$$E(t) = Ee^{i\omega t} + c.c. \quad (2.46)$$

además sabemos que la polarización no lineal está dada por $P^{(2)}(t) = \epsilon_0 \chi^{(2)} E^2(t)$ por lo que si sustituimos (2.46) en ésta expresión obtenemos que

$$P^{(2)}(t) = 2\chi^{(2)} E E^* + (\chi^{(2)} E^2 e^{i2\omega t} + c.c.)$$

La generación del segundo armónico puede ser tratada desde un punto de vista cuántico, en donde se considera la aniquilación de dos fotones de frecuencia ω , y la creación simultánea de uno nuevo con frecuencia 2ω , para lo cual se postula la existencia de estados virtuales.

2.4.2 Generación de la suma y diferencia de frecuencias

Cuando el campo incidente está compuesto de dos distintas componentes de frecuencia, puede ser representado como

$$E(t) = E_1 e^{i\omega_1 t} + E_2 e^{i\omega_2 t} + c.c.$$

Si nuevamente consideramos la componente no lineal de la polarización y sustituimos éste campo en ella, obtendremos

$$P = \chi^{(2)} \{ E_1^2 e^{i2\omega_1 t} + E_2^2 e^{i2\omega_2 t} + 2E_1 E_2 e^{i(\omega_1 + \omega_2)t} + 2E_1 E_2^* e^{i(\omega_1 - \omega_2)t} + c.c. \} + 2\chi^{(2)} \{ E_1 E_1^* + E_2 E_2^* \}.$$

Nuevamente aparecerá radiación electromagnética proveniente de la generación del segundo armónico de cada una de las frecuencias, así como un campo de rectificación óptica, sin embargo, también aparecerán componentes oscilando en frecuencias que corresponden a la suma y resta de las frecuencias originales.

Aunque en el proceso todas las componentes, tanto de polarización como de radiación, están presentes, el optimizar la eficiencia de producción de cada una de ellas en general, va en detrimento de las demás, por lo que cada componente tiene condiciones específicas denominadas de acoplamiento de fase, para las cuales, su eficiencia de producción es máxima.

2.5 Proceso óptico no lineal de tercer orden

Las contribuciones a tercer orden siempre están presentes independientemente de la geometría del medio, aunque para medios centrosimétricos ésta sea la primera no lineal, pues la de segundo orden es nula.

2.5.1 Polarización de tercer orden

Considerando un caso más general, en el que el campo se expresa como

$$E(t) = E_1 e^{i\omega_1 t} + E_2 e^{i\omega_2 t} + E_2 e^{i\omega_2 t} + c.c.$$

la polarización de tercer orden, arroja las siguientes componentes[10]

$$P(\omega_i) = \chi^{(3)}(3E_i E_i^* + 6E_j E_j^* + 6E_k E_k^*)E_i \quad (2.47)$$

$$P(3\omega_i) = \chi^{(3)}E_i^3 \quad (2.48)$$

$$P(\omega_i + \omega_j + \omega_k) = 6\chi^{(3)}E_i E_j E_k \quad (2.49)$$

$$P(\omega_i + \omega_j - \omega_k) = 6\chi^{(3)}E_i E_j E_k^* \quad (2.50)$$

$$P(2\omega_i + \omega_j) = 3\chi^{(3)}E_i^2 E_j \quad (2.51)$$

$$P(2\omega_i - \omega_j) = 3\chi^{(3)}E_i^2 E_j^* \quad (2.52)$$

con $i, j, k = 1, 2, 3$.

En general todas las componentes de polarización descritas anteriormente se encuentran presentes en el material, sin embargo la intensidad de cada una de ellas depende drásticamente de las condiciones de acoplamiento de fase, por lo que solo alguna de las componentes es relevante.

2.5.2 Generación del tercer armónico

Análogamente a la generación del segundo armónico, el tercer armónico se produce cuando un campo óptico de frecuencia ω , entra en un medio con propiedades ópticas no lineales de tercer orden, en él se generará una polarización con frecuencia 3ω la cual da origen a radiación electromagnética con la misma frecuencia, dicho proceso queda descrito por la ecuación (2.48)

No consideraremos un campo con la misma forma que para la generación del segundo armónico, pues la expresión para $P^{(3)}$ se vuelve demasiado complicada, sin embargo, para ilustrar como surge la contribución de tercer orden, consideraremos un campo con la forma

$$E(t) = E \cos(\omega t)$$

al elevar al cubo ésta expresión, es necesario considerar la identidad $\cos^3(\omega t) = \frac{1}{4} \cos 3\omega t + \frac{3}{4} \cos \omega t$, de donde obtenemos que la polarización está dada por

$$P^{(3)} = \frac{1}{4}\chi^{(3)}E^3 \cos 3\omega t + \frac{3}{4}\chi^{(3)}E^3 \cos \omega t$$

donde claramente se ve la generación de una componente de frecuencia 3ω . En general, éste proceso está descrito por la expresión

$$P^{(3)} = \chi^{(3)}(-3\omega; \omega, \omega, \omega)E(\omega)E(\omega)E(\omega)$$

2.5.3 Dependencia del índice de refracción con respecto a la intensidad

El cambio del índice de refracción con respecto a la intensidad de la luz incidente suele ser llamado efecto Kerr, el cual es descrito por la ecuación (2.47). Por simplicidad consideremos luz linealmente polarizada y suprimamos la notación tensorial, en éstas condiciones, para un material centrosimétrico se tiene que la polarización total está determinada por

$$P(\omega) = \chi^{(1)} E(\omega) + 3\chi^{(3)} |E(\omega)|^2 E(\omega)$$

de donde tenemos una susceptibilidad efectiva dada por

$$\chi^{(eff)} = \chi^{(1)} + 3\chi^{(3)} |E(\omega)|^2$$

por lo que el índice de refracción para éste proceso está dado por

$$n^2 = 1 + \chi^{(1)} + 3\chi^{(3)} |E(\omega)|^2 \quad (2.53)$$

podemos suponer que el índice de refracción está compuesto por dos partes, una a primer orden y otra a segundo, es decir

$$n = n_0 + \frac{n_2}{2} |E(\omega)|^2$$

podemos relacionar cada una de ellas si sustituimos la ecuación anterior en la parte derecha de (2.53) y solo conservamos los términos a segundo orden del campo eléctrico, de donde encontramos que

$$n_0 = (1 + \chi^{(1)})^{1/2}$$

y

$$n_2 = \frac{3\chi^{(3)}}{n_0}$$

Los efectos derivados de ésta dependencia del índice de refracción con respecto a la intensidad del campo óptico se denominan efectos de acción propia, ya que el haz modifica la propagación u otras propiedades del mismo haz a través del medio.

Algunos de los fenómenos devidos de tal dependencia son:

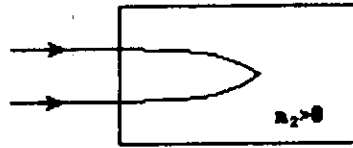


Figura 2.3: Auto enfoque en un medio no lineal

Autoenfoque

Éste se da al combinarse un índice de refracción no lineal positivo ($n_2 > 0$) y una variación espacial del haz en la cual éste es más intenso en el centro que en las orillas, un haz gaussiano es un buen ejemplo. Esta distribución energética ocasiona que el índice de refracción en el centro sea mayor que en las orillas, lo cual ocasiona que el medio actúe como una lente positiva.

Autodesenfoque

Se da cuando un material tiene un índice de refracción no lineal negativo y una variación espacial de la intensidad del haz que haga que éste sea más intenso en el centro que en las orillas, lo cual ocasiona que el índice de refracción sea menor en el centro y mayor en las orillas, lo que ocasiona que el medio actúe como una lente negativa.

2.5.4 Mezclado degenerado de cuatro ondas

El mezclado degenerado de cuatro ondas es análogo a los procesos de acción propia en cuanto a que las ondas de entrada tienen la misma frecuencia que la de salida¹², sin embargo, en éste caso se introducen tres haces en distintas direcciones, las cuales interactúan en el medio para producir un cuarto haz de salida de la misma frecuencia pero en una nueva dirección. La polarización para éste proceso está descrita por medio de la ecuación (2.50), cuando las tres ondas incidentes tienen la misma frecuencia, es decir

$$P(\omega) = 6\chi^{(3)}(-\omega; \omega, \omega, -\omega)E_i(\omega)E_j(\omega)E_k^*(\omega)$$

¹²Es precisamente en éste sentido en el que se considera éste proceso como degenerado.

2.6 Procesos paramétricos y no paramétricos

Los procesos descritos anteriormente son ejemplos de los denominados procesos paramétricos, en los cuales, los estados cuánticos finales e iniciales del sistema son idénticos. Consecuentemente a este hecho, la población de los estados base puede ser removida de ellos solamente durante breves intervalos de tiempo en los cuales los electrones excitados residen en niveles virtuales cuya vida está determinada por el principio de incertidumbre por medio de la relación $\Delta t \sim \hbar/\Delta E$, donde ΔE representa la diferencia de energía entre el estado virtual y el real más cercano. Por lo anterior, podemos decir que los procesos no paramétricos son aquellos que involucran la transición entre dos estados reales de energía.

Algunas de las diferencias entre éste tipo de procesos son que un proceso paramétrico siempre puede ser descrito por la parte real de la susceptibilidad eléctrica y la energía de los fotones que intervienen en él siempre se conserva, mientras que uno no paramétrico requiere ser descrito por la parte compleja de la susceptibilidad y la energía de los fotones involucrados no siempre se conserva, pues puede ser transferida al material por medio de procesos disipativos discutidos posteriormente.

En el límite de la resonancia, los procesos paramétricos se ven ampliamente influidos por aquellos no paramétricos como la absorción de luz, ya que pueden dar lugar a procesos como el calentamiento o efectos fotoquímicos, los cuales en general influyen en la magnitud de la respuesta óptica. En tales condiciones, la susceptibilidad eléctrica depende directamente de la dinámica de población y relajamiento de los estados excitados.

2.6.1 Absorción saturable

Un buen ejemplo de un proceso no paramétrico es el de la absorción saturable, ésta se da cuando un material posee una gran absorción electrónica y la razón de excitación excede a la de decaimiento al estado base. En tales condiciones es posible saturar los estados excitados, lo cual ocasiona que la absorción en el material solo pueda darse a mayores intensidades y por lo tanto el material deja de absorber y tiende a volverse transparente comparado con su estado inicial. Esta relación entre la absorción α y la intensidad incidente I_s , suele describirse [10] por medio de la ecuación

$$\alpha = \frac{\alpha_0}{1 + \frac{I}{I_s}}$$

donde α_0 representa la absorción lineal e I_s la intensidad de saturación.

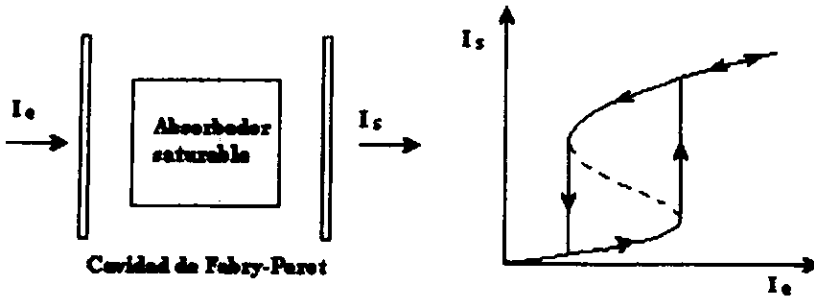


Figura 2.4: Arreglo típico y comportamiento de un material que presenta biestabilidad óptica.

2.6.2 Biestabilidad óptica

Una consecuencia de la absorción saturable, es la llamada biestabilidad óptica. Este proceso en general es estudiado colocando un absorbente saturable dentro de una cavidad de Fabry-Pérot. Así, al incrementar la intensidad de entrada el campo dentro de la cavidad igualmente se incrementará, lo cual ocasionará una disminución en la absorción del material, de tal suerte que al disminuir la intensidad del campo de entrada, el campo dentro de la cavidad tenderá a permanecer grande en virtud de la reducción en la absorción que presenta el material, lo cual se ilustra en la figura 2.4

2.6.3 Absorción multifotónica

Dado que en óptica no lineal se trabaja heces cuya densidad energética dentro del material es muy intensa, la absorción sencilla de un fotón que se presenta en el régimen lineal no es la única posible, también se pueden presentar procesos cuánticos en los que el material puede absorber fotones de la mitad de la energía necesaria para ser absorbidos en el régimen lineal (absorción de dos fotones), e inclusive tres o más.

Restringiéndonos al caso de absorción de dos fotones, la transición del estado base al primer estado excitado se da a través de la absorción simultánea de dos fotones, cuya sección eficaz está dada como $\sigma = \sigma^{(2)}I$, en donde $\sigma^{(2)}$ describe la absorción de los dos fotones, por lo que la razón de transición

debida a la absorción de dos fotones está dada por [10]

$$R = \frac{\sigma^{(2)} I^2}{\hbar\omega}$$

La absorción de dos fotones es importante pues conecta niveles de energía que en el régimen lineal no lo están, por lo que resulta una herramienta espectrográfica importante.

PROPIEDADES ÓPTICAS DE MATERIALES ORGÁNICOS

3.1 Sistemas Orgánicos

En años recientes se han observado propiedades ópticas no lineales interesantes en sistemas orgánicos (moleculares o poliméricos); cuya principal característica es la de contener moléculas insaturadas con electrones ligados mediante enlaces π y con grandes longitudes de conjugación.

Una material orgánico es un material molecular compuesto de unidades discretas encargadas de generar la respuesta óptica del bulto, dichas unidades actúan débilmente entre sí mediante fuerzas de van derVaals

En el estado base, una molécula orgánica posee electrones de valencia en tres tipos de orbitales moleculares:

Estados ligados σ ó π , formados por medio de la superposición de dos orbitales atómicos ó híbridos, a los cuales se les asocian estados excitados o de antienlace, denotados por σ^* y π^* .

En los enlaces σ hay una gran superposición de los orbitales de cada uno de los electrones y son colineales a los átomos, por lo cual quedan fuertemente ligados. A los electrones involucrados en éste tipo de enlace se les denomina electrones σ .

Los enlaces π no se dan colinealmente entre los átomos, por lo que la superposición entre los orbitales que los conforman no es tan grande como en los enlaces σ y por lo tanto, la energía de transición disminuye. Los electrones que intervienen en éste tipo de enlaces se denominan electrones π .

Las moléculas que presentan electrones π exhiben la posibilidad de tener varias simetrías moleculares indistinguibles (como en el benceno), lo cual se

conoce como conjugación. En los sistemas conjugados la interacción de los orbitales es igualmente probable con cualquiera de los dos átomos vecinos, por lo que la descripción de éste tipo de electrones se da en términos de orbitales moleculares no localizados.

La conjugación ocasiona un aumento en la longitud de delocalización de los electrones π , acompañado con un aumento de su energía cinética, por lo que se reduce la separación entre los niveles de energía en comparación con los sistemas no conjugados.

Los estados no ligados n , son los pertenecientes a la capa de valencia y están determinados únicamente por los niveles energéticos del átomo al cual pertenecen, por lo cual no poseen orbitales de antienlace. A los electrones en éste tipo de orbitales se les denomina electrones no ligados ó n .

Las transiciones electrónicas de interés, implican el cambio de alguno de los estados base (σ, π, n) a alguno de los excitados (σ^*, π^*) o viceversa.

Las transiciones $\sigma \rightarrow \sigma^*$ y $\pi \rightarrow \pi^*$ en el caso de dobles enlaces aislados se dan típicamente en la región ultravioleta del espectro electromagnético (100 nm a 200 nm), mientras que en los sistemas conjugados, las energías para las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ y $n \rightarrow \pi^*$ se alcanzan en la región ultravioleta y visible del espectro (200nm a 750 nm). Las componentes moleculares que generan el espectro ultravioleta o visible reciben el nombre de cromoforos.

Por otro lado, existen grupos sustituyentes que al insertarse en las moléculas donan electrones n a la estructura y por tanto modifican las energías de transición entre los estados, a estos grupos se les denomina auxocromos, ejemplos de ellos son los grupos OH y NH₂. Estos grupos suelen aumentar drásticamente las propiedades de segundo orden de algunas moléculas orgánicas con conjugación electrónica, al entrar en resonancia por medio del sistema de electrones conjugados, favoreciendo la polarización de la molécula, figura 3.5.

La mayoría de las moléculas orgánicas poseen un número par de electrones. Si tomamos por pares los espines, y se encuentran acoplados de tal forma que el espín total sea cero, podemos decir que nuestro sistema se encuentra en un estado singulete. Si el sistema se encuentra en un estado base singulete y absorbe un fotón de la energía necesaria, este crea un estado excitado dentro del sistema; éste proceso se conoce como una transición vertical, la cual es tan rápida que el estado excitado conserva la misma geometría del estado base en cuanto a las distancias y los ángulos de enlace se refiere. Sin embargo, existen varios procesos de relajamiento mediante los cuales el sistema excitado S_1 puede regresar al estado base S_0 :

El estado S_1 puede emitir un fotón permitiendo la transición al estado

base, mediante el proceso denominado fluorescencia; en general, el fotón emitido es de mayor longitud de onda que el absorbido originalmente, debido a que el estado excitado pierde energía por relajación a estados vibracionales y rotacionales inferiores antes de que se de la fluorescencia.

El estado excitado S_1 puede descender hasta un estado excitado vibracional o rotacional del estado base, S_0^* . Éste es un proceso no radiativo y de conversión interna, en el cual la relajación se da mediante la transferencia de energía vibracional ó rotacional a las demás moléculas del medio, produciendo el calentamiento del material. Finalmente la molécula vuelve al estado base S_0 al alcanzar el equilibrio térmico con el medio.

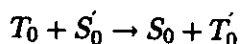
El estado S_1 puede relajarse mediante un entrecruzamiento con un estado triplete T_0 . En el estado triplete, el espín de uno de los electrones cambia, por lo que no podemos tomar pares de electrones de tal forma que el espín total sea cero. En general, el menor estado triplete T_0 posee mayor energía que el estado base singulete S_0 , sin embargo T_0 tiene menor energía que S_1 . Éste cambio de espín es un proceso poco probable en ciertos sistemas, aunque en aquellos con electrones π y n la probabilidad aumenta. El proceso de entrecruzamiento puede tomar desde 10^{-9} seg, hasta 10^{-6} seg. dependiendo de la vida media del estado S_1 .

Una vez en el estado T_0 existen varias posibilidades mediante las cuales el sistema puede eliminar el exceso de energía:

El estado T_0 puede decaer térmicamente en S_0 mediante una inversión de espín acoplada con una conversión interna al estado S_0^* , lo cual como ya hemos mencionado, arroja calor como producto de la absorción.

T_0 puede decaer mediante la emisión de un fotón, proceso llamado fosforescencia, nuevamente el fotón emitido tiene una longitud de onda menor que el absorbido, y aunque es un proceso menos probable que la fluorescencia pues requiere inversión del espín, es posible observarlo a bajas temperaturas o con matrices muy rígidas, en donde disminuye la probabilidad de ocurrencia de los demás procesos disipativos.

Finalmente, T_0 puede transferir su espín a otra molécula y convertirse de esta forma al estado S_0 . Éste proceso se representa de la siguiente forma:



Una característica esencial en éste tipo de sistemas que presentan electrones π en sus estructuras, son los fuertes acoplamientos entre los electrones y los fonones, lo cual pone de manifiesto la fuerte relación que existe entre la estructura electrónica y geométrica. Cualquier modificación electrónica en éste tipo de sistemas, traerá consigo una modificación de la geometría

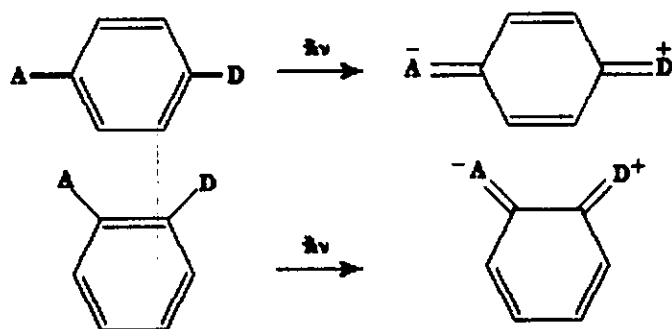


Figura 3.5: Estado base y primer nivel de energía resonante. A denomina a un grupo aceptador, mientras que D a uno donador.

molecular, lo cual repercutirá directamente en las propiedades ópticas no lineales que el material presente.

Los grupos auxocromos suelen afectar drásticamente tales relaciones entre la estructura electrónica y geométrica al dar o recibir electrones de ella y ocasionar un cambio en las posibles configuraciones resonantes del sistema, lo cual se ilustra en la figura 3.5.

3.2 Materiales orgánicos con propiedades de tercer orden

La mayor parte de la investigación realizada en éste campo, se ha centrado en el estudio de los materiales con propiedades ópticas no lineales de segundo orden, mientras que el estudio de aquellos con propiedades de tercer orden, se ha quedado relativamente rezagado.

Aunque el entendimiento de los mecanismos que realizan las propiedades de tercer orden aún es limitado, alguno de los elementos importantes a considerar es la presencia de grupos cromóforos con electrones π en sus estructuras, así como la longitud de conjugación de los mismos, ambos elementos han mostrado tener gran repercusión sobre el orden de magnitud de la no linealidad.

Aunque no hay requerimientos de simetría en el bulto para éste tipo de materiales, pues en general cualquiera presenta propiedades ópticas de tercer

3.2. MATERIALES ORGÁNICOS CON PROPIEDADES DE TERCER ORDEN³⁷

orden. Se ha visto que en materiales ordenados, como los polímeros en los cuales las cadenas pueden alinearse en una dirección, ya sea por un esfuerzo mecánico ó eléctrico, la susceptibilidad de tercer orden se ve ampliamente favorecida en comparación con los materiales totalmente amorfos.

Típicamente se han venido utilizando polímeros con los cuales pueden alcanzarse grandes longitudes de conjugación. Aunque también se han observado propiedades ópticas interesantes ligadas a sistemas dopados con colorantes, en algunos compuestos organometálicos, entre otros.

Podemos resumir los factores más importantes que realzan las propiedades no lineales de tercer orden como sigue.

a) La longitud de delocalización de los electrones π , incrementa $\chi^{(3)}$ al disminuir la separación entre los niveles de energía.

b) Los grupos funcionales donador-aceptor mantienen una estrecha relación con el aumento de la longitud de delocalización y con el incremento de electrones π y n en la estructura, lo cual realza las propiedades de tercer orden. Su adecuada inserción en puntos clave dentro de la estructura molecular, resulta dramática con respecto al mejoramiento de las propiedades ópticas no lineales.

c) La concentración y orientación de las unidades moleculares, es esencial pues hay que recordar que $\chi^{(3)}$ está directamente relacionado con el número de moléculas en el medio, aunque hay que tener cuidado, pues en regímenes de altas concentraciones se pueden llegar a dar transferencias de carga intermoleculares que alteren las propiedades ópticas en forma negativa.

Por otro lado, aún en materiales que presentan propiedades de tercer orden es importante la orientación de las unidades moleculares, pues éstas pueden contribuir drásticamente al orden de magnitud de $\chi^{(3)}$, pudiéndolo aumentar hasta en uno o dos órdenes de magnitud con respecto a su estado amorfo [16].

TÉCNICAS EXPERIMENTALES

Zona del espectro	Fenómeno	Frecuencia (Hz)	Longitud de onda
Radio Frecuencias	Resonancia nuclear magnética, resonancia nuclear cuadrupolar	10^6	300
		a	a
Microondas	Electron spin resonance, rotación molecular	10^8	3m
		10^{10}	30
Infrarrojo	Rotación y vibración molecular	a	a
		10^{12}	0.3m
Visible y ultravioleta	Transiciones electrónicas (electrones externos)	3×10^{14}	300
		a	a
Rayos X	Transiciones electrónicas (electrones internos)	10^{16}	$1\mu m$
		3×10^{16}	100
Rayos γ	Transiciones nucleares	a	a
		10^{19}	0.3 Å
		10^{22}	0.003 Å

4.1 Espectroscopía

La espectroscopía es una gran herramienta que estudia las interacciones de la radiación electromagnética con la materia, y nos permite determinar la

estructura y las propiedades químicas tanto de los átomos como de las moléculas que la conforman. Existen una gran variedad de técnicas espectroscópicas, las cuales cubren un amplio rango del espectro electromagnético; todas ellas se basan en los espectros de emisión o absorción surgidos de los distintos procesos que pueden darse cuando un campo electromagnético interactúa de alguna forma con objeto material. Un resumen de los fenómenos utilizados en espectroscopía se muestra en la tabla al inicio del capítulo

En general, un espectrómetro típico consta de las siguientes partes:

- 1) Fuente o fuentes de radiación capaces de barrer el intervalo del espectro electromagnético requerido.
- 2) Monocromador; dispositivo capaz de seleccionar bandas estrechas alrededor de una longitud de onda determinada
- 3) Dispositivos capaces de exponer tanto la muestra a analizar como la referencia, a la luz del monocromador.
- 4) Sistemas de medición de la intensidad de la radiación transmitida, reflejada o emitida por la muestra.

4.1.1 Fotometría de absorción

En un espectro de absorción, la relación entre la cantidad de luz absorbida y naturaleza de la especie absorbidora es expresada mediante la ley de Beer-Lambert

$$\log \left(\frac{I_0}{I} \right) = acd \quad (4.54)$$

donde I_0 es la intensidad de la luz incidente a la muestra, I es la intensidad de luz transmitida, d representa el espesor de la muestra, c es la concentración de absorbedores y finalmente a es la absorbabilidad.

Los espectros de absorción en general están expresados en términos de una cantidad llamada absorbancia¹³, definida como

$$A = \log \left(\frac{I_0}{I} \right)$$

además se suele definir el coeficiente de absorción de la especie absorbidora como

$$\alpha = ac \frac{\ln 10}{\log e}$$

¹³ Algunas veces también definida como densidad óptica.

por lo que podemos reescribir (4.54) como

$$A = \log e^{ad}$$

4.1.2 Espectrometría Ultravioleta-Visible

La aparición del color en una muestra, se origina a partir su capacidad de absorber luz en forma selectiva dentro del rango del espectro electromagnético conocido como Ultravioleta (UV)-Visible¹⁴. El color se determina por la distribución espectral de la radiación transmitida, es decir, por la combinación de los colores producida por las longitudes de onda no absorbidas.

Típicamente, el espectro UV-Visible está determinado por las transiciones entre los niveles de energía de los electrones de la especie absorbidora. Hay que recordar que un electrón, solo puede absorber un fotón y moverse de un estado electrónico E_i a otro E_f con mayor energía, si la energía $\hbar\omega$ del fotón corresponde a la diferencia de energía entre los estados, es decir, se debe obedecer la condición

$$E_f - E_i = \hbar\omega,$$

por lo que de manera ideal, el espectro de absorción debería de estar formado por un conjunto de líneas de absorción.

Sin embargo, en un espectro típico a temperatura ambiente, las líneas de absorción sufren ensachamientos. Este efecto tiene su origen en un gran número de fenómenos, algunos de los cuales se exponen a continuación:

a) Toda línea de absorción tiene en realidad un ancho, esencialmente determinado por el tiempo de vida medio de los estados excitados, ya que si recordamos el principio de incertidumbre de Heisenberg, el producto $\Delta E \Delta t \sim \hbar$ de manera que el ancho de banda crece conforme Δt se hace más pequeño.

b) El ensanchamiento también puede producirse por el efecto Doppler, especialmente en medios cuyas moléculas tienen gran movilidad. La línea de absorción sufrirá un corrimiento dependiendo de la dirección de movimiento de las moléculas con respecto al campo, la combinación de estos corrimientos dará el efecto mencionado.

c) En el caso en el que los choques entre las moléculas, iones o átomos sean significativos en la dinámica del medio y los tiempos de colisión grandes con respecto al promedio, la energía de absorción de uno de los elementos

¹⁴ La región ultravioleta va de los 200nm a los 400nm, mientras que la región del visible va de los 380nm a los 750nm.

en la colisión se verá afectado por los campos eléctricos y magnéticos de la otra y viceversa.

d) A temperatura ambiente, los niveles energéticos rotacionales y vibracionales son significativos y definen una amplia gama de transiciones permitidas entre dos estados.

Por otro lado, el tipo de enlaces determinan las energías típicas de absorción. En las moléculas orgánicas, los electrones pueden estar unidos mediante tres tipos de enlaces, los enlaces fuertes σ , los enlaces más débiles π y los libres n . Al absorber luz estos electrones pasan a estados excitados caracterizados por el tipo de unión, típicamente, las transiciones individuales

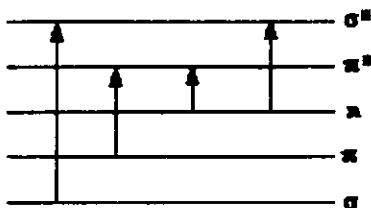


Figura 4.6: Transiciones electrónicas posibles dentro de una molécula orgánica

$\sigma \rightarrow \sigma^*$ tienen lugar por debajo de los 200 nm, mientras que las $\pi \rightarrow \pi^*$ y $n \rightarrow \pi^*$ ocurren cerca de la región UV-visible y son resultado de la presencia de grupos insaturados llamados cromóforos.

4.2 Técnicas para medir $\chi^{(3)}$

Existe una gran variedad de técnicas para medir la susceptibilidad de tercer orden, de cada una de ellas es posible obtener cierto tipo de información específica relacionada con la prueba. En vista de la gran cantidad de fenómenos que pueden ser utilizados para determinar $\chi^{(3)}$, los valores obtenidos mediante cada uno de ellos, no necesariamente coincidirán, por lo que hay que tener cuidado en la interpretación de los resultados.

A continuación se exponen las técnicas más comunes para determinar el valor de $\chi^{(3)}$

4.2.1 Generación del tercer armónico

En éste método se utiliza la generación del tercer armónico como camino para medir $\chi^{(3)}$, hay una gran variedad de arreglos experimentales para realizar dicha técnica, sin embargo, todas se basan en la intensidad del tercer armónico generado, para determinar la magnitud de la no linealidad.

Con éste método es posible aislar las no linealidades electrónicas de aquellas provenientes de efectos térmicos y orientacionales, así como no linealidades dinámicas derivadas de excitaciones en la zona de resonancia por lo que tampoco es posible cuantificar los tiempos de respuesta del material; éstas restricciones reducen su grado de aplicabilidad, pues para la creación de dispositivos es importante cuantificar los efectos provenientes de todos éstos fenómenos que con ésta técnica quedan excluidos.

4.2.2 Mezcla de cuatro haces degenerados

Ésta técnica nos permite determinar tanto las no linealidades electrónicas, como las dinámicas y con esto obtener el tiempo de respuesta del material. Su gran sensibilidad proviene del hecho de que la señal de respuesta obtenida, se genera bajo la condición de acoplamiento de fase.

Quizá uno de los mayores méritos de ésta técnica es que arroja información valiosa a cerca de la naturaleza de las no linealidades, aunque tiene el defecto de que es una prueba altamente sofisticada, la cual requiere, para poder tener una buena resolución, láseres de pulsos ultracortos (picosegundos) y de gran cuidado en el control de las condiciones experimentales, así como en el análisis de los datos.

4.2.3 Z-Scan

El Z-Scan es una técnica sencilla que permite medir tanto la parte no lineal del índice de refracción, como el coeficiente de absorción no lineal de un medio con propiedades ópticas no lineales apreciables. En ella se utiliza un haz laser con perfil gaussiano, el cual se enfoca y se hace incidir sobre un medio delgado¹⁵ con propiedades no-lineales con el fin de medir el comportamiento en el campo lejano de la transmitancia a través de una apertura finita como función de su posición con respecto al plano focal de la lente,

¹⁵ Posteriormente se definirá con exactitud lo que entenderemos por medio delgado.

figura 4.7 El fenómeno no lineal cuantificado por ésta técnica es producto

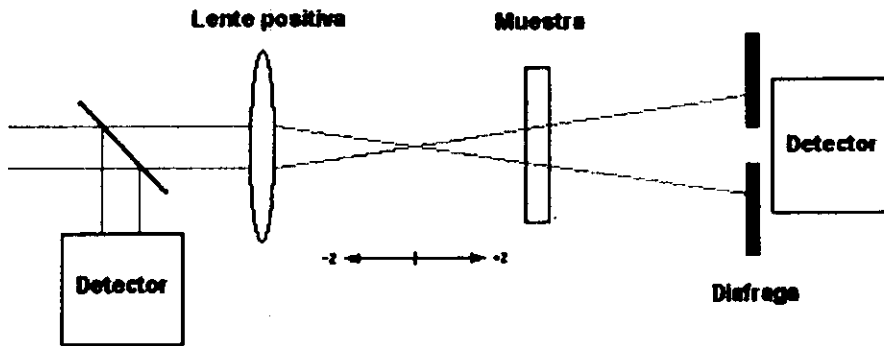


Figura 4.7: Arreglo experimental típico de la técnica de Z-Scan

de la dependencia del índice de refracción con respecto a la intensidad del campo aplicado, por lo que no es posible distinguir su origen¹⁶

Como ya se vió, si un material tiene un índice de refracción no lineal negativo, el material presenta autodesenfoco, lo cual ocasiona que el medio se comporte como una lente negativa; de tal forma, al iniciar el barrido lejos de la zona focal, la transmitancia (D_2/D_1) prácticamente permanecerá constante, pero al ir acercando la muestra a la zona focal la intensidad del campo incidente sobre ella irá aumentando y el autodesenfoco se hará patente provocando una colimación posterior del haz, es decir, el foco se correrá en la dirección positiva de z , lo cual se traducirá en un aumento de la transmitancia detectada en el campo lejano para cuando la muestra está en la zona prefocal y una disminución en la zona post focal (suponiendo un barrido en z de negativo a positivo) figura 4.8. En el caso de índices de refracción positivos se da el efecto inverso y el medio se comporta como una lente positiva, esto se traduce en una disminución de la transmitancia en la zona prefocal y en un aumento en la zona postfocal (nuevamente barriendo z de negativo a positivo) figura 4.8. En ambos casos el barrido termina al volver al régimen lineal, cuando la irradiancia sobre la muestra vuelve a disminuir y la transmitancia permanece relativamente constante.

En la descripción anterior se ha supuesto que el material no presenta absorción no lineal, cuando fenómenos como la absorción multifotónica o la

¹⁶ Recientemente se han hecho modificaciones a ésta misma técnica con el fin de obtener información a cerca de la dinámica de las no linealidades presentadas en el material.

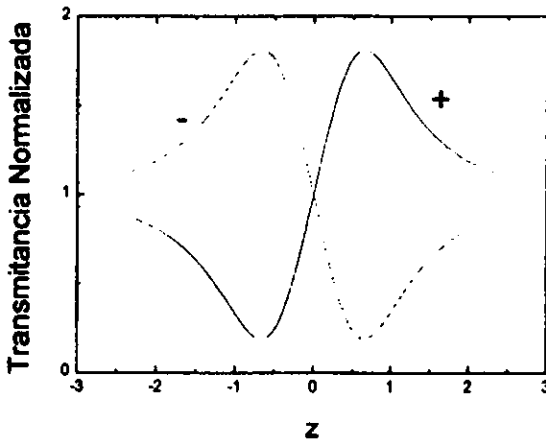


Figura 4.8: Barridos de Z-scan para un material con índice de refracción no lineal positivo y negativo

absorción saturada se presentan en el material, sus efectos se hacen presentes disminuyendo el pico e incrementando el valle (mostrados en la figura 4.8) en el caso de la primera y arrojando el efecto inverso en el caso de la absorción saturada.

La sensibilidad de la prueba al autoenfoco y al autodesenfoco es debida enteramente a la apertura, sin apertura, el comportamiento pico- valle o valle-pico se elimina por completo, aunque aún en este caso la prueba siga siendo sensible a los efectos de absorción no lineales, por lo que la información extraída en el barrido puede ser ocupada para determinar los coeficientes de absorción no lineales.

Para barridos sin apertura, la prueba es insensible a efectos de refracción no lineal bajo la aproximación de medios delgados, y es de esperarse un comportamiento simétrico de la transmitancia con respecto al foco, en donde la transmitancia presenta un mínimo en el caso de presentarse absorción multifotónica y un máximo para absorción saturada, figura 4.9.

El mayor problema de ésta técnica es que no permite distinguir el origen de la no linealidad y que expone a las muestras a sufrir daño óptico.

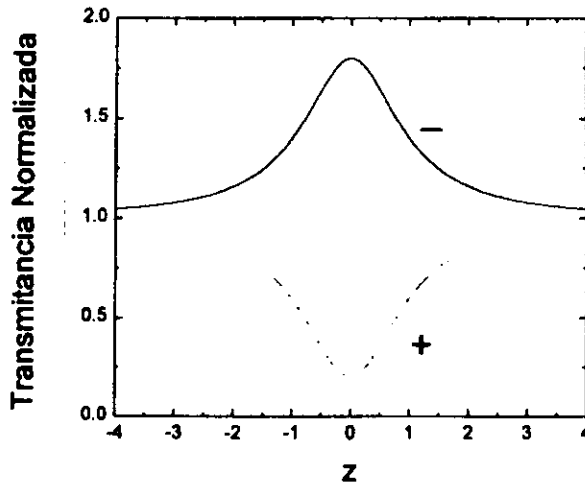


Figura 4.9: Barridos de Z-Scan para la parte imaginaria del índice de refracción

4.2.4 Teoría

El índice de refracción n , considerando únicamente términos de tercer orden puede ser expresado como

$$n = n_0 + \frac{n_2}{2} |E|^2 = n_0 + \gamma I \quad (4.55)$$

Donde n_0 representa la parte lineal del índice de refracción, mientras que la parte no lineal está dada por $n_2(esu)$ o $\gamma(m^2/W)$ los cuales están relacionados por medio de la expresión $n_2(esu) = (cn_0/40\pi)\gamma(m^2/W)$, por otra parte, E representa el campo eléctrico pico(cgs) e I representa la irradiancia (MKS) del haz a través de la muestra.

Un haz gaussiano en el modo TEM_{00} , viajando en la dirección $+z$ puede ser expresado como

$$E(z, r, t) = E_0(t) \frac{w_0}{w(z)} \exp\left(-\frac{r^2}{w^2(z)} - \frac{ikr^2}{2R(z)}\right) e^{-i\phi(z,t)} \quad (4.56)$$

Donde w_0 es el radio de la cintura del laser en el foco, $w^2(z) = w_0^2(1 + z^2/z_0^2)$ representa el radio del haz, $R(z) = z(1 + z^2/z_0^2)$ es su radio de curvatura en z , $z_0 = kw_0^2/2$ es la longitud de difracción, $k = 2\pi/\lambda$ el vector de

onda donde λ es la longitud de onda del haz en el vacío y $E_0(t)$ representa la radiación de campo eléctrico en el foco y contiene la envolvente temporal del laser mientras que $e^{-i\phi(z,t)}$ contiene la información radial de las variaciones de la fase del haz. Dado que únicamente estamos interesados en los cambios radiales de la fase $\Delta\phi(r)$, se utiliza la aproximación de variación lenta de la envolvente (SVEA) y se desprecian otras variaciones de la fase que sean uniformes en r .

Si el espesor de la muestra es lo suficientemente pequeño para que cambios en el diámetro del haz a través de la muestra sean despreciables, el medio es considerado como "delgado", en tal caso, el proceso de auto refracción es considerado como una acción externa, lo cual equivale a pedir que $L \ll z_0/\Delta\phi(0)$, donde L es el espesor de la muestra, dicha condición se cumple automáticamente ya que $\Delta\phi(0)$ es pequeña, por lo que basta con que $L < z_0$.

Bajo estas suposiciones la intensidad y la fase quedan determinadas por el par de ecuaciones

$$\frac{d\Delta\phi}{dz'} = \Delta n(I)k \quad (4.57)$$

$$\frac{dI}{dz'} = -\alpha(I)I \quad (4.58)$$

donde z' es la profundidad de propagación en la muestra y $\alpha(I)$ contiene en general los términos lineales y no lineales de la absorción. En el caso de no linealidades cúbicas y absorciones no lineales pequeñas (4.57) y (4.58) pueden ser resueltas para $\Delta\phi$ a la salida de la muestra, de tal suerte que

$$\Delta\phi(z, r, t) = \Delta\phi_0(z, t) \exp\left(-\frac{2r^2}{w^2(z)}\right) \quad (4.59)$$

donde $\Delta\phi_0(z, t) = \Delta\phi_0(t)/(1 + z^2/z_0^2)$, $\Delta\phi_0(t)$ es el corrimiento de fase en el foco y esta dado por $\Delta\phi_0(t) = k\Delta n_0(t)L_{eff}$, el espesor efectivo de la muestra se define como $L_{eff} = (1 - e^{-\alpha L})/\alpha$ donde α es el coeficiente de absorción lineal, finalmente tenemos que $\Delta n_0(t) = \gamma I_0(t)$ donde I_0 es la irradiancia en el foco, la cual es la misma que en la muestra si despreciamos pérdidas por reflexión.

De esta manera es fácil describir el campo eléctrico E_e dentro del material, el cual contiene las distorsiones de fase del haz y puede ser expresado como

$$E_e(r, z, t) = E(r, z, t)e^{-\alpha L/2}e^{i\Delta\phi(r, z, t)} \quad (4.60)$$

Si ahora seguimos el método de descomposición gaussiana [18], podemos descomponer la parte compleja del campo en una suma de haces gaussianos y a través de un desarrollo de Taylor del término de fase no lineal. Entonces podemos escribir

$$e^{i\Delta\phi(r,z,t)} = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{[i\Delta\phi(z,t)]^m}{m!} e^{-2mr^2/w^2(z)} \quad (4.61)$$

es decir, cada haz gaussiano se propagará a través de la apertura, donde se volverá a reconstruir el perfil del haz, de tal forma tomando (4.56), (4.60) y (4.61) obtenemos que el campo eléctrico en la apertura E_a está dado por

$$E_a(r,t) = E(r=0,z,t) e^{-\alpha L/2} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{[i\Delta\phi(z,t)]^m}{m!} \frac{w_{m0}}{w_m} \cdot \exp \left\{ -\frac{r^2}{w_m^2} - \frac{ikr^2}{2R_m} + i\theta_m \right\} \quad (4.62)$$

En donde si definimos d como la distancia de la muestra al plano de apertura y $g = 1 + d/R(z)$, los parámetros utilizados en (4.62) pueden escribirse como:

$$\begin{aligned} w_{m0}^2 &= \frac{w^2(z)}{2m+1} \\ d_m &= \frac{kw_{m0}^2}{2} \\ w_m^2 &= w_{m0}^2 \left(g^2 + \frac{d^2}{d_m^2} \right) \\ R_m &= d \left(1 - \frac{g}{g^2 + d^2/d_m^2} \right)^{-1} \\ \theta_m &= \tan^{-1} \left(\frac{d/d_m}{g} \right) \end{aligned}$$

De tal forma la potencia transmitida a través de la apertura se obtiene al integrar (4.62) sobre la apertura, es decir

$$P_T(\Delta\phi_0(t)) = c\epsilon_0 n_o \pi \int_0^{r_a} |E_a(r,t)|^2 r dr \quad (4.63)$$

De donde podemos expresar la transmitancia normalizada como

$$T(z) = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} P_T(\Delta\phi_0(t))dt}{S \int_0^{\infty} P_i(t)dt} \quad (4.64)$$

teniendo en cuenta que $P_i(t) = \pi w_0^2 I_0(t)/2$ es la potencia instantánea a través de la muestra, $S = 1 - \exp(-2r_a^2/w_a^2)$ es la transmitancia lineal en la apertura y w_a denota el radio del haz en la apertura bajo el régimen lineal.

El parámetro S resulta de gran importancia en tanto que sólo cuando $S < 1$ es posible observar el comportamiento pico-valley (o viceversa) de $T(z)$; en principio para distorsiones de fase pequeñas ($|\Delta\phi_0| < 1$) pico y valle se presentan a la misma distancia con respecto al foco y para una no linealidad cúbica se estima en $\simeq 0.86 z_0$.

Si por el contrario las distorsiones de fase son grandes ($|\Delta\phi_0| > 1$), una evaluación numérica [17] de (4.63) y (4.64) muestran que dicha simetría se rompe lo cual ocasiona que el pico y el valle se muevan a $\pm z$ de acuerdo al correspondiente signo de la no linealidad aunque la distancia que los separa permanezca aproximadamente constante

$$\Delta Z_{p-v} \simeq 1.7 z_0 \quad (4.65)$$

Por otro lado, para $|\Delta\phi_0| < \pi$, la distancia entre el mínimo de transmitancia y máximo (ΔT_{p-v}), basados métodos numéricos [17] se determina que, con un $\pm 2\%$ de precisión, obedece la relación

$$\Delta T_{p-v} \simeq 0.406(1 - S)^{0.25} |\Delta\phi_0| \quad (4.66)$$

la cual resulta ser precisa hasta en un factor de $\pm 2\%$; esto tiene gran importancia pues nos revela la alta sensibilidad de la técnica de Z-scan, ya que por considerar un ejemplo, si tenemos un sistema capaz de detectar cambios de transmitancia de hasta un 1% estaremos en condiciones de medir cambios distorsiones en el frente de onda de hasta aproximadamente $\lambda/250$.

Como ya mencionamos, la técnica de Z-Scan nos permite calcular no sólo la parte real de la susceptibilidad eléctrica de tercer orden, si no que también nos permite calcular su parte imaginaria al trabajar en condiciones de grandes aperturas del diafragma ($S=1$), esta parte imaginaria es producto de los procesos de absorción no lineal que pueden darse en el material, como lo son la absorción multifotónica y la saturación de absorción.

Si partimos de un modelo de absorción de dos fotones podemos escribir la relación entre la parte real de la susceptibilidad y γ por medio de la expresión

$$\chi_R^{(3)} = 2n_0^2 \epsilon_0 c \gamma$$

mientras que la parte imaginaria se relaciona con la parte imaginaria del coeficiente de absorción β a través de

$$\chi_I^{(3)} = \frac{n_0^2 \epsilon_0 c}{\omega} \beta$$

donde ω es la frecuencia del campo óptico.

Dado que consideramos términos de absorción no lineales es necesario volver a resolver las ecs. (4.57) y (4.58) considerando ahora que el término de absorción tiene la forma

$$\alpha(I) = \alpha + \beta I.$$

Al resolverlas obtenemos que la distribución de irradiancia esta dada por

$$I_e(z, r, t) = \frac{I(z, r, t)e^{-\alpha L}}{1 + q(z, r, t)}$$

y la distorsión de fase por

$$\Delta\phi(z, r, t) = \frac{k\gamma}{\beta} \ln [1 + q(z, r, t)]$$

donde $q(z, r, t) = \beta I(z, r, t)L_{eff}$, de forma que al combinar las expresiones anteriores podemos obtener que el campo complejo a la salida de la muestra está dado por [17]

$$E_e = E(z, r, t)e^{-\alpha L/2} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{q(z, r, t)^m}{m!} \cdot \left[\prod_{n=0} \left(\frac{ik\gamma}{\beta} - \frac{1}{2} - n + 1 \right) \right]$$

Nuevamente el campo en la apertura puede ser obtenido de forma análoga a como se hizo anteriormente y de hecho el resultado es el mismo que en (4.62) con la ligera modificación de que tenemos que sustituir el término $(i\Delta\phi_0(z, t))^m/m!$ por el factor

$$f_m = \frac{(i\Delta\phi_0(z, t))^m}{m!} \prod_{n=0}^m \left(1 + i(2n - 1) \frac{\beta}{2k\gamma} \right)$$

y en lo demás el cálculo de la transmitancia se sigue exactamente de la misma forma; de manera que la integración de la irradiancia en este caso para obtener la potencia transmitida arroja la expresión

$$P(z, t) = P_i e^{-\alpha L} \frac{\ln [1 + q_0(z, t)]}{q_0(z, t)}$$

donde

$$q_0(z, t) = \frac{\beta I_0(t) L_{eff}}{1 + z^2/z_0^2}$$

y P_i se define de la misma forma que para el cálculo de la parte real. Para un haz gaussiano $P(z, t)$ puede ser integrada en el tiempo arrojándonos la transmitancia normalizada

$$T(z, S = 1) = \frac{1}{\sqrt{\pi} q_0(z, 0)} \int_{-\infty}^{\infty} \ln [1 + q_0(z, 0) e^{-\tau^2}] d\tau$$

Ésta integral puede ser fácilmente resuelta si suponemos que el factor $q_0(z, 0) e^{-\tau^2} < 1$, lo que nos permite desarrollar el logaritmo en serie de potencias e integrar, obteniendo así que la transmitancia normalizada para un material con β positiva esta dada por

$$T(z, S = 1) = 1 - \frac{\beta I_0 L_{eff}}{2\sqrt{2} (1 + z^2/z_0^2)} \quad (4.67a)$$

de la cual se obtienen los factores β , I_0 y z_0 , al ajustarla a los datos obtenidos del barrido con la condición $S = 1$.

DESARROLLO EXPERIMENTAL

5.1 Preparación de las películas

En trabajos previos se obtuvieron distintos derivados de la molécula orgánica de fluoresceína con el fin de mejorar su solubilidad en polímeros orgánicos e impedir su cristalización. Dichas moléculas resultaron ser solubles tanto en cloroformo como en dimetil formamida (DMF), al igual que el copolímero de acetato de vinilo y vinilpilorridona que fue utilizado como base para las moléculas colorantes.

Las moléculas colorantes fueron dispersadas en el copolímero utilizando DMF como solvente, ya que en cloroformo la solubilidad de algunos de los derivados no fue totalmente satisfactoria. Ambas fases fueron mezcladas a una concentración (derivado de fluoresceína/copolímero) de 70% en peso; una vez que ambas fases fueron disueltas por completo y homogeneizadas por medio de agitación mecánica, se depositaron películas delgadas sobre sustratos de cuarzo por medio de la técnica convencional de depósito ("casting") con el fin de lograr espesores del orden de $10\mu m$ a $100\mu m$; demasiado gruesas para ser obtenidas por "spin coating", con la cual es posible lograr una mayor uniformidad en el espesor de las muestras.

Una vez depositadas las películas, intentando dejarlas libres de polvo, se les evaporó el solvente calentándolas a una temperatura de $60^{\circ}C$ dentro de una estufa de vacío durante tiempos que variaron de 10 a 14 hrs, considerado suficiente para lograr evaporar todo el solvente, en virtud de que se observó que las películas endurecían por completo durante la primera hora y media de estar en la estufa.

Las películas libres del solvente fueron recubiertas con una capa de resina epóxica comercial mediante la técnica de spin coating, cuyo espesor varió entre $30\mu m$ y $50\mu m$ dada su alta viscosidad.

El objeto de este recubrimiento fue el de evitar la fotodegradación de las películas, observado con anterioridad. La capa de resina demostró prevenirla, por lo que todas las muestras fueron recubiertas; la transparencia de la resina para las longitudes de ondas requeridas fue confirmada por su espectro de absorción lineal, mientras el análisis aislado de una película de resina por medio de la técnica de Z-scan, demostró la ausencia de propiedades ópticas no lineales de tercer orden apreciables, por lo que se le consideró una buena solución al problema de fotodegradación¹⁷.

Los seis derivados de la fluoresceína utilizados se muestran a continuación, así como la abreviatura utilizada para identificarlos:

I: Di-n-butil Fluoresceína

II: Di-n-butil 4',5'-Dinitrofluoresceína

III: Di-n-butil 4',5'-Dibromofluoresceína

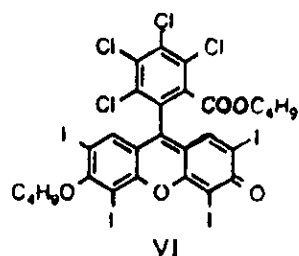
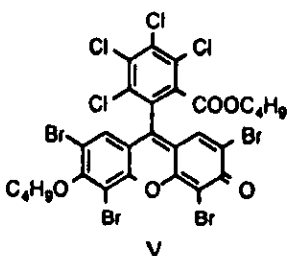
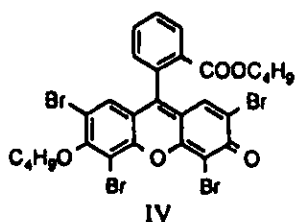
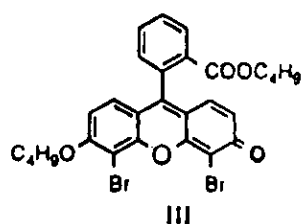
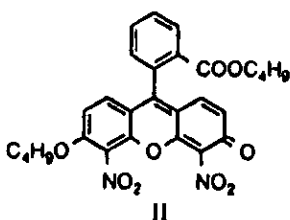
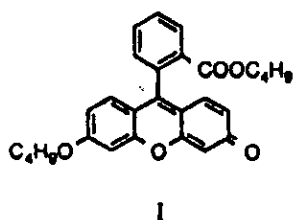
IV: Di-n-butil Eosin Y

V: Di-n-butil Phloxine B

VI: Di-n-butil Rosa de Bengala

El copolímero de acetato de vinilo y vinil pirrolidona se denotó como P7, mientras que la concentración del 70% en peso se denotó simplemente como 70.

¹⁷ La fotodegradación también ha sido observada en otro tipo de estudios con polímeros fotorefractivos, en los cuales se propone el eparedamiento de la película polimérica entre dos placas de vidrio, como medida para evitar la degradación.



Derivados de la fluoresceína

5.2 Z-Scan

La técnica de Z-scan fue implantada a 800nm por medio del láser continuo Innova Coherent 890 entonable de Ti:zafiro con un rango espectral de 731 nm a 929 nm, bombeado por un láser de Argon Innova Coherent 70C.

Para la detección se utilizó un medidor de potencia Newport Modelo 835, acoplado con un fotodetector compuesto por un fotodiodo de silicón modelo 818-UV, con un área de recolección de 1cm^2 y sensible a un rango de frecuencias desde 250nm a 1100nm; además se trabajó un atenuador desmontable, acoplado a la cabeza del detector, éste factor de atenuación fue compensado directamente por el medidor de potencia.

El arreglo experimental expuesto en el capítulo anterior, fue modificado gracias a que el medidor de potencia nos permitió obtener directamente la transmitancia normalizada, por lo que se presindió del primer detector.

Para el barrido se utilizaron dos placas acopladas movidas por medio de tornillos micrométricos con una resolución de $\pm 0.005\text{mm}$, permitiéndonos tener barridos de hasta 5 cm, lo cual resultó suficiente considerando la respuesta de las muestras y que la lente utilizada tuvo una distancia focal de $\sim 13\text{cm}$.

Los datos del Z-Scan presentados son promedios de tres a cinco barridos,

en general obtenidos al recorrer la muestra en dirección de $+z$, luego en la de $-z$ y así sucesivamente, con esto se buscó tener una buena estadística de los datos experimentales y comprobar la simetría en el comportamiento de la muestra en ambas direcciones; sin embargo, no se presentó la estabilidad esperada, por lo que en algunos casos se presenta el análisis por separado de los datos que se consideraron relevantes o con comportamientos interesantes en ambas direcciones del barrido.

En todas las mediciones, el índice de refracción lineal fue estimado y se le asignó el valor 2 ± 0.5 , lo cual representa una gran fuente de incertidumbre en nuestros resultados.

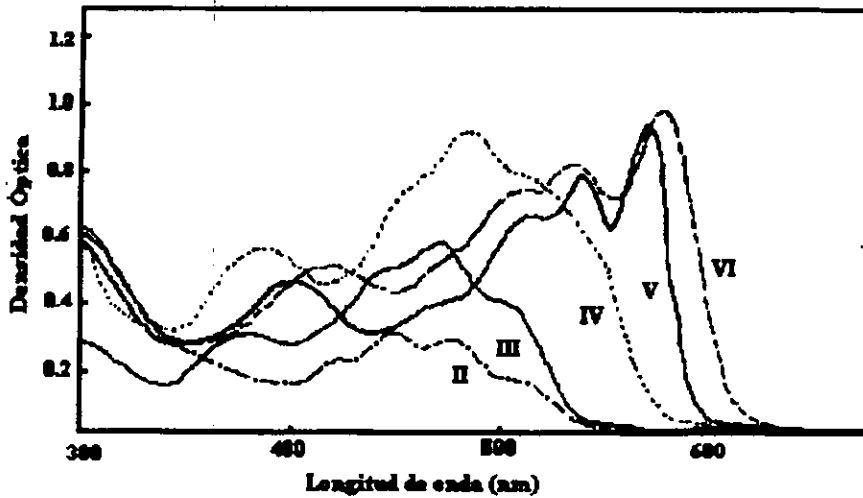
RESULTADOS

Antes de pasar a la presentación de los resultados cabe mencionar que durante el desarrollo experimental se presentaron los siguientes problemas:

1) Los espesores de las películas obtenidos por depósito directo no fueron uniformes en todo el sustrato, siéndolo preferentemente en la parte central; por lo que tanto la medida del espesor, como la zona de irradiación para el Z-Scan y los espectros de absorción fueron realizados en esa zona.

2) Se tuvieron problemas de estabilidad del láser entonable debido al sobrecalentamiento del de bombeo, ésto ocasiona una disminución progresiva de la potencia del etonable; dicho comportamiento fue obtenido en diferentes días y con distintos ritmos de calentamiento, observándose que para tiempos típicos de aproximadamente 5 min, la caída de la potencia no era mayor al 5% y podía ser aproximada por medio de un modelo lineal; todos los barridos se obtuvieron en tiempos que no rebasaron los cuatro minutos y los datos obtenidos de ellos fueron corregidos por medio del modelo anteriormente mencionado.

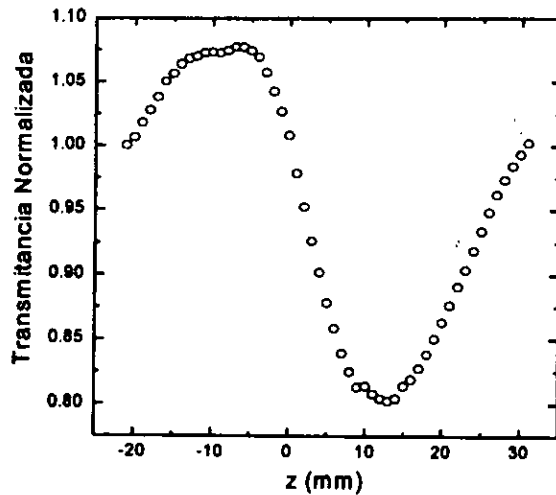
3) Con respecto a la estabilidad de la transmisión a través de las muestras, no todas se comportaron con la estabilidad esperada, observándose tendencias tanto a aumentar como a disminuir la transmisión de las muestras, por lo cual se tomo el valor máximo alcanzado en un lapso ~ 3 seg.



Espectros de Absorción

6.1 P7I70

A continuación se presentan los resultados del Z-Scan obtenidos para las películas dopadas con Di-n-butil Fluoresceína, primeramente se analiza la parte real, por lo que a continuación se muestra la gráfica obtenida para la transmitancia normalizada, en la cual podemos notar inmediatamente el signo negativo de la no linealidad, asociado al fenómeno de desenfoque

Z-Scan de muestra P7170 con $S=0.4$

en la siguiente tabla se muestran los valores relevantes para el cálculo de la susceptibilidad eléctrica de tercer orden

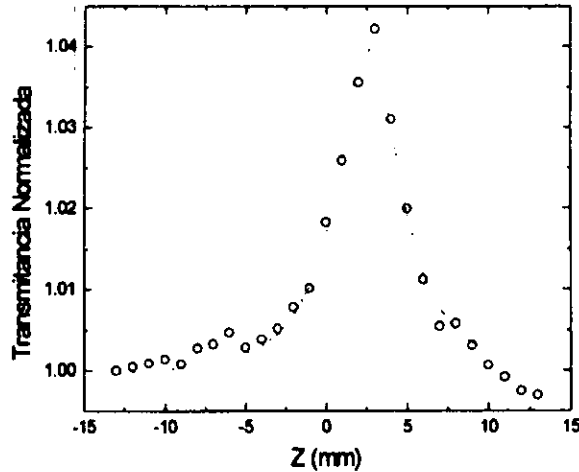
$L(m) \pm \delta L(m)$	$8 \times 10^{-5} \pm 5 \times 10^{-6}$
$\alpha(m^{-1}) \pm \delta\alpha(m^{-1})$	$1295.4 \pm 1 \times 10^{-3}$
$\Delta Z_{p-v}(m) \pm \delta\Delta Z_{p-v}(m)$	$2.2 \times 10^{-2} \pm 1 \times 10^{-3}$
$\Delta T_{p-v} \pm \delta\Delta T_{p-v}$	0.282 ± 0.001
$P_0(W) \pm \delta P_0(W)$	0.0775 ± 0.0001
$S \pm \delta S$	0.425 ± 0.001

considerando los datos anteriores y las relaciones obtenidas en el capítulo anterior obtenemos el siguiente valor para la susceptibilidad de tercer orden

$$\chi_R^{(3)}(\lambda = 800nm) = -1.1 \times 10^{-10} esu$$

con una incertidumbre asociada de $\delta\chi_R^{(3)} = 6 \times 10^{-11} esu$, cuya magnitud está determinada principalmente por la incertidumbre en el índice de refracción.

Para la parte imaginaria se obtuvo el siguiente comportamiento



Z-Scan para P7170 con $S=1$, la curva continua corresponde al ajuste utilizado para determinar el parámetro β y z_0

de la cual se desprenden los siguientes resultados.

$z_0(mm) \pm \delta z_0(mm)$	2.23 ± 0.1
$P_0(W) \pm \delta P_0(W)$	0.0726 ± 0.0001
$\beta(m/W) \pm \delta\beta(m/W)$	$-1.2 \times 10^{-12} \pm 4 \times 10^{-14}$

con los cuales obtenemos que el valor de la parte imaginaria de la susceptibilidad de tercer orden es

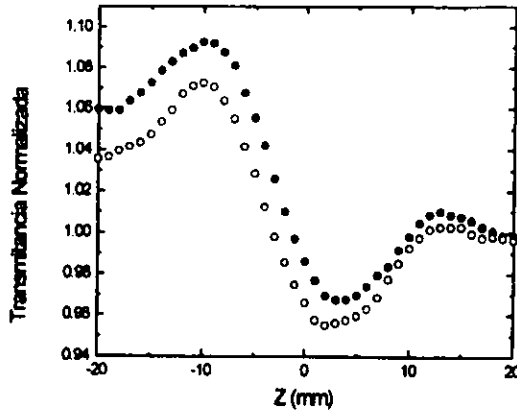
$$\chi_I^{(3)}(\lambda = 800nm) = -1.5 \times 10^{-12} esu$$

El comportamiento de la película fue un tanto variable y resultados previos parecen mostrar un cambio de signo de ambas partes de la susceptibilidad, lo cual no se volvió a ver al preparar dos muestras distintas de las cuales se obtuvo el mismo comportamiento haciendo el análisis incluso en distintos puntos dentro de la misma muestra.

6.2 P71170

A continuación se presentan los resultados obtenidos para las películas dopadas con Di-n-butil4',5''-Dinitrofluoreseina.

El barrido de Z-scan presentó el siguiente comportamiento



Z-scan obtenido de muestra P7II70 con S=0.45

en la cual se muestra una diferencia de comportamiento entre los barridos hechos de $-z \rightarrow +z$ (puntos rellenos) a aquellos realizados en el sentido opuesto, de $+z \rightarrow -z$ (puntos huecos), sin embargo los valores de ΔT_{p-v} y de ΔZ_{p-v} se mantienen prácticamente constantes, como se muestra en la siguiente tabla

	$-z \rightarrow +z$	$+z \rightarrow -z$
$L(m) \pm 5 \times 10^{-6}m$	6.1×10^{-5}	6.1×10^{-5}
$\alpha(m^{-1}) \pm 0.1m^{-1}$	1869.5	1869.5
$\Delta Z_{p-v}(m) \pm 1 \times 10^{-3}$	1.3×10^{-2}	1.2×10^{-2}
$\Delta T_{p-v} \pm 0.001$	0.125	0.118
$P_0(W) \pm 0.0001$	0.0274	0.0274
$S \pm 0.002$	0.45	0.45

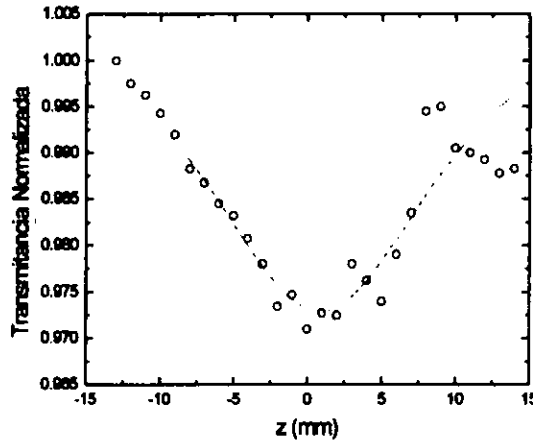
con los cuales obtenemos los siguientes valores

	$-z \rightarrow +z$	$+z \rightarrow -z$
$\chi_R^{(3)}(\lambda = 800nm)$	$-5.5 \times 10^{-11}esu$	$-4.8 \times 10^{-11}esu$

con una incertidumbre asociada de $\delta\chi_R^{(3)} = 3 \times 10^{-11}$; lamentablemente la gran incertidumbre asociada a nuestras medidas no nos permite determinar si realmente la diferencia es significativa, aunque a juzgar por los

valores de ΔT_{p-v} y ΔZ_{p-v} podemos decir que no hay un cambio apreciable de las propiedades ópticas de la muestra, por lo que habría que asociar dicho comportamiento a otro tipo de procesos.

Por otro lado, tenemos el comportamiento del barrido para $S=1$



Z-Scan de P7II70 con $S=1$

en el cual se muestra una gran dispersión de los datos y un comportamiento poco definido hacia la parte de las z 's positivas, las cantidades relevantes para la determinación de la parte imaginaria se muestran a continuación

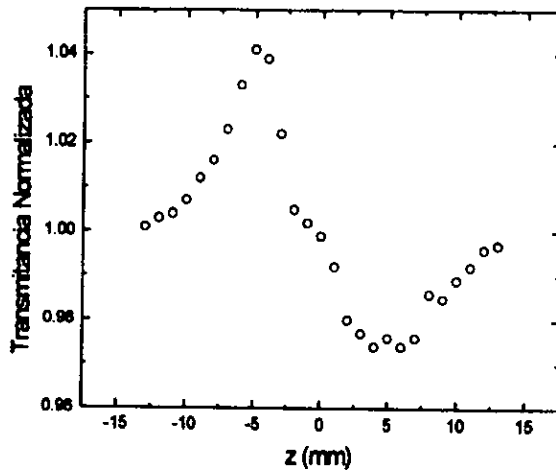
$z_0(mm) \pm \delta z_0(mm)$	10.0 ± 0.1
$P_0(W) \pm \delta P_0(W)$	0.0573 ± 0.0001
$\beta(m/W) \pm \delta\beta(m/W)$	$6 \times 10^{-12} \pm 4 \times 10^{-14}$

con los cuales determinamos el valor

$$\chi_I^{(3)}(\lambda = 800nm) = 7.3 \times 10^{-12} esu$$

6.3 P7III70

Analizaremos el comportamiento de la película dopada con Di-n-butil 4',5'-Dibromofluoresceína. A continuación se muestra el barrido para la parte real

Z-scan de P7III70 con $S=0.29$

los datos relevantes se resumen en la siguiente tabla

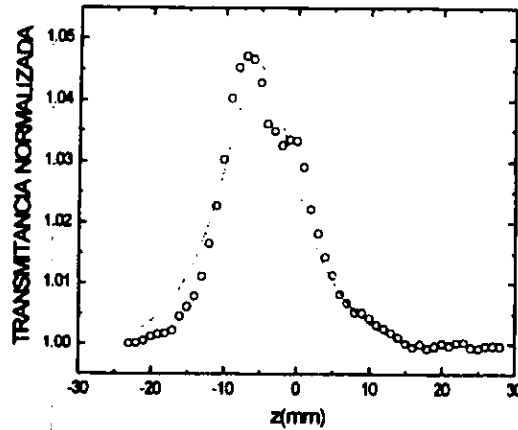
	$-z \rightarrow +z$
$L(m) \pm \delta L(m)$	$6.8 \times 10^{-5} \pm 5 \times 10^{-6}$
$\alpha(m^{-1}) \pm \delta\alpha(m^{-1})$	1473.4 ± 0.1
$\Delta Z_{p-v}(m) \pm \delta\Delta Z_{p-v}(m)$	$1.3 \times 10^{-2} \pm 1 \times 10^{-3}$
$\Delta T_{p-v} \pm \delta\Delta T_{p-v}$	0.071 ± 0.001
$P_0(W) \pm \delta P_0(W)$	0.092 ± 0.0001
$S \pm \delta S$	0.29 ± 0.001

de donde obtenemos que

$$\chi_R^{(3)}(\lambda = 800nm) = -8.7 \times 10^{-12} esu$$

con una incertidumbre asociada de $\delta\chi_R^{(3)} = 4 \times 10^{-12} esu$.

Por otra parte, el comportamiento del barrido para $S=1$ se presenta en la siguiente figura



Z-Scan de P7III70 con S=1

En la siguiente tabla se resumen los datos utilizados

$z_0(mm) \pm \delta z_0(mm)$	5.8 ± 0.1
$P_0(W) \pm \delta P_0(W)$	0.064 ± 0.0001
$\beta(m/W) \pm \delta\beta(m/W)$	$-5 \times 10^{-12} \pm 4 \times 10^{-14}$

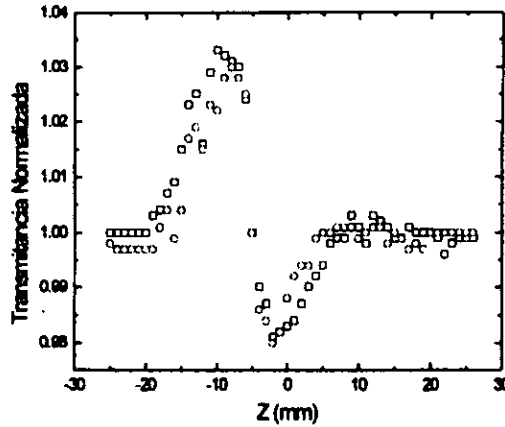
con los cuales obtenemos el valor

$$\chi_I^{(3)}(\lambda = 800nm) = -6.1 \times 10^{-12} esu$$

en esta parte se presentó un comportamiento extraño, pero constante en todos los espectros obtenidos, en la zona de transmitancia máxima, el cual no nos permitió hacer un ajuste totalmente confiable, finalmente se tomó la elección de tomar como referencia las bases del pico de transmitancia y despreciando algunos datos cercanos a $z = 0$.

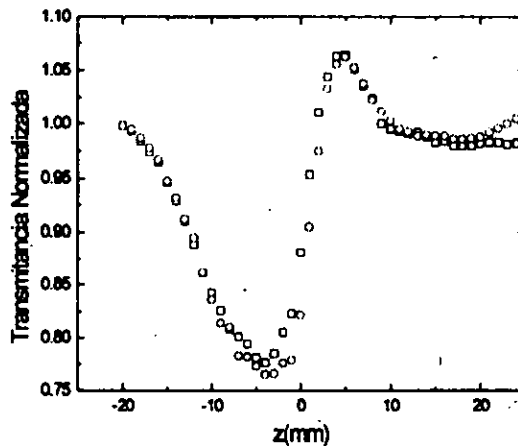
6.4 P7IV70

Los resultados obtenidos para la película dopada con Di-n-butyl Eosin Y fueron los que presentaron un comportamiento más interesante, ya que mostraron una evolución temporal clara, en un lapso de minutos, lo cual se expone a continuación, en donde los cuadrados representan barridos de $-z \rightarrow +z$, mientras que los círculos, barridos en la dirección opuesta



Z-scan para P7IV70 con $S=0.8$, el cual exhibe una no linealidad negativa

la gráfica anterior fue obtenida con un día de anterioridad a las presentada a continuación sobre el mismo punto de la muestra



Z-Scan de P7IV70 con $S=0.5$, en el cual se exhibe una no linealidad positiva.

En las gráficas anteriores muestran un claro cambio en el signo de la no linealidad, comportamiento no esperado más aún considerando que los valores de potencia del láser fueron similares como se muestra en la siguiente tabla, en la cual se resumen los datos utilizados para los cálculos, tomados de los barridos en dirección $-z \rightarrow +z$ y en donde se nombran *A* y *B* a los comportamientos de la primera y segunda gráfica respectivamente

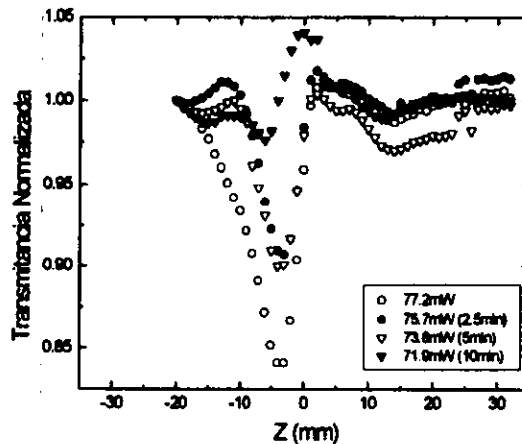
	A	B
$L(m) \pm 5 \times 10^{-6}m$	7.5×10^{-5}	7.5×10^{-5}
$\alpha(m^{-1}) \pm 0.1m^{-1}$	1575.3	1575.3
$\Delta Z_{p-v}(m) \pm 1 \times 10^{-3}m$	6.8×10^{-2}	8.3×10^{-2}
$\Delta T_{p-v} \pm 0.001$	0.05	0.298
$P_0(W) \pm 0.0001W$	0.0379	0.0405
$S \pm 0.002$	0.8	0.52

De donde se desprenden los siguientes valores

	A	B
$\chi_R^{(3)}(\lambda = 800nm)$	$-1.2 \times 10^{-11}esu$	$6.88 \times 10^{-11}esu$

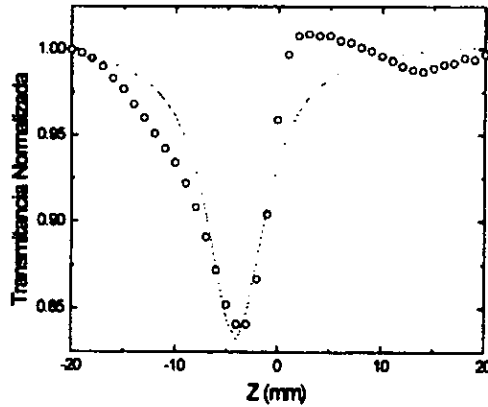
con una incertidumbre asociada de $\delta\chi_R^{(3)} = 1 \times 10^{-11}esu$ y $\delta\chi_R^{(3)} = 3 \times 10^{-11}esu$ respectivamente

A continuación se presentan las gráficas obtenidas para la parte imaginaria, en las cuales se presentó el siguiente comportamiento con respecto al tiempo

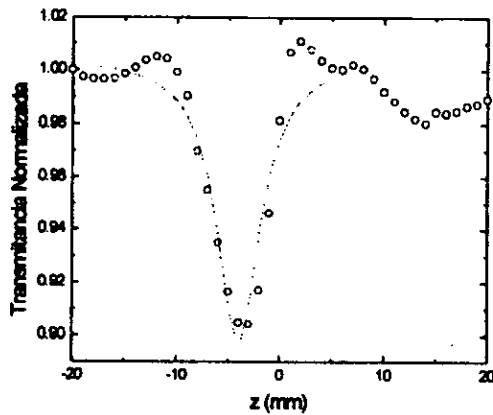


Z-Scan de P7IV70 con $S=1$, los barridos en dirección de $+z$ se muestran con puntos huecos, mientras que los que se hicieron en la dirección de $-z$ son los puntos sólidos

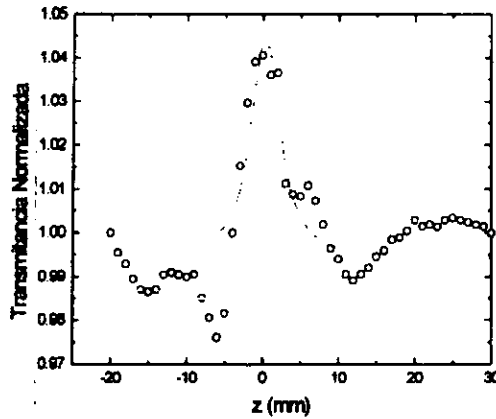
En las siguientes gráficas se muestran por separado cada una de los barridos anteriores, así como su ajuste



En la gráfica anterior se muestra la absorción más acentuada, la cual tiene signo positivo



estas gráficas nos muestran una gradual saturación de la absorción, lo cual se refleja en una mayor transparencia de la muestra conforme es expuesta a la luz laser y en un eventual cambio de signo de la absorción no lineal como se muestra a continuación



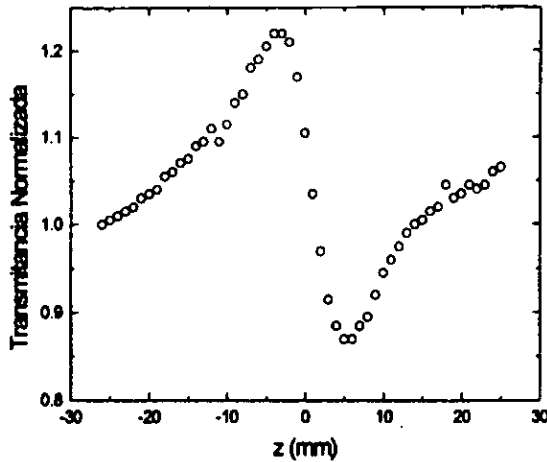
Para cada una de las siguientes gráficas se muestran tanto los datos relevantes como los valores obtenidos para la parte imaginaria de la susceptibilidad de tercer orden, nombrándolas A,B y C conforme fueron expuestas

	A	B	C
$z_0(mm) \pm 0.1mm$	3.4	2.5	2.2
$Po(W) \pm 0.0001W$	0.0772	0.0746	0.0719
$\beta(m/W)$	7.0×10^{-12}	3.8×10^{-12}	-1.6×10^{-12}
$\chi_I^{(3)}(\lambda = 800nm)$	$8.6 \times 10^{-12}esu$	$4.2 \times 10^{-12}esu$	$-1.93 \times 10^{-12}esu$

Es probable que el cambio en las propiedades se deba a la disminución de la potencia del láser, aproximadamente 93% de la potencia utilizada en A a la utilizada en C.

6.5 P7V70

En esta sección se analizan el comportamiento de las películas dopadas con Di-n-butil Phloxine B. A continuación se presenta el barrido para la determinación de la parte real



Z-Scan de P7V70 con S=0.13

A continuación los parámetros relevantes utilizados

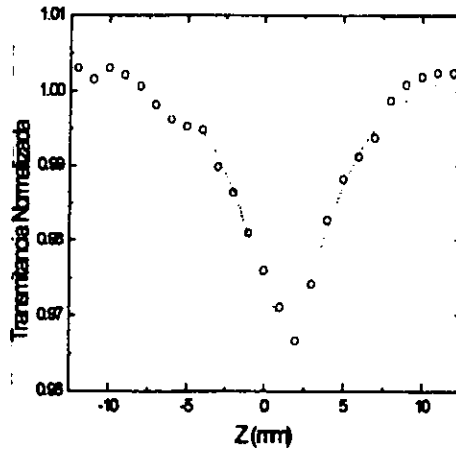
$L(m) \pm \delta L(m)$	$2.78 \times 10^{-4} \pm 5 \times 10^{-6}$
$\alpha(m^{-1}) \pm \delta\alpha(m^{-1})$	432.6 ± 0.1
$\Delta Z_{p-v}(m) \pm \delta\Delta Z_{p-v}(m)$	$9.7 \times 10^{-3} \pm 1 \times 10^{-3}$
$\Delta T_{p-v} \pm \delta\Delta T_{p-v}$	0.35 ± 0.001
$P_0(W) \pm \delta P_0(W)$	0.0107 ± 0.0001
$S \pm \delta S$	0.13 ± 0.001

de los cuales se obtiene el valor más grande de todos los compuestos

$$\chi_R^{(3)}(\lambda = 800nm) = -1.1 \times 10^{-9} esu$$

con una incertidumbre asociada de $\delta\chi_R^{(3)} = 1 \times 10^{-10} esu$, aunque cabe mencionar que en este caso se observó inicialmente un aumento gradual de la cantidad ΔT_{p-v} hasta estabilizarse en el valor presentado en la gráfica presentada.

Por otro lado, presentó el siguiente comportamiento para el barrido con S=1



Z-Scan de P7V70 con S=1

Los datos relevantes se presentan a continuación

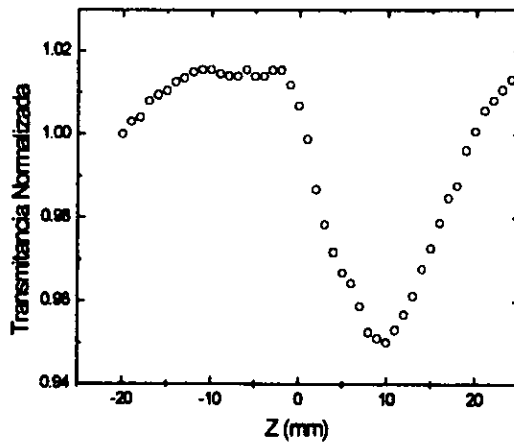
$z_0(mm) \pm \delta z_0(mm)$	3.5 ± 0.1
$P_0(W) \pm \delta P_0(W)$	0.044 ± 0.0001
$\beta(m/W) \pm \delta\beta(m/W)$	$2.7 \times 10^{-12} \pm 4 \times 10^{-14}$

con los cuales obtuvimos el valor

$$\chi_I^{(3)}(\lambda = 800nm) = 3.3 \times 10^{-12} esu$$

6.6 P7VI70

En esta sección se analizan las películas dopadas con Di-n-butil Rosa de Bengala, a continuación el comportamiento de la transmitancia en el barrido para la parte real



Z-Scan de P7VI70 con S=0.7

los datos relevantes para el cálculo se presentan a continuación

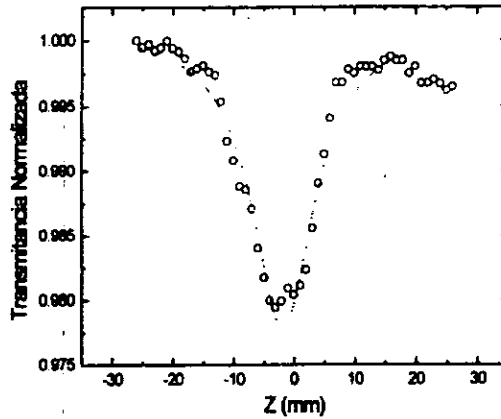
	$-z \rightarrow +z$
$L(m) \pm \delta L(m)$	$7.1 \times 10^{-5} \pm 5 \times 10^{-6}$
$\alpha(m^{-1}) \pm \delta\alpha(m^{-1})$	4151.9 ± 0.1
$\Delta Z_{p-v}(m) \pm \delta\Delta Z_{p-v}(m)$	$1.7 \times 10^{-2} \pm 1 \times 10^{-3}$
$\Delta T_{p-v} \pm \delta\Delta T_{p-v}$	0.07 ± 0.001
$P_0(W) \pm \delta P_0(W)$	0.0107 ± 0.0001
$S \pm \delta S$	0.7 ± 0.001

de donde se obtiene el valor

$$\chi_R^{(3)}(\lambda = 800nm) = -1.3 \times 10^{-11} esu$$

con una incertidumbre asociada de $\delta\chi_R^{(3)} = 1 \times 10^{-11} esu$

Mientras que el comportamiento para la parte imaginaria fue



Z-Scan de P7VI70 con S=1

para la cual se obtuvieron los datos siguientes

$z_0(mm) \pm \delta z_0(mm)$	6.23 ± 0.1
$P_0(W) \pm \delta P_0(W)$	0.0558 ± 0.0001
$\beta(m/W) \pm \delta\beta(m/W)$	$2.4 \times 10^{-12} \pm 4 \times 10^{-14}$

obteniendo finalmente el valor

$$\chi_I^{(3)}(\lambda = 800nm) = 2.9 \times 10^{-12} esu$$

6.7 Resumen de Resultados

Resumimos en la siguiente tabla los valores obtenidos mediante el Z-Scan

Película	$\chi_R^{(3)}(esu)$	$\chi_I^{(3)}(esu)$
P7I70	-1.1×10^{-10}	-1.5×10^{-12}
P7II70	-5×10^{-11}	7.3×10^{-12}
P7III70	-8.7×10^{-12}	-6.08×10^{-12}
P7IV70	1.2×10^{-11}	8.5×10^{-12}
	-6.88×10^{-12}	4.2×10^{-12}
		-1.9×10^{-12}
P7V70	-1.3×10^{-9}	3.3×10^{-12}
P7VI70	-1.1×10^{-11}	2.9×10^{-12}

A continuación se presentan los datos obtenidos para di-n-butil fluoresceína y di-n-butil 4',5'-dinitrofluoresceína, mediante la técnica de mezclado de cuatro haces degenerados a una longitud de onda de 532 nm¹⁸, lamentablemente los demás compuestos presentaron demasiada absorción por lo que no pudieron ser analizados por medio de ésta técnica en ésta longitud de onda.

Película	$\chi_R^{(3)}$ (esu)
P7I70	5.4×10^{-10}
P7II70	4.6×10^{-10}

Resultados obtenidos por medio de espectroscopía de absorción, estiman que la mejor respuesta no lineal la tiene el compuesto V, para el cual $\chi^{(3)} = 4.3 \times 10^{-12}$ esu.

¹⁸Éstos resultados fueron obtenidos en la Universidad de Massachusetts por el Dr. DVGLN Rao, y reportados en el trabajo "Some properties of dye molecules dispersed in host polymers" presentado en el International Symposium on Polymers, 10th National Congress of the Mexican Polymer Society and 2nd International Symposium on Materials for Modern Communication Systems realizado en Ixtapa en 1997.

DISCUSIÓN

Los resultados obtenidos no fueron de la calidad esperada, las grandes incertidumbres asociadas a ellos reflejan varias deficiencias.

La primera de ellas se debe a la falta de estabilidad del laser, la cual es fundamental en un experimento de Z-Scan, ya que el efecto cuantificado depende directamente de la intensidad del haz incidente.

La falla del laser y la inhomogeneidad de las muestras pudieron haber sido la causa principal de la falta de repetitibilidad de los barridos, lo cual trajo un aumento en la incertidumbre y confiabilidad de los datos.

Con respecto a los resultados, vale la pena resaltar los siguientes hechos:

Estos son consistentes en cuanto al signo de la parte real de la susceptibilidad eléctrica de tercer orden, lo cual era de esperarse pues todos los compuestos presentan el mismo tipo de estructura.

Comparándolos con los obtenidos por medio de DFWM notamos que se reafirma el hecho de que la Di-n-butil fluoresceína presenta una mayor respuesta que la molécula dopada con el grupo nitro, aunque ciertamente la diferencia no es tan grande como la que nosotros obtuvimos.

Comparando el orden de magnitud de nuestros resultados con los obtenidos en zona de resonancia por medio del DFWM, podemos pensar en la posibilidad de efectos térmicos provenientes de la relajación de los estados excitados, pues aunque es cierto que trabajamos fuera de la zona de resonancia lineal, la utilización de un laser continuo y los procesos de absorción de dos fotones detectados en las películas P7II70, P7IV70, P7V70 y P7VI70¹⁹, pudieron ser el origen de fenómenos de éste tipo. Por lo anterior, es posible que el orden de magnitud de la susceptibilidad debida a procesos únicamente electrónicos, se encuentre uno o dos ordenes de magnitud por debajo de los obtenidos.

¹⁹Mencionados en orden de magnitud decreciente, lo cual concuerda con el hecho de que el máximo de absorción lineal de los derivados se va alejando de los 400nm conforme nos movemos de di-n-butil fluoresceína a di-n-butil Rosa de Bengala.

Únicamente las películas P7I70, P7III70 y posiblemente la P7IV70 presentaron absorción saturada, esto puede ser explicado en términos de los reportes previos de biestabilidad óptica([5]) en la molécula de fluoresceína, al igual que eosyn Y. Aunque los resultados reportados en dicho artículo se hicieron en películas dopadas con concentraciones relativamente bajas (20%), y se asocian biestabilidades provenientes de distintos mecanismos para cada una de éstas moléculas, es factible pensar que aun a las concentraciones utilizadas en nuestras películas, el mismo tipo de fenómenos puedan tener lugar.

Por otro lado, lo que es consistente con los resultados obtenidos por medio de otros métodos es que la respuesta más grande la ofrece la película P7V70, dopada con di-n-butyl phloxine B, la cual muestra un cambio notable en el pico máximo de absorción lineal, fuera del patrón general seguido por las demás fluoresceínas. Dicho pico se hubica a aproximadamente a 565nm y es consecuencia de la introducción de los cloros al anillo fenil de la molécula. La introducción de éstos átomos a la estructura parece favorecer ampliamente la polarizabilidad de la molécula.

CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

Los resultados obtenidos no fueron de la calidad esperada y solo pueden ser reportados como resultados previos, ya que existieron una gran cantidad de factores que no fueron controlados adecuadamente.

Los seis derivados de la fluoresceína presentan propiedades ópticas interesantes, aunque el sistema dopado con di-n-butil phloxine B parece ser el que posee una mayor respuesta, esto nos lleva a pensar en la posibilidad de continuar los estudios a cerca de éste tipo de sistemas dopados, con el fin de proponer las modificaciones pertinentes que nos permitan obtener materiales con un adecuado orden de $\chi^{(3)}$ para su utilización en dispositivos ópticos.

Este trabajo nos permite vislumbrar los siguientes caminos para continuar la investigación:

a) Determinar con mayor certidumbre el valor de $\chi^{(3)}$ en las longitudes de onda a las cuales se pueda tener acceso, de forma que se pueda tener una idea más clara de la relación de dispersión de éstos materiales, lo cual resulta de gran importancia al momento de utilizar éste tipo de materiales en la construcción de dispositivos ópticos.

b) Determinar por medio de otras técnicas como DFWM o Z-Scan de dos colores, el origen y tiempo de respuesta de las no linealidades presentadas por estos sistemas. Especialmente resultan interesantes las propiedades de biestabilidad óptica ligadas a la absorción de la saturación, ya que en buena medida, los tiempos de respuesta del material están ligados a éste tipo de propiedades, lo cual podría dar pautas para la optimización química de tales moléculas.

c) Determinar la relación entre el orden de magnitud de $\chi^{(3)}$ y la concentración de los grupos colorantes dentro de la matriz polimérica con el fin de optimizar la respuesta de los materiales, lo cual además no daría una mejor idea del tipo de procesos que pueden surgir en éste tipo de sistemas

dopados.

d) Determinar la dependencia del orden de magnitud de $\chi^{(3)}$ con respecto a la temperatura, ya que resulta fundamental con el fin de crear dispositivos ópticos funcionales. Es de sospecharse que dada la anisotropía de la molécula de la fluoresceína, el efecto de la orientación sea muy importante en cuanto a las propiedades del bulto se refiere, y como ya hemos visto, la polarización debida a la reorientación de las moléculas depende drásticamente de la temperatura.

e) Valdría la pena caracterizar las propiedades de segundo orden de tales moléculas, lo cual solo puede llevarse a cabo si las películas dopadas logran orientarse mediante algún proceso mecánico o eléctrico; este efecto de orientación podría incrementar las propiedades de tercer orden.

Es necesario ampliar nuestro conocimiento acerca de los mecanismos fundamentales que se llevan a cabo en este tipo de sistemas con el fin de aprovechar al máximo las ventajas que puede ofrecer la síntesis química, en cuanto a la optimización de las propiedades ópticas se refiere; lo cual nos permitirá elegir las estrategias adecuadas para el análisis de las propiedades de interés.

Bibliografía

- [1] P.N.Prasad and D.J.Williams. *Introduction to nonlinear optical effects in molecules and polymers.*(John Wiley & Sons, Inc.1991)
- [2] M.A.Kramer, W.R.Tompkin, R.W.Boyd. "Nonlinear-Optical Interactions of Fluorescein doped Boric-Acid Glass". *Phys. Rev. A* 34, 2026-2031 (1986)
- [3] M.R.Tompkin, M.S.Malcuit, R.W.Boyd. "Enhancement of the non linear optical properties of fluorescein doped boric-acid glass through cooling". *Appl. Optics* 29, 3921-3926 (1990)
- [4] C.Maloney, W.Blau. "Transient nonlinear optical behavior of fluorescein-doped boric acid glass". *J.Opt.Soc.A.B.* 9, 2225-2229 (1992)
- [5] S.Speiser, F.L.Chisena. "Optical bistability in dye molecules". *J.Chem.Phys* 89, 7259-7267 (1988)
- [6] Z.F.Zhu, E.M.Garmire, *IEEE J.Quantum Electron.*19, 1495 (1983)
- [7] R.P.Feynman, R.B.Leighton y M.Sands. *The Feynman Lectures of Physics.* (Addison-Wesley Publishing Company.3^{era}ed.,Voll,II,1965.)
- [8] I.E.Tamm. *Fundamentos de la teoría de la electricidad.* (Editorial Mir, 9^{na} ed.1975.)
- [9] D.J.Griffiths. *Introduction to Electrodynamics.* (2da ed. Prentice-Hall,Inc. 1989)
- [10] R.W.Boyd. *Nonlinear Optics.* (Academic Press.1992)
- [11] Shen. *Principles of nonlinear optics.* (Wiley, New York 1984).

- [12] Fessenden R.J., J.S. Fessenden. *Organic Chemistry*.(Willard Grant Press.USA.1979)
- [13] Bruice P.Y.. *Orgánic Chemistry*.(Prentice Hall.USA. 1995)
- [14] Clark B.J., T.Frost and M.A.Russell.*UV Spectroscopy, Techniques,Instrumentation, Data Handling*. (Chapman and Hall. UK. 1993)
- [15] M.A.Kramer, W.R.Tompkin, R.W.Boyd. "Nonlinear-Optical Interactions of Fluorescein doped Boric-Acid Glass". *Phys. Rev. A* 34, 2026-2031 (1986)
- [16] Kobiakov A., Lederev I. "Cascading of quadratic nonlinearities, an analytical study".*Phys. Rev.A.* 54(4), 3455-3471, 1996
- [17] Sheik-Bahae M., A.Said, T.Wei, D.Hagan, E.Van Styland. "Sensitive Measurement of Optical Nonlinearities Using a Single Beam". *IEEE J. Quantum Electronics.*26 (4). 760-769.1990
- [18] D.Weaire, B.S.Whwerrett, D.A.B.Miller, and S.D.Smith. "Effect of low-power nonlinear refraction on laser beam propagation in InSb".*Opt. Lett.* 4, 331-333, 1974