

## UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

# RESPUESTA OPTICA NO LINEAL DE CRISTALES LIQUIDOS DOPADOS.



Т		E		S		I		S
QUE	P/	ARA	OBTE	NER	EL.	τιτυι	0	DE
۴	l	İ	S		i	С		0
Ρ	R	ε	S	E	Ν	Ť	А	:
LIZ	ΈΕΤ	ΤE	G	O N	ZAI	E Z	L	ΕE



DIRECTORES DE TESIS: M. EN C. JOSE ALBERTO OLIVARES LECONA

MEXICO, D. F.



ENERO DE 2002



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.



.

M. EN C. ELENA DE OTEYZA DE OTEYZA Jefa de la División de Estudios Profesionales de la Facultad de Ciencias Presente

Comunicamos a usted que hemos revisado el trabajo escrito:

"Respuesta Optica No Lineal de Cristales Líquidos Dopados"

realizado por GONZALEZ LEE LIZETTE

con número de cuenta 92225710-Q quién cubrió los créditos de la carrera de Física.

Dicho trabajo cuenta con nuestro voto aprobatorio.

Atentamente

Director de Tesis Propietario ivares M. EN C. JOSE ALBERTO OLIVARES LECONA Propietario DR. ROSALIO FERNANDO RODRIGUEZ ZEPEDA Propictario DR. RUFINO DIAZ URIBE Villausierais Torres Suplente M. EN C. MIRNA VILLAVICENCIO TORRES Suplente OIten 11 DR. ROBERTO ORTEGA MARTINEZ Consejo Departamental de Físi DRA. PATRICIA GOEDSTEIN MENAC Coordinadora de Licencialura

#### DEDICATORIAS

Esta tesis se la dedico a Gloria, mi madre. quien en sus desvelos y empeño ha hecho de mi quien ahora soy. A Jesús, mi padre. quien con su fortaleza e inquebrantable energía me ha enseñado a no rendirme en el camino por más duro que éste sea.

No sin menos importancia a mi pequeña luz de nobleza Daniel, mi hermano menor, quien con su gran cantidad de preguntas y enorme confianza en mí, me ha impulsado a no comformarme nunca.

Y claro, a Edgar Jesús, mi Doctor familiar y gran hermano. quien me ha demostrado que la vida es una lucha constante y que sólo falta un poco de voluntad para tocar el cielo. A Gabriela, mi cuñada. quien ha traido a nuestras vidas un nuevo brote de fe, mi sobrino Alvaro Jesús.

No podía faltar mi querido abuelo Alvaro, quien dio luz a mis días de infancia. Y aunque no me demuestra mucho su cariño, sé que me ama y está orgulloso de mí en todo momento.

Por otro lado, quisiera abrir un paréntesis para una dedicatoria muy especial a todas las personas que estuvieron siempre conmigo apoyándome. A Xóchitl. que aunque aveces no sepa como demostrarle mi cariño siempre está presente en cada parte de mi vida. A Raquel por todo aquello que hemos vivido y por lo que todavía no. A Deyanira, por su incansable paciencia y su infinita ternura. A mi querido ucraniano, Yaroslav, quien llegó a mi vida en segundos y se alojó en ella para siempre. A Francisco Reynaga, por la hermosa amistad que construimos, a pesar de su escasa emotividad. A Gabriel por el apoyo y la tranquilidad que siempre me ha trasmido a lo largo de nuestra amistad.

Así como a Catalina, Verónica, Sebastian, Ana, Diana, Claudia, Gerzaint, Daniel,....etc.. quienes formaron una parte muy importante de mi vida personal y profesional.

Todas estas personas han sido una parte muy esencial del trayecto de mi vida, pero nadie podrá igualar jamás la contribución que dio a mi mundo mi siempre mío Humberto Jair Híjar Juárez, no sólo en mi vida profesional sino también en la personal, sin él no sería parte de lo que soy ahora. Podría llenar hojas completas explicando el porque él forma una parte indispensable de mí, de mi vida, de mi trayecto, de mi futuro.... pero no terminaría nunca, además él lo sabe y eso me basta.

Te conozco un poco y eres mío.

#### AGRADECIMIENTOS

Estos son logros que duelen porque no los construimos solos. Hoy Dios me ha permitido cerrar este pequeño ciclo de mi formación profesional, y es a él a quien le debo todo lo que soy y he logrado. Le doy gracias por haberme privilegiado con unos ejes extraordinarios, mis padres.

Quisiera agradecer a José Alberto Olivares Lecona. quien con su dedicación e incansable paciencia ha contribuido en mi formación académica. A él. que antes que jefe ha desempeñado el gran papel de amigo.

Al Dr. Juan Adrián Reyes Cervantes, ya que sin su apoyo y su gran interés esta tesis no sería lo que ahora es. Gracias por invertir parte de su tiempo en mi formación profesional.

No he de olvidar al Dr. Rosalío Fernando Rodríguez Zepeda quien me brindó la confianza y la posibilidad de ser parte de su grupo de investigación en Cristales Líquidos.

Quisiera agradecer especialmente a la M. en C. Mirna Villavicencio Torres, al Dr. Rufino Díaz Uribe y al Dr Roberto Ortega Martínez, quienes contribuyeron enormemente para mejorar este trabajo a través de sus consejos y sugerencias.

Especialmente al Dr. José Manuel Hernández Alcántara, por la disposición que mostró siempre para colaborar con este trabajo, en particular, por permitirme utilizar parte del material de su laboratorio.

4

Finalmente quisiera agradecer a PROBETEL y al Sistema Nacional de Investigadores por el apoyo económico que me brindaron para el inicio y la terminación de esta tesis. Y más que obvio a la Universidad Nacionnal Autonóma de México, por haberme abierto sus puertas en todo momento.

# Índice General

	0.1	INTRODUCCION	
1	COI	ICEPTOS BASICOS DE CRISTALES LIQUIDOS 21	
	1.1	Cristales líquidos	
	1.2	Estructuras moleculares	}
	1.3	Clasificación	j
		1.3.1 Nemáticos	6
		1.3.2 Colestérico	8
		1.3.3 Esmécticos	9
	1.4	Distorsión en el alineamiento	0
		1.4.1 Deformaciones elásticas	1
		1.4.2 Influencia de un campo eléctrico externo	34
		1.4.3 Efecto Freederickzs	37
	2 AI	GUNOS CONCEPTOS DE OPTICA NO LINEAL 3	38
	2.1	Optica no lineal	39
	2.2	Medio de Kerr	43

.

	2.3	Dopaje por tintas en cristales líquidos	18
	2.4	Autoenfocamiento.	51
	2.5	Técnica Z-scan	54
3	$\mathbf{EL}_{I}$	ABORACION Y CARACTERIZACION DE CELDAS	64
	3.1	Preparación de celdas de cristales líquidos	64
		3.1.1 Limpieza de placas de vidrio	64
		3.1.2 Alineación inducida	66
		3.1.3 Preparación de cristales líquidos	67
		3.1.4 Ensamble de celdas	68
	3.2	Caracterización de celdas	70
		3.2.1 Resultados de la caracterización	71
4	M	EDICION DE PROPIEDADES OPTICAS	77
	4.1	Obtención de las curvas de absorción lineal	77
		4.1.1 Determinación del coeficiente de absorción lineal	84
	4.2	2 Técnica Z-scan en nemáticos	85
	4.3	3 Medición de la cintura del haz gaussiano	90
	4.4	4 Implementación de la técnica Z-scan	93
	5 A	NALISIS DE RESULTADOS	105
	6 C	ONCLUSIONES	115

# Índice de Figuras

- 1.2 Estructura química para el cristal líquido nemático 5CB, el cual consta de dos anillos de benzeno, unidos por un enlace rígido. 24
- 1.3 Modelo que representa la estructura de las moléculas de un cristal líquido en forma de barras, donde n es el vector director y apunta en la dirección del alineamiento espontáneo del nemático. 24

1.5 Celda de cristal líquido en fase colestórica. A la izquierda	ı se
muestra la proyección del vector ${f n}$ en el plano del dibujo. $A$	A la
distancia $h$ en la cual el vector ${f n}$ regresa a su dirección orig	inal
se le conoce como paso o "pitch".	29
1.6 Esquema de la configuración de un cristal líquido esméctico	o, el
cual tiene un arreglo por planos	30
1.7 Alineación de las moléculas de un cristal líquido inducidas	por
tratamiento químico para la configuración homeotrópica. y	' por
frotamiento para la configuración planar.	31
1.8 Deformaciones básicas en un cristal líquido nemático: s	play,
twist y bend.	33
2.1 Esquema en donde se muestra la distorsión de una celda hon	neotrópi-
ca de espesor $L$ , originada por un campo externo	45
2.2 Esquema donde se muestra que $ heta$ representa el ángulo que f	orma
el vector de onda k y el director n.	47
2.3 Compuesto carbonílico antroquinona formado por tres a	millos
de benzeno enlazados linealmente incluyendo un par de oxi	genos
con enlaces dobles en las direcciones perpendiculares.	48
2.4 Estructura química para la tinta dicróica D16	49

٠

2.5	Transición estructural de un estado trans (a) a un estado $cis$ (b)	
	bajo la acción de un campo óptico incidente, que da origen a un	
	cambio de estructura lineal a en forma de herradura; conocida	
	como fotoisomerización.	51
2.6	Diagrama esquemático del sistema necesario para observar el	
	efecto de autoenfocamiento en un cristal líquido nemático en	
	configuración homeotrópica. Aquí $w_o$ representa la cintura del	
	haz	53
2.7	Esquema empleado en la técnica z-scan, en el cual se mues-	
	tran sus componentes principales. TS representa la platina de	
	translación que desplaza a la muestra antes y después de la dis-	
	tancia focal de la lente	55
2.8	Gráfica de Z-scan, la cual muestra un índice de refracción no-	
	lineal $n_2$ positivo (línea continúa) y negativo (línea punteada).	56
9.1	Técnica de inmersión empleada para introducir el tratamiento	
J.I	ruímico en las celda que induzca una configuración homeotrópica.	66
0.0	Dispecitivo empleado para eliminar el exceso de lecitina en las	
3.Z	oldea la qual se realizó por evaporación.	67
	ceidas, lo cual se realizo por eneperante de las celdas, con placas	
3.3	Diagrama que representa el ensanole de las contas, con plana	60
	conductoras.	00
3.4	Dispositivo de prensado para fabricar las celdas de cristal líquido.	69

3.5	Técnica empleada para introducir el cristal líquido dentro de la	
	celda de placas conductoras.	70
3.6	Representación del dispositivo empleado en un microscopio de	
	polarización. En este caso se observa que una celda de cristal	
	líquido nemático en configuración homeotrópica, no produce dis-	
	torsión alguna al campo óptico aplicado cuando se gira la mues-	
	tra en torno a su cje óptico.	71
3.7	Imágenes obtenidas antes (izquierda) y después (derecha) de	
	girar la celda de 5CB $+$ 0.3% D4, en el microscopio de pola-	
	rización. En esta imagen se observan algunos defectos o partícu-	
	las de polvo, pero se aprecia que la intensidad de la luz trans-	
	mitida no cambia al girar la celda, por lo que la celda tiene una	
	alineación homeotrópica.	72
3.8	Lo mismo que la figura 3.7, pero para la celda 5CB + $0.5\%$ D4.	73
3.9	Lo mismo que la figura 3.7, para la celda 5CB + 5% R4. Esta	
	imagen muestra la homogencidad espacial obtenida en la fabri-	
	cación de esta celda.	. 74
3.1	0 Lo mismo que la figura 3.7, para la celda E7 + 0.5% D16	. 74
3.1	1 Lo mismo que la figura 3.7, para la celda E7 + 0.5% R4. Nótese	
	que las imperfecciones en esta celda son mínimas.	. 75

3.12 Lo mismo que la figura 3.7, para la celda 5CB + 0.3% R4. A diferencia de las celdas anteriores, ésta presenta una gran cantidad de defectos y partículas de polvo, debido a ello fué necesario seleccionar la región más homogénea, con la finalidad de aplicar la técnica Z-scan en dicha región. 3.13 Imágenes para una región de la celda de 5CB + 0.3% R4, con el microscopio de polarización. Cada una de estas imágenes muestran un giro de la celda entre los polarizadores cruzados del microscopio. Se observa que en cada giro se obtiene un cambio en la intensidad del campo óptico transmitido, por lo Partes constituyentes, compartimiento de celdas y dispositivo 4.1 de iluminación, del espectrofotómetro Milton Roy 3000. . . . . . 79 Curvas de absorción obtenidas con el espectrofotómetro Milton 4.2 Roy 3000, para el cristal líquido 5CB dopado con R4 a diferentes concentraciones (0.3% y 0.5%). La línea punteada señala la longitud de onda  $\lambda = 514nm$ . 30 4.3Curvas de absorción obtenidas con el espectrofotómetro Milton 4.4 Roy 3000, para el cristal líquido 5CB dopado con R4 y D4 al 0.5%..... -81

.

4.12	Perfil gaussiano obtenido con el dispositivo que se muestra en	
	la figura 4.11.	91
-4.13	Perfil gaussiano obtenido con el dispositivo de la figura 4.14.	92
4.14	Diagrama experimental empleado en la técnica Z-scan, para una	
	celda de cristal líquido nemático en configuración homeotrópica.	94
4.15	Curvas de Z-scan para la celda de 5CB+0.3% D4 a una potencia	
	de entrada de 1 mW. Para ambas curvas el haz incide en el	
	mismo punto, pero las mediciones de cada curva se realizaron	
	con 5 horas de diferencia.	97
4.16	Curvas experimentales de transmitancia y absorción para el	
	cristal líquido E7+0.5% D16, y curva obtenida eliminando los	
	efectos de absorción.	98
4.17	Curvas experimentales medidas con la técnica Z-scan, obtenidas	
	a las concentraciones 0.3% y 0.5% de D4, para el cristal líquido	
	5CB	99
118	3 Curvas obtenidas con la técnica Z-scan para 5CB + 0.3% R4 y	
	5CB + 0.3% D4 a 1 mW.	. 100
4 10	Lo mismo que en la figura 4.18, pero para 5CB + $0.5\%$ R4 y	
4,11	5CB ±0.5% D4	. 100
1.01	0. Lo mismo que en la figura 4.18, pero para $E7 + 0.5\%$ R4 y E7	
4.2	U LO IIIIsino que en la ligura $rico, paro para rico de relativo	. 101
	+ 0.5% D16 a una potencia de $\sim$ 2 mm.	

4.21	Curvas de Z-scan para la celda E7 + $0.5\%$ D16, para incidencia
	a 90° y a 45°. En el segundo caso la técnica se aplicó en los
	estados de polarización paralelo ıı y perpendicular $\pm$ al plano de
	incidencia
4.22	Curvas experimentales obtenidas a diferentes potencias obtenidas
	con la técnica Z-scan para el cristal líquido E7+0.5% D16 103
4.23	Curvas de absorción correspondientes a las curvas de transmi-
	tancia contra posición de la figura 4.22.
4.24	Curvas de absorción obtenidas para el cristal líquido E 7 $+\ 0.5\%$
	R4
5.1	Ajuste polinomial a segundo grado para el cristal liquido 5CB
	dopado con tinta R4 a diferentes concentraciones, $0.3\%$ y $0.5\%$ . 108
5.2	Lo mismo que la figura 5.1 pero para la tinta D4 108
5.3	Ajuste polinomial de segundo grado para el cristal liquido 5CB
	dopado al 0.5% con diferentes tipos de tinta, R4 y D4 109
5.4	Ajuste polinomial de segundo grado para la tinta R4 a una con-
	centración del 0.5% para diferente cristal líquido, 5CB y E7. $\therefore$ 109
5.5	Ajuste polinomial de segundo grado para 5CB dopado al 0.5%
	con la tinta D16, para los casos a incidencia normal (90°) y a
	incidencia a 45° con una polarización perpendicular al plano de
	incidencia

	Ajuste polinomial de primer grado para 5CB dopado al $0.5\%$	5.6
	con la tinta D16, a incidencia a 45° con la polarización paralela	
. 111	al plano de incidencia.	

### 0.1 INTRODUCCION

Los cristales líquidos exhiben una gran variedad de fenómenos inducidos por campos electromagnéticos. Particularmente la interacción con campos ópticos ha sido explotada ampliamente en la construcción de diversos dispositivos que van desde pantallas de computadora hasta moduladores y válvulas electroópticas [1]. A principios de los años ochentas se encontró que cuando un campo óptico rebasa cierta intensidad umbral, éste puede modificar la configuración orientacional de una celda de entre  $10\mu m$  y  $100\mu m$  de espesor, de tal forma que las moléculas del cristal líquido se orienten en promedio, en dirección paralela a la componente eléctrica del campo óptico, a éste fenómeno se le denominó la transición de Freederickzs óptica. A partir de entonces se han utilizado a los cristales líquidos puros para producir fenómenos ópticos no lineales con potencias relativamente moderadas (~ 100 mW) [2].

En la última década se ha observado que al combinar los cristales líquidos con pequeños porcentajes ( $\sim 0.5\%$ ) de tintas dicróicas, que son materiales que absorben energía óptica preferentemente en cierta dirección [3], tiene como consecuencia una reducción de dos órdenes de magnitud en el valor umbral de la transición de Freederickzs óptica. A este fenómeno se le ha llamado el efecto Janossy [4] y permite realizar una gran cantidad de fenómenos no lineales con potencias muy accesibles ( $\sim 1$  mW), como son el autoenfocamiento, la modulación de fase, entre otras [5]. Sin embargo, este efecto y su contribución a cantidades observables experimentalmente no han sido suficientemente estudiados ni teóricamente ni experimentalmente por lo cual no está completamente entendido. El estudio de procesos ópticos que involucran al efecto Janossy ayudaría a la comprensión básica del papel que juegan las pequeñas cantidades de tinta dicróica que se agregan al cristal líquido. De hecho, en la actualidad no existen modelos teóricos bien establecidos capaces de describir la interacción de los cristales líquidos con los pequeños porcentajes de tinta. A lo sumo, ciertos autores [6] basados en argumentos de campo medio utilizan las mismas ecuaciones constitutivas de cristales líquidos puros reescalando algunas de sus propiedades con los valores experimentales observados en cristales líquidos dopados.

Cabe mencionar que el efecto Janossy también es importante desde el punto de vista tecnológico porque podría extender y mejorar las aplicaciones de los cristales líquidos dopados en una gran variedad de dispositivos ópticos.

En materiales tipo Kerr que se definirán en la sección 2.2, para los cuales el índice de refracción depende de la intensidad, tradicionalmente se utilizan técnicas bien establecidas como Z-scan para determinar la susceptibilidad eléctrica [7]. En el caso concreto de los cristales líquido se ha utilizado está técnica para medir las susceptibilidades de tercer orden en materiales puros [8], y dopados con tinta [9]. Sin embargo, en estos trabajos no se ha estudiado a detalle la dependencia de la respuesta óptica no lineal con la intensidad del haz aplicado. El objetivo de este trabajo es dar evidencia experimental de que pueden existir procesos de orden superior al tercer orden, inducidos en la respuesta óptica no lineal de cristales líquidos dopados en el límite débilmente no lineal. Sin embargo, no se discernirá sobre los mecanismos físicos involucrados en los procesos ópticos no lineales que dan origen a los resultados experimentales presentados.

Especificamente, se construirán diferentes celdas con cristales líquidos dopados a varias concentraciones en configuración homeotrópica y se caracterizarán por métodos ópticos. Posteriormente, se utiliza la técnica Z-scan para determinar experimentalmente diferentes curvas de transmitancia como función de la posición de la celda para diferentes potencias de entrada en el límite débilmente no lineal; que en el caso de cristales líquidos equivale a utilizar potencias por debajo del umbral de la transición de Freederickzs. A partir de cada una de las curvas antes mencionadas se construye una tabla de transmitancia pico-valle  $\Delta T_{p-v}$  contra potencia P y con ésta se realiza un ajuste.

Es importante mencionar que  $\Delta T_{p-v}(P)$  es una cantidad relevante para conocer la diferencia de fase no lineal como función de la potencia y a su vez permite calcular los valores de las susceptibilidades no lineales involucradas. Aunque en este trabajo no se lleva a cabo este análisis cuantitativo, se discuten las características de estas curvas que permiten inferir el orden de las no linealidades involucradas. A continuación se enmarca el contenido de esta tesis. En el primer capítulo se hace una breve descripción general de ciertos conceptos útiles de los cristales líquidos. Posteriormente, en el segundo capítulo se revisan algunos de los conceptos básicos de óptica no lineal.

En el tercer capítulo se describe el procedimiento empleado en la preparación y caracterización de las celdas líquido cristalinas dopadas a distintas concentraciones. En el cuarto capítulo se discuten los principios básicos de la técnica Z-scan, el procedimiento empleado para medir los espectros de absorción de dichas-celdas y se reportan las curvas de transmitancia como función de la posición de la muestra.

En el quinto capítulo se hace un análisis de los resultados obtenidos en el capítulo anterior, y posteriormente se presentan las conclusiones obtenidas de este trabajo.

Los resultados experimentales obtenidos y los modelos utilizados representan un esfuerzo en tratar de entender los mecanismos ópticos no lineales que gobiernan a los cristales líquidos dopados.

20

# Capítulo 1 CONCEPTOS BASICOS DE CRISTALES LIQUIDOS

En este capítulo se hace una breve revisión sobre algunas de las características generales de los cristales líquidos, se comenta sobre su estructura y sobre la clasificación de las distintas fases líquido cristalinas. Se comenta brevemente sobre el límite hidrodinámico y la teoría de medio continuo utilizados para describir las distorsiones en el alineamiento del material. Asimismo, debido a los propósitos de nuestra investigación se describe con mayor detalle a los cristales líquidos nemáticos y sus características.

### 1.1 Cristales líquidos

Existen en la naturaleza ciertas fases termodinámicas intermedios entre el estado sólido cristalino y el líquido isotrópico (figura 1.1), las cuales son conocidos como cristales líquidos. Estos estados de agregación de la materia, son consecuencia de que existen substancias orgánicas que no pasan directamente del estado sólido cristalino al líquido isotrópico o viceversa, sino que exhiben una serie de fases intermedias que tienen propiedades hidrodinámicas como los líquidos y orden de largo alcance que se manifiesta como propiedades macroscópicas anisotrópicas (dieléctricas, ópticas, de transporte, etc) como los sólidos cristalinos. Al observar estas propiedades insólitas que presentan los cristales líquidos, el botánico austríaco F. Reinitzner y el cristalógrafo alemán F. Lejman en 1888, propusieron la existencia de un nuevo estado de la materia.



Figura 1.1: En un cristal líquido nemático las moléculas tienden a alinearse a lo largo de una dirección común, pero son capaces de fluir libremente en el material. Como se aprecia en los esquemas, estos sistemas son más ordenados que un líquido isotrópico, pero menos ordenados que un sólido cristalino.

Posteriormente J. Friedel en Francia. fué el primero en proponer la clasificación de nemáticos, esmécticos y colestéricos [10]. Por su parte Freederickzs investigó las propiedades ópticas y eléctricas de estos materiales. A partir de los descubrimientos de las propiedades ópticas no lineales de los cristales líquidos en 1960, se renovó el interés en la investigación básica de estos sistemas debido a que son altamente susceptibles a la acción de campos externos relativamente débiles [11], como se discutirá más ampliamente en el capítulo 2.

Debido a su naturaleza interdisciplinaría el interés en los cristales líquidos creció rápidamente en los últimos años [11], [12] y su potencial tecnológico se incrementó ampliamente [13].

La ciencia de los cristales líquidos es sumamente extensa. Entre otros, abarca fenómenos como la propagación de la luz, sus propiedades hidrodinámicas y de transporte, su comportamiento bajo la acción de campos externos, el estudio de las diferentes fases líquido cristalinas, y las transiciones de fase que dan lugar a ellas.

#### 1.2 Estructuras moleculares

Las substancias orgánicas que exhiben fases líquido cristalinas son altamente anisotrópicas, y presentan una estructura molecular complicada la cual no se detalla, sin embargo, se sabe que sus moléculas son alargadas y que sus centros de masa son capaces de moverse libremente dentro del contenedor, pero la orientación colectiva de todas sus moléculas da origen a un orden orientacional macroscópico [14].



Figura 1.2: Estructura química para el cristal líquido nemático 5CB, el cual consta de dos anillos de benzeno, unidos por un enlace rígido.

Una de las estructuras químicas típicas que se presenta en un cristal líquido es la presencia de anillos de benzeno rígidamente enlazados los cuales corresponden a la parte rígida polarizable de la molécula. En la figura 1.2 se muestra la estructura química para una molécula de cristal líquido nemático denominado 5CB constituído por dos anillos de benzeno.



Figura 1.3: Modelo que representa la estructura de las moléculas de un cristal líquido en forma de barras, donde n es el vector director y apunta en la dirección del alineamiento espontáneo del nemático. Un modelo simple que describe a un cristal líquido adecuadamente, es considerar a sus moléculas alargadas en una dirección promedio la cual se conoce como eje óptico o vector director  $\hat{\mathbf{n}}$ . Lo anterior define al modelo más usual para un cristal líquido nemático, en el cual sus moléculas se representan por barras (figura 1.3), con dimensiones típicas de 5Å×20Å [15].

#### 1.3 Clasificación

En la actualidad los cristales líquidos se dividen en dos grupos: termotrópicos y liotrópicos. Esta clasificación se basa en los parámetros que controlan la transición de fase [2].

Esto es, que usualmente están constituidos por moléculas orgánicas de bajo peso molecular, en el caso de los cristales líquidos termotrópicos las diferentes fases se alcanzan por cambios en la temperatura. Algunas de estas substancias a cierta temperatura exhiben la fase nemática. Pero a temperaturas mayores que la temperatura de transición, éstas substancias pierden su orden orientacional y se vuelven líquidos isotrópicos, es decir, los cambios de fase ocurren como función de la temperatura manteniendo la presión y el volumen constantes. Este tipo de cristales líquidos se dividen, en base al sistema propuesto por Friedel, convencionalemente en tres clases: nemáticos, colestéricos y esmécticos.

Por otra parte, los cristales líquidos liotrópicos cambian de fase como fun-

ción de la densidad de ciertos solutos y es posible encontrarlos en compuestos amfifílicos, polímeros, etc [16], [17].

En este trabajo se centrará en el estudio de cristales líquidos termotrópicos, se describirá brevemente cada fase y haciendo énfasis en los cristales líquidos nemáticos.

#### 1.3.1 Nemáticos

En la figura 1.4 se representa un esquema del orden estructural de un cristal líquido nemático, el cual preserva orden orientacional y un desorden posicional, es decir, sus moléculas se mantienen en promedio apuntando paralelamente una con otra, aunque cada molécula posee la capacidad de girar libremente alrededor de una dirección promedio indicada por el director  $\hat{\mathbf{n}}$  y desplazarse por cualquier distancia en cualquier dirección. Es decir, un nemático es un sistema que es invariante ante traslaciones arbitrarias y rotaciones en torno al eje óptico.

Cabe mencionar que este orden orientacional da origen a una de las propiedades más importantes de los cristales líquidos nemáticos, la anisotropía óptica que se manifiesta por la presencia de su eje óptico.

A continuación se precisan algunas de sus características principales comentadas anteriormente:

 La posición de los centros de gravedad de las moléculas son totalmente alcatorias y, en consecuencia, presentan solamente una dispersión difusa en



Figura 1.4: Esquema de la configuración de un cristal líquido nemático, el cual es invariante ante traslaciones y rotaciones arbitrarias en torno a n.

el patrón de difracción de rayos x. Las correlaciones en la posición entre los centros de gravedad de las moléculas vecinas son similares a las existentes en los líquidos isotrópicos convencionales [15]. De hecho, los nemáticos fluyen como líquidos isotrópicos.

2.- Las moléculas de los nemáticos preservan cierto orden en su dirección, ya que tienden a estar paralelas a un eje común, el cual es representado por un vector  $\hat{\mathbf{n}}$ , al que llamamos director. Un nemático es un medio uniaxial debido a que tiene su eje óptico a lo largo de la dirección del director  $\hat{\mathbf{n}}$ . En todos los casos conocidos existe simetría rotacional completa alrededor del director.

3.- La dirección del vector director  $\hat{\mathbf{n}}$  es arbitraria en el espacio; pero en la práctica es posible controlar esta dirección por medio de condiciones de frontera de las paredes del contenedor, o mediante la influencia de campos externos [11].

4.– Debido a la simetría molecular y al hecho de que sus moléculas son no polares, los estados del director  $\hat{\mathbf{n}}$  y  $-\hat{\mathbf{n}}$  son indistinguibles. Es decir, un nemático es considerado centrosímetrico.

5.- La fase nemática ocurre solo en materiales aquirales, es decir que no distinguen entre derecha e izquierda; ésto es, cada molécula constituyente es idéntica a su imagen en un espejo.

#### 1.3.2 Colestérico

Otro tipo de cristal líquido es el colestérico, el cual se muestra esquemáticamente en la figura 1.5, y recibe su nombre debido a que su estructura molecular es característica de un gran número de compuestos que contienen colesterol [18].

Por planos, la estructura de un cristal líquido colestérico es muy parecida a la de un nemático, al igual que en éste, las moléculas tienden a apuntar en una dirección común. Sin embargo, de manera espontánea el eje de las moléculas, es decir, el director  $\hat{\mathbf{n}}$ , tiende a girar en torno a otro eje. Así, la dirección del director  $\hat{\mathbf{n}}$  del cristal líquido colestérico describe una hélice, por lo que el orden orientacional se preserva por capas.



Figura 1.5: Celda de cristal líquido en fase colestérica. A la izquierda se muestra la proyección del vector  $\mathbf{n}$  en el plano del dibujo. A la distancia h en la cual el vector  $\mathbf{n}$  regresa a su dirección original se le conoce como paso o "pitch".

#### 1.3.3 Esmécticos

Los esmécticos son cristales líquidos más ordenados que los antes discutidos debido a que tienden a organizarse por si mismos en capas, tal como se muestra en la figura 1.6.

En este tipo de cristales líquidos, al igual que en el caso de los nemáticos, las moléculas son capaces de girar alrededor de la dirección de orientación  $\hat{n}$ , pero a diferencia de éstos, no pueden moverse de la capa en la que se encuentran. Es decir, pueden fluir de un lado a otro a lo largo del contenedor, pero no tienen la capacidad de cambiar de capa.



Figura 1.6: Esquema de la configuración de un cristal líquido esméctico, el cual tiene un arreglo por planos.

## 1.4 Distorsión en el alineamiento

En principio, la orientación colectiva de las moléculas en un cristal líquido nemático es arbitraria. Sin embargo, en las celdas utilizadas comúnmente, el alineamiento de las moléculas puede ser inducido de diversas maneras. Es decir, es posible someter a los cristales líquidos nemáticos a ciertas condiciones de frontera que deforman la orientación molecular natural en ellos.

En la figura 1.7, se muestra esquemáticamente que si una placa de vidrio se trata químicamente o se frota en una dirección preferencial se puede inducir la orientación de las moléculas sobre ella. Cuando las moléculas se orientan para-lelamente a las placas a estas celdas se les deno-mina planares. Así, también es posible inducir por tratamiento químico que las moléculas se orienten en la dirección perpendicular a las placas, en cuyo caso al alincamiento se le

Placa de vidrio	$ \rightarrow $	
Tratamiento Químico		Alineamiento de las
Placa de vidrio	~	moléculas
Frotamiento		

Figura 1.7: Alineación de las moléculas de un cristal líquido inducidas por tratamiento químico para la configuración homeotrópica, y por frotamiento para la configuración planar.

denomina homeotrópico. Es posible también inducir alineamiento en una dirección arbitraria. En el capítulo 3 se discutirá con más cuidado el método empleado para producir este alineamiento.

Finalmente, al combinar dos placas en las cuales las moléculas de un cristal líquido se encuentre fuertemente ancladas, pero con distinta condición de frontera se obtienen las celdas híbridas.

#### 1.4.1 Deformaciones elásticas

Como consecuencia de las distorsiones en el alineamiento, habrá una deformación en el ordenamiento de las moléculas y por ende el director varía de punto a punto. Es posible describir estas deformaciones mediante la teoría del continuo, despreciando los detalles de la estructura molecular, debido a que las dimensiones de las moléculas  $(5\text{\AA}\times20\text{\AA})$  son mucho menores que las dimensiones típicas de las celdas nemáticas ( $\succeq 1\mu m$ ) [15].

Considerando un sistema con una deformación débil, los estados distorsio-

nados pueden describirse en términos de un campo vectorial  $\hat{\mathbf{n}}(r)$ , que pone de manifiesto los cambios en la dirección del director, pero cuyas variaciones a escala molecular son suaves. De hecho, el director es una variable macroscópica que forma parte de las variables hidrodinámicas de un nemático junto con la densidad de masa, la velocidad y la densidad de energía, estas últimas asociadas con las leyes generales de conservación [19].

Este tipo de descripción conocido como el método hidrodinámico se puede realizar debido a que en el límite de escalas temporales y espaciales nuy grandes, cuando los grados de libertad microcópicos del sistemas han alcanzado sus valores de equilibrio solo sobreviven un número muy pequeño de procesos lentos. La evolución de estos procesos se describe por medio de las variables hidrodinámicas correspondientes por medio de termodinámica local, lo cual implica utilizar un potencial termodinámico que sea función de las variable hidrodinámicas.

Por ejemplo, si se ignoran los efectos hidrodinámicos generados por el posible desplazamiento de los centros de masa de las moléculas del cristal líquido, dada la distorsión elástica en el vector director  $\hat{\mathbf{n}}$  inducida a temperatura constante T existirá una energía libre de Helmholtz  $F_d(T, V)$  asociada a ella. Se puede representar esa energía mediante la densidad de energía libre de Frank  $F_d$  [20], la cual puede desarrollarse, de acuerdo las hipótesis expuestas, en una serie de potencias de las cantidades  $\nabla \hat{\mathbf{n}}$ . La equivalencia entre  $\hat{\mathbf{n}} \mathbf{y} - \hat{\mathbf{n}}$  impone



Figura 1.8: Deformaciones básicas en un cristal líquido nemático: splay, twist y bend.

restricciones en la forma de la densidad de energía de distorsión  $F_d$ , la cual resulta ser par en  $\hat{\mathbf{n}}$ , cs decir

$$F_d = \frac{1}{2} K_1 (\nabla \cdot \widehat{\mathbf{n}})^2 + \frac{1}{2} K_2 (\widehat{\mathbf{n}} \cdot \nabla \times \widehat{\mathbf{n}})^2 + \frac{1}{2} K_3 (\widehat{\mathbf{n}} \times \nabla \times \widehat{\mathbf{n}})^2, \qquad (1.1)$$

donde  $K_1$ ,  $K_2$  y  $K_3$ , son las constantes elásticas isotérmicas, cuyos valores típicos son del orden de ~  $10^{-11}N$ .

Cada una de las constantes involucradas en las ecuación (1.1) se relaciona con un tipo básico de deformación elástica en el cristal líquido nemático, las cuales se obtienen cuando el director cambia de un punto a otro. Existen tres tipos de deformaciones básicas en un cristal líquido las cuales son conocidas en inglés como: splay, twist y bend. Estos tres tipos de deformaciones involucran cambios de orientación bidimensionales, y todas las deformaciones elásticas en un cristal líquido nemático pueden obtenerse como una combinación de estas deformaciones básicas (figura 1.8).

Las constantes elásticas en general son distintas pero tienen el mismo orden

de magnitud. Una aproximación útil es la de "constantes elásticas iguales", la cual se obtiene al suponer que  $K_1 = K_2 = K_3 = K$ . En este caso se puede demostrar [15] que la ecuación (1.1) se reduce a

$$F_d = \frac{1}{2} K[(\nabla \cdot \widehat{\mathbf{n}})^2 + (\nabla \times \widehat{\mathbf{n}})^2].$$
(1.2)

Para encontrar la configuración de equilibrio que adopta el cristal líquido se considera a la densidad de energía libre  $F_d$  como una funcional del vector director y sus derivadas espaciales para posteriormente calcular la derivada variacional de esta funcional e igualarla a cero. Se debe mencionar que además de la contribución elástica, la densidad de energía libre puede presentar otras contribuciones originadas por campos externos, como se verá en la próxima sección.

#### 1.4.2 Influencia de un campo eléctrico externo

Debido a la anisotropía de sus moléculas los nemáticos poseen una constante dieléctrica anisotrópica que vale  $\varepsilon_{z}$  a lo largo del director y  $\varepsilon_{\perp}$  en la dirección perpendicular. Cuando se aplica un campo eléctrico externo  $\overrightarrow{\mathbf{E}}$ , a un nemático el vector de desplazamiento eléctrico estará dado por

$$\overrightarrow{\mathbf{D}} = \overleftarrow{\varepsilon} \bullet \overrightarrow{\mathbf{E}}, \qquad (1.3)$$

en donde  $\overleftarrow{\epsilon}$  es el tensor dieléctrico dado por

$$\overleftarrow{\varepsilon} = \varepsilon_{\perp} \overleftarrow{I} + \varepsilon_{\alpha} \widehat{n} \widehat{n}.$$
(1.4)
Aquí  $\overrightarrow{I}$  representa el tensor identidad y  $\varepsilon_a = \varepsilon_h - \varepsilon_\perp$ , es la anisotropía dieléctrica, que puede ser positiva o negativa, dependiendo de la estructura molecular de los constituyentes moleculares del nemático. La ecuación (1.3) es la relación constitutiva del nemático y muestra que el cristal líquido es un medio uniaxial cuyo eje óptico se encuentra a lo largo de  $\hat{\mathbf{n}}$ . El hecho de que  $\overrightarrow{\varepsilon}$  dependa de  $\hat{\mathbf{n}}$  y que éste a su vez dependa de  $\overrightarrow{\mathbf{E}}$  da origen a las no linealidades ópticas de los nemáticos como se discutirá a lo largo de esta tesis.

La densidad de energía libre de Helmholtz  $F_e$  en el nemático asociada a la interacción con un campo eléctrico  $\vec{\mathbf{E}}$ , tiene la forma

$$F_{e} = -\frac{1}{2} \overrightarrow{\mathbf{D}} \bullet \overrightarrow{\mathbf{E}}$$
$$= -\frac{1}{2} [\varepsilon_{\perp} \overrightarrow{\mathbf{E}}^{2} + \varepsilon_{a} (\widehat{\mathbf{n}} \bullet \overrightarrow{\mathbf{E}})^{2}], \qquad (1.5)$$

donde  $(\hat{\mathbf{n}} \bullet \vec{\mathbf{E}}) = E^2 \cos \theta$ , con  $\theta$  el ángulo que forman  $\hat{\mathbf{n}}$  y  $\vec{\mathbf{E}}$ . Nótese que  $F_e$ es tal que si  $\hat{\mathbf{n}}$  y  $\vec{\mathbf{E}}$  son paralelos,  $\theta = 0$  por lo que  $F_e$  tiene un máximo, y un mínimo cuando son perpendiculares,  $\theta = \pi/2$ .

De la ecuación (1.5), se tiene que cuando  $\varepsilon_{\parallel} > \varepsilon_{\perp}(\varepsilon_{a} > 0)$ , el director tiende a alinearse paralelo al campo eléctrico, mientras que cuando  $\varepsilon_{\parallel} < \varepsilon_{\perp}(\varepsilon_{a} < 0)$ la presencia del campo  $\vec{\mathbf{E}}$  favorecerá una alineación del director perpendicular a él.

La anisotropía en la constante dieléctrica permite pensar en un método de alineamiento del director por medio de un campo eléctrico. Bajo la influencia de un campo eléctrico  $\vec{\mathbf{E}}$  la densidad de energía libre total F de Helmholtz eu

el nemático está dada por

$$F = F_d + F_e. \tag{1.6}$$

En está ecuación se toman en cuenta tanto los efectos de un campo eléctrico externo actuando sobre el nemático, como los cambios de su energía libre de distorsión los cuales en conjunto dan lugar a la configuración orientacional del cristal líquido.

Cuando un campo externo se aplica a una muestra de cristal líquido sujeta a condiciones de anclaje en sus fronteras, los efectos eléctricos y elásticos compiten fuertemente, dando como resultado que no cualquier campo eléctrico es capaz de inducir una distorsión en la configuración del director. Solo cuando la intensidad del campo eléctrico es mayor a cierto valor umbral, llamado campo crítico, se logrará la reorientación mediante un campo eléctrico.

Algunas veces es conveniente describir la distorsión de un cristal líquido inducida por un campo externo en términos de torcas en lugar de expresarlo como un balance de energías. De acuerdo con la expresión general para la torca inducida por un campo eléctrico [21] se tiene

$$\tau = \overrightarrow{\mathbf{D}} \times \overrightarrow{\mathbf{E}} = \varepsilon_a \left( \widehat{\mathbf{n}} \bullet \overrightarrow{\mathbf{E}} \right) \left( \widehat{\mathbf{n}} \times \overrightarrow{\mathbf{E}} \right).$$
(1.7)

Esta torca se debe equilibrar con la torca elástica indicida por las fronteras sobre el cristal líquido que también se puede calcular a partir de  $F_d$ . Cabe señalar que esta descripción angular es totalmente equivalente a la detallada arriba para las densidades de energía libre. Aquí se ha incluido la ecuación (1.7) porque será útil en discusiones posteriores.

#### 1.4.3 Efecto Freederickzs

Anteriormente se ha mencionado que los cristales líquidos nemáticos poseen un eje óptico el cual es posible modificar aplicando un campo externo. La reorientación del director de un cristal líquido nemático por un campo electrostático cuando éste rebasa cierto valor umbral, es conocida como la transición de Freederickzs y fué reportada por el soviético V.K. Freederickzs [11]. Cabe mencionar que esta transición no es una transición de fase sino reo-rientacional y que el valor del campo umbral depende tanto de la dirección del campo externo como de la configuración inicial del nemático.

Posteriormente se observó un efecto similar pero con campos ópticos en el cual se midieron susceptibilidades no lineales enormes que son del orden de  $10^7$  mayores que en S<sub>i</sub>O<sub>2</sub> [22] para estos materiales. A este efecto se le conoce como la transición de Freederickzs óptica y se manifiesta ópticamente como un aumento notable en la divergencia angular del patrón de difracción del haz en el campo lejano. En efecto, una vez que la intensidad del haz sobrepasa la intensidad umbral el patrón de difracción se abre considerablemente y muestra un espectro que consiste en alrededor de ocho anillos concéntricos [23]. En esta tesis se miden y reportan los valores umbrales de la transición de Freederickzs óptica para cristales líquidos dopados en la sección 4.2.

# Capítulo 2 ALGUNOS CONCEPTOS DE OPTICA NO LINEAL

En este capítulo se revisan algunos de los principios generales de la óptica no lineal. Se aboca especialmente a medios de Kerr y se discute con detalle el fenómeno de autoenfocamiento. Adicionalmente, se construye un modelo simplificado en donde se muestra que un cristal líquido puro en configuración homeotrópica y confinado en una celda, se puede representar por un medio de Kerr para campos ópticos relativamente débiles, se revisan también, algunas de las características de las tintas dopantes y el modelo más aceptado para explicar el efecto Janossy. Finalmente se comentan los principios teóricos de la técnica Z-scan por medio de la cual se caracterizan a los cristales líquidos dopados en el capítulo 4.

### 2.1 Optica no lineal

Una gran cantidad de fenómenos físicos ocurren cuando luz de baja intensidad interactúa con la materia, estos fenómenos son analizados por la óptica lineal. En estos casos la respuesta del material puede ser considerada una propiedad intrínseca la cual no dependen de la intensidad de la luz, incluso el comportamiento del material puede ser diferente para distintas longitudes de onda  $(\lambda)$ , y diferentes vectores de onda  $(\vec{\mathbf{k}})$ . En las últimas décadas a partir de la invención del láser, se han realizado estudios en materiales donde las fuertes interacciones entre la luz y la materia originan cambios en las propiedades ópticas del material que dependen de la intensidad y polarización de la luz. Es decir, tanto el haz óptico modifica las propiedades dieléctricas del medio como el medio a su vez modifica la dinámica del haz. Cuando ésto ocurre se puede decir que las relaciones constitutivas del material son no lineales porque propiedades como el tensor dieléctrico dependen del campo eléctrico aplicado y por tanto originan nuevos fenómenos que van más allá de la óptica lineal. De esta manera, los materiales antes descritos mostrarán una respuesta no lineal que ya no es proporcional a la intensidad del campo óptico aplicado la cual puede saturarse ante la presencia de campos extremadamente intensos o bien exhibir histéresis cuando el material presenta la misma respuesta para valores distintos del campo óptico.

El campo de la óptica no lineal ha sido rápidamente desarrollado, y es un

área de investigación de actualidad, muy amplia y activa.

Para medios lineales existe una relación de proporcionalidad entre el campo eléctrico aplicado y la respuesta del material, es decir, la polarización está dada en unidades del sistema internacional (MKS) por

$$\vec{\mathbf{P}} = \overleftarrow{\chi}^{(1)} \overleftarrow{\bullet} \vec{\mathbf{E}}.$$
(2.1)

donde  $\overleftrightarrow{\chi}^{(1)}$  es el tensor de suceptibilidad dieléctrica. Asimismo, la ecuación que relaciona el desplazamiento eléctrico  $(\overrightarrow{\mathbf{D}})$  y a la polarización  $(\overrightarrow{\mathbf{P}})$  es

$$\overrightarrow{\mathbf{D}} = \varepsilon_0 \, \overrightarrow{\mathbf{E}} + \overrightarrow{\mathbf{P}}, \qquad (2.2)$$

en donde  $\varepsilon_0$  es la permitividad dieléctrica del vacío.

Cuando  $\overleftrightarrow{\chi}$  es independiente del campo  $\overrightarrow{\mathbf{E}}$  se obtiene la ecuación que des-cribe la propagación de la luz en el régimen lineal. La generalización de esta ecuación constitutiva al regimen no lineal resulta de considerar a las propiedades de los materiales como función del campo óptico.

$$\overrightarrow{\mathbf{D}} = \overleftarrow{\varepsilon} (\overrightarrow{\mathbf{E}}) \bullet \overrightarrow{\mathbf{E}} \quad ; \quad \overrightarrow{\mathbf{P}} = \overleftarrow{\chi} (\overrightarrow{\mathbf{E}}) \overrightarrow{\bullet} \overrightarrow{\mathbf{E}}. \tag{2.3}$$

donde  $\overleftarrow{\epsilon}$  cs el tensor de permitividad dieléctrica.

La polarización se puede desarrollar en términos del campo eléctrico como una serie de potencias del mismo [24], es decir,

$$P_{i}(\omega) = P_{i}^{0} + \sum_{j} \chi_{ij}^{(1)} E_{j}(\omega) + \sum_{j,l} \xi_{ijl} \nabla_{l} E_{j}(\omega) + \sum_{j,l} \chi_{ijl}^{(2)} E_{j}(\omega_{1}) E_{l}(\omega_{2}) + \sum_{j,l} \chi_{ijlm}^{(3)} E_{j}(\omega_{1}) E_{l}(\omega_{2}) E_{m}(\omega_{3}) + \sum_{j,l} \xi_{ijl}^{(2)} E_{j}(\omega_{1}) B_{l}(\omega_{2})$$
(2.4)

en donde  $\omega$ ,  $\omega_1$ ,  $\omega_2$ ,... denotan las frecuencias de los distintos haces ópticos que interactúan en cada proceso no lineal y  $\chi^{(n)}$ ,  $\xi^{(n)}$ , n = 1, 2, ... representan las susceptibilidades no lineales asociadas a los *n*-ésimos ordenes. Cada uno de los términos de la ecuación (2.4) pueden ser identificados de la siguiente manera

1.— El primer término del desarrollo está asociada con la polarización espontánea  $P_i^0$  del material y la presentan materiales conocidos como electretos.

2.– El segundo término es asociado con la respuesta óptica lineal común del material y se caracteriza por la susceptibilidad dieléctrica lineal  $\chi_{ij}^{(1)}$  del material.

3.– El tercer término caracterizado por  $\xi_{ijl}$  describe a materiales ópticamente activos lo cuales se distinguen por inducir una rotación continua en el plano de vibración de un haz de luz al propagarse a lo largo del eje óptico del material [25].

4.— El cuarto término que contiene a  $\chi_{ijl}^{(2)}$  involucra procesos ópticos no lineales de segundo orden, como la generación del segundo armónico, la rectificación y amplificación paramétrica [24], el efecto electróptico inverso, etc.

5.– El quinto término que involucra a  $\chi^{(3)}_{ijlm}$  corresponde a procesos de tercer orden, como la generación del tercer armónico, efecto Raman, efecto Kerr, conjugación de fase, autoenfocamiento [24], etc.

6.– El sexto término que contiene a  $\xi_{ijl}^{(2)}$  corresponde a efectos magnetóp-

ticos como el efecto Faraday [25].

En el caso de materiales centrosimétricos se tiene que los efectos de segundo orden  $\chi_{ijl}^{(2)}$ , no pueden ser generados debido a las propiedades de simetría, por lo que la susceptibilidad no lineal más baja corresponde a la de tercer orden  $\chi_{ijlm}^{(3)}$ . En esta tesis se estudian este tipo de materiales denominados centrosimétricos, cuando sobre ellos incide un haz lo suficientemente potente. La ecuación (2.4) para un solo haz monocromático, en ausencia de polarización espontánea, efectos magnéticos y efectos de segundo orden se puede escribir como

$$P(\omega) = (\chi^{(1)} + \chi^{(3)} E(\omega)^2 + \chi^{(5)} E(\omega)^4 + ...) E(\omega), \qquad (2.5)$$

en donde se ha supuesto adicionalmente por simplicidad que el medio es isotrópico y por tanto se han sustituido los tensores de las susceptibilidades dieléctricas por escalares.

En la ecuación (2.5) se puede reconocer que la cantidad entre paréntesis juega el papel de una susceptibilidad  $\chi$  que depende del campo eléctrico. Comparando la ecuación (2.4) con las ecuaciones (2.3) para el caso isotrópico, se puede definir un índice de refracción n(E) que depende del campo eléctrico como

$$n(E) = \sqrt{\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}} = \sqrt{\varepsilon_0}\sqrt{\chi + 1}$$
$$= \sqrt{\varepsilon_0} \left[1 + \chi^{(1)} + \chi^{(3)}E^2 + \chi^{(5)}E^4 + \dots\right]^{\frac{1}{2}},$$

que si se desarrolla nucvamente en series de potencias del campo eléctrico E, conduce a

$$n(E) = \sqrt{\varepsilon_0} \left( 1 + \chi^{(1)} \right) + \frac{1}{2} \frac{\chi^{(3)} E^2}{\sqrt{\varepsilon_0} \left( 1 + \chi^{(1)} \right)^{\frac{1}{2}}} + \frac{1}{2} \left( \frac{\chi^{(5)}}{\sqrt{1 + \chi^{(1)}}} - \frac{1}{4} \frac{\left(\chi^{(3)}\right)^2}{\left(1 + \chi^{(1)}\right)} \right) E^4 + \dots,$$
(2.6)

o bien

$$n(E) = n_{ef} + \frac{n_2}{2} |E|^2 + n_4 |E|^4 + \dots$$
(2.7)

en donde  $n_{ef} = \sqrt{\varepsilon_0}(1+\chi^{(1)})$  corresponde al índice de refracción lineal, mientras que  $n_2 = \chi^{(3)}/\sqrt{\varepsilon_0}(1+\chi^{(1)})^{\frac{1}{2}}$  es conocido como el índice de refracción no lineal de segundo orden.

La ecuación (2.7) expresa el índice de refracción no lineal en términos de potencias pares del campo eléctrico aplicado. Si solo el índice  $n_2$  es relevante el cristal líquido podrá ser considerado como un medio de Kerr bajo la acción de un campo eléctrico moderado<sup>1</sup>.

### 2.2 Medio de Kerr

A lo largo de este trabajo se representará a los nemáticos por medios de Kerr, lo cual significa que el índice de refracción dependiente del campo  $n(\vec{\mathbf{E}})$  puede ser expresado como en la ecuación (2.7). Aunque existen en la literatura diversos trabajos teóricos en donde se muestra que un nemático se puede aproximar

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>Se considera un campo eléctrico moderado, cuando éste se encuentre por debajo de la transición de Freederickzs, veáse sección 1.4.3.

por un medio de Kerr [26], [27]. En esta sección se construye un modelo simplificado en doude también se muestra ésto en el límite de campos débilmente no lineales.

Como se mencionó en la sección 1.4.2, los cristales líquidos pueden distorsionar su configuración por medio de un campo externo eléctrico  $\overrightarrow{\mathbf{E}}_{ext}$ . Cuando este campo sobrepasa el umbral de Freederickzs, alinea al vector director del cristal líquido en dirección paralela a dicho campo.

Para encontrar la distribución del director como función de la posición  $\hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{r}$ ), se minimiza la densidad de energía libre de Helmholtz. la cual está dada en la ecuación (1.6) que contiene una contribución debida a la distorsión elástica y otra debida al campo eléctrico. Si se considera un haz monocrómatico linealmente polarizado que incide en el plano xz, éste inducirá distorsiones confinadas en el mismo plano por lo que es conveniente expresar al director como (véase figura 2.1)

$$\widehat{\mathbf{n}} = (\operatorname{sen}\theta, 0, \cos\theta). \tag{2.8}$$

Considerando la geometría que aparece en la figura 2.1, no existen distorsiones "twist" debido a  $\hat{\mathbf{n}} \cdot \nabla \times \hat{\mathbf{n}} = 0$ , por lo que la ecuación (1.1) toma la forma

$$F_d = \frac{1}{2} K_1 \operatorname{sen}^2 \theta \left(\frac{d\theta}{dz}\right)^2 + \frac{1}{2} K_3 \cos^2 \theta \left(\frac{d\theta}{dz}\right)^2.$$
(2.9)

Como se comentó en la sección 1.4.1 las constantes elásticas son del mismo orden de magnitud por lo que por simplicidad se tomará la aproximación de



Figura 2.1: Esquema en donde se muestra la distorsión de una celda homeotrópica de espesor L, originada por un campo externo.

constantes elásticas iguales ( $K_1 = K_3 = K$ ) y por tanto la ecuación (2.9) se reduce a

$$F_d = \frac{K}{2} \left(\frac{d\theta}{dz}\right)^2.$$
 (2.10)

Por otro lado, la contribución correspondiente a la densidad de energía eléctrica  $F_e$ , está dada por la ecuación (1.5). Sustituyendo la ecuación (2.8) en la ecuación (1.5) y tomando encuenta que  $\overrightarrow{\mathbf{E}}$  está en la dirección x se encuentra que  $F_e$  toma la forma

$$F_e = \frac{1}{2} \left[ \varepsilon_{\perp} E_x^2 + \varepsilon_a \mathrm{sen}^2 \theta E_x^2 \right].$$
 (2.11)

Así. la densidad de energía libre total de Helmholtz. dada en la ecuación (1.6) es de la forma

$$F = \frac{K}{2} \left(\frac{d\theta}{dz}\right)^2 - \frac{\varepsilon_a}{2} \mathrm{sen}^2 \theta E_x^2 + C, \qquad (2.12)$$

donde C es un término constante que no depende de la orientación del director.

Tomando la derivada variacional de F e integrando una vez se obtiene

$$\left(\frac{d\theta}{dz}\right)^2 - \frac{\varepsilon_a}{K}\cos^2\theta E_z^2 = 0. \tag{2.13}$$

Si la intensidad del campo eléctrico es apenas el valor del umbral de la transición de Freederickzs se inducirán distorsiones muy pequeñas de tal forma que el ángulo de distorsión  $\theta \ll 1$ , entonces a primera aproximación  $\cos^2 \theta \approx 1$ , de donde la ecuación (2.13) se reduce a

$$\left(\frac{d\theta}{dz}\right)^2 - \frac{\varepsilon_a}{K} E_x^2 = 0.$$
(2.14)

A partir de esta expresión se obtiene la dependencia aproximada de  $\theta$  como función del campo eléctrico externo

$$\theta \approx \sqrt{\frac{\varepsilon_a}{K}} |E| L + O(E^2),$$
(2.15)

donde L representa el espesor de la celda.

Por otro lado, para un cristal líquido nemático el efecto de autoenfocamiento es sólo observado para una onda extraordinaria la cual tiene un índice de refracción efectivo [28] dado por

$$n = \frac{n_e n_o}{\sqrt{n_e^2 \cos^2 \theta + n_o^2 \sin^2 \theta}},$$
(2.16)

donde  $\theta$  representa el ángulo que forma el vector de onda  $\overline{\mathbf{k}}$  y el director  $\hat{\mathbf{n}}$ , véase figura 2.2.

En consistencia con las aproximaciones anteriormente hechas se considera



Figura 2.2: Esquema donde se muestra que  $\theta$  representa el ángulo que forma el vector de onda k y el director n.

 $sen^2\theta \approx \theta^2$  y  $cos^2\theta \approx 1$ , en la ecuación (2.16) y se obtiene

$$n = \frac{n_e n_o}{\sqrt{n_e^2 + n_o^2 \theta^2}} + O(\theta^4).$$
(2.17)

Utilizando la serie  $(1 \pm x)^{-n} = 1 \mp \frac{nx}{1!}$ , donde  $x = \frac{n^2}{n^2_e} \theta^2 = \frac{n^2}{n^2_e} \frac{\epsilon_a}{K} |E|^2 L^2$  y  $n = -\frac{1}{2}$ . la ecuación (2.17) toma la forma

$$n \approx n_o \left( 1 + \frac{1}{2} \frac{n_o^2 \varepsilon_a}{n_e^2 K} \left| E \right|^2 L^2 + O(E^4) \right), \qquad (2.18)$$

en donde se utilizó la ecuación (2.15) para eliminar el ángulo de orientación.

La ecuación (2.18) muestra que en el límite débilmente no lincal el índice de refracción depende cuadráticamente con el campo eléctrico, tal como ocurre en un medio de Kerr, caracterizado por la ecuación (2.7).

### 2.3 Dopaje por tintas en cristales líquidos

Como se ha mencionado, este trabajo de investigación se realiza con cristales líquidos dopados con tintas dicróicas. Las aplicaciones más comunes para este efecto son los llamados dispositivos electro-ópticos, conocidos como displays LCDs que están compuestos de una mezcla de cristal líquido con tinta dicróica [29]. Las tintas dicróicas se dividen en azóicas y en antroquinonas, las primeras contienen uno o más enlaces de la forma -N=N- y su estructura química usualmente ésta formada por una sola cadena lineal mientras que la segunda contiene al compuesto carbonílico antroquinona formado por tres anillos de benzeno enlazados linealmente incluyendo un par de oxigenos con enlaces dobles en las direcciones perpendiculares, véase figura 2.3. Estas tintas usualmente se diferencian por su color las azoícas, comunmente son rojas, amarillas o naranjas, mientras que las antraquinonas son azules, violetas o rojas.



Figura 2.3: Compuesto carbonílico antroquinona formado por tres anillos de benzeno enlazados linealmente incluyendo un par de oxigenos con enlaces dobles en las direcciones perpendiculares.



Figura 2.4: Estructura química para la tinta dicróica D16.

Ambos tipos de tintas son extensamente empleadas en displays, debido a su buena solubilidad en los cristales líquidos y a su fotosensibilidad sin embargo, se sabe las tintas antroquinonas son más fotoestables que las tintas azóicas (30). En general estas tintas solo presentan un máximo de absorción en cierta longitud de onda  $\lambda_{max}$ , pero pueden exhibir dos o más picos de absorción. Además, debido a la anisotropía de sus moléculas, las tintas dicróicas absorben luz de manera selectiva, es decir absorben una cantidad diferente de luz si éstas se encuentra polarizadas a lo largo o perpendicularmente al eje de sus moléculas. Cuando las tintas absorben más luz a lo largo de su eje molecular se dice que tienen un dicróismo positivo y cuando lo hacen en la dirección perpendicular, se les llama dicróismo negativo.

Cuando una de estas tintas que poseen moléculas elongadas se mezclan con un cristal líquido, sus moléculas tienden a orientarse a lo largo de la dirección preferencial del director del cristal líquido. Más aún, se ha observado que al dopar a los cristales líquidos puros con pequeños porcentajes ( $\sim 0.5\%$ ) de estas tintas, se presenta un efecto conocido como Janossy [31]. Este efecto consiste en la reducción de dos órdenes de magnitud en el valor umbral de la transición de Freederickzs originando que éste tome valores del orden de  $\sim 1$ mW. Aunque en la actualidad no existe una explicación satisfactoria de este efecto a continuación se expondrán brevemente las ideas mas aceptadas en los modelos que se encuentran en la literatura.

Se sabe que las tintas dicróicas, bajo la acción de un campo óptico incidente, sufren una transición estructural de un estado *cis* a un estado *trans* [32] que modifica su forma de una estructura lineal a otra en forma de herradura: conocida como fotoisomerización (véase figura 2.5). Por esta causa se ha propuesto que las moléculas de tinta en forma colectiva ejercen una torca adicional sobre el sistema dado por

$$\tau_{fi} = \eta \left( \widehat{\mathbf{n}} \bullet \overrightarrow{\mathbf{E}} \right) \left( \widehat{\mathbf{n}} \times \overrightarrow{\mathbf{E}} \right), \qquad (2.19)$$

en donde  $\eta$  es una constante adimensional del material. A pesar de que no se ha dado un significado físico para  $\eta$ , esta constante es proporcional a la concentración de tinta y depende de las estructuras moleculares tanto del cristal líquido como de la tinta. En ciertos sistemas para los que la concentración de la tinta es menor al 1%  $\eta$  puede ser hasta cuatrocientas veces mayor que  $\varepsilon_a$  y también puede tomar valores negativos aún a frecuencias ópticas. Existen diversos modelos teóricos macroscópicos y microscópicos [33], [6] en la literatura



Figura 2.5: Transición estructural de un estado *trans (a)* a un estado *cis (b)* bajo la acción de un campo óptico incidente, que da origen a un cambio de estructura lineal a en forma de herradura; conocida como fotoisomerización.

para calcular  $\eta$  sin embargo, ninguno ha sido capaz de explicar completamente la fenomenología observada en los sistemas dopados.

La similitud entre la ecuación (2.19) y (1.7) no es fortuita sino que es el resultado de que el sistema dopado a concentraciones menores al 1% deben mantener las mismas simetrías que un cristal líquido puro bajo la aproximación del campo medio.

## 2.4 Autoenfocamiento.

A partir de 1980 se han publicado gran cantidad de artículos reportando una extraordinaria respuesta óptica no lineal de los cristales líquidos, en los cuales se ha observado fenómenos no lineales a potencias moderadas ( $\sim mW$ ) como el autoenfocamiento [34], [22], amplificación del haz por mezclado de cuatro ondas[35], etc.

Actualmente es bien conocido que el campo eléctrico a bajas frecuencias es capaz de reorientar a las moléculas del cristal líquido, lo cual es ampliamente utilizado para diseñar pantallas de cristal líquido [36].

Uno de los fenómenos no lineales de tercer orden que se presenta en los cristales líquidos es el denominado autoenfocamiento, que se puede entender como un efecto de lente inducido cuando un haz de intensidad transversal variable atraviesa un medio no lineal y sufre una distorsión de su frente de onda. Este efecto es causado por la dependencia del índice de refracción con la intensidad de la radiación.

Considerando en particular un haz de perfil transversal gaussiano propagándose a través de un cristal líquido con índice de refracción n dado por la ecuación (2.7). Si el valor de  $n_2$  es positivo y como la parte central del haz es más intensa, se tiene que el índice de refracción en el centro del haz es más grande que en sus bordes; lo cual a su vez origina que el haz se propage más lentamente en la parte central que en los bordes. Por tanto, conforme el haz viaja a través del medio el plano original del frente de onda se distorsiona progresivamente. La distorsión que presenta el haz es similar a la que produciría una lente positiva cuya distancia focal es inversamente proporcional a la intensidad de dicho haz [23], por lo que se dice que el rayo se autoenfoca cuando viaja por el cristal líquido. Sin embargo, si el haz se propaga a través de una abertura finita éste se difracta de tal forma que su divergencia angular



Figura 2.6: Diagrama esquemático del sistema necesario para observar el efecto de autoenfocamiento en un cristal líquido nemático en configuración homeotrópica. Aquí  $w_o$  representa la cintura del haz.

crece inversamente proporcional al cuadrado del radio de curvatura del haz. Ambos efectos se superponen y cuando se compensan uno con otro, el haz se propagará por grandes distancias sin deformarse.

En contraste, cuando  $n_2$  es negativo, se obtiene el fenómeno opuesto, el cual se denomina autodesenfocamiento. Estos efectos se producen cuando un medio no lineal produce un cambio en la divergencia angular del haz, de tal manera que pueden ser detectados midiendo la variación del diámetro del haz en una pantalla situada en el campo lejano.

El autoenfocamiento de la luz en un cristal líquido nemático puede ser observado para diferentes geometrías y con diversas configuraciones del cristal líquido. Debido a la dependencia inversa de la distancia focal con la intensidad del haz, este fenómeno se manifiesta experimentalmente como un decremento en la divergencia angular de un haz en el campo lejano que atraviesa una celda nemática, al incrementar su intensidad (véase figura 2.6).

### 2.5 Técnica Z-scan

Los cristales líquidos son materiales que presentan una muy buena respuesta óptica no lineal, por lo que su estudio en este terreno se ha incrementado en los años recientes. Desde hace décadas se han desarrollado muchas técnicas que han sido útiles para medir el índice de refracción no lineal  $n_2$ , o su equivalente, la parte real de la susceptibilidad de tercer orden  $\chi^{(3)}$ , como la interferometría no lineal [37], [38], el mezclado de ondas [39], y las mediciones por distorsión de haz [40]. Las dos primeras son técnicas sensibles, pero su arreglo experimental requiere de una mayor cantidad de dispositivos ópticos y de láseres, mientras que en la técnica de distorsión de haz se requiere un análisis complejo de propagación de ondas.

Debido a la mayor infraestructura y análisis que requerían las técnicas anteriores, se desarrolló una técnica ideal, por la simplicidad experimental que presentaba y por la alta sensibilidad que aportaba el dispositivo de esta técnica, conocida como Z-scan [7], cuyo dispositivo se muestra esquemáticamente en la figura 2.7. Esta técnica consiste en desplazar la muestra a estudiar un intervalo antes y después de la distancia focal de la lente, con el objetivo de medir los cambios de intensidad a través de una abertura con un detector en el campo lejano.



Figura 2.7: Esquema empleado en la técnica z-scan, en el cual se muestran sus componentes principales, TS representa la platina de translación que desplaza a la muestra antes y después de la distancia focal de la lente.

Esta técnica no solo permite medir el índice de refracción no lineal  $n_2$ , sino también su parte imaginaria que es el coeficiente de absorción no lineal. Los resultados que aporta Z-scan sirven para conocer tanto la magnitud como el signo de  $n_2$ , éste último que se obtiene cualitativamente de la curva de transmitancia contra posición de la muestra obtenida con esta técnica. Z-scan (véase figura 2.8) se basa en la transformación de distorsión de fase a distorsión de amplitud inducida por el medio no lineal durante la propagación del haz.

Se han realizado muchos trabajos sobre la propagación de la intensidad del láser incidiendo en un material no lineal en el cual se observa autorefracción [41], [42]. Aquí se utilizará un haz gaussiano continuo de cintura  $w_o$  (véase figura 2.6), que viaja a lo largo de la dirección +z y está enfocado en el plano



Figura 2.8: Gráfica de Z-scan, la cual muestra un índice de refracción nolineal  $n_2$  positivo (línea continúa) y negativo (línea punteada).

z = 0. Es bien conocido que el campo cléctrico E de un haz gaussiano [43] puede escribirse como

$$E(z,r,t) = E_o(t) \frac{w_o}{w(z)} e^{\left(-r^2/w^2(z) - ikr^2/2R(z)\right)} e^{i\phi(z,t)},$$
(2.20)

donde  $w^2(z) = w_o^2 (1 + z^2/z_o^2)$  corresponde a la cintura del láser en la posición z de la muestra,  $R(z) = z(1 + z_o^2/z)$  es el radio de curvatura del frente de onda, mientras que  $z_o = kw_o^2/2 = \pi w_o^2/\lambda$  es la longitud de difracción del haz (que es la distancia a la cual ocurre la difracción del haz o distancia de Rayleigh), donde  $k = \frac{2\pi}{\lambda}$  es el vector de onda, y  $\lambda$  corresponde a la longitud de onda del láser.  $E_o(t)$  denota el campo eléctrico de la radiación en el plano focal (z = 0), y el factor  $e^{i\phi(z,t)}$  contiene todas las variaciones de fase radialmente uniformes. A continuación se formula y discute brevemente un método simple que permitirá analizar los resultados obtenidos con Z-scan. En general se pueden considerar no linealidades de cualquier orden pero, por simplicidad se considerará que la intensidad depende de un proceso de refracción no lineal de tercer orden. De esta manera, el índice de refracción no lineal puede ser expresado en términos del índice de refracción lineal  $n_{o}$ , y del indice de refracción no lineal  $n_{2}$  de segundo orden por medio de la siguiente expressión

$$n = n_o + \frac{n_2}{2} \mid E \mid^2, \tag{2.21}$$

donde E es el valor pico del campo eléctrico.

Suponiendo que la amplitud del haz varía suavemente dentro de la muestra se puede suponer que la solución a la ccuación de propagación es una onda casi-plana , en la cual se consideran los cambios de fase en el perfil a lo largo de la dirección de propagación sin modificar la amplitud de la onda, es decir

$$E = E_o e^{i\Delta\phi}.$$
 (2.22)

Al sustituir formalmente esta función de prueba en la ecuación de onda se obtiene la ecuación de la eikonal [44], que se resuelve en forma aproximada expresando su solución en términos de la intensidad I y del cambio de fase  $\Delta \phi$ del haz dando lugar al sistema de dos ecuaciones desacopladas dado por

$$\frac{dI}{dz'} = -\alpha(I)I, \qquad (2.23)$$

$$\frac{d\Delta\phi}{dz'} = \Delta n(I)k, \qquad (2.24)$$

donde z' es la distancia medida a partir del plano de entrada de la muestra.  $\Delta n = n_2 I(t)/2\varepsilon_0 cn_o$  y  $\alpha(I) = \alpha + O(I)$ . Aquí  $\alpha$  es el coeficiente de absorción lineal que se define en la sección 4.4.1.

La ecuación (2.23) representa el flujo de energía debido a los cambios de la irradiancia que se originan cuando el haz se abre o se cierra al atravesar el medio. En este caso no se tomarán en cuenta los efectos de disipación no lineal, es decir se considera que la atenuación es proporcional a la absorción lineal. Para obtener la ecuación (2.24 se despreciarón los efectos debidos a la refracción lineal considerando que  $L \ll z_o$ , donde  $z_o$  denota la distancia de Rayleigh<sup>2</sup> y L es el espesor de la celda. Los términos correspondientes a la refracción no lineal se despreciaron considerando que  $L \ll \frac{z_o}{\Delta\phi(0)}$  donde  $\Delta\phi(0)$  es la fase inicial con la que el haz entra a la muestra. y sólo se empleó el término debido al autoenfocamiento. Las soluciónes a las ecuaciones (2.23) y (2.24) son

$$I(z') = I_{\nu} e^{-\alpha z'}, \qquad (2.25)$$

$$\Delta \phi = \frac{k\gamma I_o}{\alpha} \cdot 1 - e^{-\alpha L} \big) , \qquad (2.26)$$

donde  $I_o$  representa a la irradiancia en la entrada de la muestra. Sustituyendo la ecuación (2.25) en la ecuación (2.24) e integrando la expresión resultante de

 $<sup>\</sup>frac{2}{z_o}$  representa la distancia a lo largo de la propagación del haz a partir de la cual el diámetro del haz aumenta de  $w_o$  a  $\sqrt{2}w_o$ , donde  $w_o$  es la cintura del haz.

0 a L se obtiene el cambio de fase debido al autoenfocamiento

$$\Delta\phi_o(t) = k\Delta n_o(t) L_{eff}, \qquad (2.27)$$

donde  $\Delta \phi_o(t)$ ,  $I_o(t)$  son el cambio de fase y la irradiancia en el plano focal,  $L_{eff} = [1 - e^{-\alpha L}] / \alpha$  representa la longitud efectiva de la muestra y  $\Delta n_o = n_2 I_o(t)/2\varepsilon_0 c n_o$ . Expresando  $\Delta \phi_o(t)$  en términos de la amplitud del haz dado por la ecuación (2.20) se tiene

$$\Delta \phi - k \Delta n_o(t) L_{eff} \frac{1}{1 + z^2/z_o^2} e^{(-\frac{2\pi^2}{w^2(x)})}, \qquad (2.28)$$

en donde se ha utilizado la relación

$$I_o = \frac{cn_o\varepsilon_0}{2} \left| E_o(t) \right|^2. \tag{2.29}$$

Es posible reescribir la ecuación (2.28) como

$$\Delta \phi(z, r, t) = \Delta \phi_o(z, t) e^{(-2r^2/w^2(z))}, \qquad (2.30)$$

con

$$\Delta \phi_o(z,t) = \frac{\Delta \phi_o(t)}{1 + z^2/z_o^2},\tag{2.31}$$

donde la ecuación (2.30) representa el cambio de fase que sufre el haz gaussiano al atravesar una muestra delgada de longitud L.

Ahora, si se toma en cuenta la absorción se obtiene a la salida de la muestra un campo eléctrico  $E_e$  el cual muestra una distorsión de fase no lineal

$$E_e(r,z,t) = E(z,r,t)e^{-\alpha L/2}e^{i\Delta\phi(z,r,t)},$$
(2.32)

donde E(z, r, t) es el campo en la entrada de la muestra y está dado por la ecuación (2.20),  $e^{-\alpha L/2}$  es el factor de absorción, y  $e^{i\Delta\phi(z,r,t)}$  refleja el cambio de fase debida a la distorsión producida por el medio.

Un tratamiento más adecuado es considerar al haz de entrada como una descomposición gaussiana (GD), que consiste en desarrollar la fase no lineal  $(e^{i\Delta\phi(z,r,t)})$  de la ecuación (2.32) en serie de Taylor, ésto es

$$e^{i\Delta\phi(z,r,t)} = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{[i\Delta c_{z}(z,t)]^{m}}{m!} e^{-2mr^{2}/\omega^{2}(z)}.$$
 (2.33)

donde cada uno de estos haces gaussianos puede ser considerado simplemente como un haz individual que se propaga hacia la abertura, para posteriormente mezclarse con los otros haces y reconstruir el original.

El patrón del campo eléctrico en la abertura se obtiene propagando individualmente cada uno de los haces gaussianos, ésto conduce a

$$E_{a}(r,t) = E(z,t)e^{-\alpha L/2} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{[i\Delta\phi_{o}(z,z)]^{m}}{m!} \frac{\omega_{mo}}{\omega_{m}} \exp\left(-\frac{r^{2}}{\omega_{m}^{2}} - \frac{ikr^{2}}{2R_{m}} + i\theta_{m}\right).$$
(2.34)

Si se denota por d'a distancia de la muestra al plano de abertura y definiendo g = 1 + d/R(z), entonces los parámetros en la ec. (2.34) están dados por

$$\omega_{mo}^{2} = \frac{\omega(z)^{2}}{2m+1},$$
$$d_{m} = \frac{\omega_{mo}^{2}}{2},$$
$$\omega_{m}^{2} = \omega_{mo}^{2} \left[g^{2} + \frac{d^{2}}{d_{m}^{2}}\right],$$

$$R_m = d \left[ 1 - \frac{g}{g^2 + d^2/d_m^2} \right]^{-1},$$
$$\theta_m = \tan^{-1} \left[ \frac{d/d_m}{g} \right].$$

El análisis realizado anteriormente corresponde a la descomposición gaussiana, solo se utilizan algunos términos de la suma de la ecuación 2.33 debido a que con la técnica Z-scan solo se detectan pequeñas distorsiones de fase.

La potencia transmitida a través de la abertura se obtiene integrando espacialmente  $E_a(r, t)$  desde 0 hasta  $r_a$  que corresponde al radio de abertura, esto es

$$P_T(\Delta\phi_o(t)) = c\varepsilon_o n_o \pi \int_0^{r_a} |E_a(r,t)|^2 r dr.$$

Por otro lado la potencia transmitida normalizada está dada por:

$$T(z) = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} P_T(\Delta\phi_o(t))dt}{S\int_{-\infty}^{\infty} P_i(t)dt},$$
(2.35)

donde  $P_i = \pi w_o^2 I_o(t)/2$  es la potencia inicial a la entrada de la muestra,  $S = 1 - exp(-2r_a^2/w_a^2)$  es la abertura de la transmitancia lineal y  $w_a$  denota el radio del haz en el plano de la abertura.

Para una  $\Delta \phi_o$  dada, la magnitud y la forma de T(z) no dependen de la longitud de onda ni de la geometría de la muestra, mientras se satisfaga la condición de campo lejano en el plano de la abertura ( $d >> z_o$ ).

Sin embargo, el tamaño de la abertura S es un parámetro importante, debido a que para aberturas grandes las variaciones de T(z) disminuyen. Para una abertura grande o sin abertura (S = 1) las variaciones en T(z) desaparecen para toda z y  $\Delta \phi_o$ , de esta manera T(z) = 1.

Si se producen pequeñas distorsiones de fase ( $\Delta \phi_o < 1$ ), el pico y el valle estarán a la misma distancia del plano focal, la cual es de  $\simeq 0.86z_o$ , para una nolinealidad cúbica, mientras que para distorsiones de fase mayores ( $\Delta \phi_o > 1$ ). el pico y el valle ya no están a la misma distancia del plano focal. De esta forma para un efecto no lineal de tercer orden [7] la separación entre pico y valle está dada por

$$\Delta Z_{p-v} \simeq 1.7 z_o. \tag{2.36}$$

Mientras que para un efecto no lineal de quinto orden [7] esta separación está dada por

$$\Delta Z_{p-t} \simeq 1.2 z_{o}. \tag{2.37}$$

de tal manera que el cociente entre las ecuaciones (2.36) y (2.37) es aproximadamente 1.41. Es importante destacar que las ecuaciones (2.36) y (2.37) indican que la distancia  $\Delta Z_{p-v}$  debe permanecer constante a cualquier potencia en el límite débilmente no lineal, siempre que se cumpla la condición de validez ( $\Delta \phi < 1$ ) de esta teoría.

Ahora si se define la cantidad medible  $\Delta T_{p-v}$  como la diferencia del valor de la transmitancia normalizada del pico menos la del valle  $(T_p - T_v)$ , que se obtiene de una gráfica la "Transmitancia normalizada" contra la distancia "z", véase figura 2.8.

$$\Delta T_{p-\nu} = 0.406 \mid \Delta \phi_o \mid . \tag{2.38}$$

La variación de  $T_{p-v}$  en términos de "S" y de " $\Delta \phi_o$ " toma la forma

$$\Delta T_{p-v} \cong 0.406(1-S)^{0.25} \mid \Delta \phi_o \mid, \tag{2.39}$$

siempre que se cumpla la condición de que  $|\Delta \phi_o| \leq \pi$ . De esta manera es posible obtener una estimación del índice de refracción no lineal " $n_2$ " para un proceso de tercer orden.

# Capítulo 3

# ELABORACION Y CARACTERIZACION DE CELDAS

### 3.1 Preparación de celdas de cristales líquidos

Uno de los aspectos más importantes para nuestra investigación fué la preparación de las celdas nemáticas. Como se ha mencionado, existen diferentes técnicas para inducir el alinea-miento del director  $\hat{\mathbf{n}}$  en las celdas. Un técnica consiste en aplicar surfactantes a las placas de la celda que inducen el alincamiento del director  $\hat{\mathbf{n}}$  en las placas. En este capítulo se describe la técnica utilizada para la preparación de las celdas de cristal líquido.

### 3.1.1 Limpieza de placas de vidrio

Para la preparación de las celdas, se utilizan placas de vidrio transparentes de un tamaño aproximado de  $20.0mm \times 25.0mm \times 1.0mm$ , las cuales poseen un substrato conductor<sup>1</sup> en una de sus caras.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>El material del substrato es un compuesto de iridio y oxido de titanio.

A continuación, se enumeran los pasos más importantes en la limpieza de estas placas.

1.- Lavar directamente las placas conductoras en una solución jabonosa de agua y detergente común, con la finalidad de eliminar la grasa de la superficie de éstas. El lavado se realiza en un baño de ultrasonido Cole-Parmer modelo 8891 por un período de 240 minutos en la solución jabonosa. La limpieza adecuada de las placas de vidrio facilita la adherencia del surfactante a éstas.

2.- Enjuagar las placas con agua destilada para eliminar el jabón.

 Enjuagar las placas con acetona con el objetivo de eliminar residuos de grasa.

4.- Enjuagar limpiando perfectamente con metanol.

5.- Eliminar el exceso de agua enjuagando perfectamente las placas con alcohol isopropil.

6.- Evaporar los solventes mencionados anteriormente mediante una secadora de aire caliente.

7.- Los residuos de polvo se eliminan de las placas con aire comprimido limpio.

Este proceso debe realizarse en un área libre de polvo con la finalidad de eliminar posibles contaminantes en las celdas.

### 3.1.2 Alineación inducida

Primero se identifica la cara conductora de la placa midiendo la resistencia en cada una de las caras de la placa con un multímetro, es decir, se selecciona la cara en la cual la resistencia es menor. Esto será de utilidad en varias etapas de la fabricación de las celdas<sup>2</sup>.

A continuación, se induce el alineamiento por depositación de lecitina en las placas. Este surfactante no se encuentra en un estado líquido, por lo que se disuelve uniformemente en cloroformo y se filtra para evitar las inhomogeneidades en la solución, ya que éstas podrían contaminar nuestras celdas originando posibles defectos. El recubrimiento del surfactante se logra con una técnica llamada de inmersión. que consiste en introducir cada placa de vidrio con unas pinzas en la solución antes preparada (véase figura 3.1).



Figura 3.1: Técnica de inmersión empleada para introducir el tratamiento químico en las celda que induzca una configuración homeotrópica.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>En este capítulo se describe el procedimiento general para la construcción de celdas con placas conductoras. Sin embargo, en esta tesis no se utilizaran las placas conductoras para aplicar un campo electrostático a la celda.

Después se extrae lentamente la placa conductora de la solución, con la finalidad de obtener un recubrimiento uniforme de éste en la placa y finalmente se elimina los excedentes del recubrimento mediante evaporación. Ésto se consigue colocando las placas conductoras sobre una parrilla, de tal forma que la cara conductora no esté en contacto con ésta (figura 3.2). Es importante mencionar que la temperatura de la parrilla se debe mantener por debajo de los 100°C, debido a que la lecitina puede sufrir daños si se sobrepasan los 150°C. Además, se debe controlar el tiempo de calentamiento debido a que un intervalo de exposición largo puede dañar al surfactante. El intervalo de tiempo de exposición que se utilizó fué de 6 a 8 segundos.



Figura 3.2: Dispositivo empleado para eliminar el exceso de lecitina en las celdas, lo cual se realizó por evaporación.

### 3.1.3 Preparación de cristales líquidos

El primer paso es seleccionar el recipiente en el cual se preparará el cristal líquido dopado que debe ser hermético y estar libre de polvo. lo cual se garantiza rociándolo con aire comprimido limpio. En una balanza Mettler Toledo modelo AB104 que tiene una resolución mínima de diez milésimas de gramo se pesa el recipiente y se calibra con respecto a este valor.

Se coloca el cristal líquido en el recipiente con una pipeta, se agrega con una espatula la tinta que se encuentra en forma de polvo, y se mezclan ambas componentes fácilmente debido a que la tinta es soluble en el cristal líquido. De esta manera, se prepararon los cristales líquidos dopados a diferentes concentraciones, que se depositan en las celdas, cuyas composiciones se muestran en la Tabla I.

Cristal líquido	Porcentaje %	Tinta
5CB	0.3	
5CB	0.5	R4
5CB	0.3	D4
5CB	0.5	D4
E7	0.5	R4
E7	0.5	D16

Tabla I. Combinaciones utilizadas experimentalmente de tipo de cristal líquido, concentración y la tinta.

### 3.1.4 Ensamble de celdas

Sobre la cara conductora de una de las placas se colocan los espaciadores o "mylars" de 36  $\mu m$ , los cuales fijan el espesor de la celda. El espesor de los "mylars" se verifica con un micrómetro digital de resolución mínima de centesímas de micra. Después se coloca la otra placa sobre los "mylars", véase figura 3.3, de tal manera que ambas superficies conductoras se encuentren en el interior de la celda. Es indispensable dejar una pestaña de aproximadamente 5mm entre las placas, con la finalidad de introducir posteriormente por ésta el cristal líquido dopado.



Figura 3.3: Diagrama que representa el ensamble de las celdas, con placas conductoras.

A continuación se prensa la celda para sellar dos de sus extremos con pegamento epóxico, el cual seca en 5 minutos. El prensado puede efectuarse de dos formas: la primera consiste en agregar un peso uniforme sobre la celda. mientras que en la segunda se sujeta a la celda con pinzas metálicas. Aquí se utilizó el segundo método, véase figura 3.4, debido a que permite seguir manipulando la celda.



Figura 3.4: Dispositivo de prensado para fabricar las celdas de cristal líquido.

Para introducir el cristal líquido dopado en la celda con una pipeta se coloca una gota de este en la pestaña de la celda. De esta manera debido a la diferencia de presión, el cristal líquido fluye dentro de la celda hasta llenarla (véase figura 3.5).



Figura 3.5: Técnica empleada para introducir el cristal líquido dentro de la celda de placas conductoras.

Una vez llena la celda, se sellan sus extremos con pegamento epóxico y nuevamente se espera un período de 5 minutos a que el epóxico seque.

De esta manera se preparan 6 celdas compuestas de cristal líquido 5CB (4cyano-4'-n-pentybiphenyl), E7 (mezcla comercial de biphenyls y terphenyls) dopados a diferentes tintas y concentraciones tal como se muestra en la tabla l.

# 3.2 Caracterización de celdas

La configuración que se utiliza en las celdas es la homeotrópica, para garantizar que la configuración sea homogénea en la celda se inspecciona visualmente por medio de un miscroscopio de polarización Carl Zeiss modelo Axiolab Pol con platina giratoria. En la figura 3.6 se muestra el dispositivo básico de polarizadores cruzados que se utilizó para inspeccionar la celda homeotrópica.

Como se observa en la figura 3.6, una configuración homeotrópica perfecta


Figura 3.6: Representación del dispositivo empleado en un microscopio de polarización. En este caso se observa que una celda de cristal líquido nemático en configuración homeotrópica, no produce distorsión alguna al campo óptico aplicado cuando se gira la muestra en torno a su eje óptico.

no produce cambio alguno en el campo óptico, debido a ello al girar la celda entre de los polarizadores cruzados no se debería altera la cantidad de luz transmitida. Mas aún, por detrás del analizador se obtendrá una intensidad nula, debido a que los polarizadores están cruzados.

#### 3.2.1 Resultados de la caracterización

Es importante seleccionar la región de la celda en la cual se hará incidir el haz gaussiano. Por ésta razón se selecciona una región con buena alineación. libre de burbujas de aire, particulas de polvo o defectos de textura. Esta caracterización se efectua con el microscopio de polarización.

A continuación se presentan las imágenes capturadas con una cámara directamente del microscopio de polarización manteniendo sus polarizadores perpendiculares, con un objetivo de 5X y un ocular de 10X. El procedimiento empleado consiste en capturar dos o más imágenes para cada celda al girarla con respecto a los polarizadores del microscopio. Se puede inferir de las figuras 3.7 - 3.12, que el alineamiento inducido es homeotrópico debido a que al girar la celda no se produce cambio alguno en el campo óptico, tal como se mencionó en la sección anterior.



Figura 3.7: Imágenes obtenidas antes (izquierda) y después (derecha) de girar la celda de 5CB + 0.3% D4. en el microscopio de pola-rización. En esta imagen se observan algunos defectos o partículas de polvo, pero se aprecia que la intensidad de la luz transmitida no cambia al girar la celda, por lo que la celda tiene una alineación homeotrópica.

La mejor celda que se construyó es la de cristal líquido dopado 5CB +0.5% R4, cuya imagen se muestra en la figura 3.9. Debido a la homogeneidad observada al girar la celda en un microscopio de polarización, se observó que la cantidad de luz transmitida no se altera, por lo que la alineación es homeotrópi-

ca.

Las figuras 3.10 y 3.11 son las imágenes obtenidas en el microscopio de



Figura 3.8: Lo mismo que la figura 3.7, pero para la celda 5CB + 0.5% D4. polarización para las celdas de cristal líquido dopado, E7 + 0.5% D16 y E7 + 0.5% R4, en las cuales aparecen algunos defectos o partículas de polvo. En estas dos celdas se observa que al girarlas entre polarizadores cruzados el campo óptico transmitido no muestra cambio, por lo que se infiere que su alineación es homeotrópica.

La última celda caracterizada es la de menor calidad y corresponde al cristal líquido dopado 5CB + 0.3 R4, en la que se observan una gran cantidad de defectos y partículas de polvo, véase figura 3.12. En esta celda fué necesario seleccionar la región adecuada con imperfecciones mínimas.

Para la celda 5CB + 0.3% R4 se observan regiones en las cuales no se obtuvo alineamiento homeotrópico inducido. En la figura 3.13, se muestra que al girar la celda de cristal líquido entre los polarizadores cruzados se obtiene un cambio en la cantidad de luz transmitida.



Figura 3.9: Lo mismo que la figura 3.7, para la celda 5CB + 5% R4. Esta imagen muestra la homogeneidad espacial obtenida en la fabricación de esta celda.



Figura 3.10: Lo mismo que la figura 3.7, para la celda E7 + 0.5% D16.



Figura 3.11: Lo mismo que la figura 3.7, para la celda E7 + 0.5% R4. Nótese que las imperfecciones en esta celda son mínimas.



Figura 3.12: Lo mismo que la figura 3.7, para la celda 5CB + 0.3% R4. A diferencia de las celdas anteriores, ésta presenta una gran cantidad de defectos y partículas de polvo, debido a ello fué necesario seleccionar la región más homogénea, con la finalidad de aplicar la técnica Z-scan en dicha región.



Figura 3.13: Imágenes para una región de la celda de 5CB + 0.3% R4, con el microscopio de polarización. Cada una de estas imágenes muestran un giro de la celda entre los polarizadores cruzados del microscopio. Se observa que en cada giro se obtiene un cambio en la intensidad del campo óptico transmitido. por lo que la alineación en esta región no es homeotrópica.

## Capítulo 4 MEDICION DE PROPIEDADES OPTICAS

En este capítulo se presentan en detalle los dispositivos experimentales empleados y los resultados obtenidos de la potencia umbral de la transición de Freederickzs en cada una de las celdas de cristal líquido utilizadas. Así también, se presentan las curvas de transmitancia contra posición obtenidas con la técnica Z-scan y las curvas de absorbancia como función de la longitud de onda obtenidas con un espectrofotómetro comercial las cuales se analizan con detalle en el siguiente capítulo.

## 4.1 Obtención de las curvas de absorción lineal

Los coeficientes de absorción lineal se obtienen con un espectrofotómetro Milton Roy 3000, el cual utiliza un arreglo electrónico que incluye un fotodiodo. por lo que la medición se realiza instantáneamente. Este aparato está constituido básicamente de dos secciones, *compartimiento de las celdas* y *dispositivo*  de iluminación, véase figura 4.1.

En la sección de *compartimiento de celdas* se coloca la celda homeotrópica de cristal liquído dopado a incidencia normal, así el estado de polarización es irrelevante. Las características del aparato y su modo de operación se describen brevemente a continuación.

El espectrofotómetro poseé un espejo móvil que permite barrer intervalos de longitud de onda pasando primero por la celda y después por el detector. El instrumento registra los datos conforme la luz de cada longitud de onda es seleccionada. En este espectrofotómetro, la luz blanca es dispersada por una rejilla estática y el espectro completo se obtiene con el detector. Como resultado, las medidas de todas las longitudes de onda pueden ser obtenidas casi instantáneamente. La luz proveniente del arreglo se dirige a través de la muestra hacia el compartimiento de muestras. La luz transmitida por la muestra se dispersa y se detecta en el espectrofotómetro. Después de procesar y analizar los datos, la computadora despliega los datos.

El dispositivo de iluminación utilizado por este sistema consiste de un haz de luz ultravioleta o visible dirigido a través de la muestra colocada en el compartimiento de muestras. La luz pasa a través de un retardador e incide en uno de dos espejos. Dichos espejos dirigen la luz a un espejo intercambiable. La posición de este espejo intercambiable determina si la luz que es utilizada es la de un lámpara de tungsteno o de una lámpara de deuterio.



Figura 4.1: Partes constituyentes, compartimiento de celdas y dispositivo de iluminación, del espectrofotómetro Milton Roy 3000.

Posteriormente, el haz de luz pasa a través de una ruleta con tres filtros a saber 220 nm, 280 nm y 300 nm que protegen a la muestra de la luz ultravioleta. Además, los filtros eliminan la luz que podría causar fluoresecencia en las muestras. La luz se enfoca para formar una imagen pequeña e intensa justamente a la mitad del compartimiento de muestras.

A continuación se muestran los espectros de absorción obtenidos experimentalmente, donde se comparan las diferentes especies utilizadas, la concentración, la tinta o el tipo de cristal líquido en el intervalo de los 301nm a los 897nm.



Figura 4.2: Curvas de absorción obtenidas con el espectrofotómetro Milton Roy 3000, para el cristal líquido 5CB dopado con R4 a diferentes concentraciones (0.3% y 0.5%). La línea punteada señala la longitud de onda  $\lambda = 514nm$ .

Como se ha mencionado anteriormente el experimento se realizó con una



Figura 4.3: Lo mismo que la figura 4.2, pero para la tinta D4.



Figura 4.4: Curvas de absorción obtenidas con el espectrofotómetro Milton Roy 3000. para el cristal líquido 5CB dopado con R4 y D4 al 0.5%.



Figura 4.5: Lo mismo que la figura 4.2, pero para los cristales líquidos 5CB y E7 dopados al 0.5% de R4.



Figura 4.6: Lo mismo que la figura 4.2. pero para el cristal líquido E7 dopado al 0.5% de D16.

longitud de onda de 514 nm, en la tabla II se muestran los valores de la absorbancia obtenidos para esta longitud de onda para cada una de las especies. así como el color correspondiente a la tinta utilizada. El parámetro de interés es el coeficiente de absorción lineal que se calcula por el procedimiento que se muestra en la sección 4.1.7.

Cristal líquido dopado	Absorbancia	Color	$\alpha (1/m)$
5CB + 0.3% R4	0.207	Rojo	$1.323 \times 10^{4}$
5CB + 0.5% R4	0.261	Rojo	$1.668 \times 10^{4}$
5CB + 0.3% D4	0.031	Verde	$1.981 \times 10^{3}$
5CB + 0.5% D4	0.006	Verde	$3.833 \times 10^{2}$
E7 + 0.5% R4	0.351	Rojo	$2.243 \times 10^{4}$
E7 + 0.5% D16	0.048	Azul	$3.067 \times 10^{3}$

Tabla II. Valores experimentales de la absorbancia, obtenidos con el espectrofotómetro Milton Roy 3000 para una  $\lambda = 514nm$ . En esta tabla se especifica el color de la tinta empleada para dopar los cristales liquidos y el coeficiente de absorción lineal correspondiente a cada celda.

Los coeficientes de absorción lineal para las celdas de cristal líquido dopado se muestra en el diagrama de barras de la figura 4.7.

Nótese que el valor de  $\alpha$  más grande se obtuvo para E7 + 0.5% R4 que corresponde a una tinta roja y es notablemente más grande que E7 + 0.5% D16 cuya tinta es azul. Para 5CB se observa claramente que al aumentar la concentración de la tinta roja R4 incrementa el valor de  $\alpha$ . En contraste. al incrementar la concentración de tinta verde D4 en 5CB se encuentra un decremento de  $\alpha$ . Este comportamiento es el esperado ya que la tinta D4 absorbe menos el color verde que corresponde a la longitud de onda del láser.



Figura 4.7: Diagrama de barras del coeficiente de absorción lineal correspondiente a cada cristal líquido dopado.

### 4.1.1 Determinación del coeficiente de absorción lineal

En esta sección se muestra el cálculo realizado para obtener el coeficiente de absorción lineal, a partir de las curvas de absorción medidas con el espectrofotómetro Milton Roy 3000, el cual se muestra en la figura 4.1. Las curvas obtenidas por este dispositivo muestran la dependencia de la absorbancia A con la longitud de onda  $\lambda$ . La absorbancia está relacionada con la intensidad por

$$A = \log_{10} \frac{I}{I_o},\tag{4.1}$$

donde la intensidad I está relacionada con la intensidad inicial  $I_o$ , el coeficiente de absorción lineal  $\alpha$  y el espesor de la muestra L por la ecuación

$$I = I_o e^{-\alpha L}, \tag{4.2}$$

de esta manera obteniendo el  $\log_{10}$  del cociente  $I/I_o$  obtenemos

$$A = \log_{10} e^{-\alpha L}. \tag{4.3}$$

Obteniendo el logaritmo natural de la ecuación (4.3), se obtiene el valor del coeficiente de absorción lineal  $\alpha$  en términos de la absorbancia A y el espesor de la muestra  $L = 36 \mu m$ . De esta manera el coeficiente de absorción lineal se obtuvo mediante la siguiente ecuación

$$\alpha = -\frac{2.3}{L}A.$$
 (4.4)

#### 4.2 Técnica Z-scan en nemáticos

Para materiales anisotrópicos como los cristales líquidos es importante tomar en cuenta la dirección relativa del haz con respecto al eje óptico del sistema. Por esta razón las curvas de transmitancia de la técnica Z-scan dependen de la configuración de las celdas de cristal líquido y del estado de polarización del haz láser.

Se utilizaron celdas en configuración homeotrópica cuya geometría se muestra en la figura 4.8. Se consideraron dos casos: incidencia normal e incidencia oblicua a 45°.



Figura 4.8: Geometría empleada en la técnica Z-scan para una celda de cristal líquido nemático dopado en configuración homeotrópica. a) Incidencia a 90°. b) Incidencia a 45°.

A incidencia normal, el haz láser oscila a través de la celda de cristal líquido como en un medio isotrópico con índice de refracción  $n_o$ , sin importar su estado de polarización.

A incidencia a 45° se contemplan dos casos: el campo óptico perpendicular y paralelo al plano de incidencia (véase figura 4.9). En el primer caso el haz oscila perpendicular al eje óptico, y por lo tanto el índice de refracción reelevante es  $n_o$ . Por otro lado, cuando  $\vec{E}$  es paralelo al plano de incidencia la onda se propaga a través del medio con un índice de refracción efectivo dado por la ecuación (2.16).



Figura 4.9: En el caso de la celda colocada a 45°, los estados de polarización empleados durante el experimento son: paralelo, y perpendicular al plano de incidencia.

Se sabe que arriba de la transición de Freederickzs los cambios de fase no lineales son mayores a  $\pi$  [23]. lo cual sobrepasa las condiciones de validez de la técnica Z-scan, véase sección 2.4. Por esta razón se determina previamente la potencia umbral a la cual ocurre la transición de Freederickzs para posteriormente efectuar la técnica Z-scan a potencias menores que ésta. De esta manera se garantiza que los resultados experimentales se encuentran dentro del límite débilmente no lineal ( $\phi_{NL} < \pi$ ).

El dispositivo empleado para determinar la potencia umbral se muestra en la figura 4.10, en donde la celda de cristal líquido nemático se coloca en el plano focal de una lente positiva de 10cm y se observa el patrón formado en el campo lejano por un haz láser de argón con una  $\lambda = 514nm$  (verde). Cuando la potencia del haz incidente es menor que la potencia umbral, el patrón de difracción formado en el campo lejano posée una divergencia angular menor a 2°. Gradualmente se aumenta la intensidad del campo óptico hasta obtener un patrón de difracción con una divergencia angular mayor a los 10° formado de anillos concéntricos brillantes y obscuros. La aparición de este patrón es una señal de que las moléculas en la región iluminada se han reorientado. Los valores experimentales de la potencia umbral obtenidos respectivamente para cada una de las celdas fabricadas se muestran en la tabla III.



Figura 4.10: Dispositivo experimental empleado para determinar el valor de la transición de Freederickzs para un cristal líquido nemático en configuración homeotrópica.

Cristal Líquido	Polarización	Incidencia	$P_t$ (mw)
5CB + 0.3 % R4		90°	$1.228 \pm 0.001$
5CB + 0.5 % R4		90°	$0.664 \pm 0.002$
5CB + 0.3 % D4		90°	$7.63 \pm 0.01$
5CB + 0.5 % D4		90°	$2.110 \pm 0.002$
E7 + 0.5% R4		90°	$3.529 \pm 0.001$
E7 + 0.5% D16		90°	$7.90 \pm 0.01$
		45°	$14.14 \pm 0.01$
		45°	$2.493 \pm 0.003$

Tabla III. Valores experimentales obtenidos para la potencia umbral de la transición de Freedericks ( $P_t$ ), para los cristales líquidos que aparecen en la Tabla I. Los estados de polarización perpendicular y paralelo al plano de incidencia se denotan por  $\parallel y \perp$  respectivamente.

Es claro de la tabla III las variaciones significativas en  $P_t$  que presentan los cristales líquidos al variar la concentración de las tintas dopantes. Por ejemplo, si se comparan el segundo y el tercer renglón se nota que un pequeño cambio de 0.3% a 0.5% en la concentración de tinta R4 origina una disminución de casi la mitad de la potencia umbral  $P_t$ . La misma tendencia se presenta para la tinta D4 cuando se varia la concentración del 0.3% al 0.5%. Se observan también variaciones importantes de  $P_t$  cuando se cambia el tipo de cristal líquido manteniendo la misma concentración y tinta. Así, si se compara el tercer y sexto renglón de la tabla III se aprecia que E7 muestra un valor de  $P_t$ del orden de cinco veces mayor que 5CB cuando ambos están dopados al 0.5% de R4.

Se observó para E7+ $0.5~\mathrm{R4}$  que cuando se tiene incidencia a 45° y pola-

rización paralela, el valor de la potencia umbral disminuye hasta por un tercio de la potencia a incidencia normal (véanse últimos tres renglones de la tabla III). En contraste, si la incidencia es también a 45° pero la polarización es perpendicular  $P_t$  se incrementa hasta seis veces su correspondiente valor de la potencia umbral a incidencia normal. Esto exhibe como la potencia umbral  $P_t$  disminuye cuando el ángulo entre la polarización y el eje óptico es menor a 90°.

## 4.3 Medición de la cintura del haz gaussiano

Uno de los aspectos que se comprobaron experimentalmente es el perfil del haz gaussiano. Lo cual sirvió, además, para poder cuantificar el valor de la cintura del haz  $w_{e}$ .

El perfil gaussiano se obtuvó por dos métodos, el primero consiste en detectar con un fotodetector la intensidad del haz, a través de una abertura de  $25 \ \mu m$ . el cual se desplazo horizontalmente con una platina de translación, a lo largo del diámetro del haz, véase figura 4.11. De tal manera que la intensidad lejos del centro del haz es mínima, y cerca del centro la intensidad aumenta hasta llegar a un un máximo.

La figura 4.12, nuestra el perfil gaussiano obtenido experimentalmente con este método, así como la curva ajustada para obtener el valor de la cintura del haz.



Figura 4.11: Dispositivo experimental empleado para obtener el perfil gaussiano en el foco de la lente con distancia focal de 10 cm. El cual consta de una abertura de  $25\mu m$  la cual se desplaza horizontalmente, en dirección perpendicular a la dirección de propagación del haz, por medio de una platina de translación.



Figura 4.12: Perfil gaussiano obtenido con el dispositivo que se muestra en la figura 4.11.

El valor obtenido de la cintura del haz tiene un valor de  $w_o = 33 \mu m$ . Este parámetro permite conocer el valor de la longitud de difracción la cual está dada por

$$z_o = \frac{kw_o^2}{2}.\tag{4.5}$$

y tiene un valor de  $z_o = 6.65 \times 10^{-3} m$ .

El segundo método y el cual es más confiable, debido a que el dispositivo se encuentra automatizado consiste en realizar un barrido antes y después de la distancia focal con la técnica Z-scan para lo cual se empleó el dispositivo que se muestra en la figura 4.14, cambiando la celda de cristal líquido nemático por una abertura de  $25\mu m$ , obteniendo el perfil y el ajuste que se muestra en la figura 4.13.



Figura 4.13: Perfil gaussiano obtenido con el dispositivo de la figura 4.14.

Los valores que se consideraron en el análisis son  $w_o = 31 \mu m$ , y  $z_o =$ 

 $5.87 \times 10^{-3}m$ , la cintura del haz y la longitud de difracción respectivamente.

Cabe señalar en que ambos métodos aquí expuestos el fotodetector se coloca justamente por detrás de la abertura para que este reciba toda la radiación proveniente del haz. Por está razón, la alineación de la abertura no es crítica en contraste con la alineación de la navaja en dicho método [45], [46].

#### 4.4 Implementación de la técnica Z-scan

El dispositivo de la técnica Z-scan implementado para obtener las curvas de la diferencia de transmitancia pico-valle  $\Delta T_{p-v}$  contra potencia de las celdas de cristal líquido nemático dopado, de la Tabla I, se muestra en la figura 4.14.

Se utilizó el mismo haz láser de argón gaussiano con una longitud de onda de  $\lambda = 514nm$  que incide primero sobre un retardador de onda (R) de  $\lambda/2$  seguido por un polarizador (P) que en conjunto fijan el estado de polarización y atenúan la potencia de entrada del haz, para que sea menor que la correspondiente potencia umbral que se muestra en la tabla III.

La onda atenuada incide sobre un divisor de haz (BS1) para que la potencia del haz parcialmente reflejado sea medida por el detector D1. Por su parte, el haz transmitido continúa su camino, atraviesa la lente convergente (L1) que lo enfoca en el plano focal z = 0: en cuya vecindad se encuentra el medio no lineal (M).

La celda de cristal líquido puede desplazarse hacia atrás o hacia adelante



Figura 4.14: Diagrama experimental empleado en la técnica Z-scan, para una celda de cristal líquido nemático en configuración homeotrópica.

del foco por medio de una platina de translación (TS) Newport 2000 automatizada. El sistema automatizado puede controlar los intervalos sobre los cuales se desplazará la muestra, hasta por 1 $\mu$ m. Al salir del cristal líquido, el haz incide sobre otro divisor de haz (BS2). El haz reflejado por BS2 incide sobre una lente (L2) de distancia focal de 3*cm*, que lo concentra en el detector (D2) para obtener la curva de absorción no lincal.

Para medir la transmitancia usualmente se coloca en el campo lejano una abertura finita (S), pero en su lugar se colocó un detector (D3) de área pequeña. para el cual se estimó experimentalmente que solo registra el 6% del haz transmitido. Durante el barrido efectuado con Z-scan, el detector manda la información obtenida a la computadora, y de esta manera se obtienen dos curvas de transmitancia y absorción, una con abertura a través del detector D3 y la otra sin abertura por medio del detector D2, respectivamente.

Cuando la muestra de índice de refracción no lineal  $n_2 > 0$  tiene un espesor más pequeño que la longitud de difracción del haz enfocado  $z_o$ , el medio se comporta como una lente convergente, con distancia focal variable con la posición z de la muestra.

Si se inicia la exploración de Z-scan para valores negativos de z, o para distancias prefocales en donde la intensidad del haz es baja, los efectos no lineales no son apreciables y la transmitancia inicial se mantiene relativamente constante. Cuando el barrido alcanza el entorno del foco de la lente la intensidad del haz aumenta significativamente, lo cual provoca un autoenfocamiento en la muestra como se muestra en la figura 2.6. El autoenfocamiento producido en el medio no lineal para valores negativos de z hace que el haz se ensanche en la abertura localizada en el campo lejano, lo cual origina que la transmitancia disminuya. En contraste, para valores positivos de z, el autoenfocamiento producido en la muestra causa que el haz sea más angosto en la abertura. lo cual provoca que la transmitancia aumente. De lo anterior se infiere que la gráfica de transmitancia contra posición del medio no lineal muestre un mínimo prefocal (valle) seguido de un máximo después del foco (pico) como se muestra es la figura 2.8.

En contraste, para  $n_2 < 0$  se obtiene un pico seguido de un valle. De esta forma es fácil discernir el signo del índice de refracción no lineal  $n_2$ , de la curva de T(z) vs z, con la técnica Z-scan que también se muestra en la figura 2.8.

A continuación se presentan las curvas experimentales de transmitancia y absorción normalizadas respecto a la potencia medida en el detector D1, como función de la posición  $z/z_o^{-1}$ , obtenidas con la técnica Z-scan descrita detalladamente anteriormente.

Se verificó la reproducibilidad de los experimentos efectuando un barrido a cierta potencia inicial definida al comenzar el experimento y al finalizar las mediciones correspondientes al experimento se repitió el barrido a la misma

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>La cantidad zo= $kw_o^2/2$  corresponde a la distancia de Rayleigh. y  $w_o$  es la cintura del haz.

potencia inicial. Ésto con la finalidad de observar si el tiempo de exposición de la celda a la luz láser cambia los resultados. Así, el caso más extremo de variación se observó en la celda de 5CB+0.3% D4, véase gráfica 4.15, y fué del 8% en la diferencia Tp-v.



Figura 4.15: Curvas de Z-scan para la celda de 5CB+0.3% D4 a una potencia de entrada de 1 mW. Para ambas curvas el haz incide en el mismo punto, pero las mediciones de cada curva se realizaron con 5 horas de diferencia.

En todas las figuras de transmitancia de este capítulo se climinan los efectos de absorción en cada una de las curvas obtenidas con la técnica Z-scan [7] dividiendo los valores de trasmitancia entre los valores de absorción no lineal en el mismo punto, tal como se muestra en el ejemplo de la figura 4.16. Adicionalmente se dividen los valores obtenidos en el paso anterior entre el valor de la transmitancia que se mide en el campo lejano; el cual se obtiene colocando la celda a una distancia de un metro del plano focal.



Figura 4.16: Curvas experimentales de transmitancia y absorción para el cristal líquido E7+0.5% D16, y curva obtenida eliminando los efectos de absorción.

Por otro lado, uno de los aspectos más importantes de este trabajo consiste en estudiar los cambios que se originan cuando se cambia el tipo de cristal líquido. la tinta utilizada y la concentración de ésta.

Primero se cambió la concentración de la tinta utilizada manteniendo constante el tipo de cristal líquido nemático y la tinta utilizada, y se realizó un barrido con la técnica Z-scan a diferentes potencias por debajo de la correspondiente potencia umbral que se muestra en la Tabla III. En la gráfica 4.17 se muestran las curvas de transmitancia asociadas a el cristal líquido 5CB dopado con tinta D4 a las concentraciones 0.3% y 0.5%.

Se observa que la curva con un dopaje del 0.5% exhibe picos y valles más



Figura 4.17: Curvas experimentales medidas con la técnica Z-scan, obtenidas a las concentraciones 0.3% y 0.5% de D4, para el cristal líquido 5CB.

prominentes que la curva asociada a un dopaje del 0.3%, lo cual muestra que el incremento de dopaje aumenta los efectos no lincales.

A continuación se comparan los resultados de los barridos obtenidos con la técnica Z-scan, con el mismo cristal líquido y concentración de tinta pero distinto tipo de tinta. En las figuras 4.18 y 4.19 se utilizó el cristal líquido 5CB dopado al 0.3% y 0.5% respectivamente, con las tintas R4 y D4. Mientras que la gráfica 4.20, corresponde al cristal líquido E7 dopado al 0.5% con las tintas D4 y D16.

Nótese de la figura 4.18 que la tinta R4 presenta mayor respuesta no lineal que la tinta D4 al 0.3%. Ésto es razonable debido a que la tinta roja R4 tiene un máximo de absorción en la vecindad de la longitud de onda del láser,



Figura 4.18: Curvas obtenidas con la técnica Z-scan para 5CB + 0.3% R4 y 5CB + 0.3% D4 a 1 mW.



Figura 4.19: Lo mismo que en la figura 4.18, pero para 5CB + 0.5% R4 y 5CB + 0.5% D4.

mientras que la tinta verde D4 presenta un mínimo en el mismo punto (véase figuras  $4.2 \ge 4.3$ ).

Si se comparan las figuras 4.18 y 4.19 se puede notar que cuando las tintas R4 y D4 están al 0.3% de concentración la respuesta no lineal del medio dopado con R4 es mayor, mientras que cuando ambas están al 0.5% de concentración presentan una respuesta similar. Se podría interpretar esta tendencia como una "saturación" de la tinta R4, sin embargo, solo se cuentan con estas curvas para dos valores de la concentración.



Posición z/zo

Figura 4.20: Lo mismo que en la figura 4.18, pero para E7  $\div$  0.5% R4 y E7  $\pm$  0.5% D16 a una potencia de  $\sim$ 2 mw.

La figura 4.20 muestra también que la tinta roja R4 presenta una respuesta no lineal mayor que la tinta azul D16 a una concentración del 0.5%. Ésto es consistente si se observa que en la figura 4.6 el mínimo de absorción de D16 se



Figura 4.21: Curvas de Z-scan para la celda E7 + 0.5% D16. para incidencia a 90° y a 45°. En el segundo caso la técnica se aplicó en los estados de polarización paralelo " y perpendicular  $\perp$  al plano de incidencia..

encuentra cerca de la longitud de onda del láser, mientras que como se comentó arriba la absorción de R4 está cerca de su máximo en la misma longitud de onda.

Como se ha mencionado, para la muestra de cristal líquido E7 + 0.5%D16, se realizó el barrido con la técnica Z-scan. para incidencia normal 90° y a 45° (véase figura 4.21), tal como se muestra en la figura 4.8. En el caso de incidencia a 45° el barrido se hizo para los estados de polarización que se muestran en la figura 4.9.

Para cuantificar la diferencia de transmitancia pico-valle  $\Delta T_{p-\nu}$  como función de la potencia se realizaron varios barridos con esta técnica a diferentes



Figura 4.22: Curvas experimentales obtenidas a diferentes potencias obtenidas con la técnica Z-scan para el cristal líquido E7+0.5% D16.

potencias por debajo de la potencia umbral (véase figura 4.22). Se observa que al aumentar la potencia  $\Delta T_{p-v}$  aumenta, mientras que la posición de los máximos y mínimos permanece casi constante, como se discutirá en el siguiente capítulo.

Las figuras 4.23 y 4.24, nos muestran algunas de las curvas de absorción como función de la posición obtenidas en nuestros sistemas las cuales como se comentó al inicio de esta sección fueron utilizadas para eliminar los efectos de absorción de las curvas de transmitancia.

En el siguiente capítulo se discurirán y analizarán los resultados presentados en este capítulo.



Figura 4.23: Curvas de absorción correspondientes a las curvas de transmitancia contra posición de la figura 4.22.



Figura 4.24: Curvas de absorción obtenidas para el cristal líquido E<br/>7-0.5% R4.

# Capítulo 5 ANALISIS DE RESULTADOS

En este capítulo se lleva a cabo el análisis de los resultados experimentales obtenidos en el capítulo anterior. A partir de cada uno de los barridos realizados con la técnica Z-scan se obtendrá la diferencia de transmitancia pico-valle  $\Delta T_{p-\nu}$  para cada una de las potencias correspondientes. Con estos valores se obtendrá la dependencia de  $\Delta T_{p-\nu}$  con la potencia  $P/P_t$ , donde la potencia se encuentra normalizada con respecto a la correspondiente potencia umbral  $P_t$  que se muestra en la Tabla III.

Debido a que se normalizaron las curvas de Z-scan respecto a la potencia de entrada obtenida con el detector D1 de la figura 4.14, cuya incertidumbre asociada es del 2%. las posibles fluctuaciones debidas a osilaciones del láser se eliminan. Asi, la reproducibilidad asociada a  $\Delta T_{p-v}$  se validó repitiendo el barrido a la misma potencia con una diferencia temporal de 30 minutos, y se encontró que la diferencia entre ambas curvas fué del 8% la cual se puede deber a cambios de temperatura en la celda debida a la potencia disipada por el láser o a la degradación de la tinta.

En cristales sólidos centrosímetricos (medios de Kerr) usualmente se encuentra que  $\Delta T_{p-v}$  depende linealmente con la potencia P en el límite débilmente no lineal. Sin embargo, al efectuar ajustes lineales para las celdas líquido cristalinas empleadas aquí, se obtienen coeficientes de correlación del orden de 0.87 (véase tabla IV), mientras que al tomar ajustes con polinomios de segundo grado el menor coeficiente de correlación que se obtiene es de 0.98 (véase tabla V). Por esta razón se escogen estos últimos para ajustar las curvas de  $\Delta T_{p-t}$  como función de la potencia  $P/P_t$ . con  $P_t$  la potencia umbral de la tabla III, ésto es

$$y = a_1 x + a_2 x^2, (5.1)$$

donde el coeficiente  $a_o$  es nulo debido a que se espera una potencia P = 0, cuando la diferencia de transmitancia pico-valle es nula  $\Delta T_{p-v} = 0$ .

Cristal Líquido	$\Delta T_{p-v} = a_1(\frac{P}{R}) + a_2^2(\frac{P}{R})$	σ	С
5CB + 0.3 % R4	$\Delta T_{p-v} = 0.11(\frac{P}{P_i}) + 0.35(\frac{P}{P_i})^2$	0.003	0.99
5CB + 0.5 % R4	$\Delta T_{p-v} = 0.23 (\frac{p}{P_{t}}) + 0.39 (\frac{p}{P_{t}})^{2}$	0.007	0.99
5CB - 0.3 % D4	$\Delta T_{p-v} = 1.09(\frac{P}{P_t}) + 2.91(\frac{P}{P_t})^2$	0.022	0.99
5CB + 0.5 % D4	$\Delta T_{p-v} = 0.18(\frac{p}{P_{i}}) + 1.34(\frac{p}{P_{i}})^{2}$	0.007	0.99
E7 + 0.5% R4	$\Delta T_{p-v} = -0.06(\frac{p}{P_{l}}) + 1.10(\frac{p}{P_{l}})^{2}$	0.013	0.99
E7 - 0.5% D16 nor	$\Delta T_{p-v} = -0.02(\frac{p}{P_{c}}) + 1.53(\frac{p}{P_{c}})^{2}$	0.053	0.99
E7 + 0.5% D16 45° 1	$\Delta T_{p-v} = -0.02(\frac{P}{P_{1}}) + 5.93(\frac{P}{P_{1}})^{2}$	0.065	0.97
E7 + 0.5% D16 45°	$\Delta T_{p-\nu} = 1.70(\frac{P}{P_t}) + 1.14(\frac{P}{P_t})^2$	0.020	0.98

Tabla IV. Ajustes obtenidos con polinomios de segundo grado de  $\Delta T_{p-v}(P/P_t)$ ,
donde  $\sigma$  representa la desviación estandar de los datos experimentales respecto al ajuste teórico y c denota el coeficiente de correlación del ajuste.

Cristal Líquido	$\Delta T_{p-v} = a_1(\frac{p}{P_i})$	σ	с
5CB + 0.3 % R4	$\Delta T_{p-v} = 0.84 \left(\frac{p}{P_t}\right)$	0.016	0.92
5CB + 0.5 % R4	$\Delta T_{p-\nu} = 0.40(\frac{P}{P_t})$	0.017	0.95
5CB + 0.3 % D4	$\Delta T_{p-v} = 2.16(\frac{P}{E})$	0.081	0.95
5CB + 0.5 % D4 ∦	$\Delta T_{p-v} = 0.26(\frac{p}{R})$	0.063	0.91
E7 + 0.5% R4	$\Delta T_{p-v} = 0.74 \left(\frac{p}{P_i}\right)$	0.105	0.87
E7 + 0.5% D16 nor	$\Delta T_{p-v} = 1.07(\frac{P}{P_t})$	0.144	0.84
$E7 + 0.5\% D16 45^{\circ} \perp$	$\Delta T_{p-v} = 2.04 \left(\frac{P}{P_t}\right)$	0.121	0.86
E7 + 0.5% D16 45°	$\Delta T_{p-v} = 1.14 \left(\frac{P}{P_t}\right)$	0.023	0.99

Tabla V. Lo mismo que en la tabla IV pero para polinomios de primer grado.

En las figuras 5.1-5.4, se muestra los ajustes con polinomios de segundo grado obtenidos para las diferentes combinaciones de especies, concentración. tinta o cristal líquido de la tabla I.

En la figura 5.1, se puede observar que para la tinta R4 el coeficiente $a_2 > a_1$ .

Considérese el cociente  $a_2/a_1$  que mide la proporción entre un proceso de quinto y tercer orden. Para 5CB dopado con R4 al 0.3% se tiene que  $a_2/a_1 =$ 3.18, mientras que para el mismo sistema dopado al 0.5% se tiene  $a_2/a_1 = 1.69$ de donde el incremento de concentración disminuye la presencia del proceso de quinto respecto al tercero. Nótese de esta figura que  $\Delta T_{p-v}$  es mayor para la curva asociada a una concentración del 0.5% que para la curva de 0.3%. Debido a que para un proceso de tercer orden  $\Delta T_{p-v}$  es proporcional a  $n_2$  se



Figura 5.1: Ajuste polinomial a segundo grado para el cristal liquido 5CB dopado con tinta R4 a diferentes concentraciones, 0.3% y 0.5%.



Figura 5.2: Lo mismo que la figura 5.1 pero para la tinta D4.



Figura 5.3: Ajuste polinomial de segundo grado para el cristal liquido 5CB dopado al 0.5% con diferentes tipos de tinta, R4 y D4.



Figura 5.4: Ajuste polinomial de segundo grado para la tinta R4 a una concentración del 0.5% para diferente cristal líquido, 5CB y  $E_{7}^{2}$ .



Figura 5.5: Ajuste polinomial de segundo grado para 5CB dopado al 0.5% con la tinta D16, para los casos a incidencia normal (90°) y a incidencia a 45° con una polarización perpendicular al plano de incidencia.

infiere que al aumentar la concentración los efectos no lineales aumentan.

Para 5CB dopado con tinta D4 al 0.3% y al 0.5% (véase figura 5.2) se tiene respectivamente que  $a_2/a_1 = 2.67$  y  $a_2/a_1 = 7.44$ ; por lo cual, los procesos de quinto orden aumentan al incrementar la concentración de la tinta. En este caso la figura 5.2 muestra que al aumentar la concentración de tinta D4. incrementa  $\Delta T_{p-v}$  por lo que los efectos no lineales disminuyen.

La comparación de las curvas de  $\Delta T_{p-v}(P/P_t)$  para 5CB dopado al 0.5% con las tintas R4 y D4 se muestra en la figura 5.3 y exhibe que los efectos de quinto orden son mayores para la tinta D4. Por otra parte, la figura 5.4 muestra el mismo tipo de curvas para los cristales líquidos 5CB y E7 dopados



Figura 5.6: Ajuste polinomial de primer grado para 5CB dopado al 0.5% con la tinta D16. a incidencia a 45° con la polarización paralela al plano de incidencia.

al 0.5% de R4 donde se aprecia que E7 presenta efectos de quinto orden más grandes que 5CB. Y para E7 se tiene que  $a_2/a_1 = -18.33$ , para el cual  $a_1$  es negativo.

En la figura 5.5, se muestra el ajuste obtenido para la celda de cristal liquido E7 + 0.5% D16 a incidencia normal y a 45°, en este último caso la polarización es perpendicular al plano de incidencia. Asimismo, en la figura 5.6, se muestran los resultados a incidencia a 45° para un estado de polarización paralelo al plano de incidencia.

A incidencia normal tenemos  $a_2/a_1 = -76.50$ , y a incidencia a 45° con una polarización perpendicular  $a_2/a_1 = -296.50$ , mientras que para el caso a incidencia a 45°, y polarización paralela al plano de incidencia, se obtuvo un ajuste lineal, véase figura 5.6.

Por otro lado, se mide la diferencia de posición pico-valle  $\Delta Z_{p-v}$  de las curvas de transmitancia contra potencia obtenidas con la técnica Z-scan (figuras 4.15-4.20) y se obtiene el promedio para cada una de las especies dopadas, el cual se muestra en la Tabla IV.

Cristal Líquido	$\Delta Z_{p-v} = \zeta z_o \pm \delta$
$5CB + 0.3 \% R4 \parallel$	$\Delta Z_{p-v} = (1.79 \pm 0.22) \ z_o$
5CB + 0.5 % R4	$\Delta Z_{p-v} = (1.76 \pm 0.25) \ z_o$
5CB + 0.3 % D4	$\Delta Z_{p-v} = (1.74 \pm 0.26) \ z_o$
5CB + 0.5 % D4	$\Delta Z_{p-v} = (1.79 \pm 0.23) \ z_o$
E7 + 0.5% R4	$\Delta Z_{p-v} = (1.70 \pm 0.30) \ z_o$
E7 + 0.5% D16 nor	$\Delta Z_{p-v} = (1.80 \pm 0.21) \ z_o$
$E7 + 0.5\% D16 45^{\circ} \bot$	$\Delta Z_{p-v} = (1.70 \pm 0.10) \ z_o$
E7 + 0.5% D16 45°	$\Delta Z_{p-v} = (2.34 \pm 0.17) \ z_o$

Tabla VI. Promedios de  $\Delta Z_{p-\nu}$  y desviaciones máximas  $\delta$  obtenidos para cada especie líquido cristalina, donde  $\zeta$  representa la constante de proporcionalidad, y  $z_o$  es la longitud de difracción.

En la Tabla IV, se puede observar que para los casos en los cuales se obtuvo una dependencia cuadrática de  $\Delta T_{p-\nu}$  con la potencia, los valores correspondientes a  $\Delta Z_{p-\nu}$  tienen un valor promedio de 1.75 y una variación máxima del 5.55%, y para el caso lineal considerado como de tercer orden el valor promedio y su desviación son  $\Delta Z_{p-\nu}^{(3)} = 2.34 \pm 0.17$ . Como se mencionó en la sección 2.5. estas desviaciones pequeñas aseguran que las mediciones se efectuaron bajo las condiciones de validez de la teoría de la técnica Z-scan. Asimismo, es claro de las ecuaciones (2.36) y (2.37) que  $\Delta Z_{p-v}$  es proporcional a  $z_o$  y por tanto a la cintura del haz  $w_o$ . Para disminuir los posibles errores experimentales en la determinación de  $w_o$  se toma el cociente de valores experimentales  $\Delta Z_{p-v}^{(5)}/\Delta Z_{p-v}^{(3)} = 1.38$  y se compara con el que se obtiene dividiendo los valores teóricos de  $\Delta Z_{p-v}^{(5)}$  y  $\Delta Z_{p-v}^{(3)}$  dados por las ecuaciones (2.36) y (2.37)  $\Delta Z_{p-v}^{(5)}/\Delta Z_{p-v}^{(3)} = 1.41$ , que resulta en una diferencia porcentual del 2.12%.

Es bien conocido que los cristales líquidos nemáticos presentan grandes respuestas ópticas no lineales. En está investigación se ha estudiado la dependencia del cambio de transmitancia picò-valle  $\Delta T_{p-\nu}$  con la potencia  $P/P_t$  y los ajustes obtenidos de los resultados experimentales que muestran en la tabla IV exhiben que en general la relación entre estas cantidades es un polinomio de segundo grado. Esto permite afirmar que no solo procesos de tercer orden están involucrados sino también procesos de quinto orden. Desafortunadamente para procesos mayores al tercer orden no se conocen modelos teóricos que relacionen la diferencia pico-valle  $\Delta T_{p-\nu}(P)$  con la diferencia de fase no lineal y por tanto no se pueden calcular cantidades como  $n_2$ ,  $n_4$ ,... que permitirían caracterizar cuantitativamente el comportamiento no lineal del sistema.

Aunque no se tienen los elementos para discernir con certeza cuales son los mecánismos físicos responsables de los procesos de quinto orden encontrados en base a las mediciones efectuadas en está tesis se pueden hacer algunas afirmaciones. Por una parte, tanto las curvas de absorbancia 4.2 - 4.6 como de la tabla III de potencias umbrales se puede inferir que los efectos térmicos son cruciales en el comportamiento no lineal de los sistemas de cristal líquido dopado. En efecto, las variaciones significativas de  $P_t$  con la concentración de las tintas y la mayor respuesta no lineal cuando existen máximos en la región de trabajo del láser ( $\lambda = 514nm$ ) de la curva de absorbancia lineal muestran el importante papel de los efectos térmicos. Esto se puede entender si se toma en cuenta que el haz láser gaussiano incidente genera un perfil de temperaturas que es capaz de inducir un gradiente de índice de refracción con el mismo perfil que autoenfoca de manera similar a un medio de Kerr. Si este efecto se combinan con la respuesta no lineal generada por la reorientación que también es del tipo Kerr, en conjunto si se "superponen" multiplicativamente ambos efectos podrían dar lugar a procesos de quinto orden.

## Capítulo 6 CONCLUSIONES

Se fabricaron las celdas de cristal líquido dopado para las diferentes concentraciones y especies que se muestran en la Tabla I. Estas celdas se caracterizaron con el microscopio de polarización, y se determinó visualmente una región homogénea con configuración homeotrópica, sin defectos de textura, burbujas de aire o polvo, para aplicar la técnica Z-scan.

Para cada una de las celdas fabricadas se obtuvó su correspondiente curva de absorción lineal con el espectrofotómetro Milton Roy 3000. con la finalidad de obtener el coeficiente de absorción lineal  $\alpha$  para la longitud de trabajo  $\lambda_t = 514nm$ . Se encontró que para 5CB al aumentar la concentración de la tinta roja R4 se incrementa en un 26% el valor de  $\alpha$ . mientras que al incrementar la concentración de tinta verde D4 en el mismo cristal líquido se observó un decremento del 80% en  $\alpha$ . Este comportamiento fué el esperado ya que la tinta D4 no absorbe en torno a  $\lambda_t$ , a diferencia de R4 que tiene un máximo de absorción cerca de  $\lambda_t$ . Posteriormente se determinó el valor de la potencia umbral  $P_t$ , a la que ocurre la transición de Freederickzs. Con el objeto de aplicar la técnica Z-scan a potencias por debajo de este valor, trabajando así en el régimen débilmente no lineal ( $\Delta \phi < \pi$ ), en el cual es válida esta técnica. Se observó que el valor de  $P_t$  (véase tabla II) en estos sistemas disminuye al menos por la mitad al variar ligeramente la concentración (0.3%-0.5%) de las tintas dopantes. Ésto pone de manifiesto el papel crucial que juegan las tintas dopantes en los procesos ópticos no lineales aquí estudiados. Sin embargo, manifiesta la necesidad de futuras investigaciones experimentales en donde se pueda encontrar la dependencia de  $P_t$  con la concentración y el tipo de tinta.

Para E7+ 0.5 R4 a incidencia a 45° y polarización paralela al plano de incidencia, se observó que el valor de la potencia umbral disminuye hasta por un tercio de la potencia a incidencia normal. En contraste, si la incidencia es a 45° pero la polarización es perpendicular al plano de incidencia  $P_t$  se obtuvó un incremento de hasta dos veces el valor de la potencia umbral a incidencia normal. Esto muestra que  $P_t$  disminuye cuando el ángulo relativo entre la polarización y el eje óptico del nemático es menor a los 90°.

Por otro lado, para varias de las celdas fabricadas se obtuvieron las curvas de transmitancia como función de la posición  $T_{p-v}(z)$  con la técnica Z-scan a incidencia normal y a 45° con polarización paralela y perpendicular al plano de incidencia. Se encontró un comportamiento valle-pico en las curvas  $T_{p-v}(z)$  lo que pone de manifiesto el autoenfocamiento en la celda y que el índice de refracción no lineal es positivo,  $n_2 > 0$ . Para el caso de incidencia a 45° con polarización paralela al plano de incidencia se observó que las curvas  $T_{p-v}(z)$ exhiben un comportamiento pico-valle lo cual muestra un efecto de autodesenfocamiento en la celda y un índice de refracción no lineal negativo  $n_2 < 0$ .

Posteriormente, a partir de las curvas experimentales  $T_{p-v}(z)$  obtenidas con la técnica Z-scan a diferentes potencias para cada una de las celdas, se calcul<br/>ó $\Delta T_{p-r}(P)$ que es la diferencia de transmitancia entre el pico y el valle de la curva  $T_{p-v}(z)$  para cada potencia. Se mostró que ajustes de  $\Delta T_{p-v}(P)$  para incidencia normal, con polinomios de segundo grado proporcionan mejores coeficientes de correlación (veáse tabla IV) que ajustes con polinomios de primer grado (véase tabla V). Asimismo, los ajustes de  $\Delta T_{p-\nu}(P)$  para incidencia a 45° con polarización paralela y perpendicular al plano de incidencia fueron mejor ajustados con polinomios de primer y segundo grado, respectivamente. Los ajustes de  $\Delta T_{p-v}(P)$  exhiben una fuerte dependencia con el cristal líquido, la concentración y el tipo de tinta así como con el coeficiente de absorción lineal  $\alpha$ . Específicamente, aumenta  $\Delta T_{p-v}$  cuando  $\alpha$  se incrementa. Ésto se podría deber a un gradiente de temperatura inducido por los efectos térmicos dentro de la celda que a su vez genera un autoenfocamiento adicional al reorientacional. El hecho de que los experimentos aquí realizados se efectuaron con haces continuos permite suponer que los efectos térmicos son más significativos que en otras investigaciones realizadas con haces pulsados [7]. Sin embargo, las mediciones realizadas no son suficientes para determinar la dependencia de  $\Delta T_{p-v}$  con las variables antes mencionadas.

En la Tabla V, se puede observar que para los casos en los cuales se obtuvo un ajuste cuadrático de  $\Delta T_{p-v}(P)$ , los valores correspondientes a  $\Delta Z_{p-v}$  tienen un promedio de 1.75 y una desviación máxima del 5.55%, y para el caso lineal considerado de tercer orden el valor asociado a  $\Delta Z_{p-v}^{(3)} = 2.34 \pm 0.17$ . Estas desviaciones pequeñas de  $\Delta Z_{p-v}$  aseguran que las mediciones se efectuaron bajo las condiciones de validez de la teoría de la técnica Z-scan, es decir en el límite débilmente no lineal.

Como es claro de las ecuaciones (2.36) y (2.37)  $\Delta Z_{p-v}$  es proporcional a  $z_o$  y por tanto a la cintura del haz  $w_o$ . Para disminuir los posibles errores experimentales en la determinación de  $w_o$  se toma el cociente de valores experimentales  $\Delta Z_{p-v}^{(5)}/\Delta Z_{p-v}^{(3)} = 1.38$  y se compara con el que se obtiene dividiendo los valores teóricos de  $\Delta Z_{p-v}^{(5)}$  y  $\Delta Z_{p-v}^{(3)}$  dados por las ecuaciones (2.36) y (2.37)  $\Delta Z_{p-v}^{(5)}/\Delta Z_{p-v}^{(3)} = 1.41$ , que resulta en una diferencia porcentual pequeña del 2.12%. Esto, hace plausible la consistencia de nuestros resultados con los modelos teorícos para procesos de tercer y quinto orden.

Cabe señalar que este trabajo tuvo como objetivo mostrar que los efectos de orden superior al de tercer orden no son despreciables. Sin embargo no es nuestra intención discernir sobre los mecanismos que dan origen a estos efectos. Y por otro lado, mostrar que existe una dependencia cuando las componentes del sistema cambian, tales como el cristal liquido, la concentración y la tinta.

Los ajustes estimados con polinomios de segundo grado sugieren que las contribuciones de orden mayor  $\chi^{(5)}$  no son despreciables, o que puede existir una combinación de dos efectos de tercer orden  $\chi^{(3)}$  que pueden ser reorientacionales y témicos. Esto se puede explicar si se toma en cuenta que el haz láser gaussiano incidente genera un perfil de temperaturas que es capaz de inducir un gradiente de índice de refracción que autoenfoca de manera similar a un medio de Kerr. Si este efecto se combina con la respuesta no lineal generada por la reorientación, que también es del tipo Kerr, en conjunto ambos efectos podrían "superponerse" multiplicativamente dando lugar a procesos de quinto orden.

En está investigación se ha estudiado la dependencia del cambio de transmitancia pico-valle  $\Delta T_{p-v}$  con la potencia  $P/P_t$  y los ajustes obtenidos de los resultados experimentales que muestran en la tabla IV exhiben que en general la relación entre estas cantidades es un polinomio de segundo grado. Esto permite afirmar que no solo procesos de tercer orden están involucrados sino también procesos de quinto orden. Desafortunadamente hasta donde se sabe, para procesos mayores al tercero orden no se conocen modelos teóricos que relacionen la diferencia pico-valle  $\Delta T_{p-v}(P)$  con la diferencia de fase no lineal y por tanto no se pueden calcular cantidades como  $n_2$ ,  $n_4$ ,... que permitirían caracterizar cuantitativamente el comportamiento no lineal del sistema.

Es decir, queda pendiente extender la teoría de la técnica Z-scan para procesos combinados de quinto y tercer orden así como aplicarla para calcular apartir de los ajustes para  $\Delta T_{p-\nu}(P)$  la diferencia de fase no lineal y los índices de refracción no lineales  $n_2$  y  $n_4$ .

## Bibliografía

- Blinov L. M. and Chigrinov V. G., "Electrooptic Effects in Liquid Crystals Materials", (Springer, New York, 1993).
- [2] Khoo I. C., "Liquid Crystals Physical Properties and Nolinear Optical Phenomena", (Wiley, New York, 1995).
- [3] Palffy-Muhoray P. and Weinan E., Liquid Crystal Institute Kent State University, Kent, Orientational Ratches and Angular Momentum Balance in the Janossy Effect., (1998).
- [4] Jánossy I., and Lloyd A. D., Mol. Cryst. Liq. Cryst., 203. 77 (1991).
- [5] Guenther R. D., "Modern optics" (Wiley, New York, 1990).
- [6] Marruci L., and Paparo D., Physical Review E, 56, 2 (1997).
- [7] Mansoor Sheik-Bahae, Ali A. Said, Tai-Huei Wei, David J. Hagan, and Van Stryland E. W., J. Quantum Electron., 26-4, 760-769 (1990).
- [8] Palffy-Muhoray P., Wei T., and Zhao W., Mol. Cryst. Liq. Cryst., 251, 19 (1994).

- [9] Kósa T. and Jánossy I., Opt. Lett., 20, 1230 (1995).
- [10] L. García-Colin, F. R. Rodriguez. "Liquídos Exóticos" Fondo de Cultura Económica, México, 1991).
- [11] Pikin S. and Blinov L. M., "Cristales Liquidos", (MIR. Moscú, 1985).
- [12] Chandrasekhar, "Liquid Crystals", (Cambridge, Gran Bretaña, 1992).
- [13] George H. Heilmeier., Sc. Am., 100 (1970).
- [14] Chaikin P. M., Lubensky T. C., "Principles of condensed matter physics", (Cambridge university. Cambridge, 1995).
- [15] P. G. de Gennes and J. Prost, "The Physics of Liquid Crystals", (Oxford, New York, 1995).
- [16] I. C. Khoo and S. L. Zhuang, Appl. Phys. Lett. 37, 6-7. (1980).
- [17] Peter S. Pershan, Physics Today., 34-39 (1982).
- [18] Peter J. Collings, "Liquid Crystals". (Princeton, New Jersey, 1990).
- [19] R. F. Rodríguez and J. A. Reyes, Ciencia Ergo. 8, 275 .2001).
- [20] P. G. de Gennes and J. Prost, "The Physics of Liquid Crystals", (Oxford, New York, 1995).
- [21] Wangsness R. K., "Campos electromagnéticos", (Linusa. México, 1983).

- [22] Pilipetskii N. F., Sukhov A. V., Tabiryan N. V., and Zel'dovich B. Ya., Optics Comm. 37, 280 (1981).
- [23] István Jánossy, Optical effects in Liquid Crystals, (Jaca Book, Milano, 1991).
- [24] Shen Y. R., "The Principles of Nonlinear Optics", pp.2-6, (Wiley, USA, 1984).
- [25] Hecht E. and Zajac A., "Optica", (Addison-Wesley, USA, 1986).
- [26] J. A. Reyes and R. F. Rodríguez, Physical D, 141, 333 (2000).
- [27] J. A. Reyes and P. Palffy-Muhoray, Phys. Rev. E. 58, 5855 (1998).
- [28] Simoni, "Nolinear Optical Properties of Liquid Crystals and Polimer dispersed Liquid Crystals", (World Scientific, Singapore, 1997).
- [29] Demus D., Goodby J., etal., "Handbook of Liquid Crystal", Vol. 2, (Wiley, Weinheim, 1998).
- [30] Thornton R. and Neilson R., "Química Organica", (Fondo Educativo Interamericano, New York, 1976).
- [31] Janossy I., Lloyd A. D. and Wherrett B. S., Mol. Cryst. Liq. Cryst. Special Topics XIX, 136, 1 (1986).
- [32] L. Komitov, C. Ruslim, etal. Liq. Crys., 27, 8 (1999).

- [33] Palffy P., and Weinan E., Liq. Cryst. Institute (1998).
- [34] Zel'dovich B. Ya., Pilipetskii N. F., Sukhov A. V., and Tabiryan N. V., JETP Lett. 31, 264 (1980).
- [35] Khoo I. C. and Zhuang S. L., Appl. Phys. Lett. 37, 3 (1980).
- [36] Frederic J. Kahn, Physics Today., 66-74 (1982).
- [37] Weber M. J., D. Milam, and W. L. Smith, Opt. Eng., 17, 463-469 (1978).
- [38] Moran M. J., She C. Y., and Carman R. I., *IEEE J. Quantum Electron*, QE-11, .259-263 (1975).
- [39] Adair R., Chase L. L., and Payne A., J. Opt. Soc. Amer. B. 4, 881-881 (1987).
- [40] Williams W. E., Soileau M. J., and Van Stryland E. W., Opt. Commun., 50, 256-260 (1984).
- [41] Akhmanov S. A., Sukhorokov A. D., and Khokhlov R. V. Sov. Phys. 10, 609 (1968).
- [42] Smith W. L., Beehtel J. H., and Bloembergen N., Phys. Rev. B., 12, 706-714 (1975).
- [43] Felsen L. B., Marcuvitz N., "Radiation and scattering of waves". (Oxford University Press, Oxford, 1994).

- [44] Born M., and Wolf E., Principles of Optics, Cambridge, Spain 1999.
- [45] Díaz U. R., Rosete A. M. and Ortega M. R., Rev. Mex. Fís., 39, 3 (1993).
- [46] McCally R.L., Appl. Opt., 23, 2227 (1984).

.

.