

TESIS DEFENDIDA POR

Lis Tamayo Rivera

Y APROBADA POR EL SIGUIENTE COMITÉ

Dr. Raúl Rangel Rojo

Director del Comité

Dra. Alicia Oliver Gutiérrez

Miembro del Comité

Dr. Roger Sean Cudney Bueno

Miembro del Comité

Dr. Santiago Camacho López

Miembro del Comité

Dr. Víctor Ruiz Cortés

Miembro del Comité

Dr. Pedro Negrete Regagnon

*Coordinador del programa de
posgrado en Óptica*

Dr. David Hilario Covarrubias Rosales

Director de Estudios de Posgrado

22 de octubre de 2009

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA Y DE
EDUCACIÓN SUPERIOR DE ENSENADA**



**PROGRAMA DE POSGRADO EN CIENCIAS
EN ÓPTICA**

**ESTUDIO DE LA DINÁMICA DE LA RESPUESTA NO LINEAL EN
MATERIALES ORGÁNICOS Y MATERIALES
NANOESTRUCTURADOS**

TESIS

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

DOCTOR EN CIENCIAS

Presenta:

LIS TAMAYO RIVERA

Ensenada, Baja California, México, octubre 2009

RESUMEN de la tesis de **Lis Tamayo Rivera**, presentada como requisito parcial para la obtención del grado de DOCTOR EN CIENCIAS en ÓPTICA con orientación en ÓPTICA FÍSICA. Ensenada, Baja California, octubre 2009.

**ESTUDIO DE LA DINÁMICA DE LA RESPUESTA NO LINEAL EN
MATERIALES ORGÁNICOS Y MATERIALES
NANOESTRUCTURADOS**

Resumen aprobado por:

Dr. Raúl Rangel Rojo

Director de Tesis

La estructura física microscópica de un material tiene una gran influencia sobre sus propiedades ópticas no lineales. Aprovechando esta dependencia, es posible optimizar la respuesta no lineal mediante la manipulación de la estructura del material.

En este trabajo se explora la relación entre la estructura y la respuesta óptica no lineal para dos grupos de materiales: moléculas orgánicas de tipo donador-aceptor y nanopartículas embebidas en una red vítrea. El análisis de la respuesta no lineal se hizo mediante la técnica de la compuerta Kerr óptica con resolución temporal de femtosegundos. La efectividad de la técnica se demostró al lograr resolver los diferentes tiempos de respuesta del CS₂, un material de referencia. Esta gran resolución permite identificar los diferentes mecanismos físicos que originan la no linealidad en los materiales estudiados.

Las moléculas orgánicas estudiadas son tres derivados de amino-triazol diferenciados entre sí por sus grupos aceptores. Los resultados muestran que la no linealidad fuera de resonancia tiene una respuesta ultrarrápida, y que a pesar de tener espectros de absorción muy parecidos, la substitución del grupo aceptor tiene un efecto significativo en la respuesta no lineal del material.

Las nanopartículas estudiadas son: nanopartículas de silicio embebidas en una película delgada de nitruro de silicio y nanopartículas de plata embebidas en sílice. Los resultados obtenidos para ambas muestras muestran una recuperación ultrarrápida de la no linealidad fuera de resonancia, en la cual se observó un incremento significativo en el valor de la susceptibilidad de tercer orden respecto al del material anfitrión puro. El aumento en el valor de $\chi^{(3)}$ fue atribuido a efectos de confinamiento cuántico y contraste dieléctrico por la presencia de las nanopartículas.

La respuesta cuasi-instantánea y el alto valor de $\chi^{(3)}$ observado indican un potencial de estos materiales en la implementación de nuevos dispositivos fotónicos ultrarrápidos, basados en el índice de refracción no lineal.

Palabras Clave: Óptica no lineal, materiales orgánicos, efecto Kerr óptico, materiales nanoestructurados.

ABSTRACT of the thesis presented by **LIS TAMAYO RIVERA**, in partial fulfillment of the requirements of the degree of DOCTOR IN SCIENCES in OPTICS with orientation in PHYSICAL OPTICS. Ensenada, Baja California, october 2009.

STUDY OF THE DYNAMICS OF THE NONLINEAR RESPONSE OF ORGANIC AND NANOSTRUCTURED MATERIALS

The microscopic physical structure of a material has great influence on its nonlinear optical properties. Based on this dependence, these properties can be optimized by tailoring the structure of the material.

In this work we explore the relationship between the physical structure and the optical nonlinear response of two groups of materials: organic materials with a push-pull molecular system and nanoparticles embedded in a matrix. The analysis of the nonlinear response was done using the time resolved optical Kerr gate technique with femtosecond resolution. The effectivity of this technique was demonstrated by resolving the different response times of CS₂, which is used as a reference material. The high resolution of this technique allows the identification of different physical mechanisms that are responsible for the observed nonlinear response.

The organic molecules studied are three derivatives of amino-triazole with different acceptor groups. The results show an ultra-fast response of the off-resonance nonlinearity, and despite the fact that absorption spectra are similar for all of them, the acceptor group substitution has a big effect on the nonlinear response of the material.

The nanoparticles studied are: silicon nanoclusters in a silicon nitride film and silver nanoparticles embedded in glass. The results for both samples show an ultra-fast response of the off resonance nonlinearity, which show a considerable increase on the third order nonlinear susceptibility respect to the host one. The increase of the $\chi^{(3)}$ value was attributed to quantum confinement and dielectric contrast effects by the presence of the nanoparticles.

The ultra-fast response and the high value of $\chi^{(3)}$ observed indicate the potential of these materials to implement new ultra-fast optical devices, based on nonlinear refraction index.

Keywords: Nonlinear optics, organic materials, optical Kerr effect, nanostructured materials.

*A mis padres Margarita y Humberto,
por quienes he podido seguir.*

A mi hija Ámbar, siempre.

Agradecimientos

- Agradezco principalmente a mi asesor Raúl Rangel Rojo por haberme guiado durante el desarrollo de esta tesis.
- A los miembros de mi comité evaluador: Roger Cudney, Alicia Oliver, Santiago Camacho y Víctor Ruiz, por sus comentarios y sugerencias.
- A William H. Watson y Alicia Oliver por proporcionar algunos de los materiales utilizados en este estudio.
- A Eliseo Hernández, quien siempre estuvo presente para resolver cualquier problema técnico que se presentara.
- A Alexandro Ruiz de la Cruz por ayudarme en mi primera experiencia con el láser de femtosegundos.
- A Carlos Torres Torres por todo el trabajo conjunto.
- A Pilar Sánchez, Jessica Ángel, Felipe Castellón, Jorge Alejandro Reyes y todos quienes de una u otra manera aportaron algo a este trabajo.
- A mis compañeros: Joel Castro, Karina Garay, Minerva Robles, Juan Pablo Vite, Sergio de la Cruz, Héctor Pérez y Rodger Evans, por las horas de charla relacionada con este trabajo.
- Agradezco también a CONACYT por el apoyo económico otorgado a través de la beca No. 164778

Contenido

	Página
Resumen en español	i
Resumen en inglés	ii
Dedicatoria	iii
Agradecimientos	iv
Contenido	v
Lista de Figuras	vii
Lista de Tablas	x
I. Introducción	1
I.1. Materiales para óptica no lineal	6
I.2. Objetivos	11
I.3. Estructura de la tesis	12
II. Fundamentos teóricos	13
II.1. Óptica no lineal a nivel molecular	14
II.2. Propiedades ópticas de materiales orgánicos	16
II.3. Propiedades ópticas de materiales nanoestructurados	19
III. Técnicas experimentales	22
III.1. Introducción	22
III.2. Láser de pulsos ultracortos (Ti:zafiro)	23
III.2.1. Duración de los pulsos	25
III.2.2. Irradiancia pico del pulso	30
III.3. Otros láseres utilizados	31
III.4. Compuerta Kerr óptica	32
III.4.1. Análisis teórico de la respuesta Kerr óptica	38
III.5. Absorción no lineal	49
III.6. Autodifracción no lineal	51
IV. Estudio de la respuesta no lineal de una familia de amino-triazol	53
IV.1. Descripción de los materiales	54
IV.1.1. Espectro de absorción	56
IV.1.2. Preparación de las muestras	58

Contenido (continuación)

	Página
IV.1.3. Material de referencia	59
IV.2. Resultados experimentales del efecto Kerr óptico en los tres derivados de amino-triazol	60
IV.2.1. No linealidad del YM24 en función de la concentración	66
IV.2.2. Estudio de la absorción no lineal en el compuesto YM24	69
IV.2.3. Parámetro de desempeño	71
IV.3. Análisis del YM24 en condición de resonancia	72
V. Estudio de la respuesta no lineal en materiales nanoestructurados	77
V.1. Estudio no lineal en nanopartículas de silicio embebidas en nitruro de silicio	78
V.1.1. Descripción del material	79
V.1.2. Resultados experimentales del efecto Kerr óptico en nanocristales de Si embebidos en Si_3N_4	81
V.2. Resultados del efecto Kerr en nanopartículas de plata contenidas en una matriz vítrea	84
V.2.1. Descripción del material	85
V.2.2. Resultados experimentales del efecto Kerr óptico en nanopartículas de plata	87
VI. Conclusiones	91
VI.1. Trabajo a futuro	95
REFERENCIAS	96
A. Irradiancia, potencia, fluencia y energía	101
A.1. Definición de Irradiancia	101
A.2. Relación entre irradiancia y potencia	103
A.3. Relación entre irradiancia y fluencia	104
A.4. Relación entre fluencia y energía	104
B. Relación entre diferentes coeficientes no lineales	106
B.1. Relación entre el índice de refracción no lineal y la susceptibilidad de tercer orden en el SI	107
B.2. Relación entre el índice de refracción no lineal y la susceptibilidad de tercer orden en esu	109
B.2.1. Relaciones entre los sistemas de unidades esu y SI	109

Lista de Figuras

Figura		Página
1	Ejemplo de algunos compuestos orgánicos: a)etileno, b)butadieno, c)acetileno y d)benceno.	7
2	Representación gráfica de un material nanoestructurado	10
3	Respuesta dipolar del medio a) sin campo eléctrico incidente, b) bajo la influencia de un campo eléctrico \mathbf{E} incidente.	14
4	Representación de los orbitales atómicos tipo s , p_x , p_y y p_z	16
5	Enlace sigma formado por la unión de dos orbitales s	17
6	Diagrama del oscilador Ti:zafiro	23
7	Tren de pulsos del oscilador Ti:zafiro obtenidos con un osciloscopio Tektronik con una resolución máxima de 1 GHz y un fotodetector de silicio con un tiempo de respuesta de 1 ns.	24
8	Espectro del láser de Ti:zafiro obtenido con un espectrómetro HP 70951A (600 nm-1700 nm)	25
9	Relaciones entre anchos gaussianos a diferentes alturas.	27
10	Caracterización de los pulsos de femtosegundos a)autocorrelación de intensidad, b) intensidad espectral	28
11	Traza de autocorrelación interferométrica para los pulsos de femtosegundos.	30
12	Comparación teórica entre dos diferentes formas de onda con una misma duración: 100 fs (FWHM).	32
13	Arreglo experimental de la compuerta Kerr óptica	33
14	Descripción del efecto Kerr óptico en el plano de la muestra	34
15	Señal Kerr medida en 1 mm de espesor de CS_2 : datos experimentales (puntos), simulación numérica de los diferentes procesos considerados (línea delgada) y ajuste total considerando las tres contribuciones (línea gruesa)	36
16	Simulación de la señal Kerr transmitida como función del tiempo de retraso, para diferentes tiempos de decaimiento	47

Lista de Figuras (continuación)

Figura		Página
17	Autodifracción no lineal por mezclado de cuatro ondas.	51
18	Arreglo experimental utilizado en el mezclado de cuatro ondas con resolución temporal.	52
19	Estructura química de los derivados del amino-triazol	55
20	Espectro de absorción de los tres derivados de amino-triazol disueltos en cloroformo a una concentración de 1.5 mM	56
21	Contribución del solvente al espectro de absorción lineal de la solución .	57
22	Espectro de absorción lineal del CS ₂	59
23	Efecto Kerr óptico con resolución temporal en YM24 y CS ₂	61
24	Efecto Kerr óptico con resolución temporal en a)YM30 y b)YM50. Los puntos representan datos experimentales y la línea continua el ajuste numérico.	62
25	Cristales del YM24	65
26	Absorbancia lineal medida en muestras de 1 mm de espesor de YM24 a diferentes concentraciones.	67
27	a) Absorbancia lineal del YM24 a una longitud de onda de 515 nm, b) coeficiente de extinción molar del YM24.	67
28	Susceptibilidad no lineal del YM24 en solución a diferentes concentraciones.	68
29	a)Traza de autocorrelación del pulso, b) distribución de la intensidad espectral del láser	69
30	Cambio fraccional de la transmitancia ($\Delta T/T$) para YM24 10mM . . .	70
31	Señal autodifractada por 1mm de espesor de YM24 a 1.5 mM	73
32	Cambio fraccional de la transmitancia ($\Delta T/T$) para YM24 1.5mM . . .	74
33	Señal Kerr producida por una muestra de YM24 1.5 mM contenida en una cubeta de vidrio óptico de 1 mm de espesor	75
34	Microfotografía de la muestra nanoestructurada a) vista panorámica de una sección de la muestra, b) imagen aumentada de uno de los nanocristales de silicio	80

Lista de Figuras (continuación)

Figura		Página
35	Coefficiente de absorción en una película delgada (703nm) de nitruro de silicio conteniendo nanopartículas de silicio embebidas.	81
36	Efecto Kerr medido en una película delgada (700nm) de nitruro de silicio conteniendo nanopartículas de silicio. Los puntos representan los datos experimentales mientras que la línea continua es un ajuste numérico de estos datos.	82
37	Vista lateral de las muestras de nanopartículas de plata a) de forma esférica y b) alargadas	86
38	Espectros de absorción del las muestras a) M1 y b) M2 para las dos orientaciones ortogonales: vertical (línea continua) y horizontal (línea punteada).	86
39	Señal Kerr medida experimentalmente para a) la muestra de nanopartículas de plata en una capa delgada (500nm), y b) un milímetro del material de referencia (CS_2).	88
40	Absorbancia medida para la muestra de nanopartículas de plata deformadas para diferentes polarizaciones de la luz incidente.	89
41	Señal Kerr detectada a través de la compuerta Kerr óptica debido a la birrefringencia lineal de la muestra M2.	90

Lista de Tablas

Tabla		Página
I	Relaciones entre anchos de la autocorrelación, irradiancia y campo eléctrico.	27
II	Descripción detallada del material indicando los elementos y su cantidad en cada molécula.	55
III	Valores obtenidos de la susceptibilidad de tercer orden y la segunda hiperpolarizabilidad para los tres derivados de amino-triazol	64

Capítulo I

Introducción

La interacción de la luz con medios materiales origina los diferentes fenómenos ópticos que conocemos. Algunos de estos fenómenos son tan comunes que podemos distinguirlos prácticamente en todo lo que nos rodea; otros sin embargo, requieren de condiciones adecuadas para poder ser observados.

En general, los fenómenos ópticos pueden ser clasificados como lineales o no lineales en base al régimen en que el campo electromagnético de la luz interactúa con el medio en el que se propaga. Campos de baja a mediana intensidad obedecen un régimen lineal durante su propagación, induciendo una polarización eléctrica \mathbf{P} que sigue la forma y frecuencia del campo incidente \mathbf{E} :

$$\mathbf{P} = \epsilon_0 \chi^{(1)} \mathbf{E}. \quad (1)$$

En el régimen lineal la propagación de la luz está determinada por la susceptibilidad lineal del material $\chi^{(1)}$, la cual es una característica del medio. La polarización inducida en este régimen determina la propagación del campo incidente, dando origen a los fenómenos lineales que conocemos: reflexión, refracción, esparcimiento, absorción, etc.

Cuando la intensidad de la luz es muy grande, la polarización inducida \mathbf{P} deja de ser una función lineal del campo incidente, y debe entonces ser expresada como una serie en potencias de \mathbf{E} (Butcher y Cotter, 1990):

$$\mathbf{P} = \epsilon_0 (\chi^{(1)} \mathbf{E} + \chi^{(2)} \mathbf{E}^2 + \chi^{(3)} \mathbf{E}^3 + \dots). \quad (2)$$

donde $\chi^{(n)}$ es la susceptibilidad no lineal de orden n del material. La susceptibilidad de primer orden es responsable de la respuesta lineal, mientras que las susceptibilidades de orden superior contribuyen a la polarización no lineal. En el régimen no lineal, la propagación de la luz deja de ser determinada sólo por las características físicas del medio, para volverse una función que depende además de la amplitud del campo incidente. Para una operación en el régimen no lineal se requiere de fuentes muy intensas de luz, ya que las susceptibilidades de orden superior son muy pequeñas; sin embargo, los fenómenos no lineales de segundo y tercer orden son fácilmente observables utilizando una fuente de luz intensa y coherente como el láser.

Los fenómenos no lineales de segundo orden sólo pueden ser observados en medios no centrosimétricos, debido a que las propiedades de simetría de materiales centrosimétricos no permiten la existencia de los términos pares de la susceptibilidad no lineal (Boyd, 1992). En materiales con no linealidad de segundo orden, la propagación de la luz cambia de manera proporcional a la amplitud del campo, dando lugar a los fenómenos no lineales de segundo orden. Como ejemplos de fenómenos de segundo orden podemos mencionar: *la generación de segundo armónico*, en el cual se genera un campo electromagnético a la frecuencia 2ω a partir de un campo intenso a frecuencia ω que interactúa con el material; *suma o resta de frecuencias*, en la que dos campos a frecuencias ω_p y ω_i se combinan para generar un nuevo haz a la frecuencia $\omega_s = \omega_p + \omega_i$ o bien $\omega_s = \omega_p - \omega_i$; y *la rectificación óptica*, en la que se obtiene un campo eléctrico a frecuencia cero a partir de dos campos a frecuencia ω .

Los fenómenos no lineales de tercer orden pueden observarse en materiales con cualquier tipo de simetría; sin embargo, para una aplicación práctica conviene explotar la no linealidad de tercer orden en materiales con simetría de inversión, ya que estos materiales tienen $\chi^{(2)} = 0$, y por lo tanto, la no linealidad de tercer orden resulta ser el primer término no lineal del material. Como ejemplos de fenómenos de tercer orden podemos mencionar: *la generación de tercer armónico*, donde un haz a frecuencia ω genera un nuevo haz a la frecuencia 3ω ; *la mezcla de cuatro ondas degenerada*, en donde tres haces a frecuencia ω interactúan en el material no lineal para generar un cuarto

haz también a la frecuencia ω ; *la absorción no lineal*, en la cual la característica de absorción del material cambia como función de la irradiancia del campo incidente; y *el efecto Kerr óptico*, en el que el índice de refracción del material cambia como función de la irradiancia del campo incidente. De aquí podemos notar que en algunos de estos fenómenos, el efecto no lineal se manifiesta a la misma frecuencia del campo incidente.

En materiales con no linealidad de tercer orden, las propiedades de propagación de la luz cambian de manera proporcional al cuadrado de la amplitud del campo, o lo que es igual, proporcional a la irradiancia de la luz incidente. Estos fenómenos, donde la luz misma controla la propagación de la luz, resultan ideales para implementar mecanismos de control óptico de señales que pueden ser aplicados por ejemplo, al desarrollo de dispositivos fotónicos, como pueden ser: dispositivos de conmutación óptica, limitadores ópticos, mezcladores, moduladores ópticos, dispositivos de almacenamiento e incluso dispositivos lógicos (Camacho *et al.*, 2005; Yu *et al.*, 2003; Inouye *et al.*, 2000). Esta clase de dispositivos pueden explotar la alta velocidad de respuesta de los fenómenos ópticos no lineales, por lo que resultan ideales para aplicaciones en sistemas de transmisión y procesamiento de información en el área de las telecomunicaciones.

Los sistemas de comunicación actuales explotan la alta velocidad y capacidad de transmisión del enlace de fibra óptica; sin embargo, la velocidad de transmisión total del sistema es reducida por los dispositivos utilizados en el manejo de señales (principalmente en la conmutación de señales). Actualmente los sistemas de comunicación utilizan dispositivos electrónicos para el enrutamiento y conmutación de la señal óptica. Los dispositivos electrónicos son opacos a la longitud de onda de la señal transmitida, por lo que se requiere convertir la información óptica a una señal eléctrica para ser procesada en el dominio eléctrico. La señal eléctrica ya procesada es convertida nuevamente al dominio óptico para su retransmisión. Además, los dispositivos electrónicos requieren manejar la información en un formato estandarizado, por lo que se requiere cambiar la forma, velocidad y niveles de potencia de los pulsos transmitidos en cada punto de enrutamiento.

Los dispositivos de conmutación óptica ofrecen la posibilidad de implementar tecnología completamente óptica en el manejo de señales que sea compatible con los sistemas de transmisión por fibra. Esta tecnología ha permitido el desarrollo de nuevas técnicas de multiplexado, como por ejemplo, multiplexado óptico en el dominio del tiempo *OTDM* (Optical Time Domain Multiplexing). Esta técnica consiste en transmitir múltiples señales ópticas por una sola fibra intercalando en el tiempo diferentes paquetes de información de cada señal (Olsson y Blumenthal, 2001; Presi *et al.*, 2004). Para que el proceso de multiplexado sea eficiente, se requiere aplicar conmutación ultrarápida en la distribución de las señales, lo cual se puede lograr fácilmente explotando la respuesta cuasi-instantánea de los materiales ópticos. En situaciones prácticas, cualquier aplicación en el manejo de señales requiere de un proceso degenerado que no implique cambios en la frecuencia fundamental de la señal transmitida $P_{NL} = \epsilon_0 \chi^{(3)}(-\omega; \omega, -\omega, \omega)$, además para aplicaciones en cascada es recomendable un mínimo de pérdidas por absorción tanto lineal como no lineal en el material. La no linealidad Kerr fuera de resonancia puede ser una buena opción para el desarrollo de dispositivos de conmutación óptica ultrarrápida aprovechando el índice de refracción no lineal del material. En un medio Kerr, el índice de refracción efectivo obedece la siguiente relación (Butcher y Cotter, 1990):

$$\eta = n_0 + n_2 I, \quad (3)$$

donde n_0 representa el índice de refracción lineal, I es la irradiancia del campo incidente y n_2 es el índice de refracción no lineal. Sin embargo, en la mayoría de los materiales comunes se requiere de una irradiancia muy alta para poder observar el cambio de índice de refracción inducido $n_2 I$. Para aplicaciones de conmutación óptica por ejemplo, un material con un valor grande de n_2 requerirá menos energía para su funcionamiento. Además, para competir con la velocidad de procesamiento de los dispositivos de conmutación existentes (~ 10 Gbps), el tiempo de recuperación del material deberá ser menor a 100 ps, ya que el tiempo de respuesta del material determina la velocidad máxima de procesamiento de datos. El índice de refracción no lineal n_2 está a su vez

directamente relacionado a la parte real de la susceptibilidad no lineal de tercer orden $\chi^{(3)}$, a través de (Butcher y Cotter, 1990):

$$n_2 = \frac{3\text{Re}\chi^{(3)}(-\omega; \omega, -\omega, \omega)}{4\epsilon_0 n_0^2 c}. \quad (4)$$

El valor de la parte real de $\chi^{(3)}$ puede variar en varios órdenes de magnitud de un material a otro, por lo que resulta interesante encontrar materiales tipo Kerr con un valor alto en la parte real de $\chi^{(3)}$ y una respuesta no lineal ultrarrápida que pudieran ser utilizados en aplicaciones como la ya mencionada conmutación óptica de señales.

Por otro lado, para alcanzar un valor adecuado en el cambio de índice de refracción en un material Kerr, se requiere disponer de fuentes de luz muy intensas (aunque no necesariamente de alta energía). Actualmente se han desarrollado láseres de pulsos ultracortos (duración menor a 100 fs) que permiten alcanzar irradiancias muy altas (del orden de GW/cm^2) en la cintura de un haz enfocado, sin necesitar energías por pulso altas. Si la irradiancia pico es suficiente, podremos observar fácilmente fenómenos no lineales utilizando energías por pulso bajas (algunos nJ). Usar energías bajas es conveniente para evitar daño óptico en materiales que presentan absorción lineal, además de la inherente ventaja de mantener un consumo moderado de energía durante el desarrollo de los experimentos.

Además de lo anterior, los pulsos ultracortos hacen posible la observación de fenómenos coherentes resueltos en el tiempo, con una resolución temporal del orden de la duración del pulso. Los pulsos de femtosegundos nos permiten, en principio, poder observar el tiempo de respuesta del material; esto es importante debido a que una respuesta ultrarrápida del material es un requerimiento necesario en aplicaciones fotónicas de alta velocidad.

Por otro lado, sabemos que el tiempo de respuesta del material está estrechamente ligado al mecanismo no lineal involucrado. Los pulsos de femtosegundos permiten identificar mecanismos de origen electrónico (~ 1 fs) y molecular, por reorientación (varios ps) o vibración molecular (~ 1 ps), que causan la respuesta no lineal del material. La capacidad de resolución que se obtiene con los pulsos de femtosegundos en combinación

con los efectos no lineales quasi-instantáneos pueden tener gran aplicación para observar la evolución en el tiempo de ciertos procesos físicos, reacciones químicas o fenómenos biológicos (espectroscopía temporal ultrarrápida).

I.1. Materiales para óptica no lineal

Existe un gran número de materiales que han sido estudiados para determinar sus propiedades no lineales de tercer orden, entre ellos están: algunas cerámicas (Torres-Torres *et al.*, 2008b), vidrios (Yu *et al.*, 2003), semiconductores (Bolger *et al.*, 1993), calcogenuros (Dong *et al.*, 2007), líquidos (Kalpouzos *et al.*, 1987), materiales orgánicos (Rangel-Rojo *et al.*, 2000), etc. A diferencia de los materiales de segundo orden, para obtener la no linealidad de tercer orden no se requiere ninguna característica especial de simetría en el material, ya que todos los materiales poseen valores de $\chi^{(3)} \neq 0$. Sin embargo, el inconveniente de trabajar con no linealidades de tercer orden, es que los valores de $\chi^{(3)}$ son por lo general, pequeños. En resonancia se han encontrado valores de $\chi^{(3)} \sim 10^{-6}$ esu, ($\sim 1.4 \times 10^{-14}$ m²/V²) en algunos materiales orgánicos (Matsuda *et al.*, 1993); sin embargo, trabajar en resonancia puede tener algunas implicaciones, como tiempos de respuesta largos y pérdidas por absorción lineal, lo cual puede ser un inconveniente para ciertas aplicaciones. En cambio, fuera de resonancia podemos aprovechar la respuesta cuasi-instantánea del material. Sin embargo, el valor de $\chi^{(3)}$ es apenas del orden de $\sim 10^{-22}$ m²/V² ($\sim 7.1 \times 10^{-15}$ esu) para procesos electrónicos (Sutherland, 1996). Este inconveniente ha motivado el estudio de nuevos materiales, en los que se pueda alcanzar valores de $\chi^{(3)}$ lo más grandes posibles en combinación con una rápida respuesta y un mínimo de pérdidas por absorción. Entre los materiales considerados se ha puesto principal atención a semiconductores, vidrios especiales (Inouye *et al.*, 2000) y compuestos orgánicos (Rangel-Rojo *et al.*, 2002), en los cuales se ha encontrado una alta no linealidad y un rápido tiempo de respuesta. Además, la principal ventaja de estos materiales se debe a la posibilidad de diseño de la estructura

del material, la cual está directamente ligada al valor de la susceptibilidad no lineal, por lo que en principio es posible manipular la respuesta no lineal del material mediante un ajuste en su estructura física o química.

Los compuestos orgánicos comprenden una clase de moléculas que contienen carbono, formando enlaces covalentes carbono-carbono o carbono-hidrógeno. En muchos casos contienen también oxígeno, nitrógeno, azufre, fósforo, boro, y otros elementos. El grupo de los materiales orgánicos es enorme comparado con el grupo de los inorgánicos; esto se debe principalmente a la gran afinidad del carbono para enlazarse a otros átomos de carbono, con los que puede formar largas cadenas y una gran variedad de estructuras. Los compuestos orgánicos pueden ser saturados o no saturados; los compuestos saturados sólo tienen enlaces sencillos, mientras que los no saturados contienen al menos un enlace múltiple (doble o triple) en su estructura molecular. En la figura 3 podemos observar algunos ejemplos de materiales orgánicos no saturados formando diferentes estructuras.

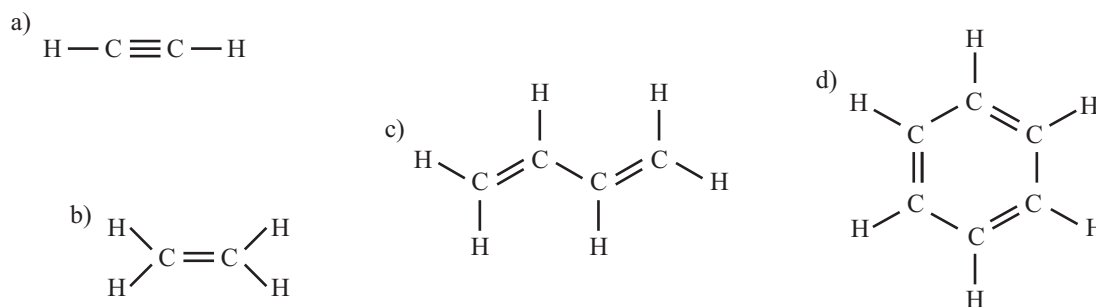


Figura 1. Ejemplo de algunos compuestos orgánicos: a)etileno, b)butadieno, c)acetileno y d)benceno.

Los enlaces sencillos se forman de la unión de dos electrones σ , los cuales se encuentran fuertemente ligados a su átomo, manteniendo unida la molécula. Los enlaces múltiples en los compuestos no saturados se forman del traslape de electrones π , los cuales se encuentran débilmente ligados a su átomo, por lo que pueden desplazarse grandes distancias a lo largo de la molécula, lo que se conoce como deslocalización de electrones. La nube de carga formada por los electrones π deslocalizados puede ser

fácilmente deformada bajo la influencia de un campo eléctrico externo, lo cual tiene un gran efecto sobre las propiedades no lineales del material. La principal ventaja de los materiales orgánicos está relacionada con la gran diversidad de estructuras que pueden ser sintetizadas, y dado que las propiedades ópticas de un material orgánico se encuentran ligadas directamente a su estructura química, en principio es posible optimizar la no linealidad del material mediante un ajuste adecuado en su estructura molecular.

Los materiales orgánicos con moléculas no centrosimétricas han sido ampliamente estudiados con el fin de explotar su no linealidad de segundo orden (Jayaprakash *et al.*, 1999; Green *et al.*, 1987; Marder *et al.*, 1991). Sin embargo, se tienen muy pocos reportes acerca de la no linealidad de tercer orden en este tipo de materiales.

Estudios anteriores del grupo de investigación de CICESE en colaboración con el Photonics Research Institute en Japón y la Texas Christian University en E.U.A. han explorado la dependencia espectral de $\chi^{(3)}$ en una molécula no centrosimétrica derivada de triazol-quinona. Los resultados mostraron un comportamiento interesante de la susceptibilidad de tercer orden del material en solución, en donde se observó un intervalo de longitudes de onda en que la absorción no lineal tiende a cero mientras que el índice de refracción no lineal n_2 permanece finito (Rangel-Rojo *et al.*, 2003). Este hallazgo es importante, ya que en general los procesos relacionados con la absorción no lineal van en detrimento de algunas aplicaciones fotónicas, como por ejemplo, en conmutación óptica de señales.

Otros reportes, también en colaboración con el grupo de CICESE, reportan estudios realizados en un material del grupo de los polidiacetilenos, en el que, debido a la compleja estructura molecular del material, resulta difícil obtener un monocristal orgánico de buena calidad óptica. Por el contrario, es relativamente simple obtener microcristales que mantienen una buena estructura cristalina y conservan las propiedades del material. Nanocristales de polidiacetileno en dos diferentes tamaños (100 nm y 30 nm) han sido estudiados por el Dr. Rangel-Rojo del grupo de investigación de CICESE en colaboración con grupos del National Institute of Materials and Chemical Research en Japón, Tohoku University, también en Japón y Heriot-Watt University en Escocia.

Los resultados obtenidos muestran una dependencia de la no linealidad de tercer orden con el tamaño de los nanocristales (Rangel-Rojo *et al.*, 1998). Esta dependencia introduce un nuevo parámetro que permite optimizar la respuesta no lineal del material. Nanocristales orgánicos suspendidos en una solución pueden ser usados como un material nanocompuesto donde el valor de la no linealidad cambia como función de la concentración. Trabajos posteriores reportan la implementación de un interferómetro Fabry-Perot conteniendo nanocristales de polidiacetileno como medio no lineal. Los resultados muestran un corrimiento de las franjas de interferencia debido al cambio de índice de refracción en el material no lineal inducido por la luz. La magnitud del índice de refracción no lineal y su rápida recuperación indican que el dispositivo es adecuado para aplicaciones de conmutación óptica (Camacho *et al.*, 2005).

En el grupo de los materiales inorgánicos no es sencillo modificar la estructura química del material, sin que éste se transforme en un material totalmente diferente. La opción para obtener un parámetro de ajuste en este tipo de materiales es involucrar dos sustancias diferentes para formar un material nanoestructurado, en el que la proporción en la mezcla, la distribución y forma de las nanoestructuras sirvan como parámetros de ajuste de la respuesta óptica del material. Se ha demostrado que materiales dieléctricos (como el vidrio) conteniendo nanopartículas metálicas embebidas, presentan una resonancia en el espectro de absorción del material. Esta resonancia es llamada *plasmón de superficie*, y se atribuye al confinamiento del campo en las múltiples fronteras entre el dieléctrico y el metal (Haglund Jr *et al.*, 1994). Lo que hace verdaderamente interesante a este material es que la frecuencia de resonancia del plasmón muestra una dependencia directa con el tamaño de las nanopartículas (Ricard *et al.*, 1985; Kolwas y Derkachova, 2006), lo cual permite cambiar a conveniencia la frecuencia de resonancia del plasmón simplemente cambiando el tamaño de las partículas en el cristal. La intensidad y forma del plasmón de superficie determinan a su vez el valor de la susceptibilidad del compuesto, y por lo tanto el tamaño de las nanopartículas se vuelve un parámetro de ajuste que permite sintonizar la banda de frecuencias donde la no linealidad sea máxima. En la figura 2 se muestra un diagrama representativo de un

material nanoestructurado, en el que podemos observar nanoestructuras esféricas de un material embebidas en una matriz de otro material.

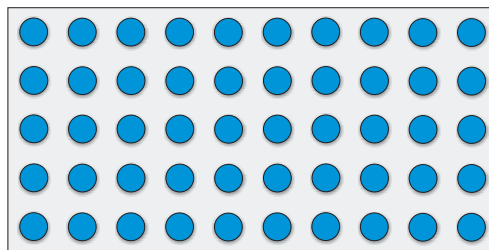


Figura 2. Representación gráfica de un material nanoestructurado

Es importante mencionar que un cristal nanoestructurado no pierde su calidad óptica con la presencia de las nanoestructuras, pues mientras que éstas sean de un tamaño menor a la longitud de onda, no habrá pérdidas por esparcimiento de la luz incidente.

Una gran variedad de estructuras puede ser posible en estos materiales, así como diferentes combinaciones de materiales. Entre los materiales nanoestructurados más comunes se tienen las nanopartículas metálicas en vidrio (del Fatti y Vallée, 2001), nanopartículas de semiconductor en vidrio, nanopartículas de semiconductor en cerámica (Torres-Torres *et al.*, 2008b) e incluso nanopartículas orgánicas en suspensiones acuosas (Rangel-Rojo *et al.*, 1998). Sin embargo, para un diseño de materiales nanoestructurados con propiedades no lineales, es necesario conocer de manera muy precisa la relación que existe entre la estructura del material y la polarización inducida. Del mismo modo para el caso de los materiales orgánicos, la relativa complejidad de las moléculas hace casi imposible obtener un diseño *a priori* en estos materiales, por lo tanto, la opción más viable es sintetizar el compuesto considerando ciertos aspectos en la molécula que están directamente ligados a la no linealidad del material, para posteriormente medir sus propiedades no lineales.

I.2. Objetivos

Nuestro principal interés con el desarrollo de esta tesis es estudiar la respuesta óptica no lineal de tercer orden en materiales novedosos diseñados *ex-profeso*; con la finalidad de aumentar nuestro conocimiento acerca de la relación estructura-propiedades en este tipo de materiales, así como visualizar las posibilidades de aplicación de dichos materiales al desarrollo de nuevos dispositivos de procesamiento totalmente ópticos de información.

El objetivo principal es implementar la técnica de la compuerta Kerr óptica con resolución temporal OKG (Optical Kerr Gate) con el fin de observar magnitud del fenómeno y la respuesta temporal del material en una escala de fs. La señal Kerr resuelta en el tiempo nos permite identificar los diferentes mecanismos involucrados, así como el tiempo de respuesta del material. Además, la técnica puede ser utilizada para cuantificar la magnitud del efecto no lineal en los materiales a través del valor de la susceptibilidad de tercer orden. El valor de la susceptibilidad obtenido puede ser utilizado para determinar el valor de la segunda hiperpolarizabilidad molecular de los materiales en solución. Materiales pertenecientes a dos importantes grupos (materiales orgánicos y nanoestructurados) serán estudiados utilizando ésta y otras técnicas experimentales.

Objetivos particulares

- Implementar en el laboratorio el arreglo experimental de la compuerta Kerr óptica con resolución temporal, utilizando un láser de pulsos ultracortos.
- Estudiar la respuesta no lineal de tercer orden mediante el efecto Kerr óptico en: una familia de tres materiales orgánicos derivados del amino-triazol, un material formado por nanopartículas de silicio embebidas en nitruro de silicio y un material formado por nanopartículas de plata embebidas en una matriz de vidrio óptico.
- Identificar, si es posible, las contribuciones de absorción y refracción no lineal en los materiales estudiados.

- Estudiar la dinámica de la respuesta no lineal en los materiales mencionados para determinar el tiempo de respuesta del material.
- Utilizar la alta resolución temporal de los pulsos de fs para inferir los mecanismos físicos que dan origen a la respuesta no lineal del material.
- Cuantificar numéricamente la no linealidad de tercer orden en cada uno de los materiales, en base a un método de medición relativo a un material estándar.
- Sugerir posibles aplicaciones para los materiales estudiados en función de los resultados obtenidos.

I.3. Estructura de la tesis

El trabajo desarrollado en esta tesis se divide en 6 capítulos. En el capítulo I se da una breve introducción a la óptica no lineal y a los materiales con propiedades ópticas no lineales, se mencionan las ventajas de utilizar pulsos de fs para la caracterización no lineal de los materiales y por último se describen los objetivos de la tesis. En el capítulo II se describen algunos conceptos básicos relacionados con los materiales y su interacción física con la luz; en este capítulo podemos encontrar una explicación al origen de la no linealidad en materiales orgánicos con conjugación π , al igual que una explicación de los mecanismos físicos que intervienen en la respuesta no lineal de materiales nanoestructurados. En el capítulo III se encuentra la caracterización de la fuente de pulsos de fs, se da una descripción de las técnicas experimentales utilizadas y se muestra el desarrollo teórico para determinar la expresión que describe al efecto Kerr óptico y su dependencia con el retraso del haz de prueba. El capítulo IV muestra los resultados obtenidos para una familia de tres muestras derivadas del amino-triazol, mientras que en el capítulo V se muestran también los resultados obtenidos del estudio no lineal realizado en materiales nanoestructurados. Por último, en el capítulo VI resaltamos algunos de los aspectos importantes alcanzados y se mencionan las conclusiones generales de este trabajo.

Capítulo II

Fundamentos teóricos

A nivel macroscópico la propagación del campo eléctrico en un medio está determinada por la relación constitutiva del material (Sutherland, 1996):

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}, \quad (5)$$

donde \mathbf{E} es el campo eléctrico incidente, \mathbf{P} es la polarización inducida y \mathbf{D} es el vector de desplazamiento eléctrico; el cual describe la propagación del campo en el medio.

En el caso más general, la componente de Fourier de la polarización \mathbf{P} inducida a la frecuencia ω , es una función que varía de manera no lineal con el campo incidente, por lo que puede ser expresada en términos de una serie de potencias de \mathbf{E} como (Butcher y Cotter, 1990):

$$\begin{aligned} \mathbf{P}(\omega) = & \mathbf{P}_0(\omega) + \epsilon_0 \chi^{(1)}(\omega; \omega_1) \cdot \mathbf{E}(\omega_1) + \epsilon_0 \chi^{(2)}(\omega; \omega_1, \omega_2) : \mathbf{E}(\omega_1) \mathbf{E}(\omega_2) + \\ & + \epsilon_0 \chi^{(3)}(\omega; \omega_1, \omega_2, \omega_3) : \mathbf{E}(\omega_1) \mathbf{E}(\omega_2) \mathbf{E}(\omega_3) + \dots, \end{aligned} \quad (6)$$

donde el primer término representa la polarización espontánea, el segundo la polarización lineal, y los términos restantes representan las polarizaciones de segundo y tercer orden, respectivamente. La polarización espontánea $\mathbf{P}_0(\omega)$, es diferente de cero únicamente en materiales ferroeléctricos, por lo que generalmente es omitida. En la ecuación, $\chi^{(n)}$ se conoce como la susceptibilidad no lineal de orden n del material, la cual es un tensor complejo de rango $n+1$, que contiene información propia del material. La naturaleza tensorial de la susceptibilidad permite la existencia de hasta $3^{(n+1)}$ elementos en el tensor, sin embargo, dadas las propiedades de simetría del material, algunos de

estos elementos del tensor serán iguales a cero o iguales entre sí. Un caso especial de esta simetría puede verse en materiales centrosimétricos, donde todos los elementos del tensor en la susceptibilidad de segundo orden son iguales a cero.

El valor que toma cada elemento del tensor está estrechamente ligado a la estructura microscópica del material; de hecho, los efectos macroscópicos son originados por la contribución de cada una de las moléculas o unidades elementales del material, en una superposición de efectos microscópicos. Con la finalidad de comprender mejor la relación entre la estructura del material y sus propiedades ópticas, incluimos en esta sección una breve explicación acerca de los principios físicos que intervienen en la generación de los fenómenos ópticos en materiales moleculares y nanoestructurados, debido a la presencia del campo electromagnético de la luz incidente.

II.1. Óptica no lineal a nivel molecular

Cualquier material existente está constituido a nivel microscópico por una colección de partículas cargadas, electrones y núcleos atómicos, o moléculas polares en el caso de materiales moleculares. Un campo electromagnético al propagarse interactúa con las partículas cargadas del material desplazándolas de su posición original; las cargas positivas se mueven en la dirección del campo mientras que las negativas se mueven en el sentido opuesto (Butcher y Cotter, 1990). El efecto de esta interacción resulta en un momento dipolar inducido $\boldsymbol{\mu} = e\mathbf{r}$, donde e es la carga y \mathbf{r} el desplazamiento inducido.

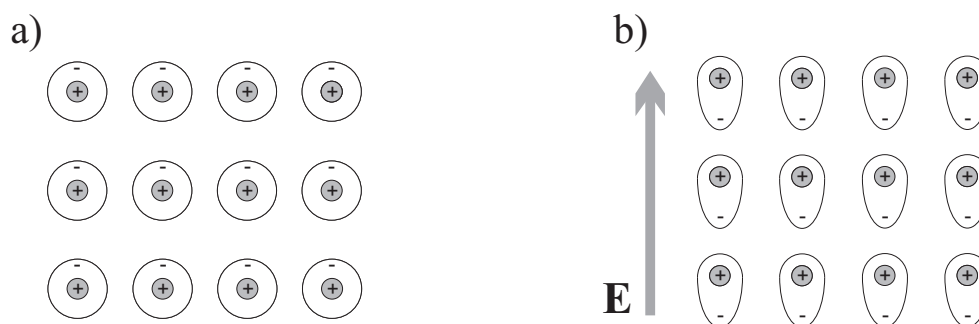


Figura 3. Respuesta dipolar del medio a) sin campo eléctrico incidente, b) bajo la influencia de un campo eléctrico \mathbf{E} incidente.

En el régimen lineal, el desplazamiento de las cargas es proporcional al campo \mathbf{E}_0 que incide localmente en el material ($\mathbf{r} \propto \mathbf{E}_0$). Un campo electromagnético incidente oscilando a frecuencias ópticas (ω) induce dipolos en el material que oscilan armónicamente a la misma frecuencia (ω) de la luz incidente. El campo electromagnético emitido por cada uno de los dipolos oscilantes se superpone al campo original modificando su propagación pero no su frecuencia.

Cuando el campo incidente es muy intenso, el desplazamiento de las cargas ya no es proporcional al campo local incidente \mathbf{E}_0 . Un campo electromagnético muy intenso que oscila a la frecuencia ω induce dipolos que oscilan anarmónicamente con la frecuencia del campo incidente. El movimiento anarmónico de los dipolos emite radiación electromagnética a nuevas frecuencias, generando así los fenómenos no lineales. En este caso, el momento dipolar $\boldsymbol{\mu}$, puede describirse como una serie de potencias del campo local \mathbf{E}_0 (Prasad y Williams, 1991).

$$\boldsymbol{\mu} = \boldsymbol{\mu}_0 + \alpha \cdot \mathbf{E}_0 + \beta : \mathbf{E}_0^2 + \gamma : \mathbf{E}_0^3 + \dots, \quad (7)$$

donde el primer término representa el momento dipolar permanente, el segundo término corresponde al momento dipolar lineal, mientras que los términos restantes corresponden a los momentos dipolares de orden superior. En esta expresión α es la polarizabilidad lineal, β y γ son respectivamente la primera y segunda hiperpolarizabilidades microscópicas del material.

Las propiedades macroscópicas del material están dadas por un promedio de las propiedades moleculares individuales. En una primera aproximación, la polarización macroscópica del medio se define como el promedio neto de los momentos dipolares por unidad de volumen $\mathbf{P} = N\langle\boldsymbol{\mu}\rangle$, donde N es la densidad de número, que indica el número de dipolos microscópicos por unidad de volumen y $\langle\boldsymbol{\mu}\rangle$ indica el promedio realizado sobre todas las orientaciones de los dipolos en el medio (Sutherland, 1996). La gran similitud entre las expresiones 6 y 7 nos permite visualizar la correspondencia entre cada uno de los términos del momento dipolar microscópico y la polarización macroscópica inducida. De tal forma que podemos relacionar por ejemplo, la suscep-

tibilidad de tercer orden $\chi^{(3)}$ con la segunda hiperpolarizabilidad del material γ en el sistema internacional de unidades (SI), a través de (Sutherland, 1996):

$$\chi^{(3)} = \frac{Nf\gamma}{\epsilon_0}, \quad (8)$$

donde $f = [(n_0^2 + 2)/3]^4$ es el factor de corrección del campo local o campo de Lorentz, que se agrega para corregir la amplitud del campo macroscópico a nivel de una sola molécula.

Para los materiales moleculares en solución, es muy práctico usar la representación microscópica de la no linealidad, a través de las hiperpolarizabilidades moleculares, ya que éstas son características de una molécula y por lo tanto, no dependen de la concentración del material en solución.

II.2. Propiedades ópticas de materiales orgánicos

Los materiales orgánicos están constituidos básicamente por unidades moleculares individuales, donde cada molécula posee por sí misma las propiedades del material; sin embargo es común encontrarlos también en una fase condensada formando arreglos periódicos cristalinos o estructuras poliméricas.

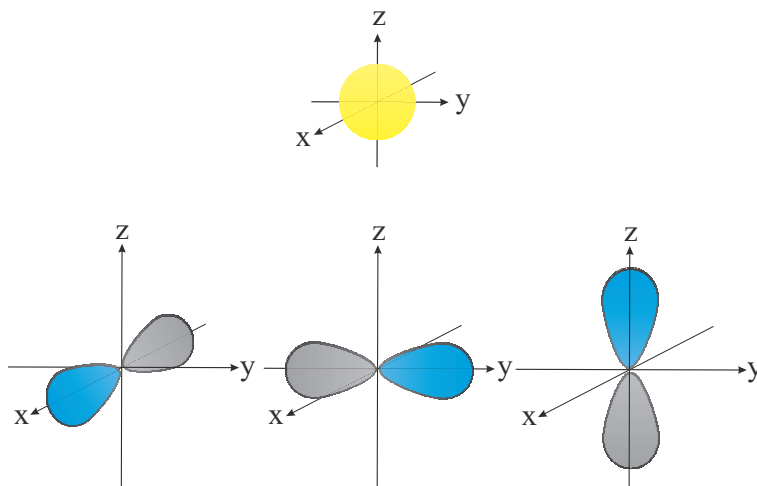


Figura 4. Representación de los orbitales atómicos tipo s , p_x , p_y y p_z .

Las moléculas orgánicas están formadas principalmente por átomos de carbono e hidrógeno unidos a través de enlaces covalentes. Los enlaces covalentes se forman por el traslape de orbitales atómicos, los cuales se combinan linealmente para dar lugar a orbitales moleculares. En la figura 4 se muestra una representación de los orbitales s y p que se pueden encontrar en átomos pequeños como el carbono y el hidrógeno.

Los orbitales atómicos con la misma orientación se combinan fácilmente formando enlaces. El enlace que se forma cuando dos orbitales s (u orbitales híbridos sp) se traslapan se denomina enlace σ . Los electrones en un enlace σ se encuentran simétricamente distribuidos alrededor de un eje internuclear y tienen un grado de deslocalización muy pequeño. En la figura 5 se observa la representación del enlace sigma formado por la unión de dos orbitales s .

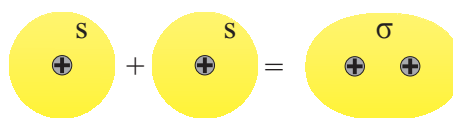


Figura 5. Enlace sigma formado por la unión de dos orbitales s

Por otro lado, debido a la orientación de los orbitales p (p_x , p_y y p_z), éstos se pueden traslapar de dos formas distintas: si los dos orbitales p se encuentran sobre el mismo eje se traslapan frontalmente formando un enlace tipo σ (enlace sencillo). Sin embargo, si además del traslape frontal (enlace σ) existen orbitales p perpendiculares al plano de enlace, éstos se pueden traslapar lateralmente formando orbitales moleculares de tipo π . Los electrones en un orbital π tienen un alto grado de deslocalización y se distribuyen como nubes electrónicas por encima y debajo del plano de enlace formando lo que llamamos doble y triple enlace.

La configuración electrónica del carbono (4 electrones de valencia) en combinación con su pequeño radio atómico permite la formación de enlaces dobles o triples entre los átomos de la molécula. Los enlaces múltiples no sólo tienen un gran efecto en la reactividad química, sino que también intervienen en las propiedades espectroscópicas del material.

Los compuestos que contienen solamente enlaces sencillos se conocen como compuestos orgánicos saturados, a su vez que aquellos que contienen al menos un enlace múltiple son llamados compuestos no saturados. Los compuestos no saturados son por lo general químicamente más estables que los saturados, aunque su estabilidad térmica y fotoquímica varía ampliamente con la gran diversidad de estructuras (Schäfer *et al.*, 1973). Sin embargo, la verdadera ventaja de estos materiales en aplicaciones no lineales se debe al alto grado de deslocalización de los electrones π .

Si los enlaces múltiples están separados entre sí por un enlace sencillo (enlaces conjugados), los orbitales π de los átomos de carbono adyacentes pueden interactuar. El traslape lateral de los orbitales π alternados en cada uno de los átomos se traduce en la deslocalización de la totalidad de los electrones π sobre la longitud de la molécula.

La deslocalización uni-dimensional de los electrones π en moléculas planas provoca que el momento dipolar se incremente con la longitud de la molécula, lo que a nivel macroscópico se traduce en susceptibilidades (lineal y no lineal) grandes inclusive a frecuencias fuera de resonancia. En la literatura (Agrawal *et al.*, 1978), se menciona que la susceptibilidad de tercer orden en la región de transparencia muestra una dependencia con la sexta potencia de la longitud de delocalización ($\chi^{(3)} \sim L_d^6$). Podemos suponer entonces que moléculas orgánicas largas y planas unidas por enlaces conjugados pueden tener una gran oportunidad como materiales no lineales, debido a que pueden presentar un alto grado de deslocalización π . Sin embargo, se debe considerar que en la realidad la desviación de una estructura molecular regular (desorden topológico) limita la máxima longitud de deslocalización, y por lo tanto, los valores de $\chi^{(3)}$ alcanzables.

Por otro lado, el momento dipolar inducido no sólo es función de la longitud de deslocalización, sino también depende de la carga e que oscila en la molécula ($\boldsymbol{\mu} = e\mathbf{r}$). Con el fin de incrementar la no linealidad del material, se han agregado radicales donadores y/o aceptores a los extremos de la molécula para producir sistemas tipo Donador- π -Aceptor. Idealmente en un sistema de este tipo, los electrones donados por el radical donador incrementan el número de cargas libres que oscilan con el campo incidente a través de la estructura π -conjugada, y en principio, incrementan el valor de $\chi^{(3)}$.

II.3. Propiedades ópticas de materiales nanoestructurados

En un material nanoestructurado, las características ópticas lineales y no lineales del material, son determinadas de manera conjunta por los compuestos que lo forman. La manera más sencilla de incrementar las propiedades no lineales de un material es agregando sustancias con una $\chi^{(3)}$ grande. El material huésped (mayor proporción) actuará como soporte, determinando la respuesta lineal del compuesto, mientras que el material dopante será el principal responsable de la polarización no lineal. Un ejemplo de este tipo de materiales se puede ver en vidrios dopados con iones, o tinturas disueltas en un solvente transparente.

Una situación diferente se observa cuando dos materiales ópticamente lineales interactúan con el campo incidente para mostrar propiedades no lineales en el material compuesto, como puede ser el caso de la unión entre conductor y dieléctrico. Materiales dieléctricos, como el vidrio conteniendo nanopartículas de un material conductor (partículas metálicas), presentan una resonancia en el espectro de absorción del material. Esta resonancia o incremento en la absorción se atribuye a la formación de plasmones de superficie, los cuales son esencialmente luz que queda atrapada en la superficie del metal (Barnes *et al.*, 2003). Nanopartículas metálicas de un tamaño menor a la longitud de onda incidente permiten concentrar la luz confinándola a la pequeña partícula debido a la diferencia entre las permitividades dieléctricas del vidrio y el metal. La amplitud del campo eléctrico confinado muestra un incremento substancial a la frecuencia de resonancia del material ω_p , a la que se cumple (Ricard *et al.*, 1985):

$$\epsilon'_m(\omega_p) + 2\epsilon_d(\omega_p) = 0, \quad (9)$$

donde ϵ'_m es la parte real de la constante dieléctrica compleja del metal ($\epsilon_m = \epsilon'_m + i\epsilon''_m$) y ϵ_d es la constante dieléctrica del vidrio, que se asume completamente real. Cuando se satisface (9), los electrones libres del metal se mueven colectivamente oscilando en resonancia con el campo incidente. Esta interacción resonante entre las oscilaciones

del gas de electrones y el campo electromagnético de la luz constituyen la *resonancia del plasmón de superficie* (Haglund Jr *et al.*, 1994). El incremento en la amplitud del campo eléctrico inducido en la pequeña partícula (campo eléctrico local), conlleva a un incremento en la magnitud de la respuesta no lineal del material.

La resonancia del plasmón de superficie es una consecuencia directa del contraste dieléctrico, las características espectrales de esta resonancia son determinadas por las propiedades de conductividad electrónica del medio confinado. En el caso de materiales alcalinos y metales nobles, el plasmón de superficie muestra una resonancia bien definida en el espectro de absorción del material. Lo que hace más interesante a este fenómeno es que la frecuencia de resonancia del plasmón (ω_p) muestra una dependencia directa con el tamaño de las nanopartículas, lo que a su vez implica la dependencia también de la susceptibilidad (tanto lineal como no lineal) con el tamaño de las nanopartículas. Otra de las ventajas es que la no linealidad inducida en materiales de este tipo se atribuye al movimiento del gas de electrones del plasmón (mecanismo electrónico), por lo que se esperan tiempos de respuesta cuasi-instantáneos del material, lo cual es interesante para el caso de aplicaciones ópticas ultrarrápidas.

Otro efecto importante relacionado con las nanoestructuras, es el confinamiento cuántico, el cual se puede observar principalmente en sólidos cristalinos muy pequeños (del orden de nanómetros). En un átomo aislado, los orbitales atómicos se encuentran cuantizados a niveles de energía bien definidos; sin embargo, cuando se unen un gran número de átomos para formar un sólido, los niveles de energía de átomos adyacentes se desdoblán formando lo que se conoce como bandas de energía (bandas de conducción, banda de valencia y banda prohibida). Las características ópticas y electrónicas del material son determinadas por los niveles de energía y el ancho de estas bandas. En un material formado por un número pequeño de moléculas, el ancho de las bandas de energía depende de la cantidad de moléculas que lo forman; partículas muy pequeñas tienden a la configuración energética de átomo aislado, mientras que partículas más grandes se aproximan a la configuración de un sólido. Por lo tanto, las propiedades ópticas y electrónicas de las nanopartículas dependen fuertemente de su tamaño.

Ya sea por el confinamiento cuántico o el contraste dieléctrico, los materiales nanoestructurados proporcionan un parámetro libre (tamaño de las nanopartículas), el cual se puede modificar a conveniencia para ajustar las propiedades ópticas tanto lineales como no lineales del material.

Por otro lado, en un material compuesto al igual que en un sistema diluido, el valor de la susceptibilidad no lineal $\chi^{(3)}$ del material depende del volumen total que ocupan las nanoestructuras en el material (Ricard *et al.*, 1985). Un material formado por nanopartículas metálicas en vidrio, por ejemplo, tendrá una susceptibilidad no lineal efectiva ($\chi_{ef}^{(3)}$) la cual es dependiente de la concentración de metal en la muestra. Sin embargo, podemos extraer el valor intrínseco de la susceptibilidad del metal puro, a partir de la susceptibilidad efectiva del material compuesto, utilizando la siguiente relación (Rangel-Rojo *et al.*, 1994):

$$\chi_{ef}^{(3)} = p |f_1|^4 \chi_m^{(3)} \quad (10)$$

donde $\chi_{ef}^{(3)}$ es la susceptibilidad no lineal efectiva del compuesto, $\chi_m^{(3)}$ es la susceptibilidad del metal, y p es la fracción del volumen del metal; f_1 es el factor de corrección del campo local, el cual está dado por:

$$f_1 = \frac{3\epsilon_d}{\epsilon_m + 2\epsilon_d}. \quad (11)$$

Al obtener la susceptibilidad no lineal del metal puro, podemos entonces extrapolar para obtener el valor de $\chi_{ef}^{(3)}$ del material compuesto para cualquier proporción entre el metal y el dieléctrico.

Capítulo III

Técnicas experimentales

III.1. Introducción

Existe un importante número de fenómenos ópticos no lineales que son atribuidos a interacciones de tercer orden, entre los más comunes tenemos: generación del tercer armónico, mezclado de cuatro ondas e índice de refracción no lineal. Cualquiera de estos fenómenos puede ser utilizado para extraer información acerca del valor de la susceptibilidad no lineal del material, ya que la magnitud de dichos fenómenos está relacionada directamente al valor de la susceptibilidad no lineal del material ($\chi^{(3)}$).

La susceptibilidad de tercer orden es un tensor complejo de orden cuatro que puede contener hasta 81 elementos tensoriales independientes $\chi_{ijkl}^{(3)}$, donde cada subíndice puede tomar cualquiera de las orientaciones x, y o z en el plano cartesiano. La amplitud de un fenómeno no lineal en particular depende sólo de ciertos elementos tensoriales, determinados por la geometría del experimento correspondiente. En nuestro caso nos interesa determinar el cambio en la distribución espacial y temporal del índice de refracción inducido en la muestra debido a la presencia de un haz intenso de luz. Entre las técnicas más populares para determinar el índice de refracción no lineal tenemos: barrido en z (Sheik-Bahae *et al.*, 1990), mezclado de 4 ondas (Wherrett *et al.*, 1983) y compuerta Kerr óptica (Ippen y Shank, 1975). Cada una de estas técnicas presenta diferentes grados de dificultad tanto para el desarrollo experimental como para el análisis de resultados, además de que cada técnica permite determinar diferentes componentes del tensor de susceptibilidad.

Es importante mencionar que solo algunas de estas técnicas permiten obtener resolución temporal en la medición, por lo tanto, para observar la dinámica del fenómeno no lineal del material, nos inclinamos por utilizar la compuerta Kerr óptica con resolución temporal como herramienta principal en este estudio. La fuente de luz utilizada en la técnica es un láser de Titanio:zafiro de modos amarrados, el cual produce pulsos ultracortos (~ 80 fs) a una longitud de onda de 830 nm. En este capítulo se muestra información detallada respecto al sistema láser femtosegundos y al arreglo experimental de la compuerta Kerr óptica utilizado durante el desarrollo de la tesis, así como una descripción teórica del efecto Kerr óptico.

De forma alternativa para complementar nuestro estudio, realizamos algunos experimentos de autodifracción, absorción no lineal y efecto Kerr óptico utilizando un láser pulsado de Nd:YAG doblado en frecuencia ($\lambda = 532$ nm). La energía del fotón en el Nd:YAG doblado (2.33eV), es mayor que en el Ti:zafiro (1.49eV), por lo que en principio esperamos excitar regímenes diferentes en cada caso.

III.2. Láser de pulsos ultracortos (Ti:zafiro)

Para realizar nuestros experimentos utilizamos un oscilador Titanio:zafiro de modos amarrados que opera alrededor de 830 nm.

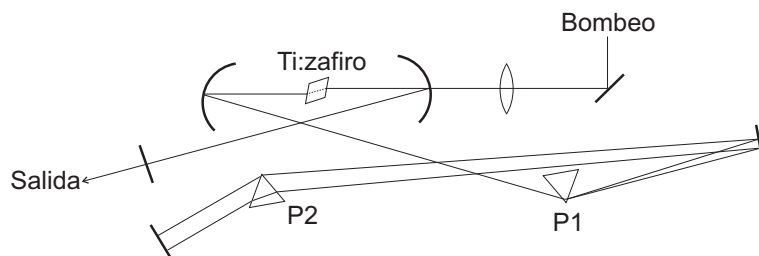


Figura 6. Diagrama del oscilador Ti:zafiro.

El sistema oscilador, ilustrado esquemáticamente en la figura 6, está formado por una cavidad resonante de aproximadamente 1.5 m de longitud que contiene un cristal de Ti:zafiro como medio activo. El cristal es iluminado por un láser de estado sólido

de Nd:YVO₄ que emite 5 W de luz continua (*cw*) a $\lambda = 532$ nm. El cristal de Ti:zafiro absorbe la longitud de onda del bombeo llevando sus átomos a un estado excitado. En el estado excitado, el Ti:zafiro puede emitir una amplia gama de longitudes de onda, lo cual permite operar el sistema en un régimen pulsado utilizando la técnica de amarre de modos (mode locking). El sistema oscilador produce pulsos extremadamente cortos (~ 100 fs) con una tasa de repetición de 94 MHz y una energía por pulso de 3.2 nJ como máximo. La salida del láser fue adquirida utilizando un fotodetector de silicio de alta velocidad (ET-2010 Electro Optic Technology) con un tiempo de respuesta de 1 ns. El fotodetector fue conectado a un osciloscopio Tektronik de 1 GHz de resolución para obtener la gráfica que se muestra en la figura 7. De la figura podemos determinar la estabilidad y la frecuencia de repetición de los pulsos, sin embargo la duración de los pulsos parece mucho mayor de lo que es, debido al límite de resolución en del sistema de detección.

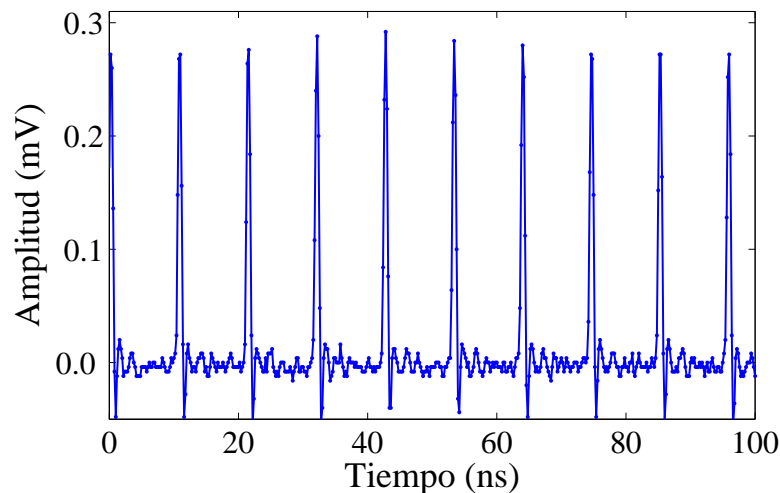


Figura 7. Tren de pulsos del oscilador Ti:zafiro obtenidos con un osciloscopio Tektronik con una resolución máxima de 1 GHz y un fotodetector de silicio con un tiempo de respuesta de 1 ns.

A diferencia de los láseres de luz continua, los láseres de pulsos cortos tienen un ancho espectral finito. Este ancho resulta ser inversamente proporcional a la duración del pulso. La intensidad espectral del láser provee información útil acerca de la forma

y duración del pulso. La figura 8 muestra un ancho espectral para el láser de Ti:zafiro, de 19 nm centrado en 830 nm.

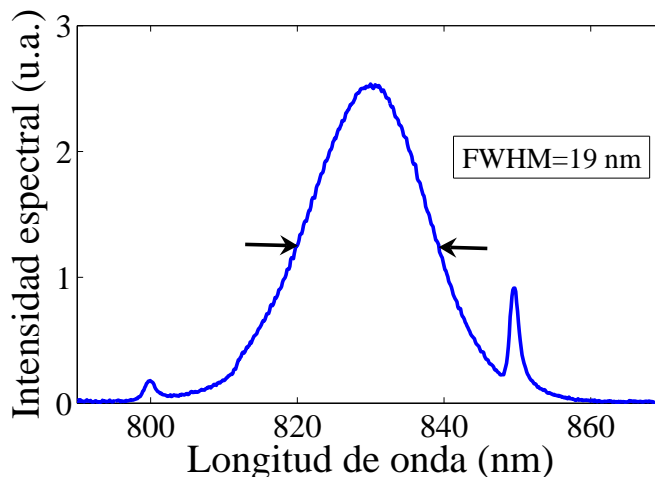


Figura 8. Espectro del láser de Ti:zafiro obtenido con un espectrómetro HP 70951A (600 nm-1700 nm)

III.2.1. Duración de los pulsos

Los pulsos de femtosegundos no pueden ser resueltos utilizando un sistema convencional de medición. La forma convencional de determinar el perfil temporal de intensidad $I(t)$ o medir la duración de un pulso es a través de una referencia conocida de menor duración que el pulso que se pretende medir (una delta en el caso ideal). Sin embargo, para caracterizar pulsos ultracortos, no siempre es posible disponer de un pulso más corto. La técnica de autocorrelación óptica considera el caso límite, donde la señal misma tiene que ser usada como referencia para medirse a si misma (Diels y Rudolph, 1996).

La autocorrelación de segundo orden es una de las herramientas más utilizadas para la caracterización de pulsos ultra cortos. Para obtener la autocorrelación de manera experimental, es necesario separar dichos pulsos en dos (señal y referencia), con un retardo variable entre ellos. Los pulsos se hacen incidir traslapados espacialmente sobre un medio con una no linealidad instantánea, como la generación de segundo armónico (GSA), aunque también es común la autocorrelación por fluorescencia y por absorción

de dos fotones. La intensidad del segundo armónico obtenida como función del retraso entre los pulsos es proporcional a la autocorrelación de intensidad (Diels y Rudolph, 1996), la cual está definida como:

$$A(\tau) = \int_{-\infty}^{\infty} I(t)I(t - \tau)dt. \quad (12)$$

La autocorrelación de intensidad $A(\tau)$ es la herramienta principal para determinar la duración de pulsos de fs, aunque provee muy poca información acerca de la forma del pulso. La autocorrelación de intensidad involucra sólo el perfil de intensidad de la señal, por lo que con ella se pierde cualquier información referente a la fase del campo eléctrico.

La autocorrelación interferométrica se obtiene al utilizar un tiempo de integración muy corto en el detector, con el cual se logran detectar las variaciones de amplitud en la traza de autocorrelación producidas por la interferencia de los dos campos incidentes. La autocorrelación interferométrica $A_{int}(\tau)$, definida como (Diels y Rudolph, 1996):

$$A_{int}(\tau) = \int_{-\infty}^{\infty} |(E(t) + E(t - \tau))|^2 dt, \quad (13)$$

proporciona algo de información acerca del contenido espectral del pulso, en particular, permite determinar si existe o no alguna modulación de fase en el pulso (*chirp*). Sin embargo aún con ambas trazas es imposible determinar la forma de la función envolvente del pulso. Para pulsos de forma conocida, el ancho de la autocorrelación de intensidad permite determinar la duración del pulso a través de una relación directa entre sus anchos. Con pulsos no conocidos, podemos suponer una forma de onda típica y determinar su duración. Las formas de onda más comunes entre los láseres de femtosegundos son la gaussiana y secante hiperbólica definidas como:

$$E(t) = E_0 \exp(-t^2/\tau_g^2), \quad (14)$$

$$E(t) = E_0 \operatorname{sech}(t/\tau_{sh}), \quad (15)$$

donde τ_g y τ_{sh} son los radios de las funciones envolventes del campo $E(t)$ medidos a $1/e = 0.368$ del máximo y $\operatorname{sech}(1)=0.648$ del máximo, respectivamente. Sin embargo,

al definir la envolvente temporal del campo eléctrico de esta manera, se vuelve difícil comparar la duración de los pulsos entre diferentes formas de onda, ya que cada ancho está definido a diferentes alturas. Es conveniente entonces establecer un criterio de medición, en donde cualquier forma de onda sea caracterizada por un mismo parámetro: su ancho medido a la mitad del máximo (Full Width Half Maximum). Bajo esta norma se vuelve sencillo comparar diferentes formas de onda, aunque se hace necesario establecer parámetros de conversión entre los diferentes criterios de medición.

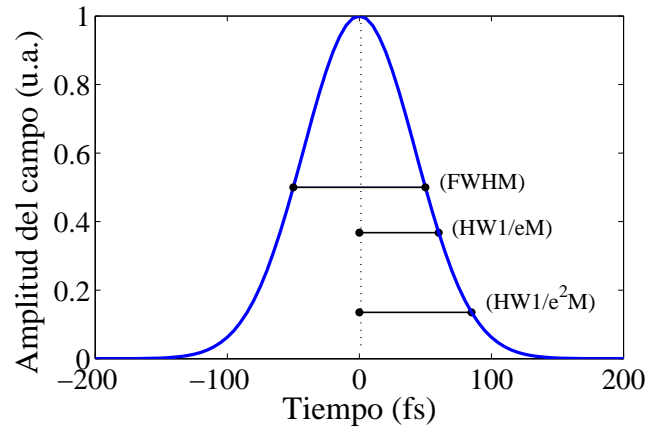


Figura 9. Relaciones entre anchos gaussianos a diferentes alturas.

La figura 9 muestra una forma de onda gaussiana representando la envolvente temporal del campo eléctrico, en la que se muestran gráficamente las diferentes convenciones de medición más utilizadas. La relación de conversión entre ellas es por ejemplo: $\text{FWHM} = 2\sqrt{\ln 2} \text{ HW1/eM}$ y $\text{HW1/e}^2\text{M} = \sqrt{2} \text{ HW1/eM}$.

Tabla I. Relaciones entre anchos de la autocorrelación, irradiancia y campo eléctrico.

Perfil de distribución	Irradiancia (FWHM)	Campo eléctrico (FWHM)	Autocorrelación 2 ^{do} orden	Autocorrelación 3 ^{er} orden
Gaussiano	$t_p = \sqrt{2 \ln 2} \tau_g$	$\tau_p = \sqrt{2} t_p$	$\tau_{ac} = \sqrt{2} t_p$	$\tau_{ac3} = \sqrt{3/2} t_p$
Secante h.	$t_p = 1.763 \tau_{sh}$	$\tau_p = 1.495 t_p$	$\tau_{ac} = 1.542 t_p$	$\tau_{ac3} = 1.287 t_p$

En la tabla I se muestran algunos parámetros de conversión entre los anchos totales (FWHM) de la intensidad (t_p), campo eléctrico (τ_p) y autocorrelación de segundo y tercer orden (τ_{ac} y τ_{ac3}), para las dos principales formas de onda.

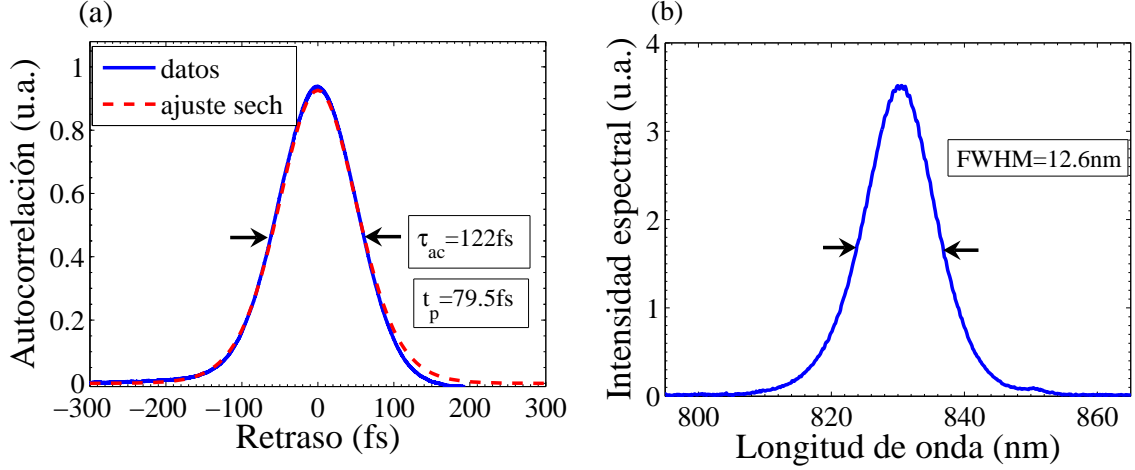


Figura 10. Caracterización de los pulsos de femtosegundos a) autocorrelación de intensidad, b) intensidad espectral

En la figura 10 (a), podemos ver la traza de autocorrelación de intensidad del láser de Ti:zafiro, obtenida con un autocorrelador basado en absorción de dos fotones (García-Arthur *et al.*, 2003). Para determinar la duración de los pulsos, suponemos en ellos una distribución de intensidad de tipo $\text{sech}^2(t/t_{sh})$, tal que del ancho de la autocorrelación $\tau_{ac} = 122$ fs (FWHM) podemos determinar el ancho en el perfil de intensidad del pulso $t_p = 80$ fs (FWHM), utilizando:

$$t_p = \frac{\tau_{ac}}{1.542} \quad (16)$$

La intensidad espectral del haz se muestra también en la figura 10 (b), donde se puede observar un ancho de banda espectral $\Delta\lambda = 12.6$ nm (FWHM) centrado en $\lambda = 830$ nm. El ancho de banda espectral y la duración del pulso no pueden variar independientemente, pues las características temporales y espectrales de los pulsos están mutuamente relacionadas por la transformada de Fourier, de manera que se tiene que cumplir que:

$$t_p \Delta\nu \geq C_i, \quad (17)$$

donde t_p es la duración del pulso en intensidad (FWHM), $\Delta\nu$ representa el ancho en frecuencias (FWHM) de la intensidad espectral, y C_i es un factor numérico que depende de la forma del pulso. La expresión (17) puede interpretarse físicamente como una consecuencia del principio de incertidumbre, el cual establece el límite para una resolución temporal y espectral simultánea (Diels y Rudolph, 1996). El límite de resolución para el producto $t_p\Delta\nu$ está dado por la constante C_i ; en este límite se obtiene el pulso más corto para un ancho espectral dado. Para pulsos con una distribución de intensidad gaussiana el valor de $C_i = 0.441$, en tanto que para la distribución de intensidad tipo secante hiperbólica cuadrada, $C_i = 0.315$.

Uno de los principales objetivos de este estudio es la determinación del tiempo de respuesta del material, para lo cual es muy importante tener la duración más corta de nuestros pulsos. El producto $t_p\Delta\nu$ nos da un indicativo para determinar qué tan alejados estamos de tener un pulso limitado por transformada de Fourier (el pulso más corto). Para expresar la ecuación (17) en términos de la longitud de onda podemos aproximar el término $\Delta\nu = c\Delta\lambda/\lambda^2$, siempre y cuando se cumpla que $\Delta\lambda \ll \lambda$. Para los datos mostrados en la figura 10 tendremos:

$$t_p \frac{c\Delta\lambda}{\lambda^2} = \frac{(80 \times 10^{-15}\text{s})(3 \times 10^8\text{m/s})(12.6 \times 10^{-9}\text{m})}{(830 \times 10^{-9}\text{m})^2} = 0.439. \quad (18)$$

El resultado anterior es algo mayor que el valor límite $C_i = 0.315$ considerado para una envolvente de forma secante hiperbólica cuadrada, lo cual indica que existe una modulación temporal de las componentes espectrales del pulso (*chirp*). Para confirmar la presencia de *chirp* en el pulso analizamos la traza de autocorrelación interferométrica que se observa en la figura 11, en la cual podemos observar el patrón de interferencia del campo eléctrico formado por el traslape de los pulsos. La amplitud de las envolventes superior e inferior de la traza de autocorrelación interferométrica nos da un indicativo de la cantidad de *chirp*; por ejemplo, para un pulso sin *chirp*, la relación de amplitud entre las envolventes superior e inferior del patrón de interferencia es 8:1 (Diels y Rudolph, 1996). En la figura 11 podemos ver una relación de 4:1 entre las envolventes superior e inferior de la traza, lo que confirma la presencia de *chirp* en el pulso.

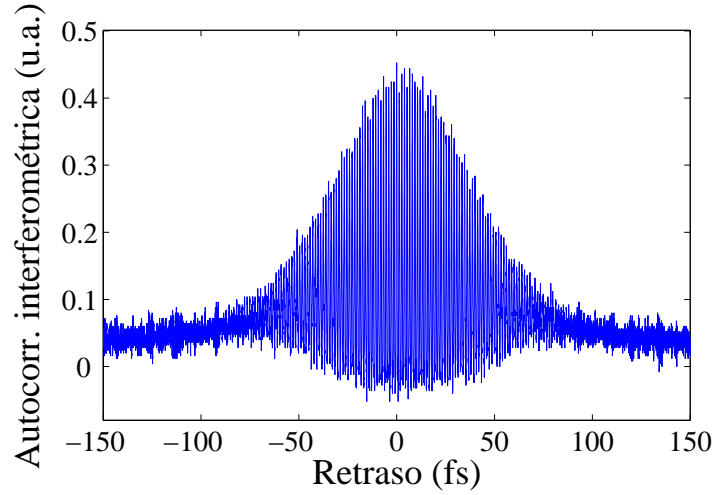


Figura 11. Traza de autocorrelación interferométrica para los pulsos de femtosegundos.

Un pulso con *chirp* es más largo que un pulso limitado por transformada; esto reduce la potencia pico disponible a una energía por pulso determinada. El sistema láser de Ti:zafiro puede ajustarse para reducir al máximo el *chirp* en los pulsos, sin embargo este ajuste puede perderse fácilmente, pues la característica espectral y temporal del sistema puede variar significativamente de un día a otro.

III.2.2. Irradiancia pico del pulso

Los fenómenos no lineales de tercer orden son función de la irradiancia pico del pulso. Para conocer la irradiancia pico a partir de la energía medida, es necesario conocer muy bien la distribución temporal y espacial de la envolvente del campo eléctrico $E(r, t)$. Para fines prácticos suponemos una distribución espacial y temporal de tipo gaussiana. La relación entre irradiancia y energía para una distribución gaussiana se muestra en la siguiente ecuación:

$$\mathcal{E} = \int_{-\infty}^{\infty} \int_0^{\infty} I(r, t) dA dt, \quad (19)$$

donde $I(r, t) = \frac{1}{2}n\epsilon_0c|E_0(r, t)|^2$. Al resolver la ecuación (19), obtenemos la expresión para la irradiancia pico del pulso, $I_0 = \mathcal{E}_p/\sqrt{\pi^3}t_0r_0^2$, donde t_0 es la mitad de la duración del pulso en irradiancia (HW1/eM) y r_0 es el radio de la distribución espacial del haz enfocado (HW1/eM).

Para determinar la irradiancia máxima disponible con nuestro láser, es necesario conocer tanto la duración del pulso como la sección transversal del haz enfocado. De la caracterización temporal de los pulsos realizada en la sección anterior, podemos determinar $t_0 = 48$ fs (HW1/eM) a partir de $t_p = 80$ fs (FWHM), mientras que para determinar el radio (r_0) de la sección transversal del haz utilizamos la propiedad de transmitancia de un haz gaussiano a través de una abertura de radio conocido (r_p), donde la transmitancia está dada por:

$$T = 1 - e^{-r_p^2/r_0^2}. \quad (20)$$

Este experimento se realizó haciendo pasar el foco del haz por una abertura pequeña ($r_p = 50 \mu\text{m}$). La transmitancia medida a través de la abertura fue de 0.90, lo que nos permitió determinar un radio en la distribución espacial del haz, $r_0 = 33 \mu\text{m}$ (HW1/eM). Con estos valores podemos obtener una irradiancia pico para el láser de femtosegundos de $I_0 = 1 \text{ GW}/\text{cm}^2$ para la máxima energía por pulso disponible (3.2 nJ).

Los cálculos fueron realizados considerando una forma gaussiana de la envolvente temporal de la irradiancia, lo cual no es del todo correcto, pues ciertos ajustes realizados parecen indicar que la envolvente temporal es más parecida a una secante hiperbólica. Sin embargo, una aproximación gaussiana nos proporciona un estimado aceptable en el valor calculado de la irradiancia pico, ya que las dos formas de onda son muy similares en la parte central, donde se encuentra más del 80% de la energía total. La figura 12 se ha incluido en esta sección con la intención de comparar dos pulsos de igual duración 100 fs (FWHM), para las dos formas de onda mencionadas (gaussiana y secante hiperbólica).

III.3. Otros láseres utilizados

Además del láser de Ti:zafiro, en este trabajo utilizamos dos láseres más de Nd:YAG doblados en frecuencia ($\lambda = 532 \text{ nm}$). El primero de ellos con pulsos de nanosegundos y el segundo con pulsos de picosegundos. Las características de energía y longitud de onda de estos láseres nos permiten explorar la no linealidad del material bajo condiciones muy diferentes a las obtenidas con el láser de Ti:zafiro.

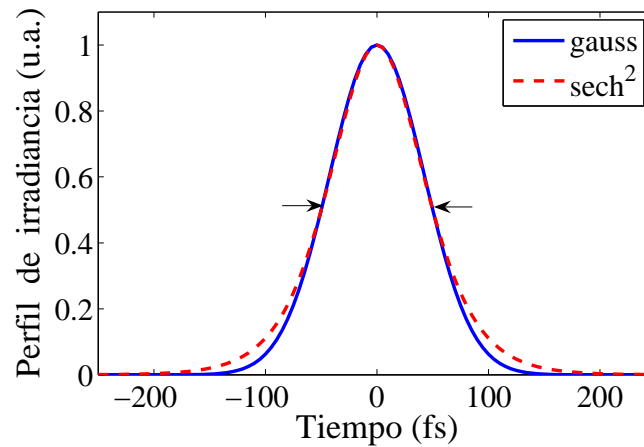


Figura 12. Comparación teórica entre dos diferentes formas de onda con una misma duración: 100 fs (FWHM).

El sistema láser de nanosegundos se trata de un láser Nd:YAG de conmutación Q, el cual incluye una etapa de doblado de frecuencia ($\lambda = 532$ nm). A la salida del láser tenemos un tren de pulsos con frecuencia de repetición variable (del orden de Hz) y pulsos de 7 ns de duración (FWHM en irradiancia). La energía por pulso a la salida del láser alcanza 1 mJ como máximo.

El sistema láser de picosegundos se trata de un láser de Nd:YAG amplificado que opera a través de amarre de modos. La salida del láser es un tren de pulsos cortos de 25 ps de duración (FWHM). La energía máxima a la salida del láser después de la etapa de amplificación puede alcanzar los 100 mJ a la frecuencia fundamental (1064 nm), sin embargo en nuestro caso solo utilizamos el segundo armónico ($\lambda = 532$ nm), cuya energía por pulso se obtiene en base a la eficiencia de conversión del sistema doblador. La tasa de repetición variable de los pulsos se mantuvo fija a 1 Hz durante los experimentos realizados.

III.4. Compuerta Kerr óptica

El efecto Kerr óptico se refiere a la birrefringencia inducida por un haz intenso de luz polarizada que incide en un material normalmente isotrópico. La birrefringencia no

lineal inducida es proporcional a la irradiancia del haz incidente, y puede ser observada mediante la técnica de la compuerta Kerr óptica. En esta técnica dos haces se acoplan en el material a través de la modulación cruzada de la fase (XPM), de tal forma que el índice de refracción efectivo visto por cada haz no sólo depende de la intensidad del mismo, sino también de la intensidad del haz co-propagante. La modulación cruzada de la fase induce efectos espaciales o temporales en los haces participantes sin inducir transferencia de energía entre ellos.

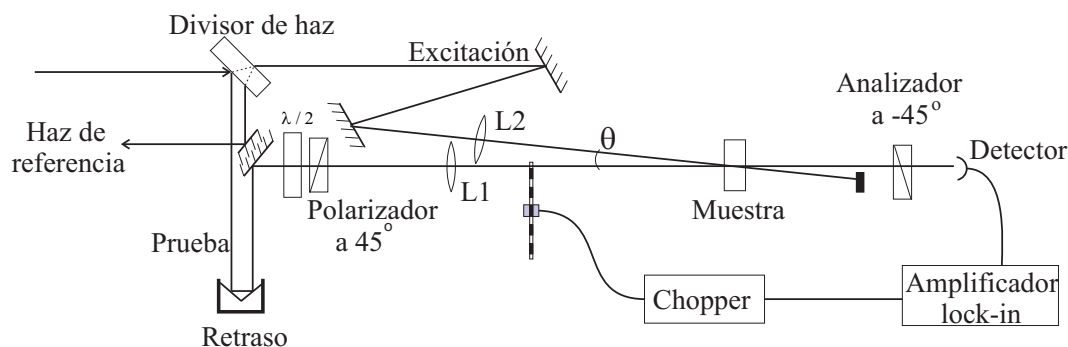


Figura 13. Arreglo experimental de la compuerta Kerr óptica

La figura 13 muestra el arreglo experimental de la compuerta Kerr óptica utilizado en este estudio. En el arreglo, dos pulsos linealmente polarizados (excitación y prueba) con una relación de intensidad 10:1 se enfocan en la muestra. Ambos haces se propagan en un mismo plano ($y - z$) formando un ángulo pequeño ($\theta = 6^\circ$) entre ellos. El pulso intenso de excitación mantiene una polarización s (vertical), mientras que el pulso débil de prueba está polarizado a 45° de la polarización de la excitación. El pulso de prueba se hace pasar a través de un polarizador (analizador) cuyo eje de transmisión está cruzado (-45°) respecto a la polarización original del pulso de prueba, de tal forma que en ausencia de la excitación no hay señal transmitida al detector.

En la figura 14 se puede ver con más detalle la interacción de los haces en el plano de la muestra. El pulso intenso de excitación induce una birrefringencia en el material debido al efecto Kerr óptico. El pulso débil de prueba pasa de lineal a elípticamente polarizado al atravesar la muestra en presencia de la excitación; por consiguiente, una

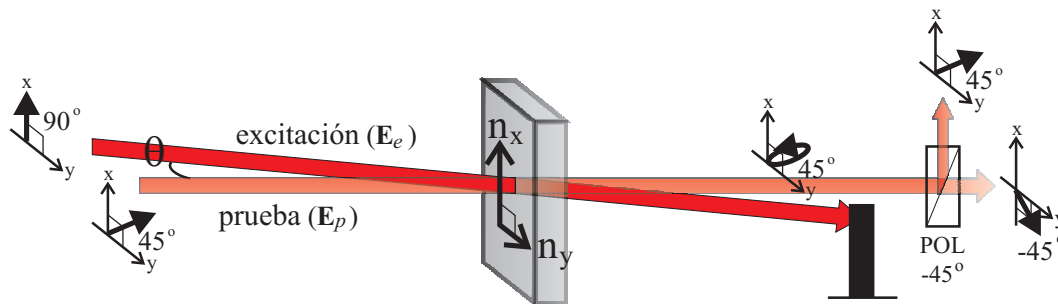


Figura 14. Descripción del efecto Kerr óptico en el plano de la muestra

fracción del pulso de prueba es transmitida por el analizador produciendo la señal Kerr. La señal Kerr transmitida es detectada por un fotodiodo PIN de silicio, que está conectado a un amplificador de amarre de fase (*lock-in*).

Para implementar el amarre de fase del *lock-in*, el haz de prueba es modulado por un cortador de haz (*chopper*) antes de atravesar la muestra. El amplificador *lock-in* se utiliza para medir la transmitancia Kerr a la frecuencia de referencia del cortador de haz (710 Hz). Este sistema de detección permite minimizar las señales espurias que pudieran ser captadas por el detector. Es importante mencionar que en este sistema de detección no se requiere ninguna característica especial respecto al tiempo de respuesta del detector, ya que la señal Kerr detectada está dada a través de una integración temporal de la señal transmitida al detector.

Una de las ventajas de la compuerta Kerr sobre otras técnicas es su alta resolución en la detección de señales no lineales pequeñas. La extinción total de la transmitancia lineal por el polarizador de salida permite obtener una relación señal a ruido bastante buena aunque la señal no lineal sea pequeña, lo que es muy útil al trabajar con energías por pulso bajas como es nuestro caso. La transmitancia de la compuerta Kerr está dada por la función de transmisión del polarizador de salida $T_{pol} = \text{sen}^2(\Delta\phi/2)$, la cual depende de la diferencia de fase entre las componentes ortogonales del haz de prueba ($\Delta\phi$). La transmitancia del polarizador contiene un factor extra $\text{sen}^2(2\theta)$, donde θ es el ángulo formado entre la polarización del pulso de excitación y el eje del polarizador. Sin embargo, cuando $\theta = 45^\circ$ como en nuestro caso, este factor es igual a 1. Además,

debido al tiempo de respuesta finito del detector, la señal Kerr medida (I_K) es una integración temporal de la fracción del pulso de prueba (I_p) transmitido por el arreglo:

$$I_K \sim \int_{-\infty}^{\infty} I_p(t) \text{sen}^2 \left[\frac{1}{2} \Delta\phi(t) \right] dt. \quad (21)$$

La diferencia de fase ($\Delta\phi$) está determinada por la birrefringencia inducida en el material por el pulso de excitación:

$$\Delta\phi(t) = \frac{2\pi}{\lambda} \Delta n L, \quad (22)$$

donde Δn es la birrefringencia inducida en el material ($\delta n_x - \delta n_y$). La técnica de la compuerta Kerr permite obtener el valor de la magnitud de $\chi^{(3)}$ a partir de la amplitud pico de la señal transmitida por el arreglo. Además, los pulsos ultracortos pueden ser usados para observar la dinámica de la respuesta Kerr, controlando el tiempo de llegada del pulso de prueba a la muestra respecto al pulso de excitación. La traza de la señal Kerr medida como función del tiempo de retraso de la prueba $I_p(t - t')$ nos da la resolución temporal de la compuerta Kerr, la cual provee una medida directa de la función de respuesta de la polarización no lineal del material. Al incluir resolución temporal en la compuerta Kerr, la señal transmitida (I_K) varía como función del retraso del pulso de prueba de acuerdo a (Ippen y Shank, 1975):

$$I_K(t') \sim \int_{-\infty}^{\infty} I_p(t - t') \text{sen}^2 \left[\frac{1}{2} \Delta\phi(t) \right] dt. \quad (23)$$

Una manera de distinguir entre varios mecanismos no lineales, es precisamente a través del tiempo de respuesta en el material. Las transiciones en las que intervienen interacciones no resonantes tienen generalmente tiempos de respuesta ultrarrápida (del orden del periodo de oscilación de un electrón en el orbital de Bohr ~ 1 fs). Por el contrario, en interacciones resonantes (población de estados excitados), la respuesta del material puede variar entre los picosegundos y nanosegundos. Por otro lado, si el fenómeno se debe al desplazamiento de portadores libres como en el efecto fotorrefractivo, el tiempo de respuesta será relativamente lento (microsegundos o más largos).

En algunos líquidos como el disulfuro de carbono (CS_2), el mecanismo principal de la no linealidad es la reorientación molecular. El CS_2 es un material no lineal ópticamente isotrópico formado por moléculas anisotrópicas orientadas al azar; sin embargo, cuando un campo eléctrico fuerte es aplicado, las moléculas tienden a alinearse con el eje de mayor polarizabilidad en dirección del campo eléctrico incidente. El resultado es una birrefringencia inducida en la muestra debido a la anisotropía de las moléculas. El tiempo de respuesta del material para el efecto Kerr de origen reorientacional puede ser desde unos pocos picosegundos para moléculas pequeñas hasta varios nanosegundos en moléculas grandes.

Los pulsos de femtosegundos permiten observar la evolución en el tiempo de la mayoría de los procesos ópticos no lineales, usando la técnica de la compuerta Kerr óptica con resolución temporal. Con la finalidad de mostrar el potencial de esta técnica, se realizaron experimentos de efecto Kerr óptico con resolución temporal en una muestra de CS_2 . La señal transmitida a través del analizador se observa en la figura 15, como función del retraso del pulso de prueba.

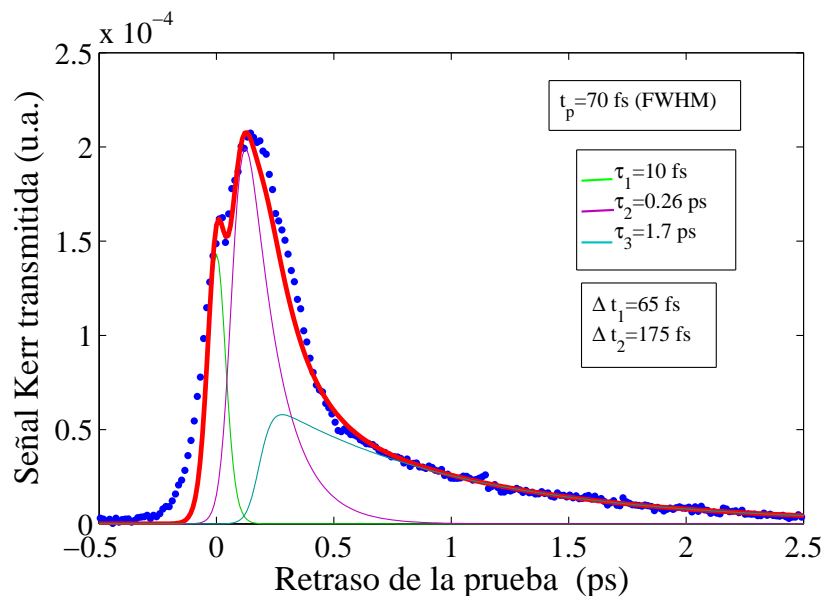


Figura 15. Señal Kerr medida en 1 mm de espesor de CS_2 : datos experimentales (puntos), simulación numérica de los diferentes procesos considerados (línea delgada) y ajuste total considerando las tres contribuciones (línea gruesa)

En la figura 15 podemos ver una estructura bastante complicada de la respuesta temporal del CS_2 , que implica la existencia de varios procesos con diferentes tiempos de relajación. Para obtener el mejor ajuste a los datos consideramos tres diferentes tiempos de relajación en la respuesta del material (Kalpouzos *et al.*, 1987): una respuesta cuasi-instantánea atribuida al mecanismo electrónico no lineal (tiempo de respuesta menor a 10 fs), una respuesta rápida relacionada con la vibración molecular (alrededor de 0.26 ps) y una respuesta lenta debida a reorientación molecular (1.7 ps). El ajuste temporal de la respuesta Kerr del CS_2 fue realizado utilizando la ecuación (23), en la que usamos la expresión para $\Delta\phi(t)$ de acuerdo a (Ippen y Shank, 1975):

$$\Delta\phi(t) \sim \frac{1}{\tau} \int_{-\infty}^t I_e(t'') \exp[-(t - t'')/\tau] dt'', \quad (24)$$

donde I_e es la irradiancia del pulso de excitación y τ es la constante de decaimiento del proceso no lineal. El ajuste a los datos (línea gruesa) que se muestra en la figura 15, fue realizado considerando la superposición de los tres mecanismos no lineales mencionados. Los diferentes procesos fueron simulados independientemente utilizando τ como parámetro de ajuste en las ecuaciones (23) y (24). El ajuste total fue obtenido de la superposición lineal de las tres contribuciones considerando un corrimiento temporal entre los procesos rápido y lento (Kalpouzos *et al.*, 1987). El mejor ajuste se obtuvo considerando un desfase entre las contribuciones rápida y lenta de 65 fs y 175 fs respectivamente respecto a la contribución instantánea, la cual se consideró en el punto de cero retraso.

Las expresiones (23) y (24) permiten realizar un ajuste de la respuesta temporal del material considerando uno o más mecanismos con diferentes constantes de decaimiento de tipo exponencial; sin embargo, este ajuste se realiza solamente sobre la parte temporal de la respuesta del material, pues dichas expresiones no consideran ningún término relacionado con la magnitud de la no linealidad. En la figura 15, además de los parámetros de ajuste ya mencionados, hemos modificado a conveniencia la amplitud de cada uno de los procesos considerados, utilizado un factor de proporcionalidad que permite empatar la simulación con la amplitud de los datos experimentales.

Algunos autores (Alfano, 1984; Kalpouzos *et al.*, 1987) incluyen el índice de refracción no lineal del material n_2 en la ecuación (22), expresando:

$$\Delta n(t) = \frac{n_2}{\tau} \int_{-\infty}^t I_P(t'') \exp[-(t - t'')/\tau] dt''; \quad (25)$$

sin embargo, ninguna de las expresiones anteriores describe realmente la evolución de la polarización no lineal del haz de prueba durante su propagación en el medio. Una expresión más completa para describir teóricamente el efecto Kerr puede obtenerse en base a un análisis de propagación de los campos en el material. Este análisis nos ayudará a comprender mejor el fenómeno no lineal y nos permitirá determinar cuáles son las componentes del tensor $\chi^{(3)}$ que son responsables de dicho fenómeno.

III.4.1. Análisis teórico de la respuesta Kerr óptica

La mayoría de los procesos ópticos no lineales pueden ser descritos en base a las ecuaciones de Maxwell. La propagación de un campo electromagnético está gobernada por la ecuación de onda (Butcher y Cotter, 1990):

$$\nabla \times \nabla \times \mathbf{E} = -\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} - \mu_0 \frac{\partial^2 \mathbf{P}}{\partial t^2}, \quad (26)$$

donde \mathbf{E} es el vector de campo eléctrico y \mathbf{P} la polarización inducida en el medio. Para la propagación de campos intensos, es necesario incluir la dependencia no lineal de la polarización $\mathbf{P} = \mathbf{P}_L + \mathbf{P}_{NL}$, donde \mathbf{P}_L es la parte lineal de la polarización inducida y \mathbf{P}_{NL} la contribución no lineal. La ecuación resultante bajo este régimen se denomina ecuación de onda no lineal y será el punto de partida para nuestro análisis.

$$\nabla^2 \mathbf{E} - \frac{n^2}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} = \mu_0 \frac{\partial^2 \mathbf{P}_{NL}}{\partial t^2}. \quad (27)$$

La ecuación (27) se obtuvo suponiendo que los campos \mathbf{D} y \mathbf{E} son paralelos entre sí y se propagan en un medio isotrópico, por lo que es posible reemplazar $\nabla \times \nabla \times \mathbf{E}$ por $-\nabla^2 \mathbf{E}$. Para realizar un análisis electromagnético de la compuerta Kerr óptica, consideramos el campo eléctrico \mathbf{E} en la ecuación (27) como una superposición lineal de los pulsos de excitación y prueba, los cuales se propagan a través de un material no

lineal en base a la configuración de la figura 14. El pulso de excitación \mathbf{E}_e en el arreglo mantiene un estado de polarización s , mientras que la polarización del pulso de prueba \mathbf{E}_p forma un ángulo (45°) respecto a la horizontal. Para hacer explícito este estado de polarización, representamos los campos como:

$$\begin{aligned}\mathbf{E}_e(r, t) &= \frac{1}{2}\hat{x}\left[A_x^e(r, t)e^{i(k_e z - \omega t)} + A_x^{e*}(r, t)e^{-i(k_e z - \omega t)}\right], \text{ y} \\ \mathbf{E}_p(r, t) &= \frac{1}{2}\left[\hat{x}A_x^p(r, t) + \hat{y}A_y^p(r, t)\right]e^{i(k_p z - \omega t)} + \frac{1}{2}\left[\hat{x}A_x^{p*}(r, t) + \hat{y}A_y^{p*}(r, t)\right]e^{-i(k_p z - \omega t)}.\end{aligned}\quad (28)$$

Los campos propagantes interactúan con el medio en base a las relaciones constitutivas del material, nuestro objetivo es conocer la evolución del estado de polarización del pulso de prueba $\mathbf{E}_p(r, t)$ conforme éste se propaga a través del medio, bajo la influencia de la polarización inducida. Consideremos que la irradiancia de pulso de excitación es grande e induce la respuesta no lineal en el medio, mientras que el pulso de prueba se propaga en el régimen lineal.

Descripción de la respuesta no lineal

Existen dos formas generales de establecer las relaciones constitutivas: en base a funciones de respuesta en el dominio temporal o como es más común, en términos de susceptibilidades (Butcher y Cotter, 1990). La selección de la forma más apropiada depende de factores como el ancho de banda, duración de pulso y velocidad de respuesta del medio. La expresión para la polarización en el dominio temporal se considera el caso más general de la polarización. La polarización de tercer orden en una descripción temporal se expresa como (Butcher y Cotter, 1990):

$$\mathbf{P}^{(3)}(t) = \epsilon_0 \int_{-\infty}^{\infty} d\tau_1 \int_{-\infty}^{\infty} d\tau_2 \int_{-\infty}^{\infty} d\tau_3 \mathbf{R}^{(3)}(t - \tau_1, t - \tau_2, t - \tau_3) : \mathbf{E}(\tau_1) \mathbf{E}(\tau_2) \mathbf{E}(\tau_3), \quad (29)$$

donde $\mathbf{R}^{(3)}$ es un tensor de rango 4 que depende de las diferencias de tiempo $t - \tau_1$, $t - \tau_2$ y $t - \tau_3$. El tensor $\mathbf{R}^{(3)}$ se conoce como la función de respuesta temporal de orden tres del medio, la cual es una función real que, debido al principio de causalidad, decae a cero para cualquier valor de $\tau_i > t$ (Butcher y Cotter, 1990).

La expresión de la polarización de tercer orden en el dominio espectral se obtiene a partir de la transformada de Fourier de la expresión (29), la cual expresa la componente de Fourier de la polarización a la frecuencia $\omega_\sigma = \omega_1 + \omega_2 + \omega_3$ como:

$$\mathbf{P}^{(3)}(\omega_\sigma) = \epsilon_0 \int_{-\infty}^{\infty} d\omega_1 \int_{-\infty}^{\infty} d\omega_2 \int_{-\infty}^{\infty} d\omega_3 \boldsymbol{\chi}^{(3)}(-\omega_\sigma; \omega_1, \omega_2, \omega_3) : \mathbf{E}(\omega_1) \mathbf{E}(\omega_2) \mathbf{E}(\omega_3) \delta(\omega - \omega_\sigma), \quad (30)$$

donde $\mathbf{E}(\omega_i)$ es la transformada de Fourier del campo $\mathbf{E}(t)$ y $\boldsymbol{\chi}^{(3)}(-\omega_\sigma; \omega_1, \omega_2, \omega_3)$ es el tensor de susceptibilidad de tercer orden, el cual se define como:

$$\boldsymbol{\chi}^{(3)}(-\omega_\sigma; \omega_1, \omega_2, \omega_3) = \int_{-\infty}^{\infty} d\tau_1 \int_{-\infty}^{\infty} d\tau_2 \int_{-\infty}^{\infty} d\tau_3 \mathbf{R}^{(3)}(\tau_1, \tau_2, \tau_3) \exp \left[i \sum_{r=1}^3 \omega_r \tau_r \right]. \quad (31)$$

La descripción temporal de la polarización se utiliza principalmente para un análisis con pulsos cortos en donde el ancho en la distribución espectral de frecuencias es significativo. La descripción en el dominio espectral es más conveniente para un análisis con campos monocromáticos, donde la distribución espectral puede considerarse una delta de Dirac. La expresión para la polarización en este caso se reduce a:

$$\mathbf{P}_{\omega_\sigma}^{(3)} = \epsilon_0 K(-\omega_\sigma; \omega_1, \omega_2, \omega_3) \boldsymbol{\chi}^{(3)}(-\omega_\sigma; \omega_1, \omega_2, \omega_3) : \mathbf{E}_{\omega_1} \mathbf{E}_{\omega_2} \mathbf{E}_{\omega_3}. \quad (32)$$

donde hemos agregado $K(-\omega_\sigma; \omega_1, \omega_2, \omega_3)$ como un factor numérico de simetría que depende del proceso no lineal implicado.

Aproximación cuasi-monocromática del campo

En nuestro caso tenemos una frecuencia portadora modulada en el tiempo por una función envolvente que varía lentamente en escala de tiempo ω^{-1} , por lo que el campo eléctrico no puede ser considerado una delta en el tiempo ni tampoco una delta en la frecuencia. La expresión adecuada de la polarización se obtiene en este caso con una aproximación cuasi-monocromática del campo incidente:

$$\mathbf{E}(t) = \frac{1}{2} \left[\mathbf{E}_\omega(t) e^{-i\omega t} + \mathbf{E}_\omega^*(t) e^{i\omega t} \right], \quad (33)$$

donde $\mathbf{E}_\omega(t)$ es la función de envolvente lenta, la cual contiene información de amplitud y fase del campo eléctrico centrado en la frecuencia ω . La polarización de tercer orden

inducida bajo la aproximación cuasi-monocromática puede expresarse como (Butcher y Cotter, 1990):

$$\mathbf{P}_{\omega_\sigma}^{(3)}(t) = \epsilon_0 K(-\omega_\sigma; \omega_1, \omega_2, \omega_3) \int_{-\infty}^{\infty} d\tau_1 \int_{-\infty}^{\infty} d\tau_2 \int_{-\infty}^{\infty} d\tau_3 \Phi_{\omega_\sigma}^{(3)}(t - \tau_1, t - \tau_2, t - \tau_3) \mathbf{E}_{\omega_1}(\tau_1) \mathbf{E}_{\omega_2}(\tau_2) \mathbf{E}_{\omega_3}(\tau_3). \quad (34)$$

donde $\Phi_{\omega_\sigma}^{(3)}$ es un tensor de cuarto rango conocido como la función de respuesta a envolventes lentas, mientras que $\mathbf{E}_{\omega_i}(\tau_i)$ es precisamente la función de envolvente lenta del campo. La función de respuesta a envolventes lentas está definida como (Butcher y Cotter, 1990):

$$\Phi_{\omega_\sigma}^{(3)}(\tau_1, \tau_2, \tau_3) = \mathbf{R}^{(3)}(\tau_1, \tau_2, \tau_3) \exp \left[i \sum_{r=1}^3 \omega_r \tau_r \right]. \quad (35)$$

Si las variaciones de amplitud del campo son mucho más lentas que la respuesta del medio ($\tau \ll t_p$), la aproximación cuasi-monocromática tiende al caso límite de una respuesta instantánea (límite adiabático), donde la polarización tiende al caso monocromático (Butcher y Cotter, 1990). En el otro extremo, si los pulsos son mucho más cortos que el tiempo de relajación del material ($t_p \ll \tau$), la envolvente de la función de respuesta $\Phi_{\omega_\sigma}^{(3)}(\tau_1, \tau_2, \tau_3)$ provee información directa del tiempo de relajación del material (límite transitorio). Para nuestro análisis es conveniente dejar la expresión de la polarización en términos de susceptibilidades, para lo cual utilizamos (Helwarth, 1977):

$$\Phi_{\omega_\sigma}^{(3)}(t - \tau_1, t - \tau_2, t - \tau_3) = \chi^{(3)} \delta(t - \tau_1) R(\tau_1 - \tau_2) \delta(\tau_2 - \tau_3), \quad (36)$$

donde $R(t)$ es la función de respuesta no lineal normalizada, tal que $\int_{-\infty}^{\infty} R(t) dt \equiv 1$. Substituyendo la ecuación (36) en (34), e integrando en el orden correspondiente, obtenemos la aproximación cuasi-monocromática de la polarización, que en el caso degenerado se expresa como:

$$\mathbf{P}_i^{(3)}(\omega, t) = \epsilon_0 K(-\omega; \omega, -\omega, \omega) \chi_{ijkl}^{(3)}(-\omega; \omega, -\omega, \omega) E_j(t) \int_{-\infty}^t R(t - \tau) E_k(\tau) E_l(\tau) d\tau, \quad (37)$$

la cual es una función que depende solamente de la diferencia de tiempos ($t - \tau$); además, el límite superior en la integral se ha acotado debido al principio de causalidad, lo cual implica que la función $R(\tau)$ sólo es diferente de cero para tiempos anteriores a t .

Componentes del tensor de susceptibilidad $\chi^{(3)}$

La susceptibilidad no lineal de tercer orden es un tensor complejo de rango cuatro que puede contener hasta 81 elementos tensoriales diferentes $\chi_{ijkl}^{(3)}$. Las propiedades de simetría del material reducen grandemente la complejidad del tensor, de tal manera que en un medio isotrópico sólo 21 de estos elementos son diferentes de cero (Butcher y Cotter, 1990), y además sólo tres de ellos son mutuamente independientes. La susceptibilidad de tercer orden para un medio isotrópico puede escribirse como (Agrawal, 2001):

$$\chi_{ijkl}^{(3)} = \chi_{xxyy}^{(3)} \delta_{ij} \delta_{kl} + \chi_{xyxy}^{(3)} \delta_{ik} \delta_{jl} + \chi_{xyyx}^{(3)} \delta_{il} \delta_{jk}, \quad (38)$$

donde δ_{ij} es la función delta de Kronecker, la cual está definida como:

$$\delta_{ij} = \begin{cases} 1 & \text{para } i = j, \\ 0 & \text{para } i \neq j. \end{cases}$$

A pesar de esta gran simplificación, la magnitud de un fenómeno no lineal en particular depende sólo de ciertos elementos tensoriales, determinados por la geometría del experimento correspondiente. Para determinar las componentes del tensor que contribuyen al efecto Kerr óptico, realizamos una expansión de tercer orden del campo total en la muestra $[\mathbf{E}_e + \mathbf{E}_p]^3$, con \mathbf{E}_e y \mathbf{E}_p definidos en (28). De la expansión total obtenemos 216 términos, de los cuales solo 56 son independientes. De estos 56 términos, eliminamos los que están relacionados con la generación del tercer armónico (3ω) y los que corresponden a automodulación de fase. Los términos restantes contribuyen al caso degenerado de la polarización por modulación cruzada de la fase y pueden ser clasificados dependiendo de su contribución a \mathbf{P}_x y \mathbf{P}_y :

$$\begin{aligned} \mathbf{P}_x^{(3)}(\omega) = \epsilon_0 \left[\frac{3}{8} \chi_{xxxx}^{(3)} E_x^{p*} E_x^e E_x^e + \frac{3}{4} \chi_{xxxx}^{(3)} E_x^p E_x^{e*} E_x^e + \frac{3}{4} \chi_{xxxx}^{(3)} E_x^p E_x^{p*} E_x^e + \right. \\ \left. \frac{3}{8} \chi_{xxxx}^{(3)} E_x^p E_x^p E_x^{e*} + \frac{3}{4} \chi_{xyyx}^{(3)} E_y^p E_y^{p*} E_x^e + \frac{3}{8} \chi_{xyyx}^{(3)} E_y^p E_y^p E_x^{e*} + c.c. \right]. \end{aligned} \quad (39)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{P}_y^{(3)}(\omega) = \epsilon_0 \left[\frac{3}{8} \chi_{yyxx}^{(3)} E_y^{p*} E_x^e E_x^e + \frac{3}{4} \chi_{yyxx}^{(3)} E_x^p E_y^{p*} E_x^e + \frac{3}{4} \chi_{yyxx}^{(3)} E_y^p E_x^{e*} E_x^e + \right. \\ \left. \frac{3}{4} \chi_{yxyx}^{(3)} E_x^{p*} E_y^p E_x^e + \frac{3}{4} \chi_{yxyx}^{(3)} E_x^p E_y^p E_x^{e*} + c.c. \right]. \end{aligned} \quad (40)$$

Sin embargo, de estos términos, sólo contribuyen al efecto Kerr óptico aquellos que cumplen la siguiente condición: $P_i^{(3)}(\omega) = \epsilon_0 \chi_{ijkl}^{(3)}(-\omega; \omega, -\omega, \omega) E_j^p(\omega) E_k^{e*}(-\omega) E_l^e(\omega)$, por lo que las expresiones (39) y (40), se reducen a:

$$\mathbf{P}_x^{(3)}(\omega) = \epsilon_0 \frac{3}{4} \chi_{xxxx}^{(3)}(-\omega; \omega, -\omega, \omega) E_x^p(\omega) E_x^{e*}(-\omega) E_x^e(\omega), \quad (41)$$

$$\mathbf{P}_y^{(3)}(\omega) = \epsilon_0 \frac{3}{4} \chi_{yyxx}^{(3)}(-\omega; \omega, -\omega, \omega) E_y^p(\omega) E_x^{e*}(-\omega) E_x^e(\omega). \quad (42)$$

El índice de refracción no lineal ($n_2 I$) en cada eje está relacionado con la parte real de $\chi^{(3)}$ por:

$$n_2 I = \frac{3 \text{Re} \chi^{(3)}}{4 \epsilon_0 n_0^2 c} I. \quad (43)$$

De la ecuación (38) tenemos que $\chi_{xxxx}^{(3)} = \chi_{xxyy}^{(3)} + \chi_{xyxy}^{(3)} + \chi_{xyyx}^{(3)}$, entonces si analizamos las expresiones (41) y (42), podemos ver que el índice de refracción inducido en un medio Kerr es diferente en cada una de las direcciones ortogonales del material ($n_x \neq n_y$). El índice de refracción inducido en la dirección x , paralela a la polarización del pulso de excitación, es proporcional a $\chi_{xxyy}^{(3)} + \chi_{xyxy}^{(3)} + \chi_{xyyx}^{(3)}$. Mientras que el índice de refracción inducido en la dirección y , ortogonal a la excitación, se debe únicamente al elemento tensorial $\chi_{yyxx}^{(3)}$, el cual es idéntico a $\chi_{xxyy}^{(3)}$ en medios centrosimétricos (Butcher y Cotter, 1990). En principio, esto implica la presencia de una birrefringencia no lineal en el material. La birrefringencia no lineal contribuye a la birrefringencia total del material ($\Delta n = \tilde{n}_x - \tilde{n}_y$), donde:

$$\tilde{n}_x = n_x + \delta n_x, \quad (44)$$

$$\tilde{n}_y = n_y + \delta n_y. \quad (45)$$

Para el caso de materiales isotrópicos, donde $n_x = n_y$, tenemos que la birrefringencia se debe únicamente a la contribución no lineal:

$$\Delta n = \delta n_x - \delta n_y, \quad (46)$$

en donde $\delta n_i = n_2 I$, por lo que:

$$\delta n_x = \frac{3 \text{Re}(\chi_{xxyy}^{(3)} + \chi_{xyxy}^{(3)} + \chi_{xyyx}^{(3)})}{4 \epsilon_0 n_0^2 c} I, \quad (47)$$

$$\delta n_y = \frac{3Re\chi_{xxyy}^{(3)}}{4\epsilon_0 n_0^2 c} I. \quad (48)$$

De tal forma, sólo dos elementos del tensor de susceptibilidad contribuyen a la birrefringencia no lineal inducida por el efecto Kerr óptico (Agrawal, 2001):

$$\Delta n = \frac{3Re(\chi_{xyxy}^{(3)} + \chi_{yyxx}^{(3)})}{4\epsilon_0 n_0^2 c} I. \quad (49)$$

Vale la pena mencionar que para interacciones puramente electrónicas, la susceptibilidad fuera de resonancia tiene valores muy similares para los tres elementos del tensor ($\chi_{xxyy}^{(3)} = \chi_{xyxy}^{(3)} = \chi_{yyxx}^{(3)} = \frac{1}{3}\chi_{xxxx}^{(3)}$), de tal forma que podemos determinar individualmente el valor de cada elemento, con sólo conocer el mecanismo no lineal implicado.

Propagación del pulso de prueba

Durante el análisis de propagación supusimos que los campos involucrados son ondas planas propagándose en la dirección z , de tal forma que podemos reemplazar $\nabla^2 \mathbf{E}$ por $\partial^2 \mathbf{E} / \partial z^2$ en la ecuación (27), para obtener:

$$\frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial z^2} - \frac{n^2}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} = \mu_0 \frac{\partial^2 \mathbf{P}_{NL}}{\partial t^2}. \quad (50)$$

La aproximación de ondas planas en este análisis es válida dentro de la distancia de Rayleigh, donde el perfil espacial transversal del campo $A(x, y)$ no cambia con la propagación en z . Además, con la aproximación cuasi-monocromática podemos definir la envolvente del campo $A(z, t)$ como una función que varía lentamente con z y t , lo cual permite simplificar los cálculos al aplicar la aproximación de envolventes lentas a la parte espacial de la propagación. En esta aproximación se considera que $|k^2 \partial^2 A / \partial z^2| \ll |k \partial A / \partial z|$, por lo que podemos despreciar la contribución de $|k^2 \partial^2 A / \partial z^2|$ en la ecuación. Para la parte temporal aproximamos $\partial / \partial t = -i\omega$, en la propagación tanto del campo eléctrico como de la polarización inducida. Con estas aproximaciones, y considerando que la polarización inducida en el medio tiene la misma forma y oscila a la misma frecuencia que el campo incidente, la ecuación de propagación se reduce a:

$$ik \frac{\partial A}{\partial z} + \frac{(\eta + i\kappa)^2 \omega^2}{2c^2} A - \frac{1}{2} k^2 A = -\frac{\mu_0 \omega^2}{2} P^{(3)} e^{i(\Delta k z)}, \quad (51)$$

donde Δk es el factor de desempatamiento de fases entre la polarización y el campo, además de que hemos incluido explícitamente la absorción lineal del pulso que se propaga en el medio al considerar la naturaleza compleja del índice de refracción $n = \eta + i\kappa$. Para una interacción de tipo no resonante, donde $\kappa \ll \eta$, podemos aproximar $n^2 = (\eta + i\kappa)^2 \cong \eta(\eta + i\kappa)$, tal que:

$$\frac{\partial A}{\partial z} = -\frac{\alpha}{2}A + \frac{i\mu_0\omega^2}{2k}P^{(3)}e^{i(\Delta kz)}. \quad (52)$$

donde α es el coeficiente de absorción lineal, el cual está dado por $\alpha = 2\kappa\omega/c$. La evolución del efecto Kerr se obtiene al considerar la propagación del pulso de prueba \mathbf{E}_p en la ecuación (52). La propagación de \mathbf{E}_p nos permite determinar el estado de fase en cada una de las componentes ortogonales del campo, bajo el efecto de la polarización no lineal inducida:

$$\mathbf{P}_{NL}(z, t) = \frac{1}{2}[\hat{x}P_x(z, t) + \hat{y}P_y(z, t)]e^{i(k_T z - \omega t)} + \frac{1}{2}[\hat{x}P_x^*(z, t) + \hat{y}P_y^*(z, t)]e^{-i(k_T z - \omega t)}.$$

donde cada componente de polarización P_x y P_y se obtiene a partir de la ecuación (37) al substituir los elementos correspondientes del tensor de susceptibilidad y considerar la función de respuesta del material como un decaimiento de tipo exponencial de la forma $R(t - t') = 1/\tau \exp -(t - t')/\tau$.

$$P_x(z, t) = \epsilon_0 \frac{3}{4} \chi_{xxxx}^{(3)}(\omega) A_x^p(z, t) \int_{-\infty}^t A_x^{e*}(z, t') A_x^e(z, t') \frac{1}{\tau} e^{-(t-t')/\tau} dt', \quad (53)$$

$$P_y(z, t) = \epsilon_0 \frac{3}{4} \chi_{xyyy}^{(3)}(\omega) A_y^p(z, t) \int_{-\infty}^t A_x^{e*}(z, t') A_x^e(z, t') \frac{1}{\tau} e^{-(t-t')/\tau} dt'. \quad (54)$$

Para obtener el estado de polarización del pulso de prueba, propagamos cada una de las componentes de \mathbf{E}_p de manera independiente, considerando $\Delta k = 0$:

$$\frac{\partial A_x^p(z, t)}{\partial z} \hat{x} = -\frac{\alpha_0}{2} \hat{x} A_x^p(z, t) + \frac{i\omega^2 \mu_0 \epsilon_0}{2k} \left[\frac{3}{4} \chi_{xxxx}^{(3)} \hat{x} A_x^p(z, t) \int_{-\infty}^t \hat{x} A_x^{e*}(z, t') \hat{x} A_x^e(z, t') \frac{1}{\tau} e^{-(t-t')/\tau} dt' \right], \quad (55)$$

$$\frac{\partial A_y^p(z, t)}{\partial z} \hat{y} = -\frac{\alpha_0}{2} \hat{y} A_y^p(z, t) + \frac{i\omega^2 \mu_0 \epsilon_0}{2k} \left[\frac{3}{4} \chi_{xyyy}^{(3)} \hat{y} A_y^p(z, t) \int_{-\infty}^t \hat{x} A_x^{e*}(z, t') \hat{x} A_x^e(z, t') \frac{1}{\tau} e^{-(t-t')/\tau} dt' \right]. \quad (56)$$

Para resolver la ecuación (55) consideramos la atenuación por absorción lineal en los pulsos de excitación y prueba en la polarización inducida, $A_x^p(z, t) = A_x^p(0, t')e^{-\alpha_0 z/2}$ y $A_x^e(z, t) = A_x^e(0, t')e^{-\alpha_0 z/2}$, tal que podemos escribir:

$$\frac{\partial A_x^p(z, t)}{\partial z} = -\frac{\alpha_0}{2} A_x^p(z, t) + \frac{i\omega^2}{2kc^2} \left[\frac{3}{4} \chi_{xxxx}^{(3)} e^{-3\alpha_0 z/2} A_x^p(0, t) \frac{1}{\tau} \int_{-\infty}^t |A_x^e(0, t')|^2 e^{-(t-t')/\tau} dt' \right], \quad (57)$$

de donde podemos agrupar los términos que no varían con z en una constante,

$$B = \frac{i\omega^2}{2kc^2} \left[\frac{3}{4} \chi_{xxxx}^{(3)} A_x^p(0, t) \frac{1}{\tau} \int_{-\infty}^t |A_x^e(0, t')|^2 e^{-(t-t')/\tau} dt' \right], \quad (58)$$

para reescribir la ecuación diferencial no homogénea de primer orden como:

$$\frac{\partial A_x^p(z, t)}{\partial z} = -\frac{\alpha_0}{2} A_x^p(z, t) + B e^{-3\alpha_0 z/2}. \quad (59)$$

La ecuación diferencial (59) puede resolverse para obtener:

$$A_x^p(z, t) = e^{-\alpha_0 z/2} \left[A_x^p(0, t) + \frac{B}{\alpha_0} (1 - e^{-\alpha_0 z}) \right]. \quad (60)$$

Haciendo el mismo procedimiento para la componente en A_y^p , obtenemos las dos componentes del campo de prueba después de su propagación a través del material:

$$A_x^p(z, t) = e^{-\alpha_0 z/2} \left[A_x^p(0, t) + \frac{3i\omega^2}{8kc^2} \chi_{xxxx}^{(3)} A_x^p(0, t) \frac{1}{\tau} \int_{-\infty}^t |A_x^e(0, t')|^2 e^{-(t-t')/\tau} dt' (1 - e^{-\alpha_0 z}) / \alpha_0 \right], \quad (61)$$

$$A_y^p(z, t) = e^{-\alpha_0 z/2} \left[E_y^p(0, t) + \frac{3i\omega^2}{8kc^2} \chi_{xyyy}^{(3)} A_y^p(0, t) \frac{1}{\tau} \int_{-\infty}^t |A_x^e(0, t')|^2 e^{-(t-t')/\tau} dt' (1 - e^{-\alpha_0 z}) / \alpha_0 \right], \quad (62)$$

las expresiones (61) y (62), son cantidades complejas las cuales podemos representar en forma fasorial como $r e^{i\theta}$, donde:

$$r = \sqrt{(Im A^p)^2 + (Re A^p)^2} \quad y \quad \theta = tg^{-1} \left[\frac{Im A^p}{Re A^p} \right]. \quad (63)$$

de tal forma que:

$$\theta_x = tg^{-1} \left[\frac{3\omega^2}{8kc^2} \chi_{xxxx}^{(3)} \frac{1}{\tau} \int_{-\infty}^t |A_x^e(0, t')|^2 e^{-(t-t')/\tau} dt' (1 - e^{-\alpha_0 z}) / \alpha_0 \right], \quad (64)$$

$$\theta_y = tg^{-1} \left[\frac{3\omega^2}{8kc^2} \chi_{xyyy}^{(3)} \frac{1}{\tau} \int_{-\infty}^t |A_x^e(0, t')|^2 e^{-(t-t')/\tau} dt' (1 - e^{-\alpha_0 z}) / \alpha_0 \right]. \quad (65)$$

La cantidad importante para el experimento Kerr es la diferencia de fase entre las dos componentes ortogonales ($\Delta\phi = \theta_x - \theta_y$). Suponiendo que la no linealidad inducida no es muy grande, podemos aplicar la aproximación para ángulos pequeños, donde $tg\theta \cong \theta$; en este caso:

$$\Delta\phi = \frac{3\pi}{2\epsilon_0 n_0^2 c \lambda} \left[\chi_{xxxx}^{(3)} - \chi_{xyyy}^{(3)} \right] \frac{1}{\tau} \int_{-\infty}^t I_x^e(0, t') e^{-(t-t')/\tau} dt' (1 - e^{-\alpha_0 L}) / \alpha_0, \quad (66)$$

en donde hemos substituido $|A_x^e(0, t')|^2 = 2I_x^e(0, t')/\epsilon_0 n_0 c$, $k = n_0 \omega / c$, $\omega = 2\pi c / \lambda$ y $z = L$; donde L es el espesor de la muestra. La señal transmitida por la compuerta Kerr se obtiene al substituir la expresión (66) en la ecuación (23). Con esta expresión podemos obtener el tiempo de decaimiento (τ) de la función respuesta del material a partir de un ajuste de los datos experimentales, al igual que (Ippen y Shank, 1975). Para simular la señal Kerr, agrupamos los términos que no dependen del tiempo en una constante $C = 3\pi / (2\epsilon_0 n_0^2 c \lambda) \left[\chi_{xxxx}^{(3)} - \chi_{xyyy}^{(3)} \right] (1 - e^{-\alpha_0 L}) / \alpha_0$, la cual determina la amplitud de la curva, mientras que τ determina el tiempo de decaimiento de la función de respuesta del material. En la figura 16 mostramos la función de respuesta de tipo exponencial para diferentes tiempos de respuesta, utilizando la expresión (66).

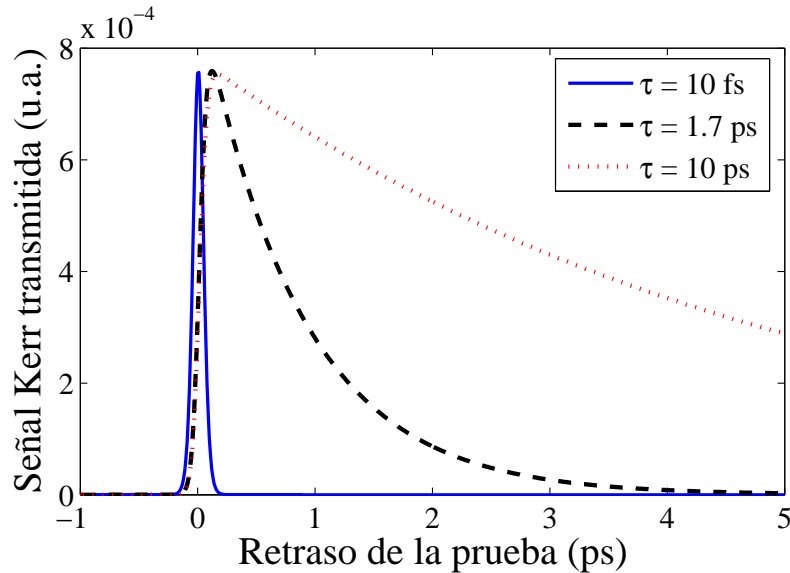


Figura 16. Simulación de la señal Kerr transmitida como función del tiempo de retraso, para diferentes tiempos de decaimiento

La expresión (66) incluye ciertos parámetros físicos del experimento, por lo que es posible realizar con ella una medida directa de la susceptibilidad de tercer orden ($\chi_{xxxx}^{(3)} - \chi_{xyyy}^{(3)}$) a partir de la transmitancia Kerr medida experimentalmente; sin embargo, el ajuste a los datos debe hacerse como función de la irradiancia Kerr transmitida, lo cual requiere de un detector (o medidor de energía) perfectamente calibrado al realizar los experimentos. Además, para minimizar el error de cálculo se requiere de una caracterización muy precisa de la distribución espacial y temporal de los pulsos de excitación y de prueba en el plano de la muestra.

En nuestro caso, al no contar con una calibración adecuada del detector, realizamos una medida relativa para determinar el valor de la susceptibilidad del material. El método relativo permite determinar el valor de la susceptibilidad de un material muestra comparando el efecto no lineal medido con el de un material de referencia con una susceptibilidad conocida (Yang *et al.*, 2005). La señal Kerr transmitida por el polarizador de salida (ecuación 21) será proporcional al cuadrado de la diferencia de fase inducida $I_K = I_p(\Delta\phi/2)^2$, si consideramos sólo pequeñas diferencias de fase de forma que se cumpla que $\sin^2(\Delta\phi/2) \cong (\Delta\phi/2)^2$. Bajo esta aproximación, la señal Kerr transmitida en un instante t dado puede ser expresada como:

$$I_K = I_p \left[3\pi / (4\epsilon_0 n_0^2 c \lambda) L_{ef} (\chi_{xxxx}^{(3)} - \chi_{xyyy}^{(3)}) I_e \right]^2, \quad (67)$$

donde L_{ef} es la longitud efectiva de la muestra, la cual está dada por $L_{ef} = (1 - e^{-\alpha_0 L}) / \alpha_0$. Bajo esta aproximación, la relación de intensidades Kerr entre la muestra y la referencia (I_{K_M} / I_{K_R}) permite determinar la proporción entre el valor de la susceptibilidad efectiva de cada material:

$$\chi_M^{(3)} = \left(\frac{n_{0M}}{n_{0R}} \right)^2 \frac{L_{efR}}{L_{efM}} \left(\frac{I_{K_M}}{I_{K_R}} \right)^{1/2} \chi_R^{(3)}, \quad (68)$$

donde hemos adoptado el término más sencillo $\chi^{(3)}$ para representar el tensor de susceptibilidad efectiva $\chi_{xxxx}^{(3)} - \chi_{xyyy}^{(3)}$. Los subíndices M y R en la ecuación (68) se refieren a la muestra y referencia respectivamente; además, se ha considerado que la irradiancia y longitud de onda tienen los mismos valores en ambos experimentos.

III.5. Absorción no lineal

Al hablar de absorción no lineal nos referimos al cambio en el espectro de absorción del material que no puede ser descrito por la ley de Beer ($T = e^{-\alpha L}$), sino que el valor de la transmitancia depende además de la irradiancia del haz incidente. En el régimen no lineal, por ejemplo, la transmitancia del material puede ser mayor o menor que la transmitancia lineal del material. El aumento en la transmitancia con la intensidad incidente se conoce como absorción saturable, mientras que la reducción de ésta se conoce como absorción inducida.

La absorción saturable se presenta generalmente bajo condiciones de resonancia del material. Si el material presenta absorción a la longitud de onda del haz incidente, cierta cantidad de energía de este haz será absorbida por el material, promoviendo sus átomos al estado excitado. Si el haz incidente es tan intenso como para proporcionar energía a cada uno de los átomos del material, no habrá más átomos en el estado base que puedan absorber la energía restante de este haz. Para fines prácticos, esto se puede ver como una disminución en la absorción de la muestra.

Por otro lado, el fenómeno de absorción inducida o absorción multifotónica se conoce para el caso particular de la no linealidad de tercer orden como absorción de dos fotones. En este caso, si el haz incidente es muy intenso, dos fotones altamente coherentes pueden coincidir en tiempo y espacio superponiéndose en el material. La energía total de los fotones superpuestos puede coincidir con una región de alta absorción, de tal forma que el par de fotones será absorbido por el material promoviendo uno de sus átomos al estado excitado, lo que a su vez se manifiesta como un aumento en la absorción de la muestra.

La espectroscopía de absorción es una herramienta muy útil para conocer el material. Con la técnica de excitación-prueba podemos observar cambios en la absorción del material inducidos por el pulso intenso de excitación. El arreglo utilizado en la técnica de excitación-prueba es muy similar a la compuerta Kerr óptica que se muestra en la figura 13, excepto por el hecho de que los pulsos de excitación y de prueba tienen ahora la misma polarización y el analizador de salida es omitido. La absorción no lineal está

directamente relacionada con la parte imaginaria de la susceptibilidad de tercer orden, de tal forma que es posible determinar el valor de $Im\chi^{(3)}$ a partir del cambio fraccional de la transmitancia medido experimentalmente $\Delta T/T = (T_{NL} - T_L)/T_L$. La expresión que describe $\Delta T/T$ es (Bolger *et al.*, 1992):

$$\Delta T/T = -\frac{2kL_{ef}(1-R)Im\chi^{(3)}\mathcal{E}_e}{\pi^2 t_0^2 \tau \epsilon_0 c n_0^3 (r_p^2 + r_e^2)} F_1(t_{del}),$$

$$F_1(t_{del}) = \int_{-\infty}^{\infty} f(t - t_{del}) \int_{-\infty}^t f(t') e^{-(t-t')/\tau} dt' dt. \quad (69)$$

En esta ecuación $L_{ef} = (1 - e^{-\alpha_0 L})/\alpha_0$ es la longitud efectiva de la muestra, \mathcal{E}_e es la energía del pulso de excitación, r_e y r_p son los radios en irradiancia (HW1/eM) de la sección transversal de los haces de excitación y prueba enfocados en la muestra y R es la reflectancia de la muestra. Los datos experimentales de $\Delta T/T$ como función del tiempo de retraso entre los pulsos (t_{del}) pueden ser ajustados mediante la expresión (69). Los valores analíticos obtenidos pueden ser igualados a los datos experimentales utilizando el valor de la parte imaginaria de $\chi^{(3)}$ como parámetro de ajuste. El valor de $Im\chi^{(3)}$ obtenido puede ser usado para calcular la magnitud del coeficiente de absorción no lineal β del material, a través de:

$$\beta = \frac{4\pi}{\lambda \epsilon_0 n_0^2 c} Im\chi^{(3)}. \quad (70)$$

El coeficiente de absorción efectivo del material α se puede expresar en función de la irradiancia como:

$$\alpha = \alpha_0 + \beta I, \quad (71)$$

donde α_0 es el coeficiente de absorción lineal ($\alpha_0 = 2\kappa\omega/c$) y β es el coeficiente de absorción no lineal de tercer orden. La expresión (71) permite describir la absorción de la muestra para irradiancias altas considerando la contribución no lineal de la parte $Im\chi^{(3)}$; sin embargo, para irradiancias muy altas es posible la contribución de diferentes procesos al fenómeno de absorción no lineal, tal como absorción de tres o más fotones y/o formación de excitones, etc. Para considerar otras posibles contribuciones a la absorción no lineal es necesario utilizar un modelo que considere la absorción a partir de estados excitados del material.

III.6. Autodifracción no lineal

La técnica de autodifracción por mezclado de ondas permite observar la señal difractada por una rejilla de volumen que se forma en la muestra debido a la interferencia de dos haces. En el experimento, dos haces mutuamente coherentes (excitación y prueba) se hacen incidir en la muestra, formando un ángulo pequeño entre ellos. Cuando los pulsos coinciden temporalmente, la superposición espacial de la energía incidente forma un patrón de interferia con franjas iluminadas y oscuras. Las zonas iluminadas con una alta irradiancia inducen efectos no lineales en la muestra debido al efecto Kerr óptico; como resultado tenemos la formación de una rejilla de volumen en la región de traslape de los haces, como se muestra en la figura 17.

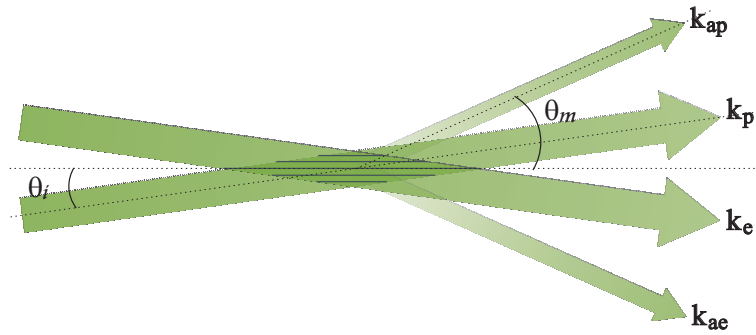


Figura 17. Autodifracción no lineal por mezclado de cuatro ondas.

Una parte de la energía de los pulsos de excitación y prueba es difractada por esta rejilla transitoria en la dirección que corresponde al primer orden de la difracción de Bragg. La condición de Bragg para incidencia oblicua esta dada por (Hecht, 2000):

$$d(\text{sen}\theta_m - \text{sen}\theta_i) = m\lambda, \quad (72)$$

donde d es el periodo de la rejilla, θ_i y θ_m son los ángulos que forman los haces incidente y difractado respecto a la normal a la superficie y m es el orden de la difracción de Bragg. La irradiancia del haz autodifractado es determinada por la rejilla transitoria formada en la muestra, la cual puede deberse tanto a una modulación periódica del

índice de refracción como a una modulación periódica de la absorción, o incluso, a una combinación de las dos.

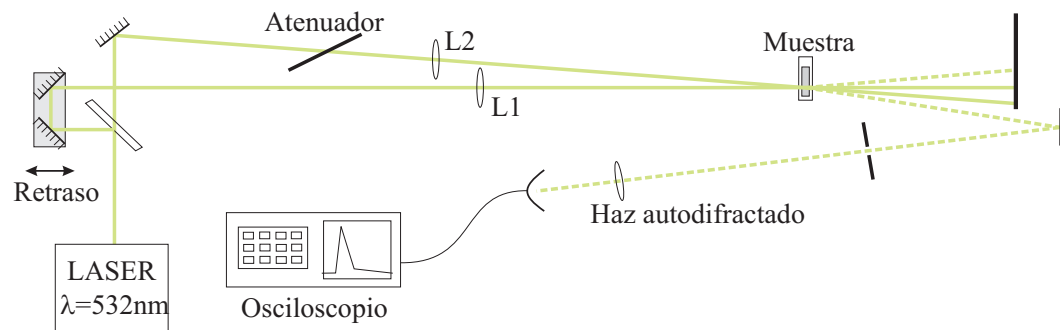


Figura 18. Arreglo experimental utilizado en el mezclado de cuatro ondas con resolución temporal.

En la figura 18 podemos ver la configuración para el mezclado de cuatro ondas utilizada en este trabajo para observar la autodifracción no lineal. En el arreglo, al igual que en la compuerta Kerr y el experimento de excitación-prueba, podemos modificar la longitud de la trayectoria del pulso de prueba para inducir un retraso controlado entre los pulsos que nos permita observar la resolución temporal del fenómeno.

Capítulo IV

Estudio de la respuesta no lineal de una familia de amino-triazol

Los materiales orgánicos conjugados que presentan deslocalización π tienen una gran posibilidad como materiales no lineales, como ya hemos mencionado en capítulos anteriores. En principio, materiales de tipo polímero formando largas cadenas conjugadas parecerían ser la mejor opción como materiales no lineales. Sin embargo en la práctica, el desorden topológico (distorsión de las cadenas) limita la longitud de deslocalización de los electrones π a sólo unos pocos enlaces conjugados, limitando también la no linealidad del material.

Otra forma de obtener longitudes de deslocalización relativamente grandes es utilizar moléculas con conjugación π basadas en anillos heterocíclicos, que resulta en moléculas planas y rígidas (Méndez-Rojas *et al.*, 1999), lo que en principio permite obtener longitudes de deslocalización tan grandes como el tamaño de la molécula, y por tanto, coeficientes no lineales grandes. A los extremos de la molécula se pueden agregar además, radicales de tipo donador y aceptor de electrones que incrementan la respuesta no lineal del material. Algunos materiales de tipo donador-aceptor han sido sintetizados expresamente para eso por el grupo del Dr. Watson en la Texas Christian University y han sido estudiados por el grupo de pulsos ultracortos de CICESE (Rangel-Rojo *et al.*, 2002, 2003). La respuesta no lineal observada en estos materiales fue atribuida a la transferencia de carga intramolecular a través de los pequeños anillos heterocíclicos del sistema (Rangel-Rojo *et al.*, 2002).

En otros trabajos se ha estudiado también, el efecto en la respuesta no lineal del material al utilizar un complejo ferrocenil como radical donador (Rangel-Rojo *et al.*, 2003; Nalwa, 1997; Ghosal *et al.*, 1990). En este caso, los electrones d metálicos influyen en el momento dipolar de la molécula, y por lo tanto en la respuesta no lineal del material. Moléculas orgánicas que contienen agregados metálicos ya han sido estudiadas ampliamente como materiales no lineales de segundo orden (Jayaprakash *et al.*, 1999; Green *et al.*, 1987; Marder *et al.*, 1991), pero sólo existen algunos estudios utilizando este tipo de moléculas como materiales de tercer orden. Resulta interesante explorar el efecto de alterar también el radical aceptor en una molécula tipo donador-aceptor y observar los posibles cambios que esto podría tener sobre la respuesta no lineal del material.

En este capítulo presentamos un estudio de la respuesta no lineal de una familia de compuestos orgánicos del tipo donador-aceptor sintetizados con este fin. Los diferentes compuestos analizados son tres derivados de N-phenylmaleimide-2-amino-1,2,3-triazol (amino-triazol), con un mismo donador de tipo ferrocenil pero diferente radical aceptor. En los experimentos usamos la técnica de la compuerta Kerr óptica (OKG por sus siglas en inglés) con resolución temporal para estudiar las propiedades no lineales de los materiales usando pulsos de 80 fs de duración, a una longitud de onda de $\lambda = 830$ nm. Debido a que las moléculas son transparentes a esta longitud de onda, esto nos ubica en el régimen no resonante. Mostramos también un estudio de la absorción no lineal en uno de los tres materiales estudiados con la finalidad de determinar el parámetro de desempeño para una posible aplicación de este material al desarrollo de dispositivos fotónicos.

IV.1. Descripción de los materiales

Los materiales estudiados en este trabajo son tres derivados del amino-triazol, identificados para su fácil referencia como: YM24, YM30 y YM50. La figura 19 muestra la estructura química de la molécula y los tres diferentes radicales de tipo aceptor que diferencian cada compuesto.

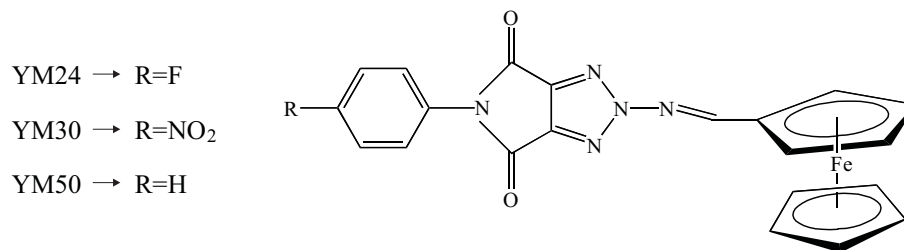


Figura 19. Estructura química de los derivados del amino-triazol

Los derivados de amino-triazol son compuestos orgánicos cuyas moléculas son altamente anisotrópicas. Su estructura molecular plana y rígida permite utilizar la longitud máxima de deslocalización de la carga, mientras que el radical ferrocenil agregado a uno de los extremos de la molécula incrementa el número de cargas libres en el sistema. Una descripción más detallada del material se muestra en la tabla II; con ella podemos determinar el peso molecular de cada compuesto.

Tabla II. Descripción detallada del material indicando los elementos y su cantidad en cada molécula.

compuesto	elementos presentes	masa molar
YM24	Fe(1) C(21) O(2) N(5) H(15) F(1)	444.23 g/mol
YM30	Fe(1) C(21) O(4) N(6) H(15)	471.23 g/mol
YM50	Fe(1) C(21) O(2) N(5) H(16)	426.24 g/mol

La familia de amino-triazol que se utilizó en este estudio fue sintetizada por el grupo de investigación del Dr. Watson, en la Texas Christian University (Bodige *et al.*, 1999). Muestras de estos materiales fueron disueltas en cloroformo y contenidas en cubetas de vidrio óptico de 1 mm de espesor para su estudio. Las muestras en solución permiten comparar la respuesta no lineal entre los tres compuestos evitando cualquier diferencia debido al estado de agregación.

IV.1.1. Espectro de absorción

El coeficiente de absorción lineal α nos dice qué porción de la radiación electromagnética incidente es absorbida por el material ($T = e^{-\alpha L}$). El coeficiente de absorción lineal expresado como función de la longitud de onda se conoce como espectro de absorción del material. El espectro de absorción se obtiene a partir de la densidad óptica medida para cada longitud de onda. La densidad óptica para una banda espectral de longitudes de onda se conoce como absorbancia, la cual está definida como: $A = -\log T$. La relación entre el coeficiente de absorción α y la absorbancia A está dada por:

$$\alpha = -\ln(10^{-A})/L; \quad (73)$$

sin embargo, la absorbancia medida de manera experimental puede incluir además de la absorción lineal del material, alguna contribución de la absorción del solvente, pérdidas por reflexión en las caras de la muestra e incluso pérdidas por esparcimiento de el haz incidente. En la figura 20 se puede ver el espectro de absorción lineal para los tres compuestos en solución, a una concentración de 1.5 mM. El espectro de absorción fue calculado a partir de la absorbancia medida en 1 mm de espesor de material contenido en una cubeta de vidrio óptico. La absorbancia fue obtenida experimentalmente para

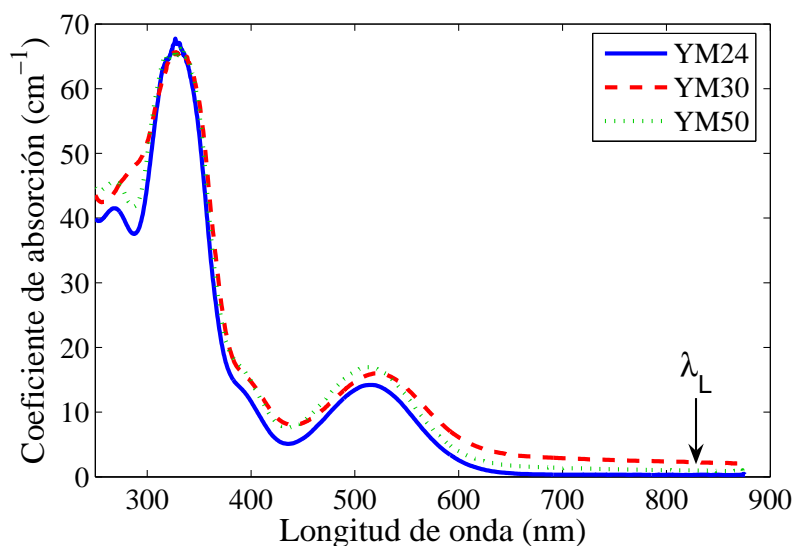


Figura 20. Espectro de absorción de los tres derivados de amino-triazol disueltos en cloroformo a una concentración de 1.5 mM

un rango espectral UV-VIS-NIR, utilizando una lámpara modelo *DH-2000-BAL* de la marca Mikropack, adaptado a un espectrómetro *SD2000* de Ocean Optics.

El espectro de absorción es muy similar para los tres compuestos, en el que se pueden observar dos bandas principales de absorción: una fuerte centrada en 330 nm y una más débil y más ancha centrada en 515 nm. La banda de absorción de baja energía (515 nm) se atribuye a la transferencia de carga del sistema donador-aceptor (Méndez-Rojas *et al.*, 1999), mientras que la otra (330 nm) se atribuye a transiciones $\pi - \pi^*$. La absorbancia pico es también muy similar para los tres compuestos, sin embargo, en los compuestos YM30 y YM50 se observa un pequeño incremento en la amplitud de las pérdidas que se extiende como una “cola” a longitudes de onda largas. Este incremento en las pérdidas puede indicar esparcimiento debido a la presencia de partículas en la muestra por una disolución incompleta del soluto.

En la figura 20 se muestra además la longitud de onda del láser utilizado, $\lambda = 830$ nm, la cual cae fuera de las principales bandas de absorción del material, por lo que la no linealidad observada se atribuye a interacciones no resonantes. El espectro de absorción lineal del solvente (cloroformo) no contribuye al espectro de absorción de la solución en el visible, como se puede ver en la figura 21.

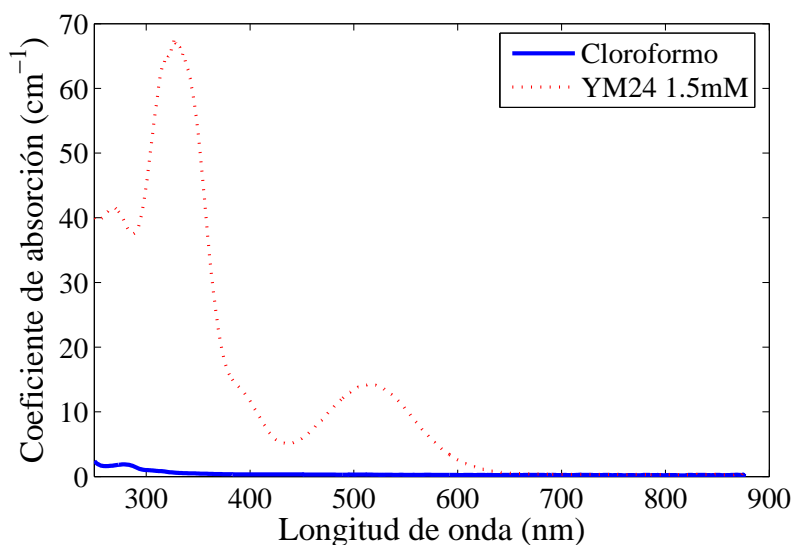


Figura 21. Contribución del solvente al espectro de absorción lineal de la solución

IV.1.2. Preparación de las muestras

Las muestras utilizadas son soluciones en cloroformo de los tres compuestos. La concentración de cada muestra es determinada por la proporción de la mezcla entre soluto y solvente en base a la masa molar de cada compuesto. La masa molar se refiere a la cantidad de sustancia medida en gramos que contiene un número de Avogadro $N_A = 6 \times 10^{23}$ de unidades elementales.

Las concentraciones utilizadas en este estudio son del orden de milésimas de mol por litro (mM[†]). Para preparar las muestras utilizamos un matraz aforado de 5 ml, en el cual mezclamos la cantidad correspondiente (en mg) de material para 5 ml de cloroformo. La proporción para preparar YM24 a 1mM es, por ejemplo, 444.23 mg de material para un litro de solvente, o bien 2.221 mg para preparar 5 ml de solución. Las bajas concentraciones requieren cantidades muy pequeñas del material, y debido a la resolución de la báscula disponible (1 mg) la concentración de la solución puede variar respecto al valor esperado. Para reducir el error debido a la báscula (a menos del 5%), preparamos una concentración relativamente alta (10 mM) agregando 22 mg de YM24 en 5 ml de cloroformo. Esta concentración fue posteriormente diluida en proporción para obtener diferentes concentraciones.

Los espectros de absorción lineal que se muestran en la figura 20 para los tres compuestos han sido utilizados como referencia durante el desarrollo de la tesis, ya que las soluciones para este único caso fueron obtenidas utilizando una báscula de mayor resolución ($\sim 10 \mu\text{g}$). El espectro de absorción de un material a una concentración conocida permite determinar la concentración a cualquier proporción desconocida del mismo material haciendo una comparación lineal entre la amplitud de sus espectros de absorción, en base a la ley de Lambert-Beer.

$$T = 10^{-\varepsilon cL}, \quad (74)$$

la cual nos dice que la absorbancia ($A = \varepsilon cL$) de un material en solución cambia de manera proporcional con la concentración c y el espesor de la muestra L . La constante

[†]M, la unidad estándar de concentración molar, equivale a mol por litro

de proporcionalidad ε se conoce como el coeficiente de extinción molar del material y no tiene dependencia ni de L ni de c .

IV.1.3. Material de referencia

El Disulfuro de carbono CS_2 es un material isotrópico transparente compuesto de moléculas anisotrópicas orientadas al azar. Las moléculas del material son totalmente indistinguibles entre sí, de tal forma que diferentes muestras de CS_2 de alta pureza presentarán exactamente las mismas características ópticas bajo condiciones similares de temperatura y presión, por lo que el CS_2 es comúnmente utilizado como material estándar en óptica no lineal.

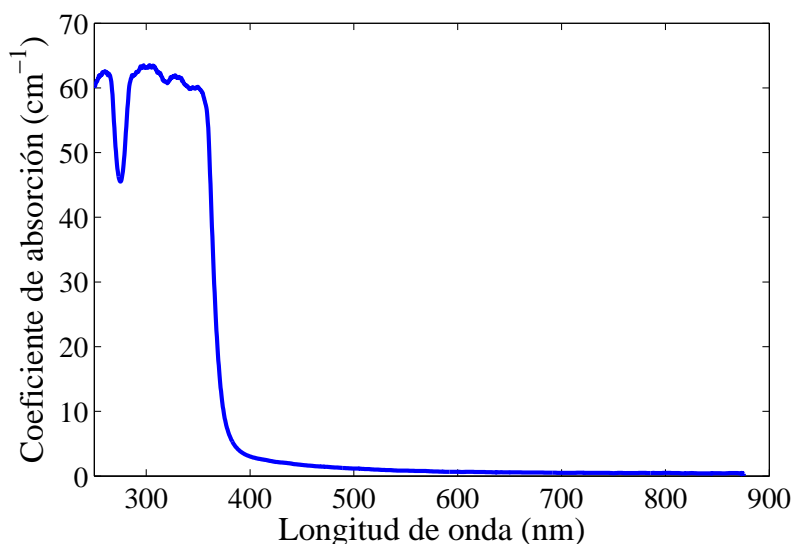


Figura 22. Espectro de absorción lineal del CS_2

El espectro de absorción del CS_2 que se observa en la figura 22 muestra una gran ventana de transmisión, prácticamente en todo el espectro visible. La magnitud de la no linealidad de tercer orden y su respuesta temporal son características bien conocidas del material. La no linealidad del CS_2 se debe en su mayor parte al mecanismo de reorientación molecular, y por lo tanto, la susceptibilidad no lineal depende, en general, de la duración del pulso. Para pulsos de picosegundos o más largos, la literatura (Sutherland, 1996) reporta un valor de $\chi^{(3)} = 2.8 \times 10^{-20} \text{ m}^2/\text{V}^2$ (2×10^{-12} esu) que es válido para

todo el espectro visible. Sin embargo, para experimentos realizados con pulsos ultracortos, como los usados en este estudio, es más apropiado usar $\chi^{(3)} = 1.4 \times 10^{-20} \text{ m}^2/\text{V}^2$ ($1 \times 10^{-12} \text{ esu}$), medido con pulsos de femtosegundos (Minoshima *et al.*, 1991).

El tiempo de respuesta de la no linealidad del CS_2 es de alrededor de 1.7 ps, el cual es característico del mecanismo reorientacional para moléculas pequeñas. Este tiempo de respuesta está dado por el tiempo que le toma a las moléculas recuperar su orientación aleatoria original una vez que el pulso intenso ha desaparecido. En nuestros experimentos utilizamos CS_2 de grado espectroscópico al 99.9%, sin diluir.

IV.2. Resultados experimentales del efecto Kerr óptico en los tres derivados de amino-triazol

En esta sección se muestran los resultados experimentales más relevantes para los tres compuestos derivados de amino-triazol. El valor efectivo de la susceptibilidad de tercer orden para las diferentes muestras fue obtenido en base a un método de medición relativo (Yang *et al.*, 2005; Dong *et al.*, 2007). El método relaciona la amplitud de la señal Kerr de la muestra (I_{K_M}), con la amplitud de la señal Kerr de un material de referencia (I_{K_R}) obtenidas experimentalmente bajo las mismas condiciones. El valor de la susceptibilidad conocida del material de referencia permite determinar el valor de la susceptibilidad de la muestra en base a la relación entre las amplitudes Kerr medidas, de acuerdo a la ecuación (68).

Los experimentos fueron realizados utilizando el arreglo experimental de la compuerta Kerr óptica con resolución temporal, descrita en el capítulo III. Los valores pico de la señal I_{K_M} e I_{K_R} fueron obtenidas manteniendo en el arreglo las mismas condiciones experimentales (energía por pulso, duración del pulso, espesor de la muestra, etc.) con el fin de minimizar errores en los cálculos. La energía por pulso del haz de bombeo en el arreglo fue de 2.2 nJ, que equivale a una irradiancia pico de 860 MW/cm² en el plano de la muestra.

En este trabajo utilizamos CS_2 como material de referencia. Las muestras y el material de referencia fueron contenidas en celdas de vidrio óptico de 1 mm de espesor durante los experimentos. Los resultados observados no mostraron ninguna contribución de la celda de vidrio a la no linealidad Kerr.

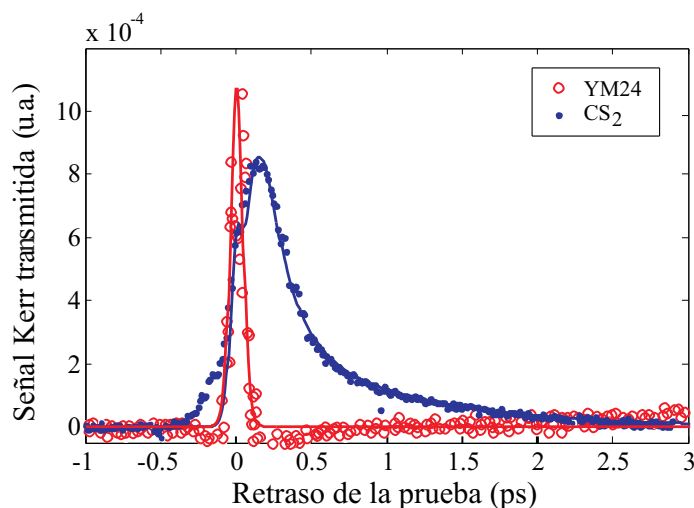


Figura 23. Efecto Kerr óptico con resolución temporal en YM24 y CS_2 . Los puntos representan datos experimentales y la línea continua es un ajuste numérico a los datos.

En la figura 23 se observa la señal Kerr resuelta en el tiempo para una muestra de YM24 (4 mM) y el material de referencia CS_2 , medidos bajo las mismas condiciones experimentales. La duración de los pulsos (80 fs) permite observar claramente el decaimiento asimétrico en la respuesta del CS_2 , en el que es posible identificar los diferentes mecanismos no lineales que contribuyen a la señal Kerr de este material, como se mostró en el capítulo anterior. Sin embargo, los resultados obtenidos para el YM24 muestran la característica de una respuesta quasi-instantánea: la respuesta no lineal del material se recupera para tiempos de retraso menores a la duración del pulso. La recuperación ultra rápida del material es una característica de la contribución electrónica de la susceptibilidad de tercer orden, lo cual a su vez es consistente con una interacción de tipo no resonante.

Los resultados obtenidos para el YM24 no parecen contener una contribución no lineal de origen reorientacional. Las moléculas de YM24 son mucho más grandes que

las del CS₂; debido a esto y dada la corta duración de los pulsos, el grado de orientación molecular inducido por el bombeo es despreciable para cualquiera de los derivados de amino-triazol, y solo prevalece la contribución electrónica de la no linealidad Kerr.

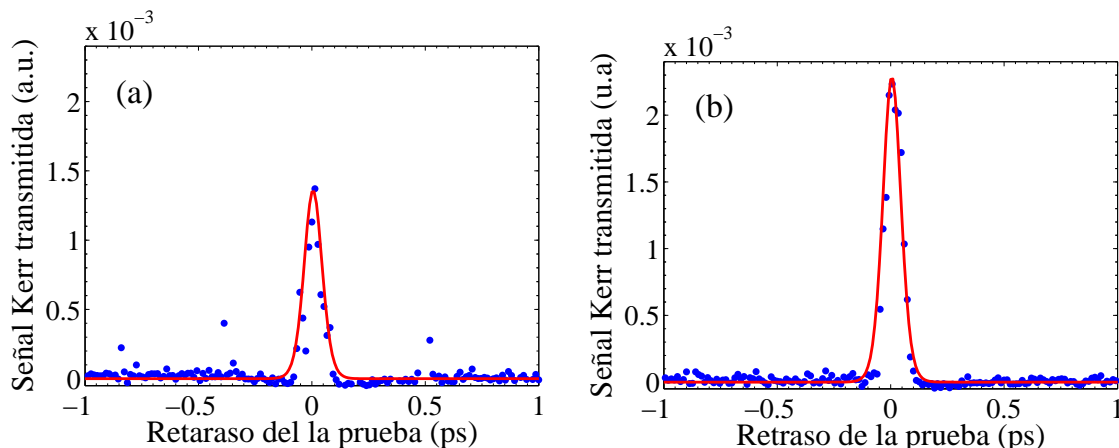


Figura 24. Efecto Kerr óptico con resolución temporal en a)YM30 y b)YM50. Los puntos representan datos experimentales y la línea continua el ajuste numérico.

En la figura 24 se observa la respuesta temporal y amplitud del efecto Kerr para las muestras a) YM30 y b) YM50 a concentraciones de 3 mM y 12 mM, respectivamente. Las muestras de YM30 y YM50 fueron preparadas en base a su masa molar para obtener una concentración aproximada de 4 mM. Sin embargo, la mala solubilidad en ambos materiales nos impidió obtener la concentración deseada. La muestra de YM30 fue filtrada inmediatamente después de su preparación para evitar residuos del soluto no disuelto, lo que resultó en una concentración menor a la esperada. La muestra de YM50, por otro lado, se dejó reposar por varios días para permitir la disolución total del material. El resultado fue un aumento en la concentración de la muestra debido a la evaporación del solvente. La concentración real de cada muestra fue posteriormente calculada en base a la amplitud de los espectros de absorción medidos.

La susceptibilidad efectiva de cada muestra fue calculada usando la ecuación (68). La susceptibilidad de referencia utilizada en nuestros cálculos, $\chi_R^{(3)} = 1.4 \times 10^{-20} \text{ m}^2/\text{V}^2$, es el valor de la susceptibilidad efectiva del CS₂ determinada con pulsos de fs (Minoshima *et al.*, 1991; Yu *et al.*, 2003). En la ecuación, utilizamos el índice de refracción

del CS_2 como el índice de refracción de la referencia ($n_{0_R} = 1.62$). El índice de refracción de la muestra n_{0_M} fue aproximado al índice de refracción del solvente ($n_{0_M} \sim 1.447$), considerando el hecho de que las muestras tienen una baja concentración y por lo tanto, el soluto no contribuye de manera importante al índice de refracción lineal de la solución.

La tabla III contiene el valor de la susceptibilidad de tercer orden calculado para cada uno de los materiales estudiados. En los cálculos usamos valores de I_{K_M} e I_{K_R} como un promedio del valor pico de la señal Kerr medida repetidas veces para cada experimento. La incertidumbre de las mediciones fue utilizada para obtener el valor promedio (\bar{x}) y la desviación estándar (σ) de los datos experimentales:

$$\bar{x} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^n x_i, \quad (75)$$

$$\sqrt{\sigma^2} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N - 1}}, \quad (76)$$

donde x_i es el valor pico de la señal Kerr medida, y N es el número total de mediciones realizadas en cada experimento. La desviación estándar nos da un indicativo de la dispersión de los datos, la cual es utilizada para obtener el error propagado al valor de $\chi^{(3)}$ calculado. El experimento de la compuerta Kerr óptica fue también implementado en una muestra de cloroformo puro, con el fin de determinar la contribución no lineal del solvente a los datos obtenidos. Los resultados muestran una pequeña señal Kerr debido al cloroformo (alrededor del 15 % del valor de la solución del YM24, 4 mM). Sin embargo, como este valor cae dentro de la incertidumbre de las mediciones, su contribución fue despreciada para los cálculos de $\chi^{(3)}$.

La susceptibilidad efectiva es una medida muy útil para cuantificar la magnitud de la no linealidad de un material, ya que la magnitud de los fenómenos no lineales está directamente ligada a este parámetro. Sin embargo, no es una buena medida para establecer comparaciones entre materiales en solución, debido a que el valor de $\chi^{(3)}$ depende de la concentración del material. Con el fin de poder comparar entre diferentes materiales orgánicos, calculamos la segunda hiperpolarizabilidad γ , la cual representa la no linealidad del material por molécula, y por lo tanto, es independiente

de la concentración. La relación entre los parámetros γ y $\chi^{(3)}$, está dada en el S. I. de unidades por:

$$\chi^{(3)} = \frac{Nf\gamma}{\epsilon_0}, \quad (77)$$

donde N es la densidad de número (en moléculas por m^3) y $f = [(n_0^2 + 2)/3]^4$ es el factor de corrección del campo local (Butcher y Cotter, 1990). La tabla III muestra los valores de la susceptibilidad de tercer orden y la segunda hiperpolarizabilidad obtenida para los tres compuestos.

Tabla III. Valores obtenidos de $\chi^{(3)}$ y γ para los tres derivados de amino-triazol

Muestra	$\chi^{(3)}(m^2/V^2)$	$\gamma(C - m^4/V^3)$
YM24 (4mM)	$1.46 \pm 0.14 \times 10^{-20}$	$1.55 \pm 0.15 \times 10^{-56}$
YM30 (3mM)	$1.49 \pm 0.36 \times 10^{-20}$	$2.12 \pm 0.51 \times 10^{-56}$
YM50 (12mM)	$1.73 \pm 0.35 \times 10^{-20}$	$0.62 \pm 0.12 \times 10^{-56}$

De los resultados podemos observar que las tres muestras estudiadas tienen un comportamiento similar en la respuesta temporal de la no linealidad, lo que indica que el mecanismo no lineal es el mismo en los tres compuestos. Sin embargo, a pesar de que el espectro de absorción para las tres muestras es muy similar, las hiperpolarizabilidades calculadas resultaron diferentes. Esta diferencia es atribuida al efecto que el radical aceptor tiene sobre la respuesta no lineal de la molécula. Los resultados parecen indicar que los radicales F y NO_2 muestran una mayor capacidad aceptor de electrones, lo que aumenta el momento dipolar. Esto resulta consistente con el hecho de que el flúor y el dióxido de nitrógeno tienen una mayor electronegatividad que el hidrógeno.

Por otro lado, aparte de la diferencia observada en la respuesta no lineal, los diferentes grupos aceptores influyen de manera importante sobre otras propiedades físicas de la solución: observamos la agregación de moléculas y su sedimentación en las muestras de YM30 y YM50. La formación de sedimento fue acelerada por la exposición de la muestra a los pulsos de luz; el resultado neto de esta solubilidad y fotoestabilidad

limitadas es un fuerte esparcimiento de la luz y posibles cambios de concentración en la solución. Para reducir el esparcimiento a un mínimo, fue necesario filtrar la solución en ambas muestras, principalmente en la muestra de YM30 en la cual se encontró mayor cantidad de sedimento. La muestra de YM24, por el contrario, no mostró problemas de esparcimiento ni sedimentación, probablemente debido a la adición del flúor como grupo aceptor. El uso del flúor como radical en materiales orgánicos ha mostrado un incremento de la solubilidad y fotoestabilidad de otros compuestos (Dini *et al.*, 2003; Yang *et al.*, 2003). De hecho, el YM24 mostró una agregación ordenada de las moléculas del material con la evaporación del solvente, lo cual permitió la formación de microcristales de YM24 con forma de agujas de unos cuantos milímetros de longitud (~ 3 mm en promedio). Los cristales observados con un microscopio óptico se muestran en la figura 25. La evaporación del solvente en las soluciones para YM30 y YM50, dio lugar únicamente a sedimentación del material.

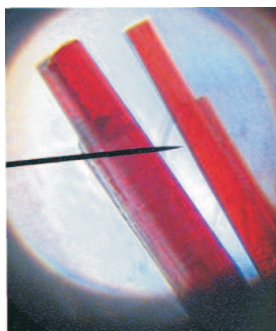


Figura 25. Cristales del YM24

La muestra de YM50 parece tener una no linealidad más débil que los otros dos compuestos; si consideramos además la solubilidad y el bajo umbral de daño del YM30, nuestros resultados permiten concluir que el YM24 posee mejores propiedades que los materiales YM30 y YM50. Nuestros resultados son consistentes con estudios recientes de autodifracción vectorial en los mismos tres materiales (Torres-Torres *et al.*, 2008a). En este estudio, la mejor autodifracción fue observada con la muestra de YM24, lo cual apoya nuestra conclusión y nos da pie a realizar estudios más específicos en los que consideremos sólo el mejor de los materiales de la familia del amino-triazol.

La magnitud de la susceptibilidad efectiva $\chi^{(3)}$ obtenida para la solución de YM24 4 mM, $1.46 \pm 0.14 \times 10^{-20} \text{ m}^2/\text{V}^2$ ($1.04 \pm 0.1 \times 10^{-12} \text{ esu}$), resultó ser comparable con la susceptibilidad no lineal del CS_2 , al igual que fue también comparable con resultados de vidrios de óxido de plomo-bismuto reportados por (Yu *et al.*, 2003). Considerando que el YM24 es un sistema diluido, en principio es de esperarse un valor mayor de $\chi^{(3)}$ en muestras a mayores concentraciones de material.

Por otro lado, respecto a una comparación con otros materiales orgánicos, podemos resaltar que la hiperpolarizabilidad fuera de resonancia obtenida para el YM24, $\gamma = 1.55 \pm 0.15 \times 10^{-56} \text{ C}\cdot\text{m}^4/\text{V}^3$ ($1.25 \pm 0.12 \times 10^{-31} \text{ esu}$), es por ejemplo un orden de magnitud mayor que la hiperpolarizabilidad de compuestos mesoiónicos y retinal aldehído, para los que se reporta $\gamma = 1.9 \times 10^{-32} \text{ esu}$ (de Araújo *et al.*, 1998), y del mismo orden de magnitud que ciertas phtalocianinas para las cuales $\gamma = 2.6 \times 10^{-31} \text{ esu}$ (J. S. Shirk, 1992; Sutherland, 1996).

IV.2.1. No linealidad del YM24 en función de la concentración

La susceptibilidad macroscópica para muestras en solución, como ya hemos dicho, es el resultado de la contribución de las propiedades no lineales a nivel molecular. En el caso ideal, a una mayor concentración un mayor número de moléculas contribuyen a la no linealidad macroscópica, y el valor de $\chi^{(3)}$ se incrementa en proporción lineal con la concentración de la solución. Uno podría extrapolar esta dependencia lineal hasta la densidad del sólido puro del soluto. Sin embargo en la práctica existen procesos que limitan la tasa de crecimiento de la no linealidad; por ejemplo, la formación de dímeros a altas concentraciones limita la no linealidad de la solución. Es importante entonces estudiar la posible saturación de $\chi^{(3)}$ en función de la concentración de la muestra.

La figura 26 muestra la absorbancia de YM24 para muestras a diferentes concentraciones, contenidas en cubetas de 1 mm de espesor. La absorbancia de cada muestra fue obtenida para la parte visible del espectro, utilizando un espectrofotómetro modelo *DR/4000U*, marca Hach.

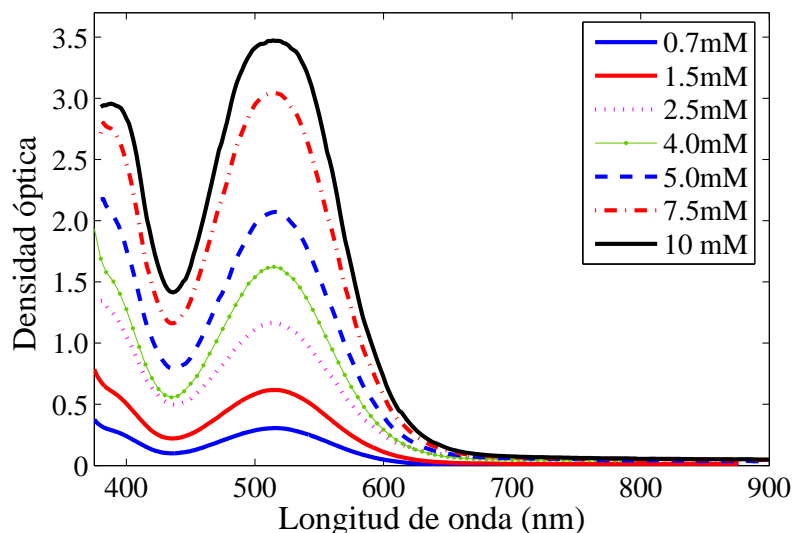


Figura 26. Absorbancia lineal medida en muestras de 1 mm de espesor de YM24 a diferentes concentraciones.

En la figura 27(a) se muestra la densidad óptica del YM24 como función de la concentración, los puntos en la curva fueron tomados a la longitud de onda del pico de absorción del material ($\lambda = 515$ nm). En la curva se puede observar el crecimiento lineal de la absorbancia; sin embargo, para la concentración más alta (10 mM) se observa un claro efecto de saturación en la absorción del material. El coeficiente de extinción molar del material puede ser extraído a partir de cualquiera de los puntos que cae dentro de un ajuste lineal a los datos, en base a la ley de Beer ($A = \epsilon cL$). La figura 27(b) muestra el coeficiente de extinción molar para un espectro completo de longitudes de onda.

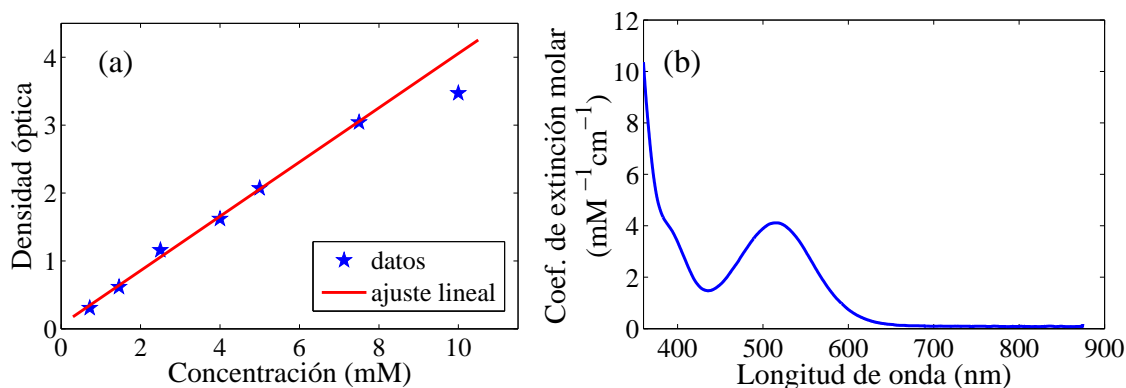


Figura 27. a) Absorbancia lineal del YM24 a una longitud de onda de 515 nm, b) coeficiente de extinción molar del YM24.

Nuestro objetivo en esta sección es analizar la posible saturación de la no linealidad de tercer orden del YM24, como función de su concentración en la solución. El valor de $\chi^{(3)}$ para las diferentes concentraciones fue obtenido a partir de los datos medidos con el arreglo experimental de la compuerta Kerr óptica, descrito en el capítulo III. En la figura 28 se pueden observar los valores de $\chi^{(3)}$ para soluciones del YM24 a las diferentes concentraciones estudiadas, incluyendo la susceptibilidad del solvente puro como una solución a concentración cero. Los datos muestran un comportamiento creciente con la concentración. A bajas concentraciones (menos de 5 mM), el crecimiento lineal de los datos permite obtener un valor constante en la hiperpolarizabilidad molecular del material, lo cual es el comportamiento esperado en un sistema diluido. Las concentraciones más altas, en cambio, muestran un crecimiento menos pronunciado, lo cual puede ser atribuido a efectos de saturación de la solución; sin embargo, no hay que descartar la posible influencia de una variación en las condiciones experimentales al realizar cada uno de los experimentos.

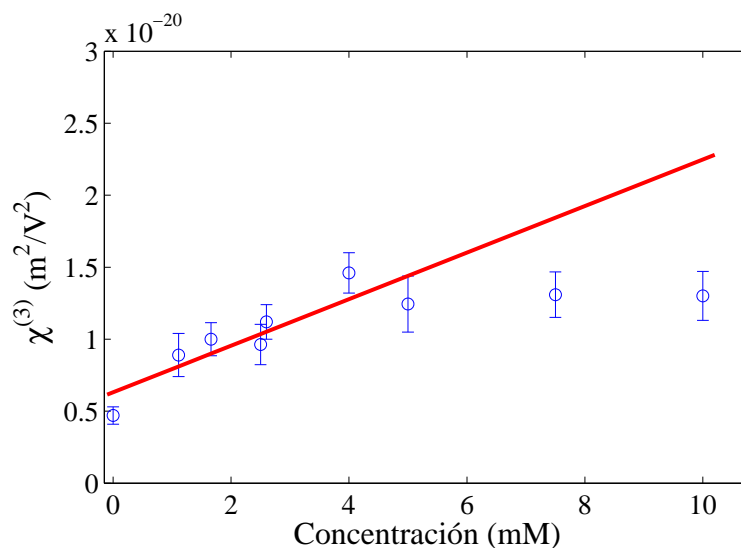


Figura 28. Susceptibilidad no lineal del YM24 en solución a diferentes concentraciones.

La energía por pulso del bombeo utilizada para determinar la mayoría de los puntos en la gráfica de la figura 28 fue de 2.24 nJ medidos en la posición de la muestra, con pulsos de ~ 100 fs de duración. La autocorrelación de los pulsos y su espectro en longitudes de onda se muestra en la figura 29 para dar una mejor idea de las condiciones

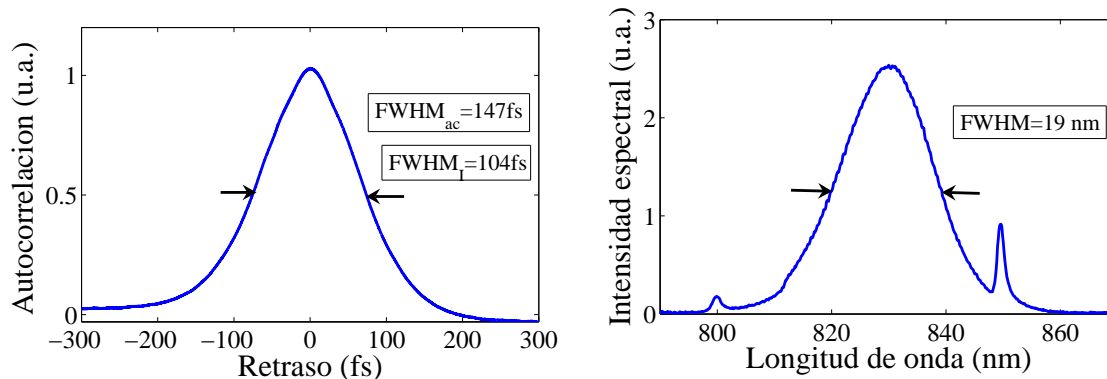


Figura 29. a) Traza de autocorrelación del pulso, b) distribución de la intensidad espectral del láser

experimentales utilizadas. Sin embargo, los puntos correspondientes a 2.6 mM y 4 mM fueron obtenidos utilizando pulsos de duración más corta (~ 80 fs). Una pequeña variación en la amplitud o la duración del pulso de excitación y/o de prueba puede influir significativamente en el valor de la señal Kerr transmitida. Un pulso más largo, por ejemplo, reduce la irradiancia pico del pulso de excitación limitando el efecto no lineal observado; por otro lado, debemos también considerar que el valor de la susceptibilidad del CS_2 aumenta ligeramente con la duración del pulso.

IV.2.2. Estudio de la absorción no lineal en el compuesto YM24

A pesar de que el láser utilizado interactúa en un régimen no resonante con cualquiera de los derivados de amino-triazol, es posible que existan efectos de absorción no lineal en la muestra. La longitud de onda empleada en nuestros experimentos (830 nm) corresponde a una energía de fotón de 1.49 eV, y por lo tanto, la energía de dos fotones (2.98 eV) corresponde a una longitud de onda de 415 nm. Este valor cae entre las dos bandas principales de absorción del material las cuales tienen su máxima absorción a $\lambda_1 = 515$ nm y $\lambda_2 = 330$ nm, por lo tanto es probable que exista alguna contribución de la absorción de dos fotones a la no linealidad. La absorción no lineal es, en general, un proceso que va en detrimento de las posibles aplicaciones en conmutación óptica ultrarrápida, por tanto es recomendable cuantificar la magnitud de la absorción no lineal en la muestra.

Para realizar estudios de absorción no lineal en el YM24, implementamos la técnica estándar de excitación-prueba con resolución temporal, descrita en el capítulo III. En esta técnica, el pulso de prueba es muy débil para inducir por sí sólo efectos no lineales en la muestra; sin embargo, cuando los dos pulsos (excitación y prueba) coinciden a un mismo tiempo, la probabilidad de absorción de dos fotones aumenta, lo que se puede ver como un incremento en la absorción del material.

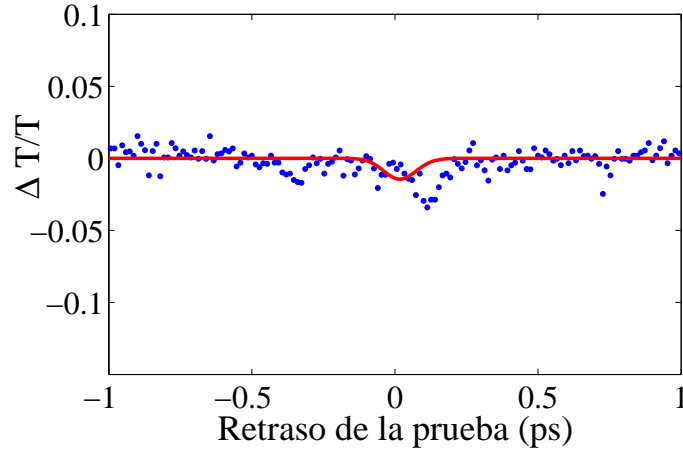


Figura 30. Cambio fraccional de la transmitancia ($\Delta T/T$) para YM24 10 mM, datos experimentales (puntos) y ajuste numérico (línea continua)

La figura 30 muestra el cambio fraccional de la transmitancia ($\Delta T/T$) como función del retraso del pulso de prueba, para una muestra de YM24 a 10 mM de concentración. El nivel de ruido en las mediciones es de alrededor del 1%; sin embargo, los datos experimentales no muestran ninguna variación notable en la transmitancia que se pueda atribuir a absorción no lineal del material, al menos hasta la máxima energía disponible del láser. Con estos resultados no podemos obtener un valor exacto de la absorción no lineal del material; sin embargo, podemos usar el nivel de ruido en los datos para estimar el límite superior del valor del coeficiente de absorción no lineal β , en base a las expresiones (69) y (70). Del ajuste a los datos estimamos un valor de $Im\chi^{(3)} < 3 \times 10^{-21} \text{ m}^2/\text{V}^2$ ($\beta < 0.83 \text{ cm/GW}$), el cual es considerablemente más pequeño que el valor de $\chi^{(3)}$ obtenido con la técnica de la compuerta Kerr óptica. Debido a esto, consideramos que la principal contribución de $\chi^{(3)}$ al efecto Kerr óptico, se debe a la parte real.

IV.2.3. Parámetro de desempeño

Una posible aplicación de los materiales estudiados podría ser, por ejemplo, la conmutación óptica de señales basada en la refracción no lineal. Para esta aplicación se requiere, en primer lugar, alcanzar un cambio de índice de refracción $n_2 I$ suficiente para poder manipular la señal transmitida. La conmutación óptica de señales utilizando un resonador tipo Fabry-Perot, requerirá por ejemplo, un cambio de fase inducido $\Delta\phi > \sqrt{3}$ para garantizar la operación correcta del dispositivo (Rangel Rojo, 1994). En principio, podríamos aumentar la irradiancia incidente hasta alcanzar el cambio de fase requerido, $\Delta\phi \propto n_2 I$; sin embargo, si el material presenta saturación de la no linealidad será muy difícil alcanzar la condición deseada. Lo ideal es un material con n_2 grande que permita alcanzar el valor necesario en el cambio de índice de refracción $n_2 I$ utilizando irradiancias moderadas, evitando así efectos de saturación de la no linealidad.

Los dispositivos de conmutación de señales requieren, además, un valor pequeño en el coeficiente de absorción lineal α_0 . Un coeficiente de absorción pequeño garantiza bajas pérdidas por absorción de la señal transmitida, lo cual es bastante conveniente para aplicaciones en cascada; sin embargo, si el material presenta absorción de dos fotones, el criterio de evaluación deberá considerar las pérdidas por absorción no lineal del material. Los materiales que presentan absorción de dos fotones pueden limitar el desempeño del dispositivo debido a la atenuación de la señal transmitida. Se recomienda entonces, evaluar al material mediante un parámetro de desempeño que involucre tanto el coeficiente de refracción n_2 como el de absorción no lineal β del material (Mizrahi *et al.*, 1989).

$$T = \frac{\beta\lambda}{n_2}. \quad (78)$$

El parámetro de desempeño T se aplica cuando la muestra presenta absorción no lineal. Aunque nosotros no observamos absorción no lineal en la muestra de YM24, podemos asegurar que para el peor de los casos, el valor de β estimado en base al nivel de ruido de las mediciones permite obtener una figura de mérito T menor a 3.4, lo cual es bastante cercano al valor límite $T < 1$ requerido para la implementación del material en aplicaciones de conmutación óptica (Rangel Rojo, 1994).

IV.3. Análisis del YM24 en condición de resonancia

La respuesta no lineal de un material depende enormemente de su interacción con el campo incidente. Si la longitud de onda del campo incidente cae dentro de la región de absorción del material, la interacción se conoce como resonante. Por otro lado, si el material es transparente a la longitud de onda incidente, la interacción es de tipo no resonante.

En el régimen resonante, la interacción es atribuida al movimiento nuclear asociado con estimulación vibracional, térmica o acústica. Este mecanismo involucra la transición de electrones al estado excitado, por lo que el tiempo de respuesta del material queda limitado por la vida media del estado excitado (que puede ir desde algunos picosegundos hasta milisegundos). En una interacción resonante la magnitud de la no linealidad puede ser muy alta; sin embargo para aplicaciones en transmisión, la absorción lineal y un tiempo de respuesta lento pueden limitar el desempeño del dispositivo.

En el régimen no resonante, la respuesta óptica del material se debe al movimiento de electrones en los átomos. Este mecanismo involucra niveles de excitación virtual en las transiciones de energía de la molécula, lo cual permite una respuesta no lineal ultrarrápida; sin embargo, la magnitud del fenómeno no lineal puede ser muy pequeña.

Nuestro principal interés en este estudio es mostrar un análisis completo del material que nos permita determinar su potencial en posibles aplicaciones. La mayor parte de esta tesis está dedicada al estudio de materiales bajo un régimen no resonante, con la finalidad de explotar la alta resolución temporal de nuestro sistema de femtosegundos al resolver la respuesta no lineal ultra rápida del material. Sin embargo, es conveniente realizar experimentos bajo condiciones resonantes para tener un panorama más amplio de la respuesta no lineal del material. En esta sección se muestran resultados obtenidos de experimentos de autodifracción, absorción no lineal y efecto Kerr óptico en una muestra de YM24 (1.5 mM) contenida en una cubeta de vidrio de 1 mm de espesor. Los experimentos fueron realizados utilizando un láser de Nd:YAG ($\lambda = 532$ nm) con pulsos de 25 picosegundos de duración (FWHM), descrito en el capítulo III.

Los experimentos de autodifracción en el YM24 fueron realizados utilizando el arreglo experimental de excitación-prueba para el mezclado de cuatro ondas, descrito también en el capítulo III. Los pulsos de excitación y prueba mantienen polarizaciones paralelas y energías similares (proporción 1:1), mientras se hacen incidir en la muestra con una sección transversal de ~ 1 mm de diámetro. En la figura 31 a) podemos observar la amplitud de la señal autodifractada con resolución temporal para una energía incidente de 0.45 mJ de la contribución de ambos haces. La resolución temporal en el experimento de autodifracción se obtiene modificando la trayectoria del haz de prueba para retrasarlo o adelantarlo temporalmente respecto al pulso de excitación.

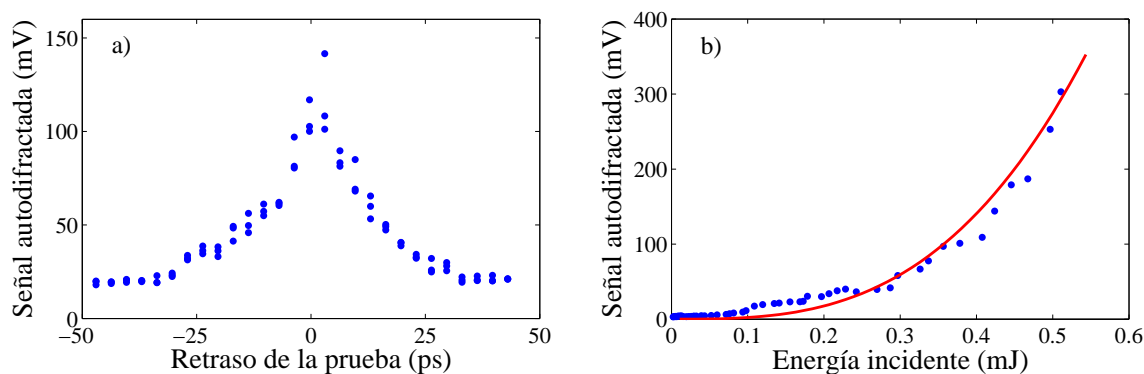


Figura 31. Señal autodifractada por una cubeta de vidrio óptico de 1mm de espesor conteniendo una solución de YM24 a una 1.5 mM, datos experimentales (puntos) y ajuste cúbico (línea continua)

En la figura 31 b) se observa la amplitud de la señal autodifractada como función de la energía total que incide en la muestra (contribución de ambos haces), para un retraso cero del pulso de prueba. La línea continua en la figura es un ajuste cúbico de la energía incidente. La correspondencia entre el ajuste cúbico y los datos medidos permiten corroborar que el fenómeno observado se debe a un efecto no lineal de tercer orden. Desgraciadamente no podemos extraer mucha información de estos resultados, pues aunque la técnica de la autodifracción permite en principio extraer el valor de $|\chi^{(3)}|$ a partir de la energía de la señal autodifractada, es necesario contar para esto con un sistema de detección calibrado que permita medir con bastante precisión la energía del haz difractado, situación que no fue prevista al realizar los experimentos; en su lugar,

los datos muestran la respuesta del detector en mV para la energía detectada. Por otro lado, la resolución temporal de la señal autodifractada permite en principio determinar el tiempo de respuesta del material; sin embargo, dado que la señal autodifractada es función del tiempo de coherencia del láser (τ_{coh}) y no de la duración del pulso (τ_p) podemos decir, en base al comportamiento simétrico de la amplitud autodifractada en la figura 31 b), que el tiempo de respuesta del material es menor al tiempo de coherencia del láser, el cual continúa siendo un parámetro desconocido.

El experimento de absorción no lineal en la muestra de YM24 en condición de resonancia fue realizado utilizando un arreglo experimental de excitación-prueba muy parecido al utilizado durante el experimento de autodifracción, excepto que, para la absorción no lineal el detector es colocado sobre la trayectoria del haz de prueba; además, la relación de energías entre los pulsos de excitación y prueba es ahora 40:1 (excitación $\sim 0.3\text{mJ}$ y prueba $\sim 7\mu\text{J}$). Los dos haces mantienen una sección transversal similar en el plano de la muestra ($\sim 1\text{ mm}$ de diámetro), por lo que la relación de energías es proporcional a la relación de irradiancias para los pulsos. La diferencia entre las energías garantiza la operación del pulso de prueba en un régimen lineal, mientras el fenómeno no lineal es inducido totalmente por el pulso de excitación. El resultado del experimento

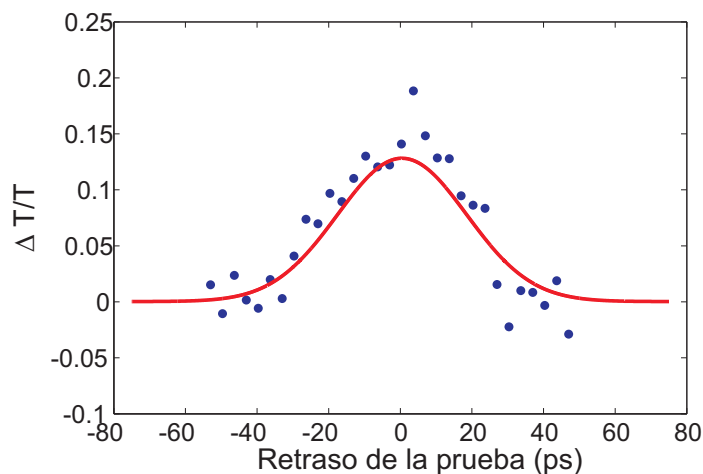


Figura 32. Cambio fraccional de la transmitancia ($\Delta T/T$) para YM24 1.5mM, la línea continua en la figura es un ajuste numérico a los datos

de absorción no lineal para 1 mm de YM24 1.5 mM se puede ver en la figura 32. El incremento de la señal transmitida en el punto de cero retraso indica que el mecanismo dominante de la absorción no lineal a $\lambda = 532$ nm es la saturación de la absorción, lo que es esperable debido a la presencia de absorción lineal a esta longitud de onda. La línea continua en la figura es un ajuste numérico de los datos, realizado utilizando la expresión (69). La saturación de absorción en la expresión numérica fue simulada utilizando un valor negativo en el parámetro de ajuste $Im\chi^{(3)}$. El mejor ajuste a los datos resultó de considerar $Im\chi^{(3)} = -1.5 \times 10^{-20} \text{ m}^2/\text{V}^2$.

Por otro lado, la resolución temporal en el experimento nos permite determinar el tiempo de respuesta del material en el régimen resonante. El comportamiento simétrico de la transmitancia alrededor del punto de cero retraso y el ancho total de la respuesta no lineal indican una respuesta del material menor a la duración del pulso, que en este caso es de 25 ps (FWHM).

El experimento de la compuerta Kerr se realizó también para la misma muestra (YM24 1.5 mM), utilizando un arreglo experimental muy similar al utilizado para medir absorción no lineal (relación de energías 40:1 y detector en la trayectoria de la prueba), pero además, los pulsos ahora tienen diferentes polarizaciones: el pulso de excitación

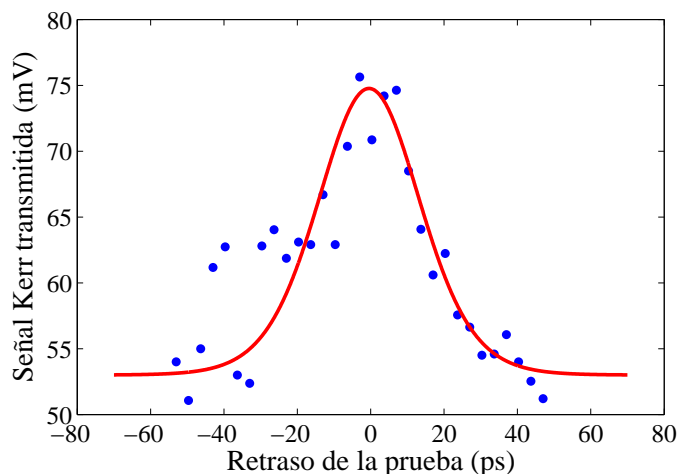


Figura 33. Señal Kerr producida por una muestra de YM24 1.5 mM contenida en una cubeta de vidrio óptico de 1 mm de espesor.

mantiene una polarización lineal vertical, mientras que el pulso de prueba se encuentra polarizado a 45° respecto a la polarización vertical. Un polarizador (analizador) a -45° colocado en la trayectoria del pulso de prueba permite detectar la señal Kerr inducida.

Los resultados del experimento de la compuerta Kerr con resolución temporal se muestran en la figura 33, en donde podemos observar el comportamiento simétrico de la señal Kerr como función del retraso entre los pulsos. De la figura podemos observar además que la respuesta temporal del material sube y baja dentro de un tiempo muy corto, lo cual se atribuye a una respuesta no lineal resonante del YM24 menor a 25 ps. Desafortunadamente, debido a inconvenientes con los contenedores de las muestras, no fue posible realizar experimentos del efecto Kerr óptico en la muestra de CS_2 para condiciones de energía similares a las utilizadas en el YM24 (3 mJ del pulso de excitación), por lo cual en estos experimentos no fue posible utilizar el CS_2 como material de referencia, y por lo tanto, el valor de $\chi^{(3)}$ no pudo ser extraído de los resultados obtenidos con pulsos de picosegundos.

Capítulo V

Estudio de la respuesta no lineal en materiales nanoestructurados

Un material nanoestructurado está formado por partículas muy pequeñas de un material (tamaño menor a la longitud de onda) embebidas en una matriz de otro material. El tamaño pequeño de las partículas da lugar a efectos de confinamiento cuántico, en el que las propiedades ópticas y electrónicas del material dependen del tamaño de la partícula. Por lo general, partículas metálicas o semiconductoras son confinadas en materiales dieléctricos como el vidrio o la cerámica. A nivel microscópico cada sustancia en el material conserva totalmente sus propiedades individuales; sin embargo, a nivel macroscópico las propiedades del material compuesto resultan de una combinación de las propiedades de los materiales que lo forman y de la interacción entre ellas. La diferencia entre las permitividades dieléctricas de las nanopartículas y la matriz da lugar al confinamiento dieléctrico del campo incidente. El efecto del confinamiento dieléctrico es un incremento del campo eléctrico local en la superficie de la partícula, el cual oscila en resonancia con la frecuencia ω_p del campo incidente dando origen a la resonancia del plasmón de superficie.

Debido al confinamiento cuántico y al confinamiento dieléctrico, las características ópticas en un material nanoestructurado dependen en general de la estructura física del material, por lo que un diseño adecuado en su estructura puede resultar en un material con las características ópticas deseables para una aplicación específica.

En este capítulo realizamos un estudio de las propiedades no lineales fuera de resonancia para dos tipos diferentes de materiales nanoestructurados: nanopartículas de semiconductor en cerámica (silicio en nitruro de silicio) y nanopartículas metálicas en vidrio (plata en óxido de silicio). El estudio comprende un análisis de la respuesta no lineal de tercer orden utilizando la técnica de la compuerta Kerr óptica con resolución temporal de femtosegundos.

V.1. Estudio no lineal en nanopartículas de silicio embebidas en nitruro de silicio

Los nanocristales de silicio han llamado mucho la atención tanto en aplicaciones ópticas como electrónicas, su éxito se debe principalmente a las características del material que lo hacen compatible con estas dos áreas de aplicación. A diferencia del cristal de semiconductor, las nanopartículas de silicio presentan efectos de confinamiento cuántico al estar contenidas en una matriz adecuada. Una matriz de nitruro de silicio, por ejemplo, conteniendo nanopartículas de silicio muestra efectos de fotoluminiscencia en un amplio rango de longitudes de onda. La longitud de onda de emisión de la luminiscencia está determinada por el tamaño de las nanopartículas de silicio (Kim *et al.*, 2004). La característica fotoluminiscente del material tiene aplicación potencial en la fabricación de diodos emisores de luz (LEDs), cuyas longitudes de onda estarán determinadas por el tamaño de las nanoestructuras. Por otro lado, el efecto de confinamiento cuántico resulta de gran interés al área de óptica no lineal, donde el material tiene posibles aplicaciones en el desarrollo de dispositivos fotónicos basados en la refracción no lineal. En esta sección presentamos un estudio de la respuesta no lineal en un material formado por nanocristales de silicio embebidos en una película delgada de nitruro de silicio. La respuesta no lineal de la muestra se obtiene mediante la técnica de la compuerta Kerr óptica con resolución temporal en escala de femtosegundos. El tiempo de respuesta medido permite identificar el mecanismo físico de la no linealidad, mientras que la amplitud de la señal Kerr se utiliza para estimar la magnitud de la susceptibilidad de

tercer orden $\chi^{(3)}$ del material compuesto. Con los resultados obtenidos se demuestra que la contribución total de la no linealidad de tercer orden se debe únicamente a un mecanismo no lineal ultrarrápido (puramente electrónico); sin embargo, una contribución lenta debido a una respuesta térmica del material está presente en un análisis con pulsos de nanosegundos (Torres-Torres *et al.*, 2008b). La comparación de los resultados obtenidos con ambas técnicas permite discutir los mecanismos de la respuesta no lineal.

V.1.1. Descripción del material

La muestra nanoestructurada es una película delgada de nitruro de silicio conteniendo nanocristales de silicio embebidos, la cual fue producida en el Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM. La película delgada de nitruro de silicio fue crecida sobre un sustrato de cuarzo mediante deposición de vapor químico de plasma (Remote Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition RPECVD). Los nanocristales de silicio se forman durante el proceso de crecimiento de la película. El tamaño de los nanocristales puede ser controlado cambiando el flujo de los gases utilizados durante el depósito. Los detalles de fabricación de la muestra fueron publicados en (Torres-Torres *et al.*, 2008b).

Las características físicas de la muestra fueron determinadas también en la UNAM. La película delgada de nitruro de silicio, de aproximadamente 700 nm de espesor, contiene nanocristales esféricos de silicio con un tamaño promedio de 3.1 nm en su diámetro. La composición elemental de la película fue obtenida por espectroscopía de retrodispersión Rutherford (RBS), la cual resultó ser: 62% Si, 26% N y 12% Cl, mientras que el tamaño de los nanocristales se determinó a partir de un análisis estadístico de las imágenes adquiridas de la muestra.

En la figura 34(a) se puede ver una microfotografía con una vista panorámica de una región de la muestra donde los nanocristales de silicio aparecen como pequeños círculos oscuros. La figura 34(b) es una sección aumentada de la misma imagen, donde se puede observar la forma esférica del nanocristal. Las imágenes de las nanopartículas

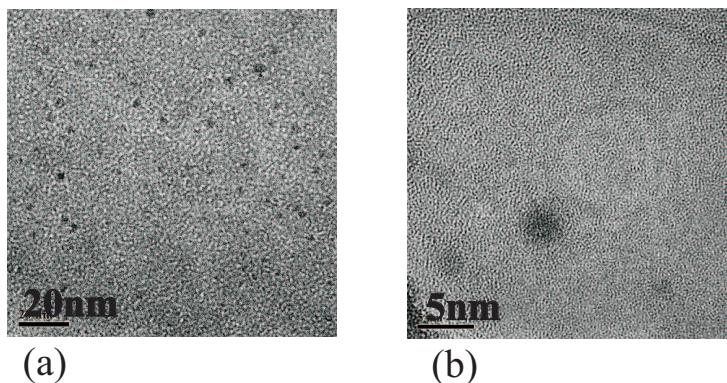


Figura 34. Microfotografía de la muestra nanoestructurada a) vista panorámica de una sección de la muestra, b) imagen aumentada de uno de los nanocristales de silicio

fueron obtenidas con un microscopio electrónico de transmisión (FasTEM), mientras que la composición química de los nanocristales (95% Si, 2% O y 3% Cu) fue determinada utilizando análisis de dispersión de rayos X (Torres-Torres *et al.*, 2008b).

En la figura 35 podemos ver el espectro de absorción lineal de la muestra en el que se observa el límite de la banda de absorción alrededor de $\lambda = 400$ nm. El coeficiente de absorción, $\alpha = (\ln 10^{-A})/L$, fue calculado a partir de la absorbancia A medida experimentalmente usando el espesor L de la muestra. En la figura se puede ver además que la densidad óptica de la muestra no decae a cero para longitudes de onda largas. Sin embargo, el origen de estas pérdidas se atribuye a la alta reflectividad $R = (n - 1)^2/(n + 1)^2$ debida al alto índice de refracción del material ($n = 2.05$). Aunque la amplitud de las pérdidas fuera de resonancia parece bastante significativa, después de considerar las pérdidas por reflexión $T = (1 - R)^2 e^{-\alpha L}$ en cada interfase y considerando el pequeño espesor de la muestra, podemos aproximar fácilmente $\alpha L \cong 0$.

En el espectro de absorción podemos observar además cierta modulación periódica en la amplitud. Esta modulación de la transmitancia es atribuida a efectos de interferencia por múltiples reflexiones en las fronteras de la película delgada, similar al comportamiento de un interferómetro Fabry-Perot. De esta manera se puede considerar que a la longitud de onda de 830 nm la absorción lineal es despreciable y nos encontramos en un régimen fuera de resonancia del material; sin embargo, dada la posición de la orilla de absorción, es posible tener absorción de dos fotones.

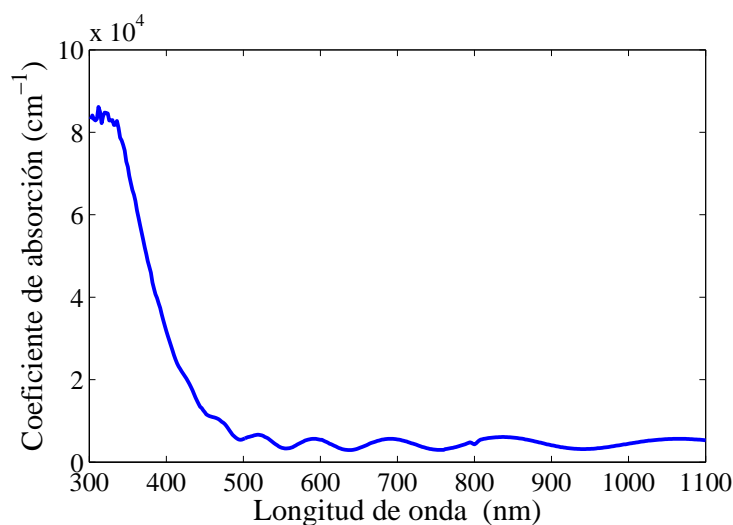


Figura 35. Coeficiente de absorción en una película delgada (703nm) de nitruro de silicio conteniendo nanopartículas de silicio embebidas.

V.1.2. Resultados experimentales del efecto Kerr óptico en nanocrisales de Si embebidos en Si_3N_4

La respuesta no lineal de la muestra de nanocrisales de silicio en nitruro de silicio fue estudiada utilizando el arreglo experimental de la compuerta Kerr óptica con resolución temporal. El arreglo experimental de la compuerta Kerr se describe en la sección III.4 de esta tesis. El experimento nos permite obtener el valor de la susceptibilidad de tercer orden del material en base a la birrefringencia inducida por el pulso de excitación. La birrefringencia inducida es detectada por el pulso de prueba cuando ambos pulsos coinciden temporalmente en la muestra. La resolución temporal del experimento se obtiene al inducir un retraso temporal entre los pulsos, obteniendo la amplitud de la señal Kerr como función del retraso inducido.

El experimento de la compuerta Kerr fue realizado utilizando el láser pulsado de Ti:zafiro, descrito en el capítulo III. El láser produce pulsos ultracortos de 80 fs de duración (FWHM) centrados a una longitud de onda de 830 nm, con una energía por pulso de 3.2 nJ como máximo. Los resultados experimentales de la señal Kerr resuelta en el tiempo se muestran en la figura 36. La recuperación cuasi-instantánea de la señal

y su comportamiento simétrico alrededor del punto de cero retraso permiten suponer una contribución puramente electrónica de la no linealidad, lo cual es consistente con la hipótesis de que la longitud de onda $\lambda = 830$ nm cae fuera de la banda resonante del material.

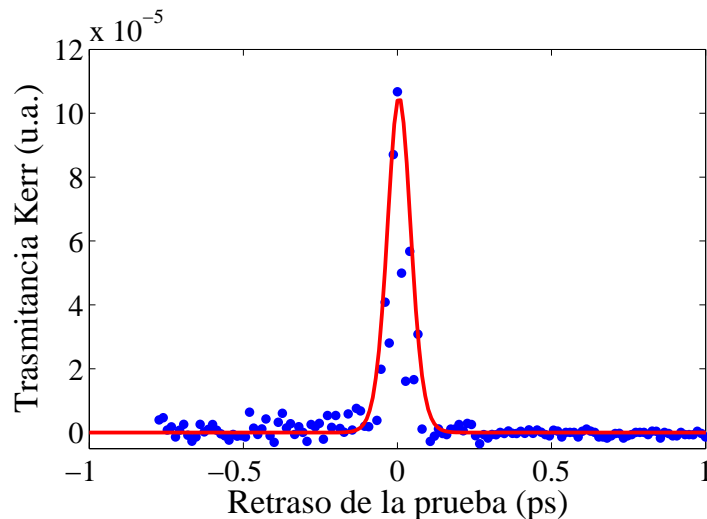


Figura 36. Efecto Kerr medido en una película delgada (700nm) de nitruro de silicio conteniendo nanopartículas de silicio. Los puntos representan los datos experimentales mientras que la línea continua es un ajuste numérico de estos datos.

Para determinar la magnitud de la susceptibilidad de tercer orden del material nanocompuesto utilizamos el método de medición relativo, en el que comparamos el valor pico de la señal Kerr de la muestra nanoestructurada I_{KM} con el valor pico de la señal Kerr medida para un material de referencia I_{KR} . La susceptibilidad no lineal de la muestra $\chi_M^{(3)}$ es determinada utilizando la expresión (68) donde al igual que en el capítulo anterior utilizamos un milímetro de espesor de CS_2 como material de referencia. Los resultados experimentales muestran una relación de alrededor de 7:1 aproximadamente entre las señales Kerr medidas para la referencia y la muestra, respectivamente; sin embargo, considerando la diferencia entre los espesores de la muestra ($0.7\mu\text{m}$) y de la referencia (1 mm), podemos asegurar que la no linealidad del material nanocompuesto es superior a la no linealidad del CS_2 .

La ecuación (68) permite calcular el valor de la susceptibilidad de tercer orden en la muestra de nitruro de silicio con nanopartículas de silicio, con la que obtenemos un valor de $\chi^{(3)} = 1.16 \pm 0.15 \times 10^{-17} \text{m}^2/\text{V}^2$ ($\chi^{(3)} = 8.3 \pm 1.13 \times 10^{-10}$ esu). Este valor es casi tres ordenes de magnitud mayor que la susceptibilidad de tercer orden del CS_2 $\chi_R^{(3)} = 1.4 \times 10^{-20} \text{m}^2/\text{V}^2$ ($\chi_R^{(3)} = 1 \times 10^{-12}$ esu) reportado para pulsos de femtosegundos (Minoshima *et al.*, 1991; Yu *et al.*, 2003). En la ecuación utilizamos $n_{0_M} = 2.05$ y $n_{0_R} = 1.62$ como los índices de refracción de la muestra y la referencia respectivamente.

Para corroborar si el valor calculado de la susceptibilidad del material corresponde a la parte real o a la parte imaginaria de $\chi_{xyxy}^{(3)} + \chi_{xyyx}^{(3)}$, realizamos de manera adicional el experimento de excitación-prueba (descrito en el capítulo III) con el propósito de cuantificar la absorción no lineal en la muestra. Los resultados no mostraron evidencia de absorción no lineal, al menos hasta la energía máxima disponible con el láser de femtosegundos (3.2 nJ). Debido a esto supusimos que la parte real de la susceptibilidad del material, y por lo tanto el cambio de índice de refracción no lineal, es el principal responsable de la transmitancia Kerr en la muestra de nanocristales de silicio.

Por otro lado, se han reportado estudios de autodifracción no lineal con pulsos de nanosegundos realizados en la misma muestra (Torres-Torres *et al.*, 2008b). En el experimento de autodifracción, descrito en el capítulo III, se hacen incidir dos pulsos en la muestra formando un ángulo pequeño entre sus trayectorias de propagación. Los pulsos que coinciden temporal y espacialmente “graban” una rejilla transitoria en el material. Parte de la energía de los pulsos incidentes es difractada por la rejilla generando uno o más haces difractados. Los resultados de autodifracción no lineal en la muestra de nitruro de silicio con nanocristales de silicio (Torres-Torres *et al.*, 2008b) confirman que la respuesta no lineal de origen electrónico observada se debe totalmente a la presencia de los nanocristales de silicio, debido a efectos de confinamiento cuántico en el material.

En el experimento de autodifracción se utilizó un láser pulsado de Nd:YAG con pulsos de 7 ns de duración y una energía por pulso de 4 mJ. La longitud de onda del Nd:YAG ($\lambda = 532$ nm) cae fuera de resonancia en el espectro de absorción de la

figura 35, aunque muy cerca del límite de la banda de absorción. En este artículo se reporta que la alta energía de los pulsos de nanosegundos induce efectos térmicos en la muestra cuando la frecuencia de repetición de los pulsos es alta. La contribución térmica inducida a la no linealidad puede ser determinada mediante un análisis de la señal autodifractada como función de la frecuencia de repetición de los pulsos. Una frecuencia de repetición menor a 1 Hz garantiza una respuesta puramente electrónica en el material. Los resultados publicados en este artículo (Torres-Torres *et al.*, 2008b) permiten complementar los estudios realizados con el arreglo de la compuerta Kerr óptica utilizando pulsos de femtosegundos.

Los resultados observados tanto a 830 nm como a 532 nm muestran una gran posibilidad del material en aplicaciones no lineales, debido en conjunto al alto valor obtenido de $\chi^{(3)}$, la respuesta cuasi-instantánea del material y la amplia ventana de transmisión lineal en la mayor parte del espectro visible, aunado al elevado umbral de daño y a la alta resistencia física del material reportados por (Torres-Torres *et al.*, 2008b).

V.2. Resultados del efecto Kerr en nanopartículas de plata contenidas en una matriz vítrea

Una de las características más notables relacionadas con las nanopartículas metálicas es la aparición de una resonancia morfológica, la resonancia del plasmón de superficie, la cual incrementa fuertemente las respuestas óptica lineal y no lineal alrededor de la longitud de onda de resonancia. Esta resonancia se manifiesta como una banda en el espectro de absorción, cuya posición es función del tamaño de las partículas. La resonancia del plasmón de superficie es una consecuencia directa del confinamiento dieléctrico en el que el campo eléctrico incidente es confinado a la pequeña partícula haciendo que los electrones libres en la superficie del metal se muevan en forma colectiva a la frecuencia del campo. El efecto del confinamiento dieléctrico en la respuesta óptica no lineal de nanopartículas metálicas ha sido ampliamente estudiado usando diferentes

técnicas, e incluso la respuesta del material ha sido investigada en escala de tiempo de unos pocos femtosegundos usando técnicas de excitación y prueba resueltas en el tiempo (del Fatti y Vallée, 2001; Inouye *et al.*, 2000). En nuestro caso nos interesa realizar un estudio que nos permita cuantificar el efecto no lineal de tercer orden en un material formado por nanopartículas de plata embebidas en una matriz de vidrio óptico. Pero principalmente nos interesa investigar la manera que la forma y orientación de las nanopartículas influyen sobre la respuesta óptica no lineal del material. Nanopartículas de plata de forma esférica y nanopartículas elongadas orientadas en una dirección específica son analizadas utilizando la técnica de la compuerta Kerr óptica con resolución en el tiempo. Los resultados obtenidos con ambas muestras son discutidos al final del capítulo.

V.2.1. Descripción del material

Las muestras fueron fabricadas en el Instituto de Física de la UNAM mediante implantación de iones de plata en un substrato de dióxido de silicio (SiO_2); la energía de implantación utilizada fue de 2 MeV a una dosis de 2.4×10^{17} Ag/cm². Las muestras fueron posteriormente sometidas por un periodo de una hora a un tratamiento térmico a 600°C en una atmósfera reductora (50% N₂ + 50% H₂), lo cual propició la nucleación de los iones implantados formando las pequeñas partículas cuasi-esféricas de plata metálica, con un diámetro aproximado de 5 nm. Las nanopartículas de plata se encuentran aleatoriamente distribuidas a una profundidad aproximada de 1 μm respecto a la superficie del substrato, formando una capa delgada de aproximadamente 0.5 μm de espesor de material nanoestructurado.

Una de las muestras fue además bombardeada con iones de silicio de 8 MeV a una fluencia de 1×10^{16} Si/cm². La irradiación con silicio a esta alta energía no modifica las propiedades cristalinas del substrato de cuarzo, pero logra deformar las partículas de plata alargándolas en la dirección de irradiación. El resultado es un material nanoestructurado formado por nanopartículas de plata con forma de un esferoide alargado

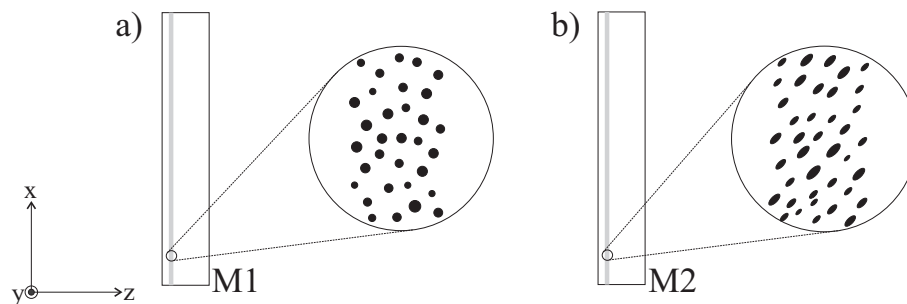


Figura 37. Vista lateral de las muestras de nanopartículas de plata a) de forma esférica y b) alargadas

(esferoide prolato) cuyo eje mayor se encuentra orientado a un ángulo de -45° respecto a la superficie de la muestra. En la figura 37 podemos observar un diagrama representativo de la vista lateral de las muestras etiquetadas como M1 y M2, donde M1 es la muestra de nanopartículas esféricas y M2, la muestra de las nanopartículas alargadas.

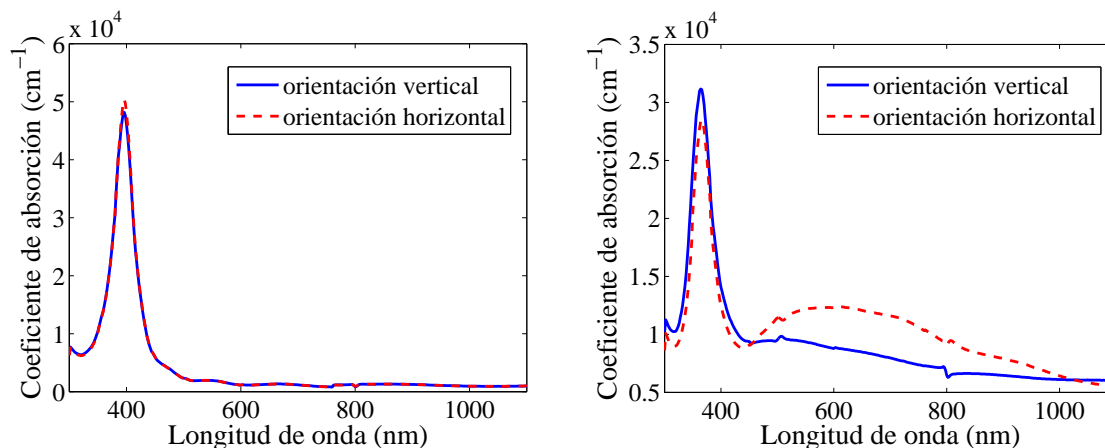


Figura 38. Espectros de absorción de las muestras a) M1 y b) M2 para las dos orientaciones ortogonales: vertical (línea continua) y horizontal (línea punteada).

Sobre la superficie de las muestras se formó una película no deseada de carbono, la cual reduce la transmitancia del material y limita la posibilidad de observar resultados favorables en nuestros experimentos. La formación de esta película fue atribuida al proceso de fabricación de las muestras. Para retirar la película de carbono, ambas muestras (M1 y M2) fueron sometidas a tratamiento térmico a 450°C en una atmósfera oxidante (aire) por un periodo de dos horas.

En la figura 38 se muestra el espectro de absorción de cada una de las muestras después del segundo tratamiento térmico (sin película de carbono), el cual fue calculado a partir de la absorbancia medida utilizando un espectrofotómetro modelo *DR/4000U*, marca Hach. La absorbancia se midió para las dos orientaciones ortogonales de la vista frontal de la muestra (vertical y horizontal), donde la elongación de las partículas en la muestra M2, vista desde el plano x-y, tiende a ser vertical y horizontal, respectivamente. A pesar de que utilizamos un espectrofotómetro no polarizado, la anisotropía de los espectros de absorción es visible, lo que nos lleva a pensar que la fuente de luz en el espectrofotómetro está parcialmente polarizada en la dirección horizontal.

El espectro de absorción de la muestra M1 se puede observar en la figura 38 (a), en el que podemos distinguir un pico de absorción alrededor de 390 nm correspondiente a la resonancia del plasmón de superficie de las nanopartículas metálicas. La gran similitud en los espectros adquiridos para las dos orientaciones ortogonales de la muestra M1 se atribuye a la simetría radial de las partículas esféricas.

El espectro de absorción de la muestra M2 se observa en la figura 38 (b); en él se distinguen espectros diferentes para cada una de las orientaciones de la muestra, lo cual se atribuye a la anisotropía de las partículas alargadas. La resonancia que se observa a longitudes de onda cortas (365 nm) está asociada al eje menor de las nanopartículas, mientras que la resonancia que se observa a longitudes de onda largas, se asocia al eje mayor de la elipse. El ancho espectral de la resonancia está relacionado con la distribución de los tamaños de las nanopartículas; por lo tanto, una resonancia más ancha a longitudes de onda largas indica una mayor variedad de tamaños asociados al eje mayor de las nanopartículas deformadas.

V.2.2. Resultados experimentales del efecto Kerr óptico en nanopartículas de plata

Para determinar la respuesta no lineal de las muestras (M1 y M2) realizamos el experimento de la compuerta Kerr óptica con resolución temporal. Los pulsos utilizados para

obtener la resolución en el tiempo provienen del oscilador de Ti:zafiro, con longitud de onda centrada en 830 nm y 80 fs de duración. La descripción del experimento Kerr, al igual que las características del láser utilizado, se muestran con detalle en el capítulo III, mientras que los resultados del experimento para la muestra M1 (nanopartículas esféricas de plata) y el material de referencia (CS_2) se pueden ver en la figura 39, para una energía del pulso de excitación de 2.2 nJ.

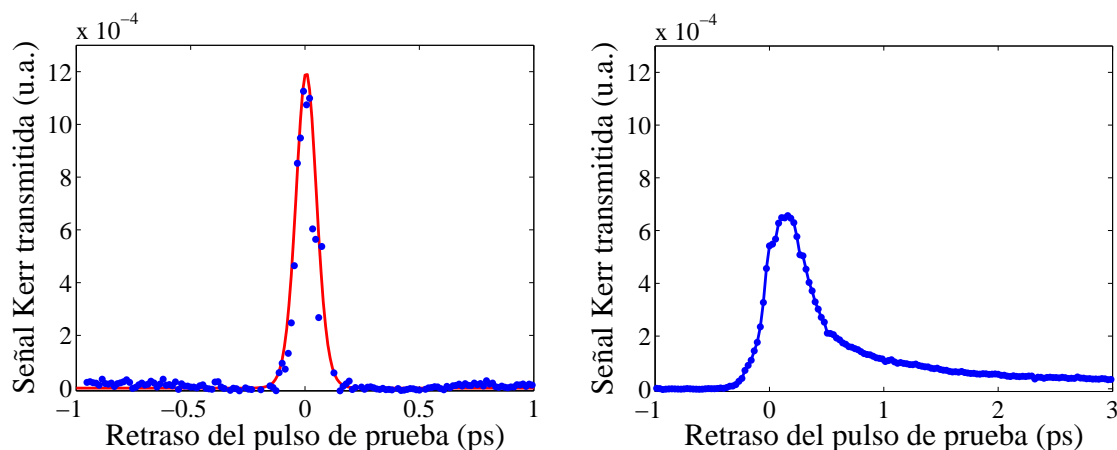


Figura 39. Señal Kerr medida experimentalmente para a) la muestra de nanopartículas de plata en una capa delgada (500nm), y b) un milímetro del material de referencia (CS_2).

En la figura 39 a) podemos observar la señal Kerr obtenida al utilizar la muestra de nanopartículas esféricas de plata como medio no lineal. La recuperación cuasi-instantánea del material es atribuida al movimiento ultrarrápido del gas de electrones en la superficie del metal. La amplitud pico de las señales Kerr de la muestra y la referencia medidas bajo las mismas condiciones experimentales son utilizadas para estimar el valor de la susceptibilidad de tercer orden $\chi^{(3)}$ de la muestra, utilizando la ecuación (68) y valores para el índice de refracción de 1.49 y 1.62 para la muestra y la referencia, respectivamente. Con estos datos determinamos un valor de $\chi^{(3)} = 3.21 \times 10^{-17} \text{ m}^2/\text{V}^2$ ($\chi^{(3)} = 2.29 \times 10^{-9} \text{ esu}$), el cual es superior incluso al valor obtenido para la muestra de nanocristales de silicio analizada en la sección anterior. Un valor de susceptibilidad de esta magnitud en un régimen no resonante, aunado a la posibilidad de obtener

dimensiones de fracciones de micras del material no lineal, resulta bastante interesante para aplicaciones por ejemplo, en el área de óptica integrada.

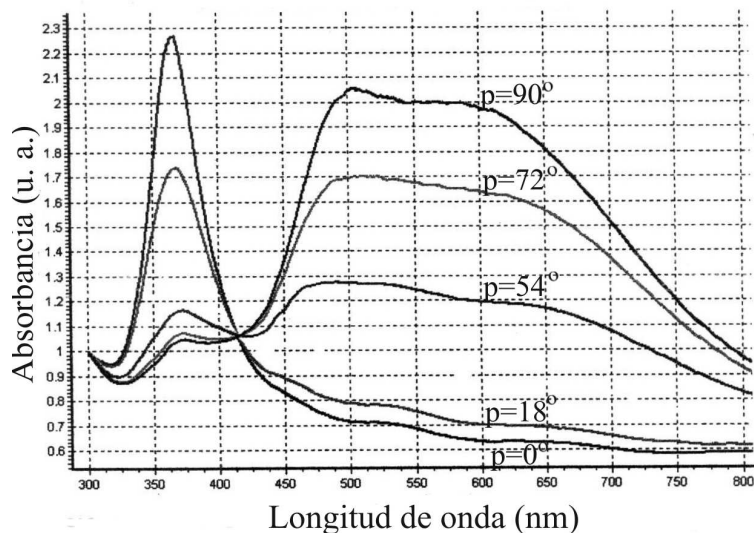


Figura 40. Absorbancia medida para la muestra de nanopartículas de plata deformadas para diferentes polarizaciones de la luz incidente.

Aunque los resultados obtenidos para la muestra M1 resultaron bastante favorables, el caso de la muestra M2 resultó algo diferente. Las muestras formadas por nanopartículas anisotrópicas orientadas presentan una birrefringencia lineal muy significativa. Esta birrefringencia ha sido caracterizada por (Reyes-Esqueda *et al.*, 2008), y está asociada al espectro de absorción con la polarización de la luz, como muestra en la figura 40, en donde podemos observar una diferencia bastante grande entre los espectros de absorción medidos con polarizaciones ortogonales (0° y 90°). Desgraciadamente esta birrefringencia lineal impide la detección de la birrefringencia no lineal inducida por el efecto Kerr óptico. Los experimentos de la compuerta Kerr óptica realizados utilizando la muestra M2 mostraron una alta transmitancia del haz de prueba a través del polarizador de salida (como se observa en la figura 41), de tal forma que la señal debida al efecto Kerr óptico se confunde fácilmente con las fluctuaciones de la señal base debida al efecto lineal. Sin embargo, el hecho de no haber podido determinar el

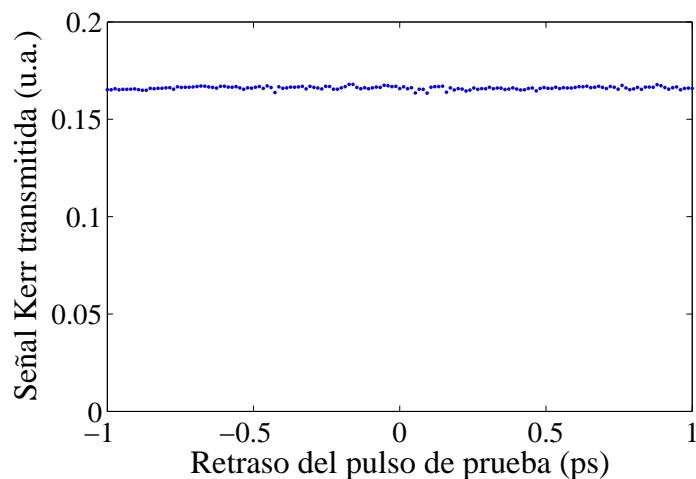


Figura 41. Señal Kerr detectada a través de la compuerta Kerr óptica debido a la birrefringencia lineal de la muestra M2.

valor de susceptibilidad de la muestra mediante la técnica de la compuerta Kerr, no limita la potencialidad del material. Incluso, la característica anisotrópica puede ser utilizada como un parámetro más de ajuste de las propiedades ópticas de la muestra. Estudios de absorción no lineal en una muestra de nanopartículas elongadas de plata, utilizando la técnica de barrido en z , han sido reportados por (Rangel-Rojo *et al.*, 2009). Los resultados demuestran la existencia de una anisotropía considerable en la absorción no lineal para las dos polarizaciones ortogonales del haz incidente: una de las orientaciones presenta saturación de absorción, mientras que para la orientación ortogonal no se observa ningún cambio en la transmitancia debido a la no linealidad.

Capítulo VI

Conclusiones

En este trabajo realizamos un estudio de las propiedades ópticas no lineales de tercer orden de ciertos materiales. Dicho estudio fue realizado mediante el uso de técnicas como la compuerta Kerr óptica con resolución temporal, la técnica excitación-prueba y la autodifracción por mezclado de cuatro ondas. Durante el análisis se puso principal atención en determinar tanto la amplitud del fenómeno no lineal como la dinámica de la respuesta del material. Una respuesta cuasi-instantánea y un valor de susceptibilidad grande resultan ser las características deseables en un material para posibles aplicaciones en el desarrollo de tecnología completamente óptica, aplicada por ejemplo a la conmutación de señales de alta velocidad.

En este trabajo se estudiaron dos tipos de materiales: por un lado materiales orgánicos y por el otro materiales nanoestructurados. Los materiales orgánicos estudiados pertenecen a una familia de tres derivados de amino-triazol (YM24, YM30 y YM50). Los tres materiales presentan estructuras moleculares de tipo donador-aceptor muy similares entre sí, con un radical donador de tipo ferrocenil y un radical aceptor diferente en cada uno de los compuestos. Dichos compuestos fueron estudiados en solución utilizando como herramienta principal la compuerta Kerr óptica con resolución temporal de 80 fs. Los resultados mostraron una respuesta cuasi-instantánea en cada uno de los materiales, lo cual significa que la no linealidad observada se debe únicamente a la contribución electrónica de $\chi^{(3)}$. La amplitud de la señal Kerr medida nos permitió determinar el valor de la susceptibilidad de tercer orden para cada

muestra, a partir de la cual, se determinó la segunda hiperpolarizabilidad γ de cada uno de los materiales. Los valores de γ obtenidos parecen algo diferentes entre sí, lo cual se atribuye a la influencia del radical aceptor sobre la no linealidad del material; sin embargo, a pesar de esta diferencia, los valores de los tres compuestos permanecen en el mismo orden de magnitud ($\sim 10^{-56} C - m^4/V^3$). Por otro lado, se observó que los diferentes grupos aceptores influyen fuertemente sobre las propiedades físicas de los materiales, específicamente observamos una mayor solubilidad y fotoestabilidad en el YM24, lo cual se atribuye al efecto del flúor como radical aceptor.

Durante los experimentos realizados en este estudio utilizamos el CS_2 como material de referencia. Los valores conocidos de susceptibilidad y tiempo de respuesta del CS_2 fueron utilizados para comparar los resultados obtenidos en los diferentes materiales estudiados. Dadas las características físicas observadas en el YM24 y una susceptibilidad de tercer orden similar a la del CS_2 para una solución a 4mM de concentración, el YM24 es considerado un buen candidato para el desarrollo de dispositivos fotónicos.

Además de la familia de amino-triazol, en este trabajo estudiamos las propiedades no lineales en una película delgada de nitruro de silicio conteniendo nanopartículas de silicio embebidas en ella. Los resultados experimentales obtenidos nos permitieron determinar el valor de la susceptibilidad $\chi^{(3)}$ de la muestra nanoestructurada, el cual resultó ser casi tres órdenes de magnitud mayor que el valor de la susceptibilidad del CS_2 . El alto valor de la susceptibilidad aunado a la respuesta cuasi-instantánea del material y su alto umbral de daño permiten concluir que este material tiene grandes posibilidades tanto en aplicaciones completamente ópticas como optoelectrónicas, gracias a la compatibilidad del silicio con estas dos áreas de aplicación.

Por último, dos materiales nanoestructurados más fueron estudiados y comparados en este trabajo: el primero conteniendo nanopartículas esféricas de plata y el segundo conteniendo nanopartículas alargadas de plata orientadas en una dirección. El material que contiene nanopartículas esféricas mostró muy buenas propiedades ópticas no lineales: un valor alto de la susceptibilidad de tercer orden, atribuido a la parte real de $\chi^{(3)}$ (tres ordenes de magnitud mayor a la susceptibilidad reportada para el CS_2), una res-

puesta cuasi-instantánea y bajas pérdidas por absorción lineal y no lineal del material. El material con nanopartículas alargadas, por otro lado, muestra una alta birrefringencia lineal, la cual impide la detección de la birrefringencia no lineal inducida a partir del experimento del efecto Kerr óptico; sin embargo, a pesar de esto, consideramos que las partículas elongadas de plata pueden tener gran aplicación en la manipulación de señales ópticas dependientes de la polarización, dado que en este material se ha demostrado la dependencia de la no linealidad con el estado de polarización de la luz.

Además de los materiales reportados en este trabajo, se hicieron estudios también en algunos otros materiales; sin embargo los resultados obtenidos no fueron favorables, por lo que consideramos no incluirlos en el análisis. Del grupo de los materiales orgánicos realizamos estudios en un material derivado de poli-diacetileno (poli-DCHD) en forma de nanocristales en suspensión. La muestra de poli-DCHD resultó ser físicamente estable y homogénea; sin embargo, los experimentos del efecto Kerr óptico realizados bajo un régimen no resonante no mostraron evidencia de una birrefringencia inducida en el material, a pesar de que este material había sido reportado con un alto valor de $\chi^{(3)}$ medido en resonancia. Los resultados experimentales realizados nos hacen pensar que el valor de $\chi^{(3)}$ fuera de resonancia es por mucho más pequeño, de tal forma que no es posible observar el efecto no lineal con la energía por pulso aplicada (3.2 nJ).

Otro de los materiales estudiados se trata de un material orgánico: nanoesferas de ftalocianina (VOPc) con recubrimiento metálico de oro. Las nanoesferas de VOPc suspendidas en una solución acuosa fueron probadas mediante el efecto Kerr óptico; sin embargo, el material resultó ser muy inestable físicamente. Las nanoesferas suspendidas en la solución se unieron entre sí formando conglomerados de partículas, los cuales producen esparcimiento de la luz incidente por lo que la señal Kerr no pudo ser obtenida.

Además del estudio no lineal de los materiales, una de las contribuciones principales en este trabajo fue la implementación en el laboratorio del arreglo experimental de la compuerta Kerr óptica con resolución temporal en escala de femtosegundos, el cual puede continuar usándose como herramienta de estudio para trabajos futuros. La alta

resolución temporal de la técnica (80 fs) nos permitió identificar los tres mecanismos físicos (electrónico, vibracional y reorientacional) que contribuyen a la respuesta no lineal del CS₂.

Con el arreglo de la compuerta Kerr óptica se probaron, además de los materiales ya mencionados, algunos otros materiales potencialmente interesantes por sus propiedades ópticas no lineales de tercer orden. Entre ellos podemos mencionar: CS₂ dopado al 1 % con azufre; este material presentó características de absorción lineal y no lineal muy similares al CS₂ sin dopar; sin embargo, los resultados del experimento Kerr (en 1 mm de material) mostraron un comportamiento diferente, en el que la señal Kerr transmitida es máxima en ausencia del pulso de excitación y se reduce al mínimo en el punto de cero retraso. El tiempo de respuesta del material, es sin embargo, similar al del CS₂ sin dopar.

Los experimentos realizados en una muestra de selenuro de zinc de 0.5 mm de espesor mostraron una amplitud de la señal Kerr mayor que la obtenida en 1 mm de CS₂; además, en la respuesta del material pudimos observar una pequeña asimetría con un tiempo de respuesta mayor a la duración del pulso para retrasos positivos del pulso de prueba. Esta respuesta más lenta del material se debe posiblemente a una contribución no lineal de origen vibracional.

Una película delgada de titanio, desarrollada en el Instituto de Física de la Universidad Autónoma de Puebla, fue también probado mediante la compuerta Kerr óptica con resolución temporal. Una muestra de este material, etiquetado como TO42, mostró resultados preliminares en los que se puede distinguir una señal Kerr considerable.

En conclusión, materiales orgánicos y nanoestructurados son indudablemente una gran opción como materiales no lineales de tercer orden, en los que se tiene una gran libertad de diseño debido a la enorme variedad de estructuras posibles; sin embargo, a la par con el diseño de nuevos materiales está la necesidad de un estudio completo *a posteriori* de sus propiedades ópticas. Los estudios realizados en esta tesis confirman el potencial que tienen algunos de estos materiales novedosos en una gran variedad de aplicaciones prácticas.

Los resultados obtenidos en este trabajo de tesis dieron origen a la publicación de tres artículos científicos, uno de ellos es resultado directo de los estudios realizados en este trabajo (Tamayo-Rivera *et al.*, 2008), y dos más que fueron realizados en colaboración con Carlos Torres Torres en el IFUNAM (Torres-Torres *et al.*, 2008a,b). Algunos de los resultados obtenidos en este estudio fueron utilizados además por Raúl Rangel Rojo, para formar parte de los resultados mostrados en el capítulo de libro (Rangel-Rojo, 2009).

VI.1. Trabajo a futuro

Dentro del área de estudio de nuevos materiales existe mucho trabajo aún por realizar. Entre las posibles actividades que proponemos como trabajo a futuro podemos mencionar:

- Optimizar el proceso de crecimiento de cristales macroscópicos de YM24 y estudiar la no linealidad del YM24 cristalino.
- Implementar la técnica de la compuerta Kerr óptica con resolución temporal utilizando pulsos ultracortos a una longitud de onda $\lambda = 415$ nm provenientes del segundo armónico del láser de titanio zafiro ($\lambda = 830$ nm). Este experimento nos permitiría obtener la no linealidad Kerr del YM24 para un régimen resonante.
- Implementar la compuerta Kerr óptica utilizando el láser de titanio zafiro amplificado, con esto será posible realizar estudios de la no linealidad del material como función de la energía incidente.
- Realizar estudios completos en materiales como el TO42, el cual en base a los resultados preliminares obtenidos, parece tener potencial como material no lineal de tercer orden.

Referencias

- Agrawal, G. P. (2001). *Nonlinear Fiber Optics*. Academic Press, USA, tercera edición. 466 pp.
- Agrawal, G. P., Cojan, C., y Flytzanis, C. (1978). Nonlinear optical properties of one-dimensional semiconductors and conjugated polymers. *Phys. Rev. B*, **17**(2): 776–789.
- Alfano, R. R. (1984). *Semiconductors probed by ultrafast laser spectroscopy, volume II*. Academic Press., USA. 555.
- Barnes, W. L., Dereux, A., y Ebbesen, T. W. (2003). Surface plasmon subwavelength optics. *Nature*, **424**: 824–830.
- Bodige, S. G., Mendez-Rojas, M. A., y Watson, W. H. (1999). 2-amino-1,2,3-triazol derivatives. *J. Chem. Cryst.*, **29**(8): 931–942.
- Bolger, J., Harvey, T. G., Ji, W., Kar, A. K., Molyneux, S., Wherrett, B. S., Bloor, D., y Norman, P. (1992). Near-resonant third-order optical nonlinearities in p-toluene sulfonate polydiacetilene. *J. Opt. Soc. Am. B*, **9**(9): 1552–1557.
- Bolger, J., Kar, A. K., Wherrett, B. S., DeSalvo, R., Hutchings, D. C., y Hagan, D. J. (1993). Nondegenerate two-photon absorption spectra of ZnSe, ZnS and ZnO. *Opt. Commun.*, **97**: 203–209.
- Boyd, R. W. (1992). *Nonlinear Optics*. Academic Press, San Diego. 439 pp.
- Butcher, P. N. y Cotter, D. (1990). *The Elements of Nonlinear Optics*. Cambridge University Press, Sydney, primera edición. 344 pp.
- Camacho, M. A., Kar, A. K., Wherrett, B. S., Bakarezos, M., Rangel-Rojo, R., Yamada, S., Matsuda, H., Kasai, H., y Nakanishi, H. (2005). All-optical switching potentiality in Fabry-Perot devices containing poly-DCHD. *Opt. Commun.*, **251**: 376–387.
- de Araújo, C. B., Gomes, A. S. L., Becerra-Jr, A. G., da Silva-Filho, D. A., y de Melo, C. P. (1998). Nonlinear optical properties of organic materials. *SPIE*, **3572**: 12–20.
- del Fatti, N. y Vallée, F. (2001). Ultrafast optical nonlinear properties of metal nanoparticles. *Appl. Phys. B*, **73**: 383–390.
- Diels, J.-C. y Rudolph, W. (1996). *Ultrashort Laser Pulse Phenomena*. Academic Press, USA. 581 pp.
- Dini, D., Yang, G. Y., y Hanack, M. (2003). Perfluorinated phthalocyanines for optical limiting: Evidence for direct correlation between substituent electron withdrawing character and the nonlinear optical effect. *J. of Chem Phys.*, **119**(9): 4857–4864.

- Dong, G., Tao, H., Chu, S., Wang, S., Zhao, X., Gong, Q., Xiao, X., y Lin, C. (2007). Study on the structure dependent ultrafast third-order optical nonlinearity of $GeS_2 - In_2S_3$ chalcogenide glasses. *Opt. Commun.*, **270**: 373–378.
- García-Arthur, M. A., Rangel-Rojo, R., Jamasbi, N., y Mohebi, M. (2003). Diseño y construcción de un autocorrelador de pulsos de femtosegundos usando absorción de dos fotones en un diodo luminiscente. *Revista Mexicana de Física*, **49**(3): 258–263.
- Ghosal, S., Samoc, M., Prasad, P. M., J., J., y Tufariello (1990). Optical nonlinearities of organometallic structures: aril and vinyl derivatives of ferrocene. *Phys. Chem.*, **94**: 2847–2851.
- Green, M. L. H., Marder, S. R., Thompson, M. E., Bandy, J. A., Bloor, D., Kolinsky, P. V., y Jones, R. J. (1987). Synthesis and structure of (cis)-[1-ferrocenyl-2-(4-nitrophenyl)ethylene]. An organic transition metal compound with a large second-order optical nonlinearity. *Nature*, **330**: 360–362.
- Haglund Jr, R. F., Yang, L., Magruder, R. H., White, C. W., Zuhr, R. A., Yang, L., Dorsinville, R., y Alfano, R. R. (1994). Non linear optical properties of metal-quantum-dot composites synthesized by ion implantation. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, **B91**: 493–504.
- Hecht, E. (2000). *Óptica*. Pearson, Addison Wesley, Madrid. 708 pp.
- Helwarth, R. (1977). Third-order optical Susceptibilities of liquids and solids. *Prog. Quant. Electron.*, **5**: 1–68.
- Inouye, H., Tanaka, K., Tanahashi, I., Hattori, T., y Nakatsuka, H. (2000). Ultrafast Optical Switching in a Silver Nanoparticle System. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **39**: 5132–5133.
- Ippen, E. P. y Shank, C. V. (1975). Picosecond response of a high-repetition-rate CS_2 optical Kerr Gate. *Appl. Phys. Lett.*, **26**(3): 92–93.
- J. S. Shirk, J. R. Lindle, F. J. B. M. E. B. (1992). Third-order optical nonlinearities of bis(phthalocyanines). *J. Phys. Chem.*, **96**(14): 5847–5852.
- Jayaprakash, K. N., Ray, P. C., Matsuoka, I., Bhadbhade, M. M., Puranik, V. G., Das, P., Nishihara, H., y Sarkar, A. (1999). Ferrocene in conjugation with a fischer carbene: synthesis, nlo and electrochemical behavior of a novel organo-metallic push-pull system. *Organometallics*, **18**: 3851–3858.
- Kalpouzos, C., Lotshaw, W. T., McMorro, D., y Kenney-Wallace, G. A. (1987). Femtosecond laser-induced Kerr response in liquid CS_2 . *J. Phys. Chem.*, **91**: 2028–2030.
- Kim, T. Y., Park, N. M., Kim, K.-H., Sung, G. Y., Ok, Y. W., Sung, T. Y., y Choi, C. . (2004). Quantum confinement effect of silicon nanocrystals in situ grown in silicon nitride films. *Appl. Phys. Lett.*, **85**: 5355–5357.

- Kolwas, K. y Derkachova, A. (2006). Multipolar plasmon resonance frequencies and plasmon damping rates in free-electron metal nanospheres. sodium case. En *Proc. of the Symposium on Photonics Technologies*. Wroclaw, Poland.
- Marder, S. R., Perry, J. W., Tiemann, B. G., y Schaefer, W. P. (1991). Organometallics salts with large second harmonic generation powder efficiencies: (E)-1-ferrocenyl-2-(1-methyl-4-pyridiniumyl)ethylene salts. *Organometallics*, **10**(6): 1896–1901.
- Matsuda, H., Molyneux, S., Kar, A. K., Okada, S., Nakanishi, H., y Wherrett, B. S. (1993). *Organic materials for nonlinear optics III*. Royal Society of chemistry, Cambridge. 219 pp.
- Méndez-Rojas, M. A., Bodige, S. G., y Watson, W. H. (1999). Structure and properties of potential nonlinear optical materials. *J. Chem. Cryst.*, **29**(12): 1225–1234.
- Minoshima, K., Taiji, M., y Kobayashi, T. (1991). Femtosecond time-resolved interferometry for the determination of complex nonlinear susceptibility. *Opt. Lett.*, **16**(21): 1683–1685.
- Mizrahi, V., DeLong, K. W., Stegeman, G. I., Saifi, M. A., y Andrejco, M. J. (1989). Two-photon absorption as a limitation to all-optical switching. *Opt. Lett.*, **14**(20): 1140–1142.
- Nalwa, H. S. (1997). Third-order nonlinear optical properties of pyridine-and ferrocene-containing polyazines. *Mater. Lett.*, **33**: 23–26.
- Olsson, B.-E. y Blumenthal, D. (2001). WDM to OTDM multiplexing using an ultrafast all-optical wavelengthconverter. *Photonics Tech. Lett, IEEE*, **13**(9): 1005–1007.
- Prasad, P. N. y Williams, D. J. (1991). *Introduction to Nonlinear optical effects in molecules and polymers*. Wiley interscience. USA, USA. 307 pp.
- Presi, M., D’Errico, A., Contestabile, G., y Ciaramella, E. (2004). High power, multiwavelength 40 GHz pulse source for WDM-OTDM applications. *Opt. Commun.*, **233**: 359–362.
- Rangel Rojo, R. (1994). *Picosecond third-order nonlinearities in organic materials and chalcogenide glasses*. Tesis de doctorado, Heriot-Watt University.
- Rangel-Rojo, R. (2009). *Third-order nonlinear optical properties of donor-acceptor molecules*, capítulo 7. Research Signpost, India.
- Rangel-Rojo, R., Kosa, T., Hajto, E., Ewen, P. J. S., Owen, A. E., Kar, A. K., y Wherrett, B. S. (1994). Near-infrared optical nonlinearities in amorphous chalcogenides. *Opt. Commun.*, **109**: 145–150.

- Rangel-Rojo, R., Yamada, S., Matsuda, H., Kasai, H., Nakanishi, H., Kar, A. K., y Wherrett, B. S. (1998). Spectrally resolved third-order nonlinearities in polydiacetylene microcrystals: influence of particle size. *J. Opt. Soc. Am. B*, **15**(12): 2937–2945.
- Rangel-Rojo, R., Matsuda, H., Kasai, H., y Nakanishi, H. (2000). Irradiance dependence of the resonant nonlinearities in an organic material. *J. Opt. Soc. Am. B*, **17**(8): 1376–1382.
- Rangel-Rojo, R., Stranges, L., Kar, A. K., Méndez-Rojas, M. A., y Watson, W. H. (2002). Saturation in the near-resonance nonlinearities in a triazole-quinone derivative. *Opt. Commun.*, **203**: 385–391.
- Rangel-Rojo, R., Kimura, K., Matsuda, H., Méndez-Rojas, M. A., y Watson, W. H. (2003). Dispersion of the third-order nonlinearity of a metallo-organic compound. *Opt. Commun.*, **228**: 181–186.
- Rangel-Rojo, R., McCarthy, J., Bookey, H. T., Kar, A. K., Rodriguez-Fernandez, L., Cheang-Wong, J. C., Crespo-Sosa, A., Lopez-Suarez, A., Oliver, A., Rodriguez-Iglesias, V., y Silva-Pereyra, H. G. (2009). Anisotropy in the nonlinear absorption of elongated silver nanoparticles in silica, probed by femtosecond pulses. *Opt. Commun.*, **282**(9): 1909–1912.
- Reyes-Esqueda, J. A., Torres-Torres, C., Cheang-Wong, J. C., Crespo-Sosa, A., Rodriguez-Fernandez, L., Noguez, C., y Oliver, A. (2008). Large optical birefringence by anisotropic silver nanocomposites. *Opt. Express.*, **16**(2): 710–717.
- Ricard, R., Roussignol, P., y Flytzanis, C. (1985). Surface-mediated enhancement of optical phase conjugation in metal colloids. *Opt. Lett.*, **10**(10): 511–513.
- Schäfer, F. P., Snavely, B. B., Schank, C. V., Ippen, E. P., Drexhage, K. H., y Hänsch, T. W. (1973). *Dye Lasers*. Springer-Verlag, New York, USA. 285 pp.
- Sheik-Bahae, M., Said, A. A., Wei, T.-H., Hagan, D. J., y Stryland, E. W. V. (1990). Sensitive Measurement of optical Nonlinearities using a single beam. *IEEE J. Quantum Electron*, **26**(4): 760–769.
- Sutherland, R. L. (1996). *Handbook of Nonlinear Optics*. Marcel Dekker. 685 pp.
- Tamayo-Rivera, L., Rangel-Rojo, R., Mao, Y., y Watson, W. H. (2008). Ultra fast third-order non-linear response of amino-triazole donor-acceptor derivatives by optical Kerr effect. *Opt. Commun.*, **281**: 5239–5243.
- Torres-Torres, C., Khomenko, A. V., Tamayo-Rivera, L., Rangel-Rojo, R., Mao, Y., y Watson, W. H. (2008a). Measurements of nonlinear optical refraction and absorption in an amino-triazole push-pull derivative by a vectorial self-diffraction method. *Opt. Commun.*, **281**: 3369–3374.

- Torres-Torres, C., López-Suárez, A., Tamayo-Rivera, L., Rangel-Rojo, R., Alonso, A. C.-S. J. C., y Oliver, A. (2008b). Thermo-optic effect and optical third order nonlinearity in nc-Si embedded in a silicon-nitride film. *Opt. Express.*, **16**(22): 18390–18396.
- Wherrett, B. S., Smirl, A. L., y Bogges, T. F. (1983). Theory of degenerate four-wave mixing in picosecond excitation-probe experiments. *IEEE J. Quantum Electron.*, **19**(4): 980–690.
- Yang, G. Y., Hanack, M., Lee, Y. W., Chen, Y., Lee, M. K. Y., y Dini, D. (2003). Synthesis and nonlinear optical properties of fluorine containing naphthalocyanines. *Chem. A European Journal.*, **9**(12): 2758–2762.
- Yang, H., Wang, X., Ren, Q., Zhang, G., Sun, X., Feng, L., Wang, S., y Wang, Z. (2005). Study on the third-order nonlinear optical properties of bis(tetrabutylammonium)bis(1,3-dithiole-2-thione-4,5-dithiolato)cadium. *Opt. Commun.*, **256**: 256–260.
- Yu, B. L., Bykov, A. B., Qiu, T., Ho, P. P., Alfano, R. R., y Borrelli, N. (2003). Femtosecond optical Kerr shutter using lead-bismuth-gallium oxide glass. *Opt. Commun.*, **215**: 407–411.

Apéndice A

Irradiancia, potencia, fluencia y energía

Los pulsos de femtosegundos son ampliamente utilizados en óptica no lineal debido a que éstos concentran la energía del pulso en un tiempo muy corto, lo cual permite alcanzar potencias pico muy altas. Si además esta potencia pico se enfoca sobre un área pequeña, se pueden obtener irradiancias pico mucho muy altas. La irradiancia nos indica la distribución tanto espacial como temporal de la energía en el pulso.

Los pulsos cortos son generalmente referidos por su energía y su duración; sin embargo, muchos de los fenómenos ópticos no lineales son función de la irradiancia pico o de la fluencia pico del pulso más que de la energía incidente. En este apéndice mostramos la relación que existe entre estos diferentes términos definidos utilizando el sistema MKSA.

A.1. Definición de Irradiancia

La irradiancia I de un campo electromagnético se define como el promedio temporal del vector de Poynting, y puede expresarse como (Hecht, 2000):

$$I = \frac{1}{T} \int_{t-T/2}^{t+T/2} (\mathbf{E} \times \mathbf{H}) dt, \quad (79)$$

donde \mathbf{E} y \mathbf{H} son las componentes eléctrica y magnética del campo, las cuales pueden ser expresadas en términos de exponenciales complejas de la forma:

$$\mathbf{E} = \frac{1}{2}E_0(r, t)e^{-i\omega t} + \frac{1}{2}E_0^*(r, t)e^{i\omega t}, \quad (80)$$

$$\mathbf{H} = \frac{1}{2}H_0(r, t)e^{-i\omega t} + \frac{1}{2}H_0^*(r, t)e^{i\omega t}, \quad (81)$$

El vector de Poynting se obtiene a través del producto vectorial $\mathbf{E} \times \mathbf{H}$, en el cual interviene sólo la dependencia espacial de los campos eléctrico y magnético. De este producto resultan términos que oscilan al doble de la frecuencia del campo (2ω); sin embargo, el promedio temporal en la definición de irradiancia elimina la variación rápida del vector de Poynting al considerar la aproximación a envolventes lentas, resultando en:

$$I = \frac{1}{2}Re\left\{E_0(r, t) \times H_0^*(r, t)\right\}. \quad (82)$$

Por definición tenemos que $E_0(r, t) \times H_0^*(r, t) = |E_0(r, t)||H_0^*(r, t)| \cos \theta$, con $\theta = 90^\circ$. Considerando la relación entre E_0 y H_0 dada por la admitancia óptica, $H_0 = n_0\epsilon_0 c E_0$, podemos expresar I en función de la envolvente del campo eléctrico, donde además hemos substituido $E_0(r, t) = E_0(r, t)e^{ikr}$ y $H_0^*(r, t) = H_0(r, t)e^{-ikr}$, resultando en:

$$I = \frac{1}{2}n_0\epsilon_0 c |E_0(r, t)|^2. \quad (83)$$

Si consideramos un pulso con una distribución gaussiana tanto espacial como temporal en la envolvente del campo:

$$E_0(r, t) = E_0 e^{-r^2/w^2} e^{-t^2/\tau^2}, \quad (84)$$

donde w y τ son el radio y la duración (HW1/eM) de la envolvente del campo, podemos expresar su irradiancia como $I(r, t) = \frac{1}{2}n_0\epsilon_0 c E_0^2 e^{-2r^2/w^2} e^{-2t^2/\tau^2}$, donde además podemos redefinir: $I_0 = \frac{1}{2}n_0\epsilon_0 c E_0^2$ como la amplitud de la irradiancia en eje, $r_0 = w/\sqrt{2}$ como

el radio (HW1/eM) en la distribución espacial de irradiancia y $t_0 = \tau/\sqrt{2}$ como la duración (HW1/eM) del pulso también en irradiancia. Entonces podemos reescribir la distribución de irradiancia como:

$$I(r, t) = I_0 e^{-r^2/r_0^2} e^{-t^2/t_0^2}. \quad (85)$$

La energía total del pulso está dada por la integración tanto espacial como temporal de la distribución de irradiancia sobre la extensión total del pulso,

$$\mathcal{E} = \int_{-\infty}^{\infty} \int_0^{\infty} I(r, t) dA dt. \quad (86)$$

La integración de la irradiancia sobre la sección transversal del haz da origen a lo que se conoce como potencia del pulso, mientras que la integración temporal de la irradiancia se conoce como fluencia del pulso.

A.2. Relación entre irradiancia y potencia

La potencia del pulso $P(t)$ se define como el flujo de la energía por unidad de tiempo. Para obtener potencia del pulso integramos la expresión (85) sobre el área iluminada:

$$P(t) = \int_0^{\infty} I_0 e^{-t^2/t_0^2} e^{-r^2/r_0^2} dA, \quad (87)$$

donde el diferencial de área para una distribución de irradiancia con geometría radial está dado por $dA = 2\pi r dr$, entonces:

$$P(t) = I_0 e^{-t^2/t_0^2} \int_0^{\infty} e^{-r^2/r_0^2} (2\pi r) dr, \quad (88)$$

por lo tanto, la potencia del pulso es:

$$P(t) = r_0^2 \pi I_0 e^{-t^2/t_0^2}. \quad (89)$$

A.3. Relación entre irradiancia y fluencia

La fluencia del pulso $F(r)$ representa el flujo de energía por unidad de área irradiada.

Para determinar la fluencia del pulso integramos la expresión (85) respecto al tiempo.

$$F(r) = I_0 e^{-r^2/r_0^2} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-t^2/t_0^2} dt, \quad (90)$$

La expresión (90) es una función de la forma $\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} dx$, la cual puede ser resuelta considerando su similitud con la función de densidad de probabilidad gaussiana, dado el hecho de que en una función de probabilidad $\int_{-\infty}^{\infty} f(x) dx = 1$.

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-t^2/2\sigma^2} dt = 1, \quad (91)$$

redefinimos entonces $t_0^2 = 2\sigma^2$ en la ecuación (90) para obtener:

$$F(r) = t_0\sqrt{\pi}I_0 e^{-r^2/r_0^2}. \quad (92)$$

A.4. Relación entre fluencia y energía

Para encontrar la energía de un pulso gaussiano debemos integrar la fluencia sobre toda el área iluminada:

$$\mathcal{E} = \int_0^{\infty} F dA, \quad (93)$$

donde el diferencial de área para una distribución de irradiancia con geometría radial está dado por $dA = 2\pi r dr$; por lo tanto, la energía total del pulso con distribución espacial gaussiana se obtiene con:

$$\mathcal{E} = \int_0^{\infty} t_0\sqrt{\pi}I_0 e^{-r^2/r_0^2} (2\pi r) dr. \quad (94)$$

$$\mathcal{E} = I_0\sqrt{\pi^3}t_0r_0^2. \quad (95)$$

La relación entre irradiancia y energía (95) permite calcular el valor de la irradiancia pico del pulso I_0 a partir de la energía por pulso \mathcal{E} medida, utilizando:

$$I_0 = \frac{\mathcal{E}}{\sqrt{\pi^3} t_0 r_0^2}. \quad (96)$$

La energía del pulso se obtiene fácilmente con cualquier medidor de energía; sin embargo, para pulsos cortos a una alta repetición la energía por pulso se puede obtener a partir de la potencia promedio P_{prom} medida utilizando un detector lento y un medidor de potencia convencional. Si conocemos la potencia promedio del láser pulsado, podemos determinar su energía por pulso dividiendo la potencia promedio entre la frecuencia de repetición de los pulsos $\mathcal{E} = P_{prom}/f_{rep}$. Un láser con una potencia promedio de 300 mW y una frecuencia de repetición de 94 MHz tiene una energía por pulso de 3.2 nJ, con el cual se puede obtener una irradiancia pico de 1 GW/cm², usando por ejemplo, $t_0 = 48$ fs (HW1/eM) y $r_0 = 33\mu\text{m}$ (HW1/eM).

Apéndice B

Relación entre diferentes coeficientes no lineales

La relación numérica entre la susceptibilidad de tercer orden $\chi^{(3)}$ y el índice de refracción no lineal n_2 es una de las causas más comunes de confusión en el área de la óptica no lineal. El índice de refracción no lineal es un término que no ha sido estandarizado entre los diferentes autores, por lo tanto, su definición depende totalmente de la convención utilizada por cada uno de ellos (Butcher y Cotter, 1990).

En esta sección se describe el procedimiento utilizado para determinar la relación entre el índice de refracción no lineal n_2 descrito en función de la irradiancia y la susceptibilidad no lineal $\chi^{(3)}$ definida en el Sistema Internacional de Unidades (SI) a partir de la polarización no lineal de tercer orden. La relación que se obtiene utilizando esta convención es la que se utiliza en este trabajo; sin embargo, mostramos también una expresión alternativa para el índice de refracción no lineal \tilde{n}_2 definido en función de la magnitud del campo eléctrico incidente, también en el SI.

Aunque muchos autores utilizan el SI, algunos otros prefieren el sistema de unidades electrostáticas (esu, por sus siglas en inglés). En este apéndice mostramos la expresión que relaciona el índice de refracción no lineal \tilde{n}_2 con la susceptibilidad no lineal de tercer orden $\chi^{(3)}$ en el sistema de unidades electrostáticas.

B.1. Relación entre el índice de refracción no lineal y la susceptibilidad de tercer orden en el SI

Comenzamos por escribir el campo eléctrico bajo una aproximación cuasi-monocromática, como se expresa en el capítulo III:

$$\mathbf{E}(t) = \frac{1}{2} \left[\mathbf{E}_\omega(t) e^{-i\omega t} + \mathbf{E}_\omega^*(t) e^{i\omega t} \right], \quad (97)$$

además, consideramos la polarización inducida en un medio como una contribución de la polarización lineal y la polarización no lineal de tercer orden:

$$P_{NL} = \epsilon_0 \chi^{(1)}(-\omega; \omega) E(\omega) + \epsilon_0 \frac{3}{4} \chi^{(3)}(-\omega; \omega, -\omega, \omega) |E(\omega)|^2 E(\omega), \quad (98)$$

donde $K=3/4$ es el factor numérico correspondiente al proceso no lineal del efecto Kerr óptico, el cual se obtiene al considerar de manera implícita la permutación intrínseca de simetría en la polarización no lineal inducida (Butcher y Cotter, 1990). La susceptibilidad efectiva del material χ_{ef} puede entonces expresarse como:

$$\chi_{ef} = \chi^{(1)}(-\omega; \omega) + \frac{3}{4} \chi^{(3)}(-\omega; \omega, -\omega, \omega) |E(\omega)|^2. \quad (99)$$

Por otro lado consideramos el índice de refracción efectivo n_{ef} definido en función de la irradiancia:

$$n_{ef} = n_0 + n_2 I, \quad (100)$$

donde n_0 es el índice de refracción lineal y n_2 el índice de refracción no lineal. En esta expresión consideramos la irradiancia definida como $I = \frac{1}{2} \epsilon_0 n_0 c |E(\omega)|^2$, obtenida del apéndice anterior. La susceptibilidad efectiva se expresa en función de la irradiancia para relacionarla con el índice de refracción efectivo, por medio de $n_{ef}^2 = 1 + Re\chi_{ef}$, de tal forma obtenemos:

$$n_0^2 + 2n_0 n_2 I + n_2^2 I^2 = 1 + Re\chi^{(1)} + \frac{6}{4\epsilon_0 n_0 c} Re\chi^{(3)} I. \quad (101)$$

En la ecuación (101) despreciamos el término cuadrático en n_2 por ser muy pequeño comparado con los otros términos, e identificamos el término correspondiente a la parte lineal $n_0^2 = 1 + Re\chi^{(1)}$, para obtener que:

$$n_2 = \frac{3}{4\epsilon_0 n_0^2 c} Re\chi^{(3)}, \quad (102)$$

donde el índice de refracción no lineal n_2 tiene unidades de m^2/W , las cuales son el inverso de las unidades de la irradiancia.

Una convención diferente se obtiene al definir el índice de refracción efectivo de la ecuación (100) en función del campo eléctrico:

$$n_{ef} = n_0 + \tilde{n}_2 |E|^2, \quad (103)$$

donde n_0 es el índice de refracción lineal y \tilde{n}_2 el índice de refracción no lineal. Un desarrollo similar al anterior nos muestra una relación entre \tilde{n}_2 y $\chi^{(3)}$ dada por:

$$\tilde{n}_2 = \frac{3}{8n_0} Re\chi^{(3)}, \quad (104)$$

donde el índice de refracción no lineal \tilde{n}_2 tiene unidades de m^2/V^2 , las cuales son el inverso de las unidades del campo eléctrico. En la literatura se utilizan tanto n_2 como \tilde{n}_2 , la relación entre ambos parámetros se obtiene al igualar las ecuaciones (100) y (103), de forma que obtenemos: $n_2 = 2\tilde{n}_2/\epsilon_0 n_0 c$.

Como estas dos variantes de la expresión del índice de refracción no lineal, existen en la literatura algunas otras (Butcher y Cotter, 1990), dependiendo si incluimos o no el término $1/2$ en la definición del campo, o utilizamos o no el factor K implícito en la definición de la susceptibilidad, sin mencionar el sistema de unidades utilizado. Aunque todas estas expresiones son correctas, es necesario para fines de comparación conocer qué convención utiliza el autor para calcular el valor de n_2 que está reportando.

B.2. Relación entre el índice de refracción no lineal y la susceptibilidad de tercer orden en esu

Un desarrollo similar al de la sección anterior se utiliza para determinar la relación entre \tilde{n}_2 y $\chi^{(3)}$ en el sistema de unidades electrostáticas. En este sistema la susceptibilidad efectiva del material χ_{ef} está dada por:

$$\chi_{ef} = \chi^{(1)}(-\omega; \omega) + \frac{3}{4}\chi^{(3)}(-\omega; \omega, -\omega, \omega)|E(\omega)|^2. \quad (105)$$

con $\chi^{(1)}$ y $\chi^{(3)}$ dadas en unidades electrostáticas. Por otro lado expresamos el índice de refracción efectivo en función del campo eléctrico E como:

$$n_{ef} = n_0 + \tilde{n}_2|E|^2, \quad (106)$$

donde E está expresado en statvolt/cm[†] y $n_0^2 = 1 + 4\pi \text{Re}\chi_{\text{esu}}^{(1)}$; por lo que obtenemos:

$$\tilde{n}_2(\text{esu}) = \frac{3\pi}{2n_0}\chi_{\text{esu}}^{(3)}. \quad (107)$$

B.2.1. Relaciones entre los sistemas de unidades esu y SI

Algunos autores utilizan el Sistema Internacional de unidades (SI o MKSA) mientras que algunos otros prefieren el sistema de unidades electrostáticas (esu). La diferencia fundamental entre estos dos sistemas está en la definición de la carga electromagnética: en el SI la unidad de corriente forma una de las unidades básicas (Ampere), a partir de la cual se define la carga como la cantidad de electricidad transportada en un segundo por una corriente determinada. En el sistema de unidades electrostáticas, por otro lado, se define la carga en función de la fuerza que ésta ejerce sobre otras cargas, mientras que la corriente eléctrica se define como carga por unidad de tiempo. En este caso, la unidad básica de carga es el statcoulomb (1 Coulomb = 2997924580 statcoulomb)

[†]1 statvolt cm⁻¹=(c/10⁴)V/m

Debido a que ambos sistemas son igualmente utilizados en óptica no lineal, los valores de susceptibilidad reportados en esta tesis se muestran tanto en SI como en esu. En este apéndice se muestra la relación de conversión del índice de refracción no lineal, la susceptibilidad de tercer orden y la segunda hiperpolarizabilidad microscópica entre estos dos sistemas de unidades (Sutherland, 1996). La relación de conversión del índice de refracción no lineal \tilde{n}_2 entre los dos sistemas es:

$$\tilde{n}_2(\text{m}^2/\text{V}^2) = \frac{1}{3^2} \times 10^{-8} \tilde{n}_2(\text{esu}), \quad (108)$$

mientras que la relación de conversión para la susceptibilidad no lineal $\chi^{(3)}$ esta dada por:

$$\chi^{(3)}(\text{m}^2/\text{V}^2) = \frac{4\pi}{3^2} \times 10^{-8} \chi^{(3)}(\text{esu}), \quad (109)$$

en tanto que para la segunda hiperpolarizabilidad tenemos:

$$\gamma(\text{C}/\text{m}^4 - \text{V}^3) = \frac{1}{3^4} \times 10^{-23} \gamma(\text{esu}). \quad (110)$$