

**UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA**

**«Polarímetro Universal de Alta Resolución (HAUP) :  
estudio de anisotropía óptica en monocristales»**

**Autor: Cecilio Hernández Rodríguez  
Director: Dr. D. Pedro Gómez Garrido**

**Departamento de Física Básica**

## **AGRADECIMIENTOS**

Deseo expresar al comienzo de este trabajo, que presento como Tesis Doctoral en Ciencias Físicas, los siguientes agradecimientos:

En primer lugar, al Director que he tenido a lo largo de estos años, el Dr. Pedro Gómez Garrido, por su ayuda y dedicación.

Doy las gracias al Departamento de Física Básica de la Universidad de La Laguna y en nombre de todos sus componentes al actual Director, el Dr. José Fernando Peraza.

También, es mi deseo agradecer al Dpto. de Física de la Materia Condensada de la Universidad del País Vasco por su ayuda en los comienzos de este trabajo.

Al Dr. Sabino Veintemillas le agradezco su interés por acogermme en el Instituto de Ciencia de Materiales de Barcelona.

Quizás el entorno más importante es el que te ayuda diariamente sin decaer, me refiero a mi familia y amigos, sobre todo a mis padres.

Finalmente dedico las últimas letras para agradecer a mi esposa Mary la paciencia que tiene con un físico como yo.

## ÍNDICE

Introducción .....	1
--------------------	---

### Capítulo I: anisotropía óptica

I.1. TEORÍA FENOMENOLÓGICA SOBRE LA BIRREFRINGENCIA Y ACTIVIDAD ÓPTICA	5
I.2. INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA Y LONGITUD DE ONDA SOBRE LOS LOS FENÓMENOS DE ANISOTROPÍA ÓPTICA. ....	27
<i>I.2.1. Variación de la birrefringencia y rotación de la indicatriz Óptica con la longitud de onda. ....</i>	<i>27</i>
<i>I.2.2. Variación de la birrefringencia con la temperatura. ....</i>	<i>29</i>
<i>I.2.3. Rotación de la indicatriz óptica con la temperatura. ....</i>	<i>36</i>
<i>I.2.4. Variación de la actividad óptica con la longitud de onda ....</i>	<i>39</i>
<i>I.2.5. Variación de la actividad óptica con la temperatura. ....</i>	<i>41</i>
I.3. INFLUENCIA DE LA ABSORCIÓN, DICROISMO. ....	43
I.4. ANISOTROPÍA ÓPTICA INDUCIDA. EFECTOS ELECTROÓPTICOS. ....	47
I.5. REFERENCIAS. ....	49

### Capítulo II: métodos de medida de anisotropía óptica

II.1. INTRODUCCIÓN. ....	51
II.2. MEDIDA DE LA BIRREFRINGENCIA. ....	52
<i>II.2.1. Métodos tradicionales de compensación. ....</i>	<i>52</i>
<i>II.2.2. Medida de la intensidad de luz. ....</i>	<i>55</i>
<i>II.2.3. Métodos de modulación. ....</i>	<i>56</i>
II.3. MEDIDA DE LA ACTIVIDAD ÓPTICA. ....	59
II.4. DETECCIÓN DE LA ACTIVIDAD ÓPTICA EN MEDIOS BIRREFRINGENTES. ..	61
II.5. REFERENCIAS .....	75

### Capítulo III: técnica haup

III.1. ECUACIONES FUNDAMENTALES .....	77
III.2. MONTAJE EXPERIMENTAL. ....	83
III.3. MÉTODO DE MEDIDA. ....	87
III.4. REFERENCIAS .....	89

## Capítulo IV: aplicación a muestras monocristalinas

Iv.1. INTRODUCCIÓN .....	91
<i>Iv.1.1 orientación de los cristales .....</i>	<i>91</i>
<i>Iv.1.2 representación de las propiedades físicas .....</i>	<i>93</i>
Iv.2. DETERMINACIÓN DE LOS PARÁSITOS. ....	95
<i>Iv.2.1 determinación de los parásitos con cristales Ópticamente inactivos ..</i>	<i>97</i>
<i>Iv.2.2 determinación de los parásitos con cristales Ópticamente activos...</i>	<i>100</i>
Iv.3. ANISOTROPÍA ÓPTICA DEL SULFATO DE TRIGLICINA (TGS). ....	106
<i>Iv.3.1. Introducción. ....</i>	<i>106</i>
<i>Iv.3.2. Determinación de los parásitos de la técnica haup .....</i>	<i>107</i>
<i>Iv.3.3. Determinación de la birrefringencia .....</i>	<i>109</i>
<i>Iv.3.4. Rotación de la indicatriz óptica. ....</i>	<i>111</i>
<i>Iv.3.5. Determinación de la actividad óptica .....</i>	<i>113</i>
<i>Iv.3.6. Determinación de los coeficientes electroópticos en la Fase ferroeléctrica. ....</i>	<i>119</i>
<i>Iv.3.7. Determinación de los coeficientes electroópticos en La fase paraeléctrica. ..</i>	<i>129</i>
Iv.4. DETERMINACIÓN DE LA BIRREFRINGENCIA DEL KBC. ....	133
Iv.5. ANISOTROPÍA ÓPTICA DEL KDP .....	135
<i>Iv.5.1. Introducción .....</i>	<i>135</i>
<i>Iv.5.2. Determinación de la birrefringencia y eliminación de los parásitos. ...</i>	<i>136</i>
<i>Iv.5.3. Determinación de la elipticidad de los modos de Propagación .</i>	<i>137</i>
<i>Iv.5.4. Determinación del coeficiente electroóptico lineal <math>r_{41}</math> .....</i>	<i>140</i>
Iv.6. ANISOTROPÍA ÓPTICA EN PRESENCIA DE REFLEXIONES MÚLTIPLES. ...	144
<i>Iv.6.1. Introducción. ....</i>	<i>144</i>
<i>Iv.6.2. Efecto de las reflexiones múltiples sobre el método Haup. ....</i>	<i>146</i>
<i>Iv.6.3. Aplicación al cuarzo .....</i>	<i>154</i>
<i>Iv.6.4. Resultados y discusión. ....</i>	<i>155</i>
<i>Iv.6.4.1. Determinación de la birrefringencia lineal del Cuarzo. ....</i>	<i>157</i>
<i>Iv.6.4.2. Determinación de la girotropía del cuarzo .....</i>	<i>160</i>
<i>Iv.6.5. Extensión de la anisotropía óptica del cuarzo en presencia de reflexiones múltiples hasta 300<sup>0</sup>c. ....</i>	<i>163</i>
<i>Iv.6.5.1. Determinación de la birrefringencia. ....</i>	<i>164</i>
<i>Iv.6.5.2. Determinación del camino óptico. ....</i>	<i>171</i>
<i>Iv.6.5.3. Determinación de la actividad óptica. ....</i>	<i>172</i>
<i>Iv.6.5.4. Reflexiones múltiples cuando sólo existe Actividad óptica. ....</i>	<i>176</i>

<i>Iv.6.5.5.determinación de la dirección libre de actividad óptica. ....</i>	<i>184</i>
<i>Iv.6.6. Reflexiones múltiples dependientes de la temperatura en cristales de niobato de litio y calcita. ....</i>	<i>185</i>
<b>IV.7. ANISOTROPÍA ÓPTICA EN CRISTALES PERTENECIENTES A LA FAMILIA DE LAS PALMIERITAS (KBM, KBNM, KNM, KPM, KBERM). ....</b>	<b>189</b>
<i>Iv.7.1. Introducción .....</i>	<i>189</i>
<i>Iv.7.2. Resultados y discusión .....</i>	<i>191</i>
<i>Iv.7.3. Detección de dicroísmo. ....</i>	<i>200</i>
<b>IV.8. REFERENCIAS. ....</b>	<b>205</b>
<b>APÉNDICE A. PROPIEDADES DEL TENSOR <math>E_{IK}</math>. ....</b>	<b>209</b>
<b>APÉNDICE B. PROPIEDADES DEL TENSOR <math>G_{IKL}</math>. ....</b>	<b>211</b>
<b>APÉNDICE C . MODOS DE POLARIZACIÓN EN MEDIOS BIRREFRINGENTES GIROTROPICOS PARA CUALQUIER ORIENTACIÓN DEL CRISTAL. ....</b>	<b>215</b>
<b>CONCLUSIONES GENERALES .....</b>	<b>19</b>

# **Introducción**

## INTRODUCCIÓN

La interacción luz-materia es un amplio campo de la Física que históricamente ha tenido gran trascendencia en el estudio de las propiedades ópticas de diversos materiales. En particular, nos hemos ceñido al estudio de medidas de anisotropía óptica en monocristales que puedan presentar simultáneamente Birrefringencia y Actividad Óptica (Bianisotropía).

El análisis del comportamiento de la birrefringencia con la temperatura es del mayor interés en la investigación fenomenológica de las transiciones de fase entre dos estados de un cristal. De la misma forma, según las predicciones teóricas, la actividad óptica aparece como una magnitud peculiar que puede responder sensiblemente a la modulación de la red cristalina y a los cambios de naturaleza de las ligaduras entre los átomos que la constituyen.

Asimismo, el conocimiento de la birrefringencia y actividad óptica como resultado de la anisotropía natural del cristal, es de gran importancia en la construcción de láminas retardadoras, polarizadores, compensadores, etc.

Por otra parte, la dependencia con la temperatura y/o longitud de onda de dichos fenómenos, así como la posibilidad de inducirlos mediante la aplicación de campos eléctricos o magnéticos externos, hace de los materiales ópticamente anisótropos candidatos muy cualificados para su utilización tecnológica en campos tales como el de los filtros espectrales de banda estrecha, obturadores y moduladores electroópticos de alta velocidad para transmisión de señales ópticas, display ópticos, etc.

En el capítulo I se estudian los fenómenos de Birrefringencia Lineal (B.L.) o doble refracción y Actividad Óptica (A.O.) ó Birrefringencia circular como propiedades ópticas a analizar en este trabajo. Se hace un repaso de su teoría desde el punto de vista electromagnético de la luz incidente en las muestras a estudio así como la influencia que tienen parámetros como la longitud de onda, la temperatura o campos externos aplicados.

Cuando las secciones cristalinas birrefringentes y ópticamente activas (bianisótropas) están alejadas de los ejes ópticos, hay gran dificultad en separar la Birrefringencia Lineal y la Actividad Óptica debido a que ésta última es alrededor de dos o tres órdenes de magnitud más

# **Capítulo I**

## **Anisotropía óptica**



# CAPITULO I

## Anisotropía Óptica

### I.1. Teoría fenomenológica de la Birrefringencia y la Actividad Óptica.

Los medios anisótropos se caracterizan por presentar distintas propiedades físicas para distintas direcciones, lo que puede deberse, si se trata de medios cristalinos, a que éstos presentan disimetrías en la disposición de los átomos para formar su celda elemental básica y también en la red cristalina según la forma en que se repita la celda base para formar el cristal. También pueden presentar dichas propiedades los medios isotrópicos cuando son sometidos a tensiones mecánicas, eléctricas o magnéticas.

En este capítulo estudiaremos dos de los fenómenos relacionados con la transmisión de la luz a través de los cristales: *Birrefringencia* y *Actividad Óptica* .

Erasmus Bartholinus (1670), describe por primera vez el fenómeno de la doble refracción de la luz en un medio anisótropo, observada en una variedad incolora y transparente de calcita denominada espato de Islandia. Accidentalmente al colocar uno de estos cristales sobre una hoja que acababa de escribir observó que las palabras y las líneas que había trazado se veían dobles a través del cristal. Más tarde, Huygens establece las bases de la teoría ondulatoria de la luz en 1690, que le llevó a dar una interpretación estructural de la doble refracción.

La *Birrefringencia* se debe a la diferencia entre las velocidades de propagación de las dos componentes ortogonales de polarización lineal en que se divide una onda al atravesar el medio, produciéndose un desfase de una de las componentes respecto a la otra dado por:

$$\Delta_B = \frac{2\pi}{\lambda}(\Delta n)d \quad (\text{I.1})$$

donde  $d$  es el espesor de la muestra,  $\lambda$  la longitud de onda en el vacío y  $\Delta n = n_{o1} - n_{o2}$  el valor de la birrefringencia, siendo  $n_{o1}$  y  $n_{o2}$  los índices de refracción para cada una de las componentes en que se descompone la luz.

Desde un punto de vista electromagnético en *medios birrefringentes no magnéticos* que no sean ópticamente activos, la relación entre las componentes del desplazamiento eléctrico y el campo eléctrico así como la relación entre la inducción magnética y el campo magnético vienen dadas por,

$$D_i = \epsilon_{ij} E_j \quad ; \quad \vec{B} = \vec{H} \quad (I.2)$$

y teniendo en cuenta las ecuaciones de Maxwell

$$\vec{\nabla}_x \vec{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad ; \quad \vec{\nabla}_x \vec{H} = \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \quad (I.3)$$

cuando se propaga una onda monocromática según las ecuaciones,

$$\vec{D}(\vec{r}, t) = \vec{D}_o e^{-i(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r})} \quad ; \quad \vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}_o e^{-i(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r})} \quad (I.4)$$

donde  $\vec{k} = (\omega/c)n \vec{u}$  es el vector de onda en la dirección del vector de propagación unitario  $\vec{u}$ , siendo  $n$  el índice de refracción y  $\vec{D}_o$  y  $\vec{E}_o$  los vectores complejos constantes, se tiene que

$$i \omega \vec{H} = c \vec{\nabla}_x \vec{E} \quad ; \quad i \omega \vec{D} = -c \vec{\nabla}_x \vec{H} \quad (I.5)$$

Derivando respecto de las coordenadas espaciales, se obtiene

$$\vec{H} = n(\vec{u} \times \vec{E}) \quad ; \quad \vec{D} = -n(\vec{u} \times \vec{H}). \quad (\text{I.6})$$

Estas ecuaciones nos indican que los tres vectores  $\vec{k} = (\omega/c)n\vec{u}$ ,  $\vec{D}$  y  $\vec{H}$  son perpendiculares entre si. Además el vector  $\vec{H}$  es perpendicular a  $\vec{E}$  y a  $\vec{D}$  pero los vectores  $\vec{E}$  y  $\vec{D}$  no son paralelos. Para ver la relación entre  $\vec{E}$  y  $\vec{D}$ , substituyendo la primera ecuación de (I.6) en la segunda, se obtiene

$$\vec{D} = n^2 \vec{u} \times (\vec{E} \times \vec{u}) = n^2 \left[ \vec{E} - (\vec{u} \cdot \vec{E}) \vec{u} \right]. \quad (\text{I.7})$$

Si se igualan las componentes de este vector a las componentes de la primera ecuación de (I.2), se obtendrán tres ecuaciones lineales homogéneas para las tres componentes del vector  $\vec{E}$ :

$$n^2 (E_i - u_i u_j E_j) = \epsilon_{ij} E_j \quad (\text{I.8})$$

y utilizando como ejes de coordenadas cartesianas  $x, y, z$  los ejes principales del tensor  $\epsilon_{ik}$ , designados por  $\epsilon_x, \epsilon_y$  y  $\epsilon_z$ ,

$$(n^2 \delta_{ij} - n^2 u_i u_j - \epsilon_{ij}) E_i = 0, \quad (\text{I.9})$$

con  $\delta_{ij}$  la delta de Kroenecker.

La condición de compatibilidad de estas ecuaciones exige que se anule el determinante formado por sus coeficientes:

$$\left| n^2 \delta_{ij} - n^2 u_i u_j - \epsilon_{ii} \right| = 0. \quad (\text{I.10})$$

En este caso se obtiene la *ecuación de Fresnel*,

$$n^4 (\epsilon_x u_x^2 + \epsilon_y u_y^2 + \epsilon_z u_z^2) - n^2 \left[ u_x^2 \epsilon_x (\epsilon_y + \epsilon_z) + u_y^2 \epsilon_y (\epsilon_x + \epsilon_z) + u_z^2 \epsilon_z (\epsilon_x + \epsilon_y) \right] + \epsilon_x \epsilon_y \epsilon_z = 0 \quad (\text{I.11})$$

Esta ecuación determina las siguientes propiedades de la óptica cristalina:

- (i) Establece la dependencia entre la frecuencia y el vector de onda.
- (ii) Determina el módulo del vector de onda en función de su dirección para ondas monocromáticas. Para una dirección dada de  $\vec{u}$ , la *ecuación de Fresnel* es cuadrática respecto de  $n^2$ . Por ello, a cada dirección de  $\vec{u}$  corresponden, en general, dos módulos diferentes del vector de onda.

(iii) Determina en el espacio de coordenadas  $u_x, u_y, u_z$  la *superficie de los vectores de onda* (*superficies de los índices*). También determina la *superficie de velocidades* si se emplean las velocidades principales, es decir,  $v_i^2 = c^2 / \epsilon_i$ .

Para ver el carácter de la polarización de las ondas que se propagan en un medio anisótropo, elegimos uno de los ejes en la misma dirección del vector de onda. En cuanto a los dos ejes transversales, los designaremos por subíndices griegos que toman los valores 1 y 2. A partir de la igualdad (I.7), substituyendo  $D_\alpha = n^2 E_\alpha$  y  $E_\alpha = \epsilon_{\alpha\beta}^{-1} D_\beta$ , donde se ha definido el tensor inverso de  $\epsilon_{ik}$ ,  $\eta_{\alpha\beta} = \epsilon_{\alpha\beta}^{-1}$ , denominado tensor de impermeabilidades, se obtiene

$$\left( \eta_{\alpha\beta} - \frac{1}{n^2} \delta_{\alpha\beta} \right) D_{\beta} = 0. \quad (\text{I.12})$$

Se deduce que los vectores  $\vec{D}$  que corresponden a los dos valores de  $\vec{u}$  están dirigidos a lo largo de los ejes principales del tensor  $\eta_{\alpha\beta}$ , resultando perpendiculares entre si. Por lo tanto, en las dos ondas con igual dirección del vector de onda, los vectores desplazamiento eléctrico están polarizados linealmente en dos planos perpendiculares.

La ecuación (I.7) tiene una interpretación geométrica a partir del elipsoide tensorial,

$$\eta_{ik} x_i x_k = \frac{x^2}{\epsilon_x} + \frac{y^2}{\epsilon_y} + \frac{z^2}{\epsilon_z} = 1. \quad (\text{I.13})$$

Si cortamos el elipsoide por un plano que pasa por su centro y es perpendicular a la dirección de  $\vec{u}$  dada, la figura de la sección será una elipse, cuyos semiejes mayor y menor determinan los valores de los índices de refracción asociados con las direcciones de oscilación de los vectores  $\vec{D}$ .

Aragó en 1811 observó por primera vez la *Actividad Óptica* después que polarizara la luz solar y ésta atravesara un cristal de cuarzo dando dos imágenes cuyos colores cambiaban cuando se rotaba un cristal (analizador). Fresnel en 1824 propuso la primera teoría de la actividad óptica en términos de la descomposición de la luz linealmente polarizada en dos componentes circulares opuestas que viajaban a través del medio a diferentes velocidades. El resultado de la combinación de dichas componentes era una rotación neta del plano de polarización de la luz.

Como consecuencia de las distintas velocidades con que se propagan los estados de polarización circular en que se descompone la luz linealmente polarizada al atravesar el medio en cuestión, el desfase producido entre dichos estados puede expresarse como:

$$\Delta_G = \frac{2\pi}{\lambda} \left( \frac{G}{\bar{n}} \right) d \quad (\text{I.14})$$

donde  $\bar{n} = (n_{o1}n_{o2})^{1/2}$  y  $G$  es el tensor de girotropía dando la cantidad de Actividad Óptica.

Los efectos de la Birrefringencia y Actividad Óptica pueden presentarse por separado o simultáneamente dependiendo de la clase cristalina de que se trate. Si la Birrefringencia ocurre simultáneamente con la Actividad Óptica y la incidencia del haz es normal a la lámina cristalina, el desfase total introducido según el principio de superposición [1] viene dado por:

$$\Delta = (\Delta_B^2 + \Delta_G^2)^{1/2} \quad (\text{I.15})$$

donde se ha tenido en cuenta que en secciones de la lámina cristalina alejadas de los ejes ópticos  $G \ll n_{o1}n_{o2}$ .

Desde entonces, han habido varios intentos en explicar como surge la Actividad Óptica para una substancia particular. Podemos dividirlo en teorías basadas en descripciones macroscópicas ( Drude en 1902, Oseen en 1915, Born en 1922, Kuhn en 1929,...) y en descripciones microscópicas, aplicando polarizabilidades atómicas (Gray en 1916, Kirkwood en 1937, Ramachandran en 1915, Reijnhart en 1970,...) [2].

Para describir la Actividad Óptica en materiales birrefringentes, nos referiremos a la teoría electromagnética. El efecto de la girotropía en los cristales surge como consecuencia de la dependencia no local entre el vector desplazamiento  $\vec{D}$  y el campo

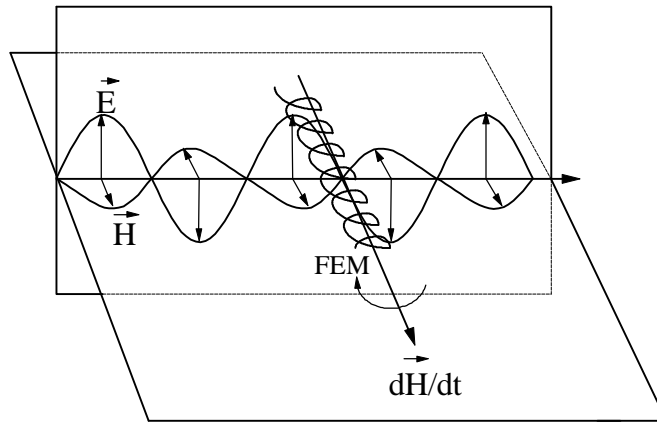
eléctrico  $\vec{E}$ . Esta dependencia no local puede ser descrita como un fenómeno de perturbación interna asociado a variaciones del campo electromagnético[3,4].

De esta forma la permitividad eléctrica en presencia de dicha perturbación  $\Delta\epsilon_{ij}$  será:

$$\epsilon'_{ij} = \epsilon_{ij} + \Delta\epsilon_{ij} \quad (\text{I.16})$$

El primer término, expresa la contribución de los momentos dipolares permanentes e inducidos en el material y el segundo término tiene en cuenta los efectos del momento dipolar eléctrico inducido cuando el campo magnético es variable con el tiempo. Análogamente las variaciones de la onda incidente produce un momento magnético inducido, dando lugar a un poder rotatorio óptico proporcional a la suma de ambas contribuciones [5].

Para ver cualitativamente como surge el poder rotatorio óptico, supongamos que existe un plano de moléculas cuyos electrones se mueven a lo largo de una hélice dextrógira (en contra de las agujas del reloj). Si escogemos todas las disposiciones helicoidales paralelas y a su vez perpendiculares a la dirección de propagación de la onda electromagnética, el campo magnético que cambia continuamente con el tiempo induce una fuerza electromotriz en la mencionada hélice provocando un movimiento de los electrones sobre ella, figura (I.1). De esta manera cada vez que los electrones hacen un giro helicoidal se produce un cambio en signo y magnitud en el momento dipolar normal al eje de la hélice, mientras que la componente del momento dipolar paralelo al eje de la hélice aumenta o decrece a lo largo de ella en una dirección dada.



**Fig.(I.1). Mecanismo de inducción de un momento dipolar eléctrico en una hélice debido a las variaciones del campo magnético de una onda electromagnética incidente.**

Por consiguiente, este movimiento electrónico resulta en un momento dipolar eléctrico inducido cuya dirección promedio es paralelo al eje de la hélice [6]. Esto se puede expresar por la siguiente ecuación,

$$\vec{P}_{\text{ind}} = -\left(\frac{\beta}{c}\right) \frac{\partial \vec{H}}{\partial t}. \quad (\text{I.17})$$

Si además se tiene en cuenta que el vector campo eléctrico efectivo  $\vec{E}'$  se debe no solo al campo externo  $\vec{E}$  de la onda incidente sino también al campo promedio de las moléculas vecinas, entonces el campo efectivo según Lorentz viene dado por,

$$\vec{E}' = \vec{E} + (4\pi / 3) \vec{P}, \quad (\text{I.18})$$

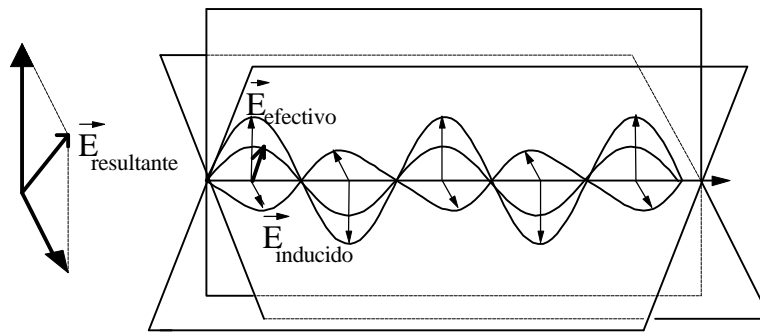
donde  $\vec{P} = N \vec{p}$  es el momento eléctrico total en la unidad de volumen con N el número de moléculas por unidad de volumen, tendremos el momento dipolar resultante debido a las contribuciones anteriores,



$$\vec{p} = \alpha \vec{E}' - \left( \frac{\beta}{c} \right) \frac{\partial \vec{H}}{\partial t}, \quad (\text{I.19})$$

donde  $\alpha$  es la polarizabilidad electrónica y  $\beta$  una constante determinada a partir de la estructura de la molécula que debe ser positiva para hélices dextrógiras y negativa para las levógiras de acuerdo con la notación de la ecuación anterior.

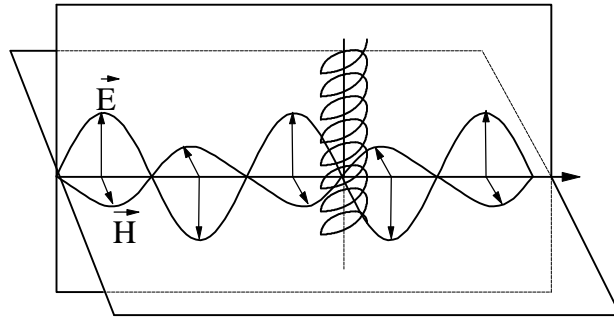
El momento dipolar eléctrico inducido por  $\frac{\partial \vec{H}}{\partial t}$ , crea un campo eléctrico perpendicular al de la onda incidente. De esta forma, la combinación de ambos campos (inducido e incidente) producirá un campo resultante cuyo plano de polarización ha rotado un cierto ángulo respecto del plano de polarización de la onda incidente, figura (I.2). Así, según este modelo la rotación del plano de polarización dependerá del sentido dextrógiro o levógiro de la hélice.



**Fig.(I.2). Origen del poder óptico rotatorio debido al momento dipolar inducido por el cambio del campo magnético de la onda electromagnética incidente.**

Por otra parte, si se supone que el eje de las hélices es paralelo al campo eléctrico de la onda incidente, figura (I.3), los electrones se moverán a lo largo del eje helicoidal dando lugar a un campo magnético similar al producido por un flujo de corriente a través

de un solenoide y por tanto inducirá un momento dipolar magnético paralelo al campo eléctrico de la onda incidente.



**Fig.(I.3). Mecanismo de inducción de un momento dipolar magnético en una hélice debido a las variaciones del campo eléctrico de una onda electromagnética incidente.**

Esto se puede expresar por medio de la ecuación [6],

$$\vec{m} = \left( \frac{\gamma}{c} \right) \frac{\partial \vec{E}'}{\partial t}, \quad (\text{I.20})$$

donde  $\gamma$  es otra constante que depende de la estructura de la molécula y que en el caso de que el eje helicoidal sea paralelo al campo magnético de la onda incidente o las orientaciones de estas hélices sean aleatorias,  $\beta$  y  $\gamma$  son iguales a la expresión [6],

$$\beta = \gamma = \frac{e^2}{3m_e} \left( \frac{r^2 s}{r^2 + s^2} \right) \left( \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2} \right), \quad (\text{I.21})$$

siendo  $e$  la carga del electrón,  $r$  el radio de la hélice,  $2\pi s$  la distancia entre giros sucesivos de la hélice,  $m_e$  la masa electrónica,  $\omega$  la frecuencia de oscilación de la onda incidente y  $\omega_o^2 = \kappa/m_e$  la frecuencia natural de oscilación de los electrones con  $\kappa$  la constante recuperadora.

La rotación del plano de polarización en radianes es, según la figura (I.2),

$$\chi \cong \tan \chi = E' / E_{\text{inducido}} = \frac{8\pi^3 N}{\lambda^2} \left( \frac{n^2 + 2}{3} \right) (\beta + \gamma) z, \quad (\text{I.22})$$

donde  $(n^2 + 2)/3$  es un factor procedente del campo de Lorentz al considerar las moléculas vecinas,  $z$  es el grosor del plano de moléculas en cm,  $N$  el número de moléculas por unidad de volumen,  $n$  el índice de refracción de la lámina molecular y  $\lambda$  la longitud de onda del haz incidente. Este ángulo se toma como positivo si el campo de la onda incidente rota en el sentido de las agujas del reloj cuando se observa en la dirección en que llega el haz luminoso.

De estas dos últimas ecuaciones se desprende que la rotación óptica  $\chi$ , es proporcional al término  $[r^2 s / (r^2 + s^2)]$  e inversamente proporcional al término  $(\lambda^2 - \lambda_o^2)$ . Esto nos permitiría evaluar las magnitudes de las hélices, de modo que si  $r \gg s$  indica que la hélice tiene giros muy circulares y si  $r \ll s$  que los electrones se mueven en hélices muy planas.

Otro tipo de modelos, que también se basan en estructuras helicoidales, aplican la interacción entre la luz incidente con los átomos que pueden ser polarizables. En este sentido han trabajado Gray, Kirkwood, Ramachandran, Reijnhart y Glazer [2], que avanzan en la conexión entre la estructura cristalina y la actividad óptica, así como en la explicación de los signos que debe tener ésta. La teoría de Ramachandran forma una base para explicar los signos de la rotación óptica observados en los cristales inorgánicos como el cuarzo, clorato de sodio o bromato de sodio. En particular, aplicó su teoría al caso de cuatro átomos polarizables relacionados por un eje helicoidal  $4_1$  de la forma

$RS_{1/4}$ , donde  $RS$  es una hélice dextrorrotatoria y  $1/4$  es el número de átomos polarizables en el número total de átomos de la hélice. Según Ramachandran, una estructura con cadena de sentido dextrógiro tiene como consecuencia un poder rotatorio levógiro y viceversa. La ecuación que da el poder rotatorio tiene la expresión [7,8],

$$\rho = \frac{3cl^2\pi^2(n^2-1)(\alpha_r^2 - \alpha_t^2)}{4\lambda^2[\pi R^5(\alpha_r + \alpha_t) + (3l^2 - R^2)\alpha_r\alpha_t]}, \quad (I.23)$$

donde,  $l$  es la distancia desde un átomo al eje helicoidal,  $R$  la distancia entre los átomos cercanos,  $c$  la distancia de repetición de la hélice,  $\lambda$  la longitud de onda de la luz incidente,  $n$  el índice de refracción ordinario y  $\alpha_r$  y  $\alpha_t$  las componentes de polarizabilidad paralela y perpendicular a  $l$  respectivamente. Se observa que el signo del poder rotatorio para la luz que viaja paralela al eje de la hélice depende en mayor medida, según predicciones de simulación, del signo de  $(\alpha_r^2 - \alpha_t^2)$ . Por tanto, el signo de rotación se determina por las direcciones de las polarizabilidades anisótropas máximas en el plano perpendicular a la hélice. Si estas direcciones son tangenciales a la hélice, el plano de polarización de la luz gira en el mismo sentido que la hélice y cuando son normales, el plano de polarización de la luz gira en sentido opuesto a la hélice.

Los resultados obtenidos por Glazer establecieron como principales contribuyentes a la actividad óptica las ordenaciones helicoidales de átomos con polarizabilidades altas, pudiendo ser dichas hélices irregulares [2].

Por tanto, en un medio dieléctrico anisótropo monocristalino la relación lineal entre el desplazamiento eléctrico y la intensidad del campo eléctrico tiene una forma más complicada que no se reduce a la de una mera proporcionalidad. La relación local entre  $\vec{D}(\vec{r})$  y  $\vec{E}(\vec{r})$  también depende de los valores de  $\vec{E}$  en otros puntos  $\vec{r}'$  del cristal situados cerca del punto  $\vec{r}$ .

La forma más general de esta relación, siempre que las dimensiones atómicas sean pequeñas comparadas con la longitud de onda ( $a \ll \lambda$ ), lo cual es condición necesaria para que sea aplicable la teoría macroscópica, para un campo monocromático de frecuencia  $\omega$  es la siguiente:

$$\begin{aligned} \vec{D}_i(\vec{r}) = & \vec{D}_{oi}(\vec{r}) + \sum_j \epsilon_{ij}(\omega) \vec{E}_i(\vec{r}) + \\ & \sum_{j,l} \gamma_{ijl}(\omega) \frac{\partial E_j}{\partial x_l} + \sum_{j,l,m} \alpha_{ijlm}(\omega) \frac{\partial^2 E_j}{\partial x_l \partial x_m} + \dots \end{aligned} \quad (I.24)$$

donde para describir la influencia mutua entre las partículas integrantes de la red cristalina derivada de la interacción con el campo eléctrico, es suficiente representar este campo en forma de desarrollo de Taylor según los exponentes de los desplazamientos cartesianos respecto al punto  $\vec{r}$ , limitándose sólo al uso de los primeros términos del desarrollo. En la ecuación (I.24)  $x_j, x_l, x_m$  son las componentes cartesianas del vector  $\vec{r}$ , y las derivadas se calculan en el punto  $\vec{r}$ .

El primer término de la ecuación (I.24),  $\vec{D}_{oi}(\vec{r})$ , es un vector constante que da cuenta de la polarización espontánea del dieléctrico, incluso cuando no existe el campo eléctrico exterior; tales cuerpos se llaman *piroeléctricos*. El valor de esta polarización espontánea, sin embargo, es de hecho siempre muy pequeño si se compara con el de los campos moleculares. La existencia de valores grandes de  $\vec{D}_{oi}(\vec{r})$  conducirían a campos intensos dentro del cuerpo, incompatible con el equilibrio termodinámico. Por tanto, el que  $\vec{D}_{oi}(\vec{r})$  sea pequeño asegura al mismo tiempo la legitimidad del desarrollo de  $\vec{D}$  en potencias de  $\vec{E}$ .

El segundo término de la ecuación (I.24) expresa que el desplazamiento eléctrico se determina unívocamente por el valor de la intensidad del campo eléctrico  $\vec{E}(\vec{r})$  en el

mismo punto. Aquí  $\epsilon_{ij}(\omega)$  representa las componentes del tensor de las constantes dieléctricas y los índices  $i, j$  numeran los ejes de las coordenadas  $x, y, z$ . Este tensor de segundo rango debe de ser simétrico y sus componentes reales si no existe absorción (Apéndice A). Para cristales cúbicos y medios isótropos, el tensor  $\epsilon_{ij}(\omega)$  se reduce a un escalar, es decir, a  $\epsilon_{ij}(\omega) = \epsilon(\omega)\delta_{ij}$ .

El tercer y cuarto término en (I.24) toman en consideración los efectos de la influencia mutua, con la particularidad de que los tensores  $\gamma_{ijl}(\omega)$  y  $\alpha_{ijklm}(\omega)$  de tercer y cuarto rango respectivamente son independientes de la coordenada  $\vec{r}$  debido a la homogeneidad del cristal. Los valores de los tensores  $\gamma_{ijl}(\omega)$  y  $\alpha_{ijklm}(\omega)$ , según el orden de su magnitud, son iguales a "a" y "a<sup>2</sup>", respectivamente (a es el tamaño de la zona de influencia, del orden de la constante de la red cristalina  $10^{-8} \dots 10^{-7}$  cm). Si se toma  $\lambda = 600$  nm, entonces  $a/\lambda \approx 2 \cdot 10^{-3}$ ,  $(a/\lambda)^2 \approx 4 \cdot 10^{-6}$  mientras que la birrefringencia relacionada con el segundo término de (I.24) suele estar en un orden de magnitud entre  $10^{-2}$  y  $10^{-1}$ .

Si cuando investigamos las propiedades ópticas de los cristales empleamos ondas luminosas planas según las ecuaciones (I.4), se deduce que

$$\frac{\partial E_i}{\partial x_l} = ik_l E_j ; \frac{\partial^2 E_i}{\partial x_l^2} = -k_l k_m E_j \quad (I.25)$$

reduciéndose la relación (I.24) a la forma

$$D_i(\vec{r}, t) = \sum_j \epsilon_{ij}(\omega, \vec{k}) E_j(\vec{r}, t), \quad (I.26)$$

donde el tensor permitividad dieléctrica viene dado por

$$\epsilon_{ij}(\omega, \vec{k}) = \epsilon_{ij}(\omega) + i \sum_l \gamma_{ijl}(\omega) k_l - \sum_{l,m} \alpha_{ijlm}(\omega) k_l k_m. \quad (\text{I.27})$$

Por tanto, aunque la relación entre el vector desplazamiento eléctrico y el vector campo eléctrico se realiza mediante un tensor de segundo rango, la no localidad conduce a la dependencia del tensor de permitividad dieléctrica  $\epsilon_{ij}(\omega, \vec{k})$  no sólo de la frecuencia de la luz, sino también del vector de onda  $\vec{k}$ , es decir, función de la longitud de onda ( $k = 2\pi/\lambda$ ), y de la dirección de propagación de la luz. A esta relación del tensor dieléctrico y el vector de onda se denomina dispersión espacial del medio.

Si nos limitamos a los términos de primer orden del desarrollo de potencias ( $a/\lambda$ ) para un campo monocromático de frecuencia  $\omega$ , la ecuación (I.27) queda expresada,

$$\epsilon_{ij}(\omega, \vec{k}) = \epsilon_{ij}(\omega) + i \sum_l \gamma_{ijl}(\omega) k_l. \quad (\text{I.28})$$

El tensor  $\gamma_{ijl}(\omega)$  es antisimétrico y sus componentes son reales si no existe absorción (Apéndice B). Este tensor se puede expresar como  $\gamma(\omega)e_{ijl}$ , donde  $\gamma(\omega)$  es un escalar, y  $e_{ijl}$ , un tensor antisimétrico de tercer rango (las componentes  $e_{ijl}$  son cero si entre los índices  $i, j, l$  hay iguales, mientras que sus valores serán  $+1$  ó  $-1$  dependiendo de si estos índices se han obtenido mediante un número par o impar de conmutaciones, es decir,

$$e_{ijl} = \frac{1}{2}(i-j)(j-l)(l-i). \quad (\text{I.29})$$

El primer término de (I.28) da origen a la birrefringencia ordinaria cuyo efecto es relativamente mayor que el segundo término de dicha expresión. En los medios que

poseen centro de simetría, la magnitud  $\gamma(\omega)$  se anula, como se explica en los párrafos siguientes. En este caso, la dispersión espacial se manifiesta sólo merced a los términos que dependen cuadráticamente de las componentes del vector de onda  $\vec{k}$  que es el cuarto término de la expresión (I.24),  $\alpha_{ijkl}(\omega)$ .... Precisamente estos sumandos condicionan la débil anisotropía (dicroísmo) de los cristales cúbicos [9].

En *medios birrefringentes óptimamente activos* hay que tener en cuenta la expresión (I.28) donde no solo hay dispersión para la frecuencia sino también respecto del vector de onda  $\vec{k} = (\omega/c)n \vec{u}$ . Introduciendo el vector girotropía  $\vec{h}$ , de acuerdo con

$$\gamma_{ijl}(\omega)k_l = e_{ijl}h_l \quad (I.30)$$

el tensor permitividad dado por la ecuación (I.28) se puede escribir como

$$\epsilon_{ij}(\omega, \vec{k}) = \epsilon_{ij}(\omega) + i \sum_l e_{ijl}h_l \quad (I.31)$$

donde las componentes del vector girotropía  $\vec{h}$  son funciones lineales de las componentes de  $\vec{u}$ , es decir,

$$h_l = g_{ml}u_m \quad (I.32)$$

Substituyendo (I.32) en (I.30), se encuentra

$$e_{ijl}\gamma(\omega)\frac{\omega}{c}nu_l = e_{ijl}g_{ml}u_m \quad (I.33)$$

de donde, dado que  $n$  es arbitrario,



$$\gamma_{ijl}(\omega) \frac{\omega}{c} = e_{ijl} g_{ml} \quad (\text{I.34})$$

con lo que queda establecida la relación entre el tensor de tercer rango  $\gamma_{ijl}$  y el tensor de segundo rango  $g_{ij}$ ,

$$\begin{aligned} g_{ik} &= \left( \frac{\omega}{c} \right) e_{lmi} \gamma_{lmk} \\ &= \left( \frac{\omega}{c} \right) \begin{bmatrix} \gamma_{yzx} & \gamma_{zyz} & \gamma_{yzz} \\ \gamma_{zxx} & \gamma_{zxy} & \gamma_{zxz} \\ \gamma_{xyx} & \gamma_{xyy} & \gamma_{xyz} \end{bmatrix} \end{aligned} \quad (\text{I.35})$$

Esta magnitud es un pseudotensor dado que cambia de signo en una inversión de las coordenadas. La simetría concreta del material cristalino impone determinadas limitaciones a las componentes de este pseudotensor.

El tensor  $\gamma_{ijl}(\omega)$  se reduce a cero en los cristales que poseen centro de simetría, ya que todas sus componentes y por tanto las componentes del pseudotensor  $g_{ik}$  cambian de signo por inversión. La simetría de una propiedad física especificada por un tensor de segundo rango exige que tal propiedad no varíe en esta transformación, al ser siempre centrosimétrica. De esta manera, la existencia de actividad óptica exige, en cualquier caso, que el cuerpo carezca de centro de simetría.

En un cuerpo isótropo y también en los cristales con simetría cúbica el pseudotensor se reduce a un pseudoescalar, dado por:

$$g_{ik} = f \delta_{ik} \quad (\text{I.36})$$

cuyo vector girotrópía teniendo en cuenta (I.32) es,

$$\vec{h} = f \vec{u} \quad (I.37)$$

siendo la relación entre el desplazamiento eléctrico y la intensidad del campo de la onda,

$$\vec{D} = \epsilon \vec{E} + i \vec{E} \times \vec{h} \quad (I.38)$$

Si definimos el tensor inverso,

$$\epsilon^{-1}_{ik} = \eta_{ik} = \eta'_{ik} + i\eta''_{ik} = \eta'_{ik} + ie_{ikl}G_l \quad (I.39)$$

donde  $G_l$  son las componentes del vector  $\vec{G}$ ,  $G_x = \eta_{yz}''$ ,  $G_y = \eta_{zx}''$  y  $G_z = \eta_{xy}''$ .

Los vectores  $\vec{h}$  y  $\vec{G}$  están relacionados por,

$$\vec{G} = -\frac{\vec{h}}{\epsilon^2}, \quad (I.40)$$

y la relación entre el desplazamiento eléctrico y la intensidad del campo toma entonces la forma siguiente [10],

$$E_i = (\eta'_{ik} + ie_{ikl}G_l)D_k = \eta'_{ik}D_k + i(\vec{D} \times \vec{G})_i. \quad (I.41)$$

Al igual que en medios únicamente birrefringentes, si elegimos el eje z de modo que sea paralelo a la dirección del vector de onda, la ecuación (I.12) toma la siguiente forma,

$$\left( \eta'_{\alpha\beta} + i\eta''_{\alpha\beta} - \frac{1}{n^2} \delta_{\alpha\beta} \right) D_\beta = 0 \quad (I.42)$$

donde los subíndices  $\alpha, \beta$  toman los valores  $x, y$ . Designando para estos ejes, los correspondientes valores principales dados por  $n_{o1}^{-2}$  y  $n_{o2}^{-2}$ , obtenemos las siguientes ecuaciones,

$$\begin{aligned} \left( \frac{1}{n_{o1}^2} - \frac{1}{n^2} \right) D_x + iG_z D_y &= 0, \\ -iG_z D_x + \left( \frac{1}{n_{o2}^2} - \frac{1}{n^2} \right) D_y &= 0. \end{aligned} \quad (I.43)$$

o también en función de  $h_z$ ,

$$\begin{aligned} \left( \frac{n^2 - n_{o1}^2}{n^2 n_{o1}^2} \right) D_x - i \frac{h_z}{n^4} D_y &= 0 \\ i \frac{h_z}{n^4} D_x + \left( \frac{n^2 - n_{o2}^2}{n_{o2}^2 n^2} \right) D_y &= 0, \end{aligned} \quad (I.44)$$

$$\begin{aligned} \left( \frac{(n - n_{o1})(n + n_{o1})}{n^2 n_{o1}^2} \right) D_x - i \frac{h_z}{n^4} D_y &= 0 \\ i \frac{h_z}{n^4} D_x + \left( \frac{(n - n_{o2})(n + n_{o2})}{n_{o2}^2 n^2} \right) D_y &= 0, \end{aligned} \quad (I.45)$$

que aproximadamente puede expresarse por,

$$(n - n_{o1}) D_x - i \frac{h_z}{2n_{o1}} D_y = 0$$

$$i \frac{h_z}{2n_{o2}} D_x + (n - n_{o2}) D_y = 0, \quad (\text{I.46})$$

al ser  $n^2 \cong n_{o1}^2 \cong n_{o2}^2$ . A partir de este sistema de ecuaciones obtenemos los dos valores de  $n$  asociados con la dirección dada de  $\vec{u}$  :

$$n = \frac{n_{o1} + n_{o2}}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{n_{o2} - n_{o1}}{2}\right)^2 + \frac{h_z^2}{4n_{o1}n_{o2}}} \quad (\text{I.47})$$

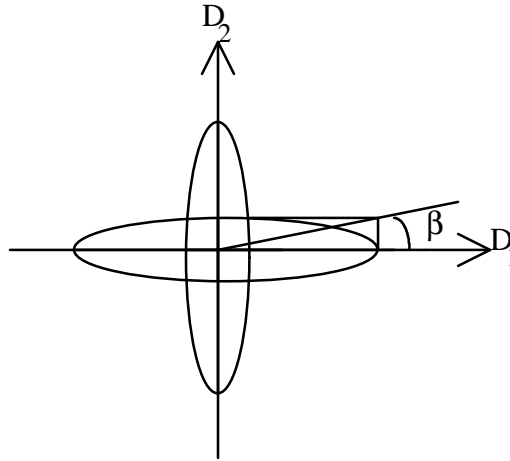
y los autovectores correspondientes,

$$\vec{D}_1 = \left\{ \begin{array}{c} h_z / 2n_{o1} \\ -i \left[ \sqrt{\left(\frac{n_{o2} - n_{o1}}{2}\right)^2 + \frac{h_z^2}{4n_{o1}n_{o2}}} - \frac{n_{o2} - n_{o1}}{2} \right] \end{array} \right\} \quad (\text{I.48})$$

$$\vec{D}_2 = \left\{ \begin{array}{c} \left[ \sqrt{\left(\frac{n_{o2} - n_{o1}}{2}\right)^2 + \frac{h_z^2}{4n_{o1}n_{o2}}} - \frac{n_{o2} - n_{o1}}{2} \right] \\ i h_z / 2n_{o1} \end{array} \right\} \quad (\text{I.49})$$

La razón  $D_y/D_x$  resulta imaginaria pura. Por tanto las ondas están polarizadas elípticamente y sus ejes de polarización coinciden con los ejes  $x'$ ,  $y'$ . La elipticidad de dichos modos, figura (I.4), definida como la razón anterior, resulta

$$\tan(\beta) = \frac{\left(\frac{h_z}{\bar{n}}\right)}{\Delta n + \left[\Delta n^2 + \left(\frac{h_z}{\bar{n}}\right)^2\right]^{1/2}}. \quad (\text{I.50})$$



**Fig.(I.4). Elipses de polarización de los modos normales en presencia simultánea de birrefringencia y actividad óptica.**

La dirección del vector de onda  $\vec{k}$  es normal a los ejes principales que representan las direcciones de polarización  $\vec{D}_1$  y  $\vec{D}_2$  formando un triedro ortogonal. Este vector de onda puede expresarse en coordenadas esféricas  $(\phi_k, \theta_k)$  en el sistema original  $(x,y,z)$  [11], siendo las componentes  $\vec{G}$  por analogía a la ecuación (I.32),

$$\vec{G}_l = G_{ml} \vec{u}_l \quad (\text{I.51})$$

y en coordenadas esféricas

$$G_x = G \sin \theta_k \cos \phi_k; G_y = G \sin \theta_k \sin \phi_k; G_z = G \cos \theta_k, \quad (\text{I.52})$$

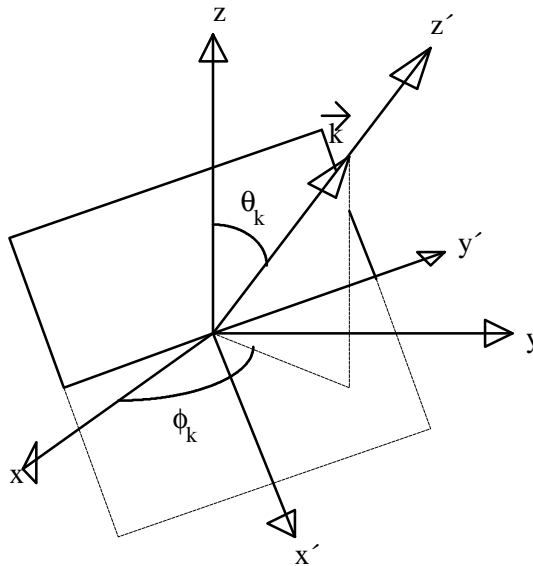
siendo el módulo de  $\vec{G}$

$$\vec{u} \cdot \vec{G} = G_{ml} u_m u_l \quad (\text{I.53})$$

que en coordenadas esféricas se expresa como

$$\begin{aligned} \left| \vec{G} \right| = G = & g_{11} \sin^2 \theta_k \cos^2 \phi_k + g_{22} \sin^2 \theta_k \sin^2 \phi_k + g_{33} \cos^2 \theta_k \\ & + 2g_{12} \sin^2 \theta_k \sin \phi_k \cos \phi_k + 2g_{13} \sin \theta_k \cos \theta_k \cos \phi_k \\ & + 2g_{23} \sin \theta_k \cos \theta_k \sin \phi_k \end{aligned} \quad (\text{I.54})$$

También puede definirse un nuevo sistema de coordenadas  $(x', y', z')$  en el que  $z'$  es paralelo a  $\vec{k}$  y  $x'$  está en el plano  $(z, z')$ . Ver la figura (I.5).



**Fig.(I.5).** Transformación ortogonal de los ejes dieléctricos en el sistema de coordenadas  $(x,y,z)$  al nuevo sistema  $(x',y',z')$  donde el vector de onda  $\vec{k} \parallel z'$ .

La transformación al sistema  $(x', y', z')$  se produce por rotación de  $\phi_k$  alrededor del eje  $z$  seguida por una rotación de  $\theta_k$  alrededor de  $y'$ .

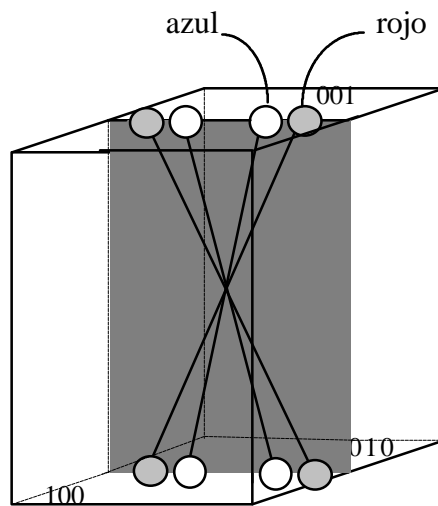
## ***I.2. Influencia de la temperatura y longitud de onda sobre los fenómenos de anisotropía óptica.***

### ***I.2.1. Variación de la Birrefringencia y rotación de la indicatriz óptica con la longitud de onda.***

El índice de refracción  $n$  de una sustancia aumenta con la disminución de la longitud de onda  $\lambda$ , es decir el índice aumenta a frecuencias mayores de la radiación incidente. La dependencia entre  $n$  y  $\lambda$  hace que todo el elipsoide óptico, consecuentemente varíe, variación que se conoce con el nombre de dispersión. Si las

relaciones entre los ejes cristalográficos y los de simetría del elipsoide son tales que viene definida biunívocamente su posición mutua, la dispersión tiene sólo como consecuencia que la forma del elipsoide varíe (variación de la birrefringencia), pero los ejes del elipsoide mantienen su posición en el cristal (no existe rotación de la indicatriz óptica). Tal es el caso de los cristales uniáxicos. En los cristales biáxicos, por el contrario, la dispersión tiene importantes consecuencias. En primer lugar, debido a que el ángulo  $2V$  entre los ejes ópticos depende de los índices de refracción principales  $n_\alpha$ ,  $n_\beta$  y  $n_\gamma$  al variar éstos con la longitud de onda,  $2V$  variará. Este fenómeno se denomina dispersión de los ejes ópticos, y puede ser tan importante que incluso haga variar el signo óptico de la sustancia. En segundo lugar, en los sistemas triclínico y monoclinico, los ejes del elipsoide rotan respecto de los ejes cristalográficos (rotación de la indicatriz óptica).

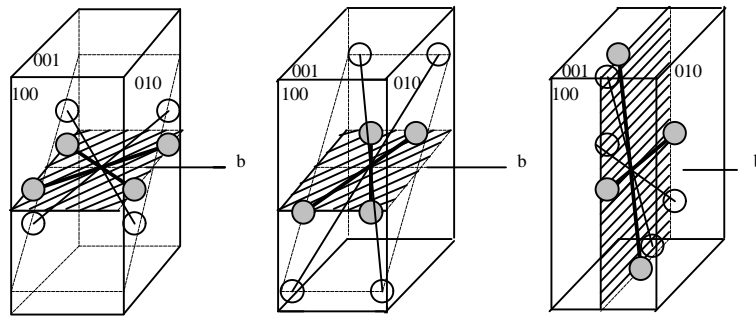
El primer fenómeno se observa aislado en los cristales ortorrómbicos y se indica por  $\rho > V$ , si el ángulo  $2V$  es mayor para el rojo que para el violeta (figura (I.6)), o por  $\rho < V$  en caso contrario [12].



**Fig.(I.6). Dispersión en un cristal ortorrómbico.**

En los cristales monoclinicos la dispersión produce, además del efecto anterior, un giro del elipsoide alrededor del eje binario posible o real de un cristal. Los fenómenos posibles se resumen en la figura (I.7).





**Fig.(I.7). Dispersión en cristales monoclónicos**

El caso de giro del plano de los ejes ópticos según la bisectriz aguda se denomina dispersión cruzada; cuando el giro se verifica según la bisectriz obtusa, dispersión horizontal o paralela. Por último, si el giro se produce normalmente al plano de los ejes ópticos, se tiene dispersión inclinada.

En los cristales triclinicos, finalmente, no hay casos especiales, y cada cristal es un problema distinto.

### ***I.2.2. Variación de la birrefringencia con la temperatura.***

La dependencia del índice de refracción con la temperatura puede expresarse mediante una relación de la forma

$$-\frac{dn}{dt} = A + Bt, \quad (I.55)$$

donde A y B son constantes propias de la sustancia para un intervalo dado de temperatura t en °C y una determinada longitud de onda. En general, B es muy pequeño, del orden de  $10^{-10}$ , por lo que para fines prácticos, la relación anterior se simplifica, y

el valor del índice a una temperatura  $t$  en función de una temperatura de referencia  $t_0$ , viene expresado por

$$n_t = n_0 [1 + A(t - t_0)], \quad (I.56)$$

siendo  $A$  la constante anterior y  $n_0 = n(t_0)$ .

Esta última ecuación deja de ser válida en intervalos grandes de temperaturas así como en temperaturas cercanas a las de transición del material.

En general, se puede utilizar la teoría de Landau [13] de las transiciones de fase en donde la energía libre de Gibbs,  $\mathcal{G}$ , se desarrolla en serie por medio de un parámetro de orden  $\eta$  (invariante). Por condiciones de simetría respecto a la inversión del parámetro de orden  $\eta$ ,  $\mathcal{G}$  tiene que ser par. Así, si el cristal se encuentra libre de stress y campo externo, la energía libre de Gibbs puede desarrollarse en la forma,

$$\mathcal{G}(T,P) = \mathcal{G}_0(T) + (1/2)\alpha(T)\eta^2 + (1/4)\beta(T)\eta^4 + (1/6)\gamma(T)\eta^6 + \dots, \quad (I.57)$$

donde  $T$  es la temperatura absoluta en Kelvin,  $\beta = 0$  indica el punto crítico de la transición de fase,  $\beta > 0$  si la transición es de segundo orden y  $\beta < 0$  cuando es de primer orden. Si se conoce la relación entre el parámetro de orden y las propiedades de anisotropía óptica como la Birrefringencia y la Actividad Óptica, conociendo la dependencia teórica del parámetro de orden con la temperatura, sabremos finalmente que relación existe entre las propiedades de anisotropía óptica y la temperatura.

Devonshire[14,15] desarrolla esta teoría eligiendo a la polarización  $\vec{P}$  como parámetro de orden para fases donde exista y coincida con un eje de simetría.  $\mathcal{G}_0$  es la energía libre del sistema cuando  $\vec{P} = 0$ , y todos los coeficientes dependen de la temperatura  $T$ . Se observa que  $\gamma(T) > 0$  es muy pequeño, pues si no fuera así, no se produciría una situación termodinámica estable de energía mínima. Cuando en el cristal

se produce una polarización espontánea  $\vec{P}_s$  a una cierta temperatura, las condiciones que satisfacen un mínimo en  $G$  son

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial G}{\partial \vec{P}} \right)_{P_s} &= 0, \\ \left( \frac{\partial^2 G}{\partial \vec{P}^2} \right)_{P_s} &= \left( \frac{\partial \vec{E}}{\partial \vec{P}} \right)_{P_s} = \chi^{-1} > 0. \end{aligned} \quad (I.58)$$

Combinando (I.57) y (I.58), se obtiene

$$P_s (\alpha + \beta P_s^2 + \gamma P_s^4) = 0, \quad (I.59)$$

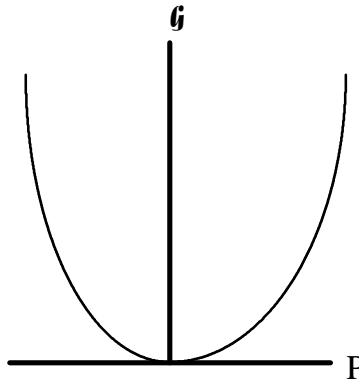
$$\chi^{-1} = \alpha + 3\beta P_s^2 + 5\gamma P_s^4 > 0. \quad (I.60)$$

La ecuación (I.59) tiene dos raíces,  $P_s = 0$  corresponde a fases paraeléctricas, es decir el mínimo de energía corresponde a polarización nula, figura (I.8), y  $P_s \neq 0$  a fases ferroeléctricas, es decir el mínimo de energía corresponde a una polarización no nula, figura 9.

(a)  $P_s = 0$  exige que  $\alpha$  sea positivo para un estado estable del cristal en la fase paraeléctrica. Desarrollando  $\alpha$  en serie de Taylor en torno a la temperatura de transición y teniendo en cuenta sólo el término de primer orden del desarrollo,  $\alpha(T) = \alpha_0(T - T_c)$ , es decir, una función continua, que a la temperatura de Curie  $T_c$ , da una polarización cero (transición de segundo orden). Por consiguiente, de la ecuación (I.60)

$$\chi = C[4\pi(T - T_c)]^{-1}, \quad (T > T_c) \quad (\text{I.61})$$

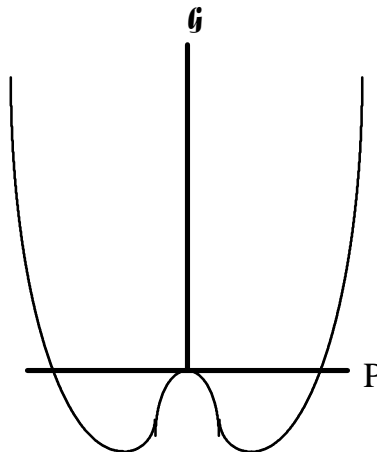
donde  $C = 4\pi/\alpha$ . Esta es la ley de Curie-Weiss, que se aplica a la susceptibilidad dieléctrica en una fase paraeléctrica, siendo  $C$  la constante de Curie-Weiss.



**Fig.(I.8).** Variación de la energía de Gibbs en función de la polarización para una fase paraeléctrica.

(b) Para el caso en que  $P_s \neq 0$ , pueden analizarse dos soluciones:

(i) Si analizamos el caso en que  $\gamma = 0$ ,  $P_s^2 = -\alpha/\beta$  exige que  $\alpha$  sea negativo y  $\beta$  positivo, puesto que  $P_s^2$  ha de ser solución de un mínimo y  $P_s = 0$  un máximo en  $G$ , luego  $P_s^2 = K(T-T_c)$ .



**Fig.(I.9).** Curva G-P para una fase ferroeléctrica con transición de segundo orden.

(ii) Si ahora analizamos el caso en que  $\gamma \neq 0$ , siempre positivo, se pueden presentar transiciones de fase de segundo orden (transiciones continuas,  $\beta > 0$ ) ó transiciones de fase de primer orden (transiciones discontinuas,  $\beta < 0$ ).

(ii-a) ( $\beta > 0$ ); las soluciones de  $P_s^2$  son

$$P_s^2 = [-\beta \pm (\beta^2 - 4\alpha\gamma)^{1/2}] / 2\gamma, \quad (\text{I.62})$$

$P_s^2 = [-\beta - (\beta^2 - 4\alpha\gamma)^{1/2}] / 2\gamma$  es siempre negativo, puesto que en la práctica,  $|\alpha|\gamma \ll \beta^2$ . Para la otra solución, cristal ferroeléctrico estable,  $P_s^2 = [-\beta + (\beta^2 - 4\alpha\gamma)^{1/2}] / 2\gamma$ ,  $\alpha < 0$ .

Este es el caso discutido anteriormente, ya que

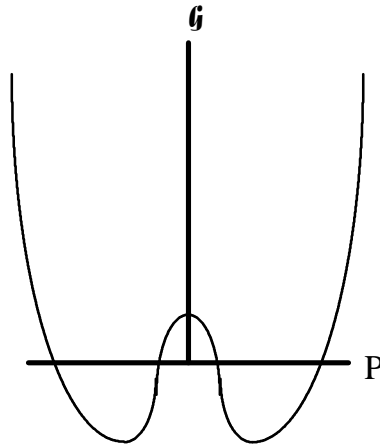
$$P_s^2 \cong [-\beta/2\gamma + \beta/2\gamma(1 - 2\alpha\gamma/\beta^2 + \dots)] \cong -\alpha/\beta \quad (\text{I.63})$$

(ii-b) ( $\beta < 0$ ); si  $\alpha > 0$ ,  $P_s^2 = [-\beta - (\beta^2 - 4\alpha\gamma)^{1/2}] / 2\gamma$  corresponde a un estado inestable (la energía libre  $\mathcal{G}$  es un máximo). Si  $\alpha < 0$ , la solución sigue siendo no aceptable puesto que  $P_s^2$  sería imaginaria. Por tanto, la única solución es  $P_s^2 = [-\beta + (\beta^2 - 4\alpha\gamma)^{1/2}] / 2\gamma$  que corresponde con un mínimo en  $\mathcal{G}$  (figura (I.10)) y satisface

$$\alpha < 3\beta^2/16\gamma, \quad (\text{I.64})$$

y

$$P_s^2 = -3/4 \beta/\gamma + \text{cte}. \quad (\text{I.65})$$



**Fig.(I.10).** Curva G-P para una fase ferroeléctrica con transición de primer orden.

Por consiguiente, cuando hay transiciones a fases ferroeléctricas hay que tener en cuenta la polarización espontánea. La dependencia de ésta con la temperatura ha sido investigada por otros autores, y puede ser determinada por ajuste a una expresión deducida del desarrollo de la energía libre Devonshire del tipo [14],

$$P_s^2 = P_o^2 2C \left\{ 1 + \left[ 1 - \frac{1}{3C^2} \left( \frac{T - T_c}{T_1 - T_c} \right) \right]^{1/2} \right\}, \quad (I.66)$$

donde  $P_o$  es la polarización espontánea en la transición de fase,  $T_1$  es la temperatura de transición,  $T_c$  la correspondiente temperatura de Curie y  $C$  una constante. Lejos de la transición de fase, esta ecuación puede aproximarse a

$$P_s = P_c \left( \frac{T_c - T}{T_c} \right)^{1/4}, \quad (I.67)$$

y en la vecindad de la transición,

$$P_s = \text{cte.}(\Delta T)^\beta, \quad (\text{I.68})$$

es decir, hay que tener en cuenta los exponentes críticos, debido a que la teoría de Landau no explica adecuadamente el fenómeno crítico de la transición.

Por tanto, conocida la dependencia con la temperatura de la polarización espontánea, en los casos en que ésta se manifieste, podremos obtener la variación de la birrefringencia espontánea con la temperatura. Por ejemplo, cuando existe una fase paraeléctrica, la variación de la birrefringencia espontánea es del tipo [16]:

$$\begin{aligned} \delta(\Delta n_a^s) &= \frac{1}{2}(\mathbf{R}_{32}^* n_3^3 - \mathbf{R}_{22}^* n_2^3)P_s^2 = \mathbf{R}_a^* P_s^2 \\ \delta(\Delta n_c^s) &= \frac{1}{2}(\mathbf{R}_{22}^* n_2^3 - \mathbf{R}_{12}^* n_1^3)P_s^2 = \mathbf{R}_c^* P_s^2, \end{aligned} \quad (\text{I.69})$$

donde  $\mathbf{R}_{ij}^*$  son los coeficientes electroópticos despreciando contribuciones de orden alto.

Si no despreciamos el término de sexto orden en el desarrollo de Landau de la ecuación (I.57), obtenemos el parámetro de orden

$$\eta^2 = \eta_1^2 \left[ 1 + \left( 1 - \frac{T - T_o}{T_1 - T_o} \right)^{1/2} \right] \quad (\text{I.70})$$

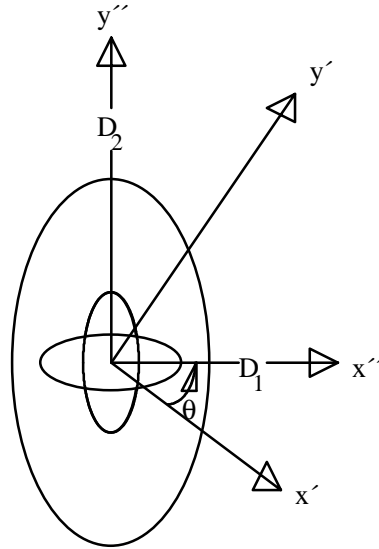
donde  $\alpha = T - T_o$ ,  $T_1 = T_o + \beta^2/4\gamma$  y  $\eta_1^2 = -\beta/2\gamma$ .

### ***I.2.3. Rotación de la indicatriz óptica con la temperatura.***

El ángulo de rotación de la indicatriz óptica,  $\theta$ , alrededor de uno de los ejes principales  $x' \equiv 1$ ,  $y' \equiv 2$  ó  $z' \equiv 3$ , viene dado por [11]:

$$\text{tg}(2\theta_3) = \frac{2\eta'_{12}}{\eta'_{22} - \eta'_{11}}; \text{tg}(2\theta_2) = \frac{2\eta'_{13}}{\eta'_{33} - \eta'_{11}}; \text{tg}(2\theta_1) = \frac{2\eta'_{23}}{\eta'_{33} - \eta'_{22}}, \quad (\text{I.71})$$

donde  $\theta_1$ ,  $\theta_2$  y  $\theta_3$  son los ángulos rotados alrededor de los ejes principales  $x'$ ,  $y'$ ,  $z'$  respectivamente y  $\eta'_{jj}$  son las componentes del nuevo tensor transformado al plano  $(x', y', z')$ . Ver figura (I.11).



**Fig.(I.11). Sección elipsoidal del elipsoide de índices en el plano  $(x', y')$ . Los ejes  $x''$  e  $y''$  representan los ejes de los autoestados de polarización relativos a  $x'$  e  $y'$ . El vector de onda  $\vec{k}$  y  $z'$  son normales al plano de la figura.**

Como en el caso de la rotación de la indicatriz óptica con la longitud de onda, la indicatriz rotará con la temperatura. Por tanto, para que esta rotación tenga lugar el tensor  $[\hat{\eta}]$  estará perturbado por las influencias externas.



Para una longitud de onda  $\lambda$  fija, las componentes del tensor  $[\eta']$  perturbado, pueden ser función de la temperatura  $T$ , la polarización  $P$  y la deformación  $\xi$ , por consiguiente este tensor se expresa ,

$$\Delta\eta'_{ij} = F(T,P,\xi), \quad (I.72)$$

donde  $P = 0$  y  $\Delta\xi = \alpha_{kl}^P \Delta T$  indica estados paraeléctricos en ausencia de stress mecánico y eléctrico.  $P = P_s$  y  $\Delta\xi = \Delta\xi_{kl}^S + \Delta\alpha_{kl}^P \Delta T$  indica la presencia de polarización y deformación espontánea en estados ferroeléctricos. La relación entre la rotación de la indicatriz óptica  $\theta_P$  en el plano (i,j) y el tensor perturbado viene dada por la expresión

$$\Delta\eta'_{ij} = \frac{1}{2}(\eta'_{ij} - \eta'_{ji}) \text{tg}(2\theta_P), \quad (I.73)$$

donde  $\eta'_{jj} = \eta'_{jj} = 1/n_j^2$ .

Cuando  $\theta_P$  es pequeño, se tiene que

$$\theta_P = [1/(\eta'_{jj} - \eta'_{ii})] \Delta\eta'_{ij}, \quad (I.74)$$

donde,

$$\Delta\eta'_{ij} = \left( \frac{\partial \eta'_{ij}}{\partial T} \right)^{P,\xi} \Delta T + \left( \frac{\partial \eta'_{ij}}{\partial \xi_{kl}} \right)^{P,T} \Delta \xi_{kl} + \left( \frac{\partial^2 \eta'_{ij}}{\partial P_k \partial P_l} \right)^{T,\xi} P_k P_l, \quad (I.75)$$

con la presencia del último término para tener en cuenta las fases ferroeléctricas.

En fases paraeléctricas,

$$\Delta\eta'_{ij} = \left( \frac{\partial\eta'_{ij}}{\partial T} \right)^{P,\xi} \Delta T + \left( \frac{\partial\eta'_{ij}}{\partial \xi_{kl}} \right)^{P,T} \Delta\xi_{kl} = (\zeta_{ij}^{P,\xi} + p_{ijkl}^{P,T} \alpha_{kl}^P) \Delta T, \quad (I.76)$$

donde  $\zeta_{ij}^{P,\xi}$  son coeficientes termoópticos correspondientes a las componentes de un tensor simétrico de segundo rango que expresa como varía el tensor  $\eta'_{ij}$  con la temperatura cuando el material está sometido a una polarización y deformación constantes;  $p_{ijkl}^{P,T}$  son los coeficientes elastoópticos a polarización y temperatura constantes, mientras que  $\alpha_{kl}^P$  son los coeficientes de expansión o dilatación térmica a polarización constante. Finalmente de (I.74) y (I.76), la rotación de la indicatriz óptica con la temperatura viene dada por

$$\theta_P (\text{Fase Paraeléctrica}) = \frac{(\zeta_{ij}^{P,\xi} + p_{ijkl}^{P,T} \alpha_{kl}^P)}{(\eta'_{ii} - \eta'_{jj})} \Delta T. \quad (I.77)$$

En la ecuación (I.77) se observa una dependencia lineal de la indicatriz óptica con la temperatura si consideramos que las variaciones con la temperatura de los coeficientes termoópticos y elastoópticos es despreciable.

En la fase ferroeléctrica,

$$\Delta\eta'_{ij} = (\zeta_{ij}^{P,\xi} + p_{ijkl}^{P,T} \alpha_{kl}^P) \Delta T + p_{ijkl}^{P,T} \Delta\xi_{kl}^S + R_{ijkl}^{T,\xi} P_k P_l, \quad (I.78)$$

donde  $\Delta\xi_{kl}^S = q_{klmn} P_m P_n$ , con  $q_{klmn}$  los coeficientes de electrostricción y  $R_{ijkl}^{T,\xi}$  los coeficientes del efecto electroóptico cuadrático. Por tanto en esta fase, teniendo en cuenta un eje de máxima polarización espontánea,  $P_s = P_{s \text{ máx}}$ , la rotación de la indicatriz óptica es

$$\theta_P (\text{Fase Ferroel.}) = \theta_P (\text{Fase Parael.}) + \frac{p_{ijkl}^{P,T} q_{klmn}^S + R_{ijkl}^{T,\xi}}{\eta'_{jj} - \eta'_{ii}} P_s^2, \quad (I.79)$$

ó también ,

$$\delta\theta_s = \left( \frac{p_{ijkl}^{P,T} q_{klmn}^S + R_{ijkl}^{T,\xi}}{\eta'_{jj} - \eta'_{ii}} \right) P_s^2 = R_{ijkl}^* P_s^2 . \quad (I.80)$$

En la ecuación (I.79) se observa ahora una dependencia cuadrática de la indicatriz óptica con la polarización espontánea [17].

#### ***I.2.4. Variación de la actividad óptica con la longitud de onda.***

Debido a que el índice de refracción de una sustancia depende de la longitud de onda empleada, el poder rotatorio  $\alpha$  de un cristal también es función del tipo de luz utilizado en el experimento. Esta dependencia fue ya determinada por Biot a principios del siglo XIX de manera aproximada, como incremento inversamente proporcional al cuadrado de la longitud de onda  $\lambda$ . Ambas magnitudes vienen ligadas por la ecuación de Drude [18],

$$\alpha = \Sigma k_m / (\lambda - \lambda_m^2), \quad (I.81)$$

donde  $\lambda_m$  es una longitud de onda correspondiente a una frecuencia característica de la vibración y  $k_m$  una constante que depende del número de vibradores u osciladores por  $\text{cm}^3$  y otras constantes del medio.

Teniendo en cuenta el modelo helicoidal de la actividad óptica, el poder rotatorio específico en grados puede expresarse a partir de la ecuación (I.22) por

$$[\alpha] = \frac{\chi}{lc} = \frac{14400\pi^2}{\lambda^2} N_o \frac{(n^2 + 2)(\beta + \gamma)}{3M} \quad (I.82)$$

donde  $l$  es el grosor en  $dm$ ,  $c$  la concentración en  $g/cc$  si dicha sustancia está en solución,  $N = N_o c / M$ , con  $N_o$  el número de Avogadro y  $M$  el peso molecular.

Otra magnitud utilizada suele ser la rotación molecular definida por,

$$[M] = (M / 100)[\alpha], \quad (I.83)$$

con lo que teniendo en cuenta las ecuaciones (I.21) y (I.82), se obtiene

$$[M] = 24N_o \frac{e^2}{m_e c^2} \left( \frac{n^2 + 2}{3} \right) \left( \frac{r^2 s}{r^2 + s^2} \right) \left( \frac{\lambda_o^2}{\lambda^2 - \lambda_o^2} \right). \quad (I.84)$$

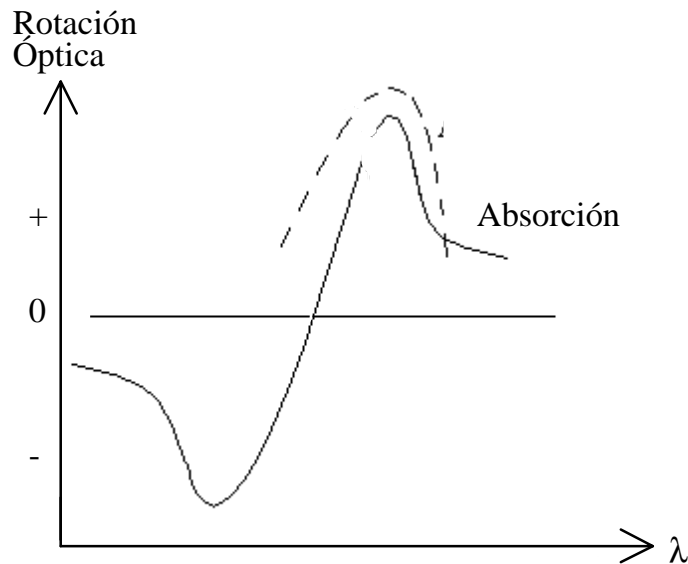
La rotación molecular, será dextrógira si la magnitud  $s > 0$  mientras que serán levógiras si  $s < 0$ . Esta ecuación fue derivada suponiendo que sobre los electrones no actúan fuerzas disipativas, lo cual no es cierto cuando estamos en frecuencias próximas a una banda de absorción. En estas regiones espectrales, la oscilación electrónica cambiará la fase de la onda que viaja a través del medio dando lugar a una onda elípticamente polarizada. Por otra parte, cuando la longitud de onda  $\lambda$  es más pequeña que  $\lambda_o$ , la rotación óptica cambia de signo dando lugar al fenómeno conocido como efecto Cotton.

De manera similar a la ecuación anterior, si la molécula contiene varios electrones moviéndose en diferentes caminos helicoidales, la rotación óptica puede expresarse por la relación,

$$[M] = \sum B_i / (\lambda^2 - \lambda_i^2), \quad (I.85)$$

donde el sumatorio se extiende a todas las bandas de absorción y las constantes  $B_i$  se determinan por la forma de los caminos helicoidales.

Por tanto, los efectos de la absorción y la rotación óptica en función de la longitud de onda pueden verse gráficamente en la siguiente figura [18].



**Fig.(I.12). Relación entre la absorción y la rotación óptica en función de la longitud de onda del haz incidente.**

donde se observa que el poder rotatorio cambia de signo en la región de absorción (dispersión óptica rotatoria anómala).

### **I.2.5. Variación de la actividad óptica con la temperatura.**

El poder rotatorio de un cristal aumenta con el incremento de la temperatura de forma que puede expresarse mediante la relación

$$\alpha_t = \alpha_0(1 + At + Bt^2), \quad (\text{I.86})$$

donde  $\alpha_0$  es el poder rotatorio de la sustancia a  $0^\circ\text{C}$ , A y B son constantes propias de la sustancia y t la temperatura en  $0^\circ\text{C}$ . En general, B suele ser pequeña en temperaturas no muy lejanas de la temperatura ambiente y, en muchos casos, se puede afirmar que

$$\alpha_t = \alpha_0(1 + At). \quad (\text{I.87})$$

Las componentes del tensor giración en fases ferroeléctricas puede escribirse como

$$g_{ij} = \gamma_{ijk}^* P_s \quad (\text{I.88})$$

en términos de los coeficientes de electrogiración  $\gamma_{ijk}^*$  [4].

### ***I.3. Influencia de la absorción.Dicroísmo.***

En los cristales fuertemente absorbentes la influencia del coeficiente de extinción  $k$  es grande en la propagación de las ondas luminosas en el interior del cristal. En un cristal transparente, las superficies de igual amplitud y de igual fase coinciden, mientras que en los fuertemente absorbentes no. En este caso, la indicatriz es compleja, en el sentido de tener una parte imaginaria, y tiene un sistema complejo de ejes de simetría. En la indicatriz compleja existen, por tanto, dos elipsoides de tres ejes con centro común, pero con diferente orientación y dimensiones. Todos los radiovectores son función complicada del índice de refracción  $n$ , del índice de extinción  $k$  y del ángulo  $\varphi$  entre los ejes de ambos elipsoides [12].

En los cristales cúbicos, todas las direcciones tienen el mismo coeficiente de extinción  $k$ . Por tanto, no existen cristales cúbicos pleocroicos. La indicatriz compleja son dos esferas concéntricas, una para  $n$  y otra para  $k$ . Este índice complejo se expresa por

$$n' = n - i k. \quad (I.89)$$

En los cristales uniáxicos (tetragonales, hexagonales y trigonales),  $k$  tiene dos valores extremos, uno paralelo al eje principal y el otro normal al mismo. El eje de absorción, es decir, la dirección según la cual se presenta la máxima discrepancia en  $k$ , coincide con el eje óptico. Este fenómeno, de existir dos colores extremos, se denomina *dicroismo*. La indicatriz compleja está formada por dos superficies de revolución con ejes paralelos pero de valores diferentes, correspondientes a los valores extremos de  $n$  y  $k$ , siendo las leyes de polarización las mismas que en los cristales transparentes. Es decir, si denotamos por  $k_e$  y  $k_o$  los coeficientes de extinción del rayo extraordinario y ordinario del medio para la luz linealmente polarizada paralela y perpendicular al eje óptico respectivamente, y  $d$  el espesor de la lámina cristalina, el desfase entre ambas viene dado por,

$$\Delta = \frac{2\pi}{\lambda} d[(n_e - n_o) + i(k_o - k_e)]. \quad (\text{I.90})$$

En los cristales biáxicos el fenómeno es complejo. Cada cristal tiene tres ejes principales de absorción, los cuales coinciden, en el sistema rómbico, con los ejes de la indicatriz óptica. En el sistema monoclinico, sólo uno de los ejes de absorción coincide con  $b$  y, por consiguiente, el elipsoide de absorción y el óptico están desplazados, teniendo común sólo una dirección. En el triclinico, ambos elipsoides son completamente independientes. La existencia de tres ejes principales de absorción hace que en cualquier dirección del cristal se observe pleocroismo. El carácter de la birrefringencia ya no es el mismo que en los cristales transparentes, puesto que el valor mínimo de  $n$  no coincide siempre con el menor de  $k$ . Por tanto, las hojas de la indicatriz compleja son muy complicadas y se apartan mucho de la forma elipsoidal.

Si el medio es ópticamente activo, es decir, existe una diferencia en los índices de refracción de los autoestados de la luz circular dextrógira y levógira en que se descompone la onda linealmente polarizada incidente, se producirá una diferencia en la absorción de dichos estados. La relación entre el poder rotatorio óptico y el dicrosimo circular puede verse a través de la expresión de Kramers-Krönig.

Si consideramos una luz incidente polarizada linealmente,

$$\begin{pmatrix} E_1^i \\ E_2^i \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad (\text{I.91})$$

sobre un cristal ópticamente activo, dentro de él, dicha onda se divide en una onda circularmente polarizada dextrógira y otra circularmente polarizada levógira,



$$\begin{pmatrix} \mathbf{E}_{1d}^i \\ \mathbf{E}_{2d}^i \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ i \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} \mathbf{E}_{1l}^i \\ \mathbf{E}_{2l}^i \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ -i \end{pmatrix} \quad (\text{I.92})$$

con índices de refracción  $n_d$ ,  $n_l$  y coeficientes de extinción  $k_d$ ,  $k_l$  respectivamente. Después de pasar a través del cristal de espesor  $d$ , los estados de las dos ondas circularmente polarizadas pueden expresarse de la siguiente manera,

$$\begin{pmatrix} \mathbf{E}_{1d}^t \\ \mathbf{E}_{2d}^t \end{pmatrix} = \frac{1}{2} e^{(-\frac{2\pi}{\lambda} dk_d)} \begin{bmatrix} e^{i(\frac{2\pi}{\lambda} dn_d)} \\ ie^{i(\frac{2\pi}{\lambda} dn_d)} \end{bmatrix} \quad (\text{I.93})$$

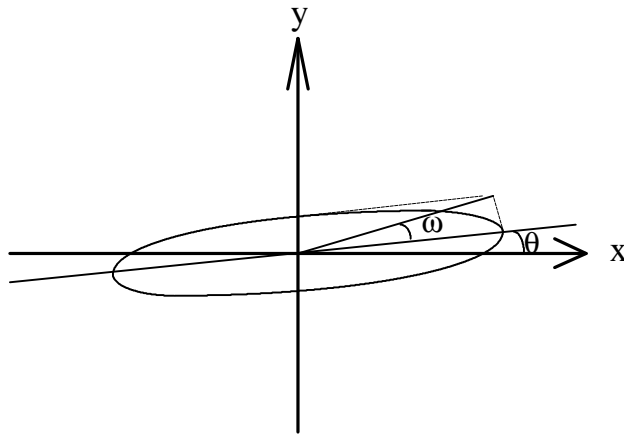
$$\begin{pmatrix} \mathbf{E}_{1l}^t \\ \mathbf{E}_{2l}^t \end{pmatrix} = \frac{1}{2} e^{(-\frac{2\pi}{\lambda} dk_l)} \begin{bmatrix} e^{i(\frac{2\pi}{\lambda} dn_l)} \\ -ie^{i(\frac{2\pi}{\lambda} dn_l)} \end{bmatrix}. \quad (\text{I.94})$$

El estado de la luz emergente de la luz está dado por

$$\begin{pmatrix} \mathbf{E}_1^t \\ \mathbf{E}_2^t \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbf{E}_{1d}^t \\ \mathbf{E}_{2d}^t \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \mathbf{E}_{1l}^t \\ \mathbf{E}_{2l}^t \end{pmatrix} = \frac{1}{2} e^{(-\frac{2\pi}{\lambda} dk_d)} e^{i(\frac{2\pi}{\lambda} dn_d)} \begin{bmatrix} 1 + e^{(-\frac{2\pi}{\lambda} d\Delta k_d)} e^{i(\frac{2\pi}{\lambda} d\Delta n)} \\ i(1 - e^{(-\frac{2\pi}{\lambda} d\Delta k_d)} e^{i(\frac{2\pi}{\lambda} d\Delta n)}) \end{bmatrix}, \quad (\text{I.95})$$

donde  $\Delta n = n_d - n_l$  es la birrefringencia circular (BC) y  $\Delta k = k_d - k_l$  el dicroísmo circular (DC). Esta ecuación expresa una luz elípticamente polarizada con azimut  $\theta$  y una elipticidad  $k = \tan \omega$ , como se muestra en la figura (I.7), donde

$$\theta = \frac{2\pi}{\lambda} d\Delta n, \quad k = \frac{2\pi}{\lambda} d\Delta k. \quad (\text{I.96})$$



**Fig.(I.13).** Estado de polarización de la luz emergente de un cristal que exhibe actividad óptica y dicroísmo circular. Generalmente es una luz elípticamente polarizada con un azimut  $\theta$  y una elipticidad  $k = \tan \omega$ .

Dichas ecuaciones implican que el DC y la BC pueden obtenerse de  $\theta$  y  $k$  de una manera independiente [19].

#### **I.4. Anisotropía Óptica Inducida. Efectos electroópticos.**

Las propiedades ópticas de un cristal pueden verse afectadas por influencias externas, tales como la aplicación de campos eléctricos, magnéticos o esfuerzos mecánicos [20]. Entre los efectos inducidos por campos eléctricos y magnéticos, cabe

destacar el efecto Pockel (efecto electroóptico lineal con el campo eléctrico), el efecto Kerr (efecto electroóptico cuadrático con el campo eléctrico), el efecto electrogirotrópico, la rotación Faraday (rotación óptica con el campo magnético) y efectos combinados.

Las propiedades ópticas de los materiales y los cambios inducidos en dichas propiedades por agentes externos pueden describirse mediante el tensor de permitividades relativas  $[\epsilon]$  o a través de su inverso, el tensor de impermeabilidades  $[\eta]$ .

En particular los efectos electroópticos tanto lineal como cuadrático inducen cambios en la birrefringencia lineal del material, y pueden representarse como perturbaciones simétricas del tensor de impermeabilidades.

Así, despreciando efectos elastoópticos, si se tiene en cuenta la polarización dieléctrica  $\vec{P}$  como una polarización total debida a la contribución de la polarización espontanea y la inducida por el campo eléctrico externo aplicado  $\vec{E}$ , la respuesta del medio a las fuerzas internas y externas puede expresarse por varias ecuaciones equivalentes dependiendo del conjunto de variables independientes utilizadas (campo eléctrico externo, polarización dieléctrica). La relación entre el cambio del tensor impermeabilidad y dichas variables en medios libres de tensiones mecánicas y deformaciones está dado por [21],

$$\Delta(1/n_{ij}^2) = \sum_{k=1,2,3} (r_{ijk})E_k + \sum_{k,l=1,2,3} (s_{ijkl})E_k E_l \quad (I.97)$$

$$\Delta(1/n_{ij}^2) = \sum_{k=1,2,3} (f_{ijk})P_k + \sum_{k,l=1,2,3} (g_{ijkl})P_k P_l \quad (I.98)$$

donde los coeficientes tensoriales  $r,f$  (efecto electroóptico lineal ó Pockels);  $s,g$  (efecto electroóptico cuadrático ó Kerr) dependen de la temperatura y/o longitud de onda de la radiación incidente.

Los coeficientes  $r_{ijk}$  y  $s_{ijkl}$  están relacionados con  $f_{ijk}$  y  $g_{ijkl}$  por las expresiones [22,23]:

$$f_{ijk} = \frac{r_{ijk}}{\epsilon_k - \epsilon_o} \quad (I.99)$$

$$g_{ijkl} = \frac{s_{ijkl}}{(\epsilon_k - \epsilon_o)(\epsilon_l - \epsilon_o)} \quad (I.100)$$

El primer término de la ecuación (I.97) expresa el efecto electroóptico lineal que es nulo cuando el cristal es centrosimétrico. En tal caso, el único efecto observado es el efecto Kerr. Por el contrario en materiales no centrosimétricos el efecto cuadrático es despreciable frente al efecto Pockels.

Un campo eléctrico aplicado puede no solo inducir una birrefringencia lineal, sino que en muchos casos también puede inducir una birrefringencia circular a través del efecto electrogirotropico. Este efecto puede expresarse en potencias del campo eléctrico  $\vec{E}$  o de la polarización  $\vec{P}$  según [24]

$$g_{ij} = g_{ij}^{(o)} + \gamma_{ijk} E_k + \beta_{ijkl} E_k E_l + \dots \quad (I.101)$$

y

$$g_{ij} = g_{ij}^{(o)} + \rho_{ijk} P_k + \pi_{ijkl} P_k P_l + \dots \quad (I.102)$$

donde  $g_{ij}^{(o)}$  es el tensor giración en ausencia de campos eléctricos y polarizaciones,  $\gamma_{ijk}$  y  $\rho_{ijk}$  son los coeficientes de electrogirotropía lineal con el campo eléctrico y la

polarización respectivamente;  $\beta_{ijkl}$  y  $\pi_{ijkl}$  son los coeficientes de electrogirotropía cuadrático con respecto al campo eléctrico y la polarización respectivamente. La relación entre los coeficientes  $\gamma_{ijk}$  y  $\rho_{ijk}$  así como la relación entre  $\beta_{ijkl}$  y  $\pi_{ijkl}$  vendrá dada por la susceptibilidad eléctrica  $\chi$ .

### **I.5. Referencias.**

1. J.F. Nye. *Physical Properties of Crystals*. Oxford University Press, New York, 235-274 (1985).
2. A.M. Glazer and K. Stadnicka. *J. Appl. Cryst.*, **19**, 108-122 (1986).
3. H. Meekes and A. Janner. *Physical Review B*, **38**, 8075-8087 (1988).
4. J. Kobayashi. *Phase Transitions*, **36**, 95-128 (1991).
5. E.U. Condon. *Reviews of Modern Physics*, **9**, 432-437 (1937).
6. W.Kauzmann. *Quantum Chemistry*. Academic Press Inc.New York (1957).
7. G.N. Ramachandran. *Proc. Ind. Acad. Sci.*, **33**, 217-227 (1951).
8. G.N. Ramachandran. *Proc. ind. Acad. Sci.*, **33**, 309-315 (1951).
9. G.S. Lándsberg. *Óptica*. Ed. Mir Moscú. **Vol 2** (1976).
10. Landau y Lifshitz. *Física Teórica, Electrodinámica de los medios continuos*. Ed. Reverté S.A. **Vol. 8** (1981).
11. T.A. Maldonado and T.K. Gaylord. *Appl. Opt.* **28**, 2075-2086 (1989)
12. J.L. Amorós. *Cristalofísica*. **Vol. I**. Ed. Aguilar (1958).
13. L.D. Landau. "*On the theory of phase transitions, part I and II*". Ed. D. ter Haar, Gordon and Breach. (1967).
14. A.F. Devonshire. *Philos.Mag.* **40**, 1040 (1949).
15. Y. Xu. *Ferroelectric Materials and Their Applications*. North-Holland. Amsterdam (1991).

16. O.S.Kushnir, Y.I.Shopa and O.G.Vlokh. *Ferroelectrics*, **143**, 187-193 (1993).
17. N.R. Ivanov and L.A.Shuvalov. *Sov.Phys.Crystallog.*, **11**, 534-538 (1967).
18. J.R. Partington. *An advance treatise on Physical Chemistry*, **4**, 354-381 (1981).
19. Y.Uesu, M.Sekiguchi, M.Inoue and T.Yagi. *J.Phys.C.: Solid State Phys.* **20**, 5877-5887 (1987).
20. I.G. Fonrodona. *Opt. Pur. Apl.*, **20**, 13-20 (1987).
21. P.Bernasconi, M.Zgonik and P.Günter. *J.Appl.Phys.* **78**, 2651-2658 (1995).
22. A. Yariv and P. Yeh. *Optical waves in Crystals*. Ed. Wiley, New York (1983).
23. T.S.Narasimhamurty. *Photoelastic and Electro-Optic Properties of Crystals*. Plenum Press. New York and London (1981).
24. A. Miller. *Phys. Rev. B.* **8**, 5902-5908 (1973).

## **Capítulo II**

### **Métodos de medida de anisotropía óptica**

## CAPITULO II

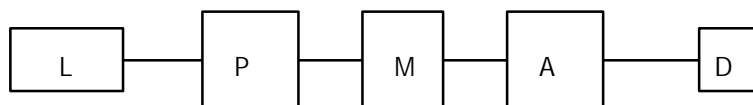
# Métodos de medida de Anisotropía Óptica

### II.1.

Para estudiar los fenómenos de birrefringencia y actividad óptica descritos en el capítulo anterior, se necesitan instrumentos capaces de medir estas propiedades. Para ello, hay que distinguir los materiales que presentan únicamente birrefringencia o actividad óptica de aquellos donde ambos fenómenos coexistan.

En este capítulo, describiremos algunas de las técnicas polarimétricas de uso común en estudios de anisotropía óptica. Dichas técnicas se utilizan tanto para medidas de la anisotropía natural ( birrefringencia lineal, actividad óptica, dicroismos) como en la medida de anisotropía óptica inducida por tensiones mecánicas u ondas acústicas y mediante campos eléctricos o magnéticos. Todos estos efectos de anisotropía inducida han adquirido un enorme interés tecnológico en las últimas décadas, fundamentalmente ligados al desarrollo de las comunicaciones ópticas y en particular de la óptica integrada.

Un diagrama general de un dispositivo de estas características se muestra en la figura (II.1).



**Fig. (II.1).** L: luz, P: polarizador, M: muestra, A: analizador y D: detector.

En general la Polarimetría define la medida del estado de polarización de un vector de onda polarizado y conociendo su estado de polarización a través de un medio,



podemos obtener información acerca de este medio. La interacción entre la onda luminosa y el medio material puede hacerse de varias maneras [1]:

(1) Reflexión o Elipsometría de Superficie: cuando la luz es reflejada en la interfase entre dos medios ópticamente diferentes, el estado de polarización cambia debido a la diferencia de los coeficientes de reflexión o transmisión para las dos ondas linealmente polarizadas paralela y perpendicular al plano de incidencia.

(2) Transmisión o Polarimetría: aquí el estado de polarización cambia continuamente cuando la luz progresa a través de un medio que exhibe anisotropía

(3) Elipsometría por Scattering: ésta tiene lugar cuando la luz atraviesa un medio con índices de refracción espacialmente inhomogéneos causados por la presencia de centros de esparcimiento ("scattering").

## **II.2. Medida de la birrefringencia.**

### **II.2.1. Métodos tradicionales de compensación.**

Se han venido utilizando los compensadores (*Berek, Babinet, Soleil, Erhighaus, Sénarmont...*)[2,3,4]. Los compensadores están basados en el mecanismo de compensación, es decir, reducir las vibraciones o polarizaciones elípticas, circulares o lineales producidas por láminas birrefringentes a polarizaciones lineales vibrando perpendicular al plano de vibración del analizador. Generalmente la lámina birrefringente se rota 45 o 135 grados y el compensador se coloca en el sistema óptico a 45 grados relativos al polarizador. El compensador ha de ser capaz de producir variaciones en la diferencia de camino óptico más grandes que las producidas por el objeto birrefringente. Esta diferencia de camino óptico,  $\mathcal{L}$ , está dada por

$$\mathcal{L} = m\mathbf{I} = (n' - n'')d \quad (\text{II.1})$$

donde  $m$  es un entero o número fraccional,  $\mathbf{I}$  es la longitud de onda de la luz incidente sobre la lámina birrefringente, y  $n''$  son los índices de refracción para las dos componentes transmitidas por el specimen,  $(n' - n'')$  es la birrefringencia y  $d$  es el grosor de dicha lámina.

En los compensadores de cuarzo graduados, la escala graduada en diferencia de caminos ópticos o unidades arbitrarias se observa mediante la combinación de un analizador y un ocular. La compensación produce una línea oscura que cruza la cuña. La posición de esta línea da la diferencia de camino óptico directamente o por cálculo directo.

*El compensador de Berek* se inserta encima del objetivo del microscopio. Una lámina de calcita se corta normal al eje óptico y se monta sobre un eje de rotación paralelo a dicha lámina, de modo que pueda medirse la posición angular de la lámina de calcita. Para determinar la diferencia de camino óptico en el cristal, éste se rota en la plataforma del microscopio hasta que su eje rápido sea paralelo al eje lento de la lámina de calcita inclinada en el compensador (extinción). El ángulo que rota la lámina de calcita desde el comienzo hasta la posición de extinción multiplicado por una constante instrumental mide la diferencia de camino producida por el cristal.

*Los compensadores de Babinet y Soleil* consisten de dos cuñas delgadas de cuarzo dispuestas de tal forma que una de ellas es móvil sobre la otra, permaneciendo las caras externas paralelas. Ambas cuñas se cortan de forma que en una de ellas el eje óptico sea paralelo a la superficie exterior de la cara y al plano de incidencia, mientras que la otra se corta de manera que el eje óptico sea también paralelo a la superficie externa pero normal al plano de incidencia de la luz. Cuando el grosor es el mismo en ambas cuñas no hay diferencias de caminos ópticos y cuando hay movimiento, al cambiar el grosor, se produce el desfase a medir.

Los compensadores de Sénarmont contienen generalmente una lámina de mica cuarto de onda que puede rotarse sobre un eje de rotación vertical por medio de un rotor graduado. La compensación, en este caso sólo es posible con luz monocromática y mide diferencias de caminos ópticos por encima de la longitud de onda. La disposición de los elementos ópticos puede observarse en la figura (II.2) [5], donde se utiliza un polarizador lineal, el specimen birrefringente cuyo eje rápido se encuentra a 45 grados respecto del eje perpendicular al eje de transmisión del polarizador (eje OY), un lámina cuarto de onda (lámina que desfasa en  $\pi/2$ ) cuyo eje rápido es paralelo al eje OX y finalmente un polarizador lineal (analizador) cuyo eje de transmisión hace un ángulo  $\mathbf{q}$  con OX.

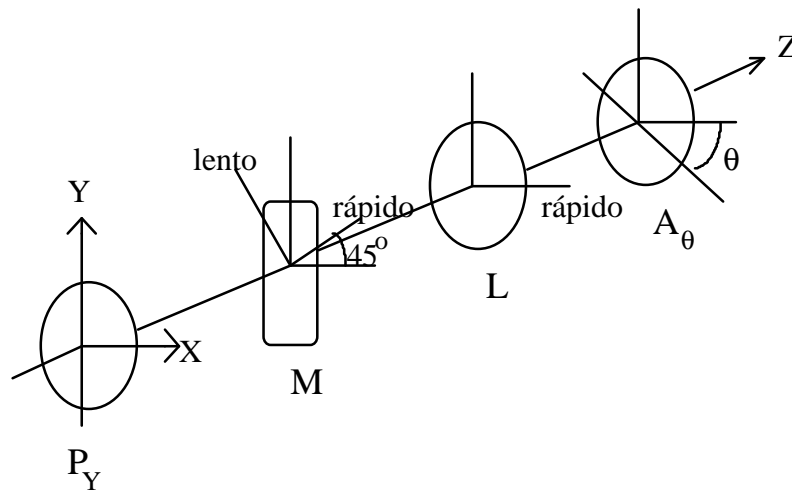


Fig.(II.2).  $P_Y$  : polarizador lineal, M: muestra birrefringente, L: lámina cuarto de onda y  $A_{\mathbf{q}}$ : analizador rotante.

La luz que emerge de la lámina cuarto de onda es linealmente polarizada cuyo plano de polarización forma un ángulo de  $D/2$  con el eje OY, donde

$$D = kL = (2p/l)(n' - n'')d \quad (\text{II.2})$$

Si el analizador se rota en sentido contrario al de las agujas del reloj un ángulo  $q = D/2$ , ocurrirá extinción, pudiéndose medir el desfase  $\Delta$  y por lo tanto  $\mathcal{L} = \mathbf{1}q/p$ .

Tales dispositivos tienen las siguientes desventajas: (a) se necesitan medidas manuales punto por punto, (b) la precisión de la medida está limitada a grandes compensaciones, es decir los compensadores no llegan a retardos  $(Dn)d$  grandes, (c) la mayoría de ellos miden únicamente el desfase relativo, de forma que habrá que hacer varias medidas.

Dentro de estos métodos tradicionales cabe englobar al *método de desviación* si somos capaces de obtener prismas bien pulidos y los métodos interferométricos de *Michelson* o *Fabry Perot*.

### **II.2.2. Medida de la intensidad de luz.**

Un segundo método para determinar la birrefringencia es medir la intensidad de la luz transmitida a través de la muestra dispuesta entre polarizadores cruzados [6]. Bajo estas condiciones se obtiene una señal de la forma

$$I = I_o \text{sen}^2(2j) \text{sen}^2(D/2) \quad (\text{II.3})$$

donde  $I_o$  es la intensidad de la luz incidente,  $j$  es el ángulo entre el polarizador y uno de los ejes del cristal y  $D$  es el cambio de fase introducido por la diferencia de caminos ópticos.

### II.2.3. Métodos de modulación.

Las técnicas de modulación pueden remediar las desventajas de los métodos tradicionales.

(1) **método del analizador rotante:** este método [7] se utilizó para medir rotación magnetoóptica y es conveniente para observar cambios relativos en la birrefringencia en función de una variable continua (temperatura, posición de la muestra, etc.). Los componentes ópticos de este dispositivo son (figura (II.3)): (a) un polarizador

$\lambda/4$  colocada a  $45^\circ$  respecto del polarizador, produciendo luz circularmente polarizada incidente sobre la muestra; (c) la muestra, con orientación  $\mathbf{j}$  y diferencia de fase  $\mathbf{D}$ ; (d) un analizador, rotando a una frecuencia angular  $\mathbf{w}$ .

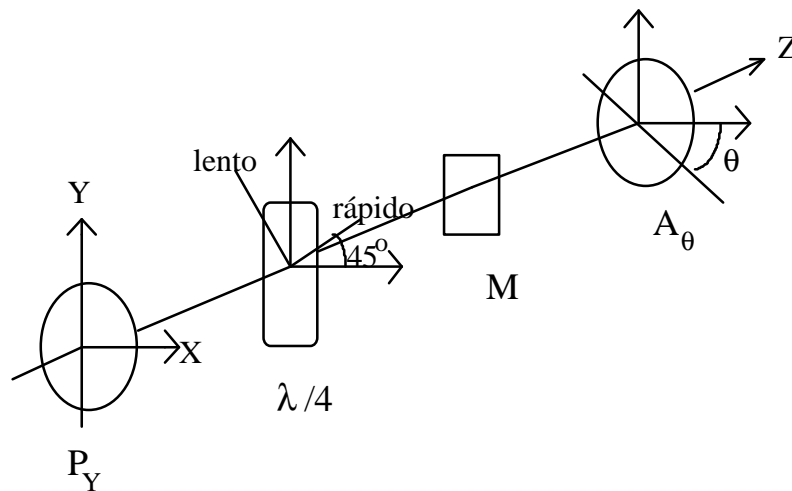


Fig.(II.3).  $P_Y$  : polarizador lineal, M: muestra birrefringente, lámina cuarto de onda ( $\lambda/4$ ) y  $A_\theta$ : analizador rotante.

En estas condiciones la intensidad de luz que pasa a través del analizador toma la forma

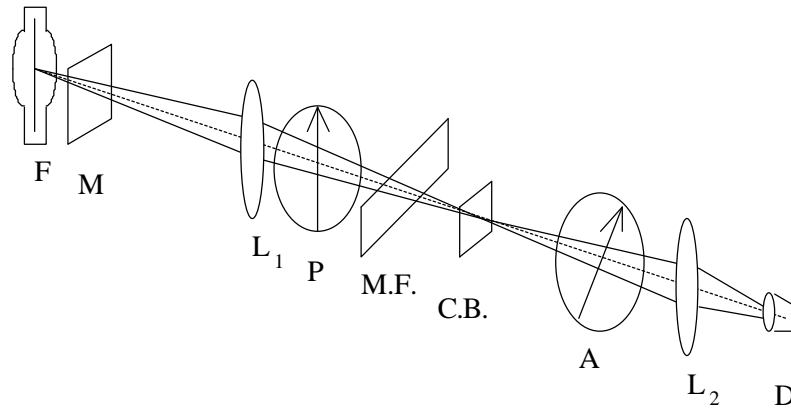
$$I = (I_0/2) [1 + \text{sen}2(\mathbf{w}t - \mathbf{j}) \text{sen } \mathbf{D}] \quad (\text{II.4})$$

que da una señal alterna de frecuencia  $2\omega$ , fase  $2j$  que da una medida de la rotación de la indicatriz óptica y amplitud proporcional a  $\sin D$ .

Este dispositivo tiene dos modos de operación: (a) si  $D \ll \lambda$  ó  $m\lambda$  la señal será lineal y el sistema da una medida directa de retardo óptico. Utilizando un compensador Berek como cristal test pueden obtenerse precisiones unas 100 veces mayor que cuando el compensador Berek se utiliza manualmente. Este modo de operación es útil en aquellos casos donde el cambio en la birrefringencia es pequeño. Para satisfacer el requerimiento que  $D \gg m\lambda$  se puede insertar un compensador en el camino óptico. Hay que decir que la técnica no depende directamente de la intensidad de la luz y debe de ser calibrada para obtener una escala absoluta. (b) si el cambio en el retardo óptico es grande ( $\gg \lambda$ ), la salida del instrumento será periódica, obteniéndose el cambio en el retardo óptico por las posiciones de los máximos y mínimos de la señal.

### **(2) Modulador fotoelástico a alta frecuencia:**

moduladores fotoelásticos, es más sensible para medir con precisión los retardos muy pequeños. El dispositivo [8] consta de la luz monocromática o en su caso de luz blanca mas monocromador, un modulador fotoelástico, una muestra birrefringente, un analizador y el detector (figura (II.4)). La disposición no es única, pudiéndose intercambiar muestra y modulador o en algunos casos fuente y detector. Según Modine y colaboradores, la mejor orientación de los componentes ópticos es cuando el eje de los sucesivos componentes está a  $45^\circ$  con relación al anterior.



**Fig.(II.4).** F: fuente, M: monocromador, L<sub>1</sub>: lente focalizadora, P: polarizador, M.F.: modulador fotoelástico, C.B.: cristal birrefringente, A: analizador, L<sub>2</sub>: lente colimadora y D: detector.

El modulador fotoelástico convierte la luz linealmente polarizada en una luz elípticamente polarizada oscilante levógira y dextrógira a la frecuencia de resonancia de dicho modulador.

Por cálculo de Jones puede demostrarse que la intensidad transmitida por el analizador viene dada por

$$I = (I_0/2) [1 + \text{sen} \mathbf{d} \text{sen} \mathbf{D}] \quad (\text{II.5})$$

donde  $\mathbf{d} = \mathbf{d}_o \text{sen} \omega t$ , siendo  $\mathbf{d}_o$  la amplitud del retardo del modulador que es proporcional a la corriente de oscilación aplicada e inversa a la longitud de onda. De esta manera, cualquier birrefringencia en la muestra da lugar a una modulación de la intensidad que es fácilmente leída por el detector. En la práctica se suele maximizar la componente fundamental de la intensidad modulada que tiene una función armónica descrita por

$$\text{sen} \mathbf{d} = 2 \sum_m J_m(\mathbf{d}_o) \text{sen}(m \omega t), \quad (\text{II.6})$$

donde  $m$  es un número impar y  $J_m(\mathbf{d}_o)$  son las funciones de Bessel. Así, la función de Bessel  $J_1(\mathbf{d}_o)$  es máxima cuando  $\mathbf{d}_o = 105^\circ$ .

### **II.3. Medida de la actividad óptica.**

La medida del giro del plano de polarización producido por una sustancia determinada tiene una gran importancia, pues permite comprobar la pureza de un cuerpo activo. Es un método rápido para determinar con bastante precisión la concentración de una disolución, cuando en ella existe una única sustancia activa.

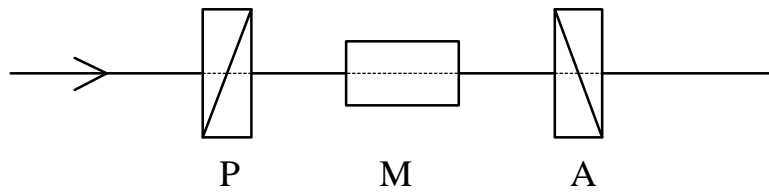
Los cristales girotrópicos, además de dar gran información sobre la estructura acerca de los centros de coordinación, simetría, transiciones de fase, deformación de moléculas, se utilizan para la generación de segundos armónicos, debido a la correlación entre la actividad óptica y las propiedades no lineales. También pueden emplearse como elemento desacoplador en un sistema óptico ó como moduladores de

La medida de la rotación óptica con la longitud de onda en semiconductores, da información sobre la estructura de bandas y las leyes de dispersión de las bandas de valencia y conducción, masa efectiva y concentración de portadores, el potencial de red y el espectro de energía de los electrones .

En general existen tres tipos de polarímetros destinados a esta medida: los polarímetros simples, los polarímetros de penumbra y los polarímetros de

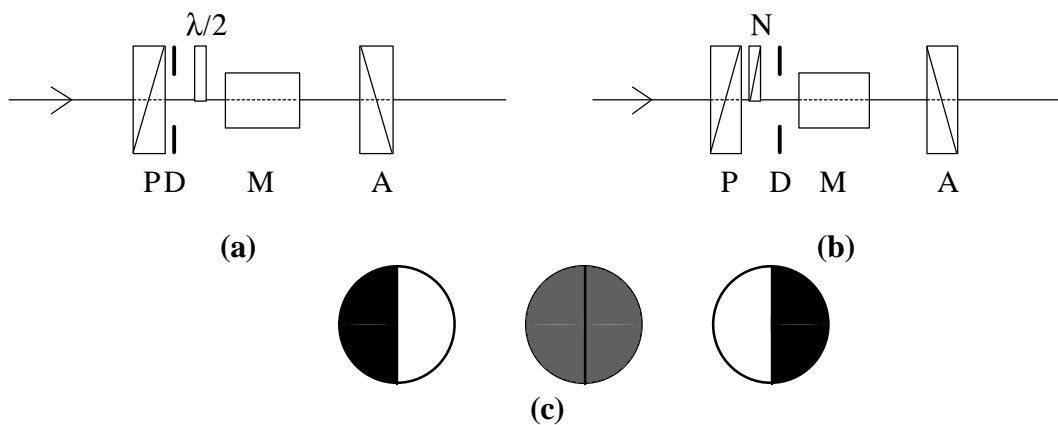
Los polarímetros simples, figura (II.5), constan de un polarizador y analizador y entre medias la muestra de caras plano paralelas, de modo que una vez que polarizador y analizador están cruzados, al colocar la muestra ópticamente activa, hará rotar el plano de la luz linealmente polarizada incidente que previamente ha sido colimada.





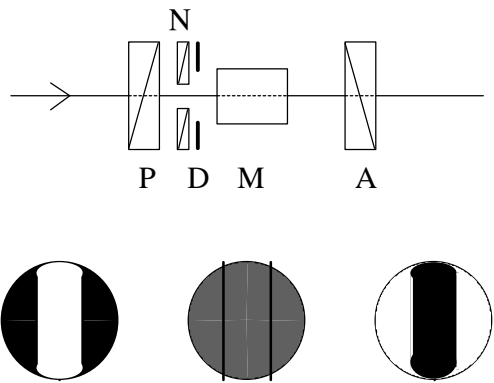
**Fig.(II.5). P : polarizador lineal, M: muestra y A: analizador .**

El polarímetro de penumbra más corriente es el de Laurent, figura II.6(a), cuya modificación consiste en dividir el campo de visión en dos mitades, figura II.6(c), mediante una lámina  $\lambda/2$  de onda de cuarzo ó en el caso del polarímetro de Lippich que a continuación del polarizador inicial coloca un pequeño nicol que cubre la mitad del



**Fig.(II.6). (a) P : polarizador lineal, D: diafragma y a continuación lámina  $\lambda/2$ , M: muestra y A: analizador . (b) Dispositivo de Lippich y (c) campos de visión.**

Una modificación en el modelo de Lippich, figura (II.7), el campo queda dividido en tres partes, gracias a dos pequeños nicoles  $N_1$  y  $N_2$ .



**II.4. Detección de la actividad óptica en medios birrefringentes.**

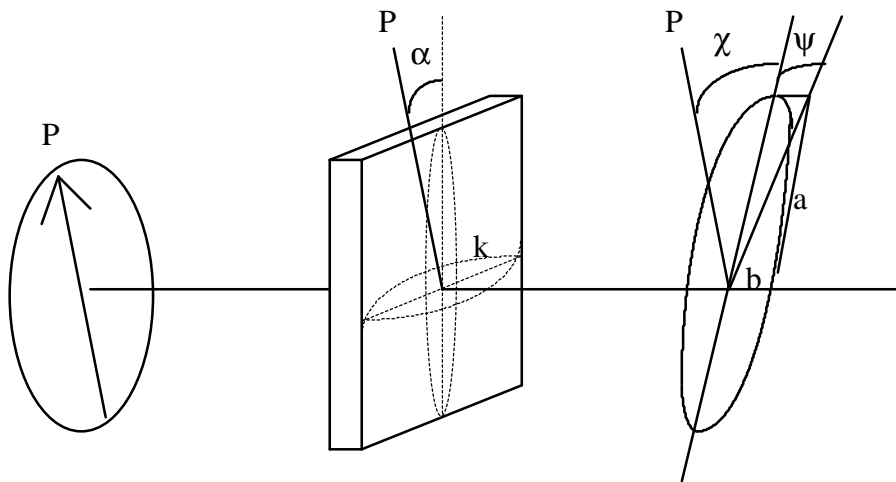
El estudio de la actividad óptica de cristales para la luz propagándose en direcciones diferentes de los ejes ópticos ha tenido bastantes dificultades ya que la birrefringencia lineal es típicamente tres órdenes de magnitud más grande que la birrefringencia circular. Entre los métodos no muy numerosos utilizados para estas medidas, cabe destacar los que analizan los que utilizan aquellos que analizan las características de la polarización de la luz [11-14] y aquellos basados en la medida directa de la intensidad de la luz[15-19].

En el primer caso, se trata de obtener el azimut  $c$  de la elipse de polarización de la luz emergente de la muestra cristalina  $(-p/2 \ \mathbf{c} \ p/2)$  cuando incide un haz linealmente polarizado con un cierto azimut  $\alpha$ , figura (II.8).

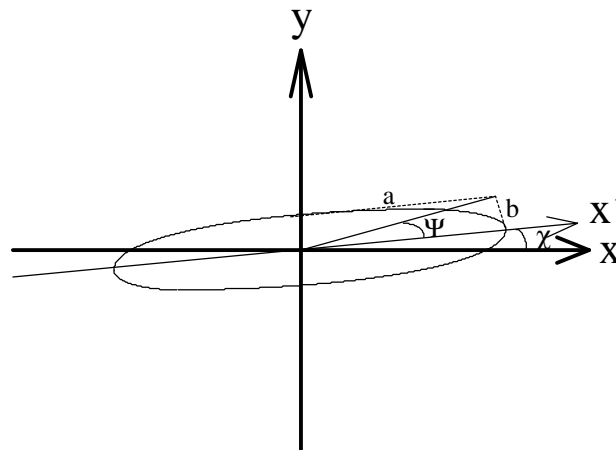
Para la elipse de polarización del haz emergente (figura (II.9) se cumple que,

$$\begin{aligned}
 tg2c &= tg2acosd \\
 sen2y &= sen2asend
 \end{aligned}
 \tag{II.6}$$

donde  $tg\mathbf{y} = b/a$  es la elipticidad de la onda transmitida.



**Fig.(II.8).** P : eje de transmisión del polarizador lineal.  $\epsilon$  azimut de la elipse de polarización respecto de P y  $\gamma \gg k$  la elipticidad de los modos normales que se propagan en el interior del material.



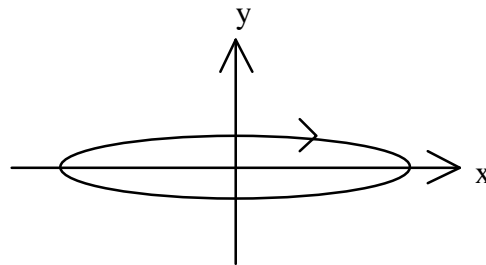
**Fig.(II.9).** Elipse de Polarización.

Se pueden obtener expresiones generales para el azimut y la elipticidad considerando la interferencia de dos ondas elípticas que se propagan a través del cristal.

Entre los primeros trabajos en obtener medidas de actividad óptica en secciones birrefringentes de cristales se encuentra Szivessy y Münster[11] y Bruhat y Grivet [12] en los años 30 cuyo montaje experimental simplificado se aprecia en la figura (II.8).

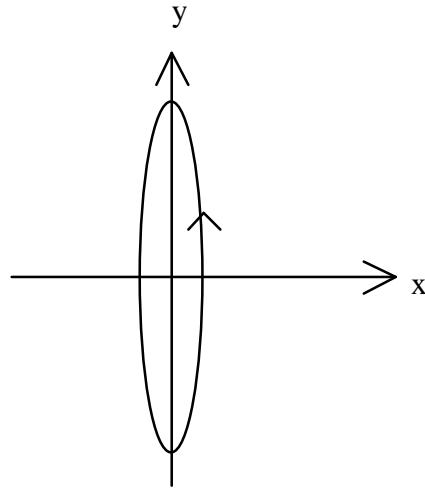
Después de 30 años son autores rusos como Konstantinova [13] los que analizan y miden la elipticidad de los modos que se propagan en el cristal, figuras II.10(a)-(b). Si escribimos las ecuaciones de las elipses para un cristal dextrógiro:

$$\begin{aligned}x_1 &= \cos \omega t \\y_1 &= k \cos(\omega t + \mathbf{p}/2)\end{aligned}\tag{II.7}$$



**Fig. II.10(a).** Modo de propagación elípticamente polarizado paralelo al eje x.

$$\begin{aligned}x_2 &= k m \cos(\omega t - \mathbf{D}) \\y_2 &= k \cos(\omega t - \mathbf{D} - \mathbf{p}/2)\end{aligned}\tag{II.8}$$



**Fig.II.10(b).** Modo de propagación elípticamente polarizado paralelo al eje y.

La oscilación resultante es

$$\begin{aligned}
 x &= x_1 + x_2 = \text{sen}(\omega t + \mathbf{j}) = \text{sen } t \\
 y &= y_1 + y_2 = s \text{sen}(\omega t + \mathbf{j}') = s \text{sen}(t - \mathbf{d})
 \end{aligned}
 \tag{II.9}$$

donde

$$\mathbf{t} = \omega t + \mathbf{j} , \mathbf{d} = \mathbf{j} - \mathbf{j}'
 \tag{II.10}$$

$$\frac{y}{x} = \text{tg} \mathbf{a} = s = \sqrt{\frac{k^2 + m^2 - 2km \cos \mathbf{D}}{1 + k^2 m^2 + 2km \cos \mathbf{D}}}
 \tag{II.11}$$

$$\text{tg} \mathbf{j} = \frac{1 + km \cos \mathbf{D}}{km \sin \mathbf{D}}
 \tag{II.12}$$

$$\text{tg} \mathbf{j}' = \frac{m \sin \mathbf{D}}{k - m \cos \mathbf{D}}
 \tag{II.13}$$

Finalmente, a partir de la ecuación (II.6)

$$tg 2\mathbf{c} = \frac{[-2m(1+k^2)sen\mathbf{D}]}{[(1-k^2)(1-m^2)+4kmcos\mathbf{D}]} \quad (\text{II.14})$$

$$sen 2\mathbf{y} = \frac{\{-2[k(1-m^2)-m(1-k^2)cos\mathbf{D}]\}}{[(1+k^2)(1+m^2)]} \quad (\text{II.15})$$

El signo "+" indica que la luz incidente está polarizada perpendicular al eje óptico mientras que el signo "-" indica polarización paralela al eje óptico.

En el caso en que  $m = k \ll 1$  se obtiene:

$$tg 2\mathbf{c} = -2ksen\mathbf{D} \quad (\text{II.16})$$

$$tg\mathbf{y} = b/a = \pm k(1 - cos\mathbf{D}) \quad (\text{II.17})$$

donde el signo menos en (II.16) denota que el eje mayor de la elipse de polarización de la luz transmitida rota a derechas y en (II.17) el radio vector se mueve a lo largo de una elipse dextrógira. Las ecuaciones (II.14-17) son válidas para cualquier clase cristalina

El procedimiento experimental consiste en colocar el eje óptico del cristal paralelo o perpendicular a la dirección de polarización de la luz incidente cuando el analizador se ha cruzado con el polarizador. Cuando hay actividad óptica, la posición de extinción es indeterminada, por lo que se utiliza un fotomultiplicador que detecte un mínimo. Variando la longitud de onda puede obtenerse  $\mathbf{c}_{min}(\mathbf{I})$ , esto es el azimut de la polarización de la luz oscila simétricamente alrededor de la posición de mínimo. Esta oscilación puede determinarse del indicador nulo de un detector de fase.

A partir de (II.16)  $\mathbf{c}_{max}(\mathbf{I}) = \pm k$ .

Otra expresión general para medios birrefringentes ópticamente activos es de la forma[14]:

$$\operatorname{tg} 2\mathbf{c} = \frac{A_1 \operatorname{tg}^2 \mathbf{a} + B_1 \operatorname{tg} \mathbf{a} + C_1}{A_2 \operatorname{tg}^2 \mathbf{a} + B_2 \operatorname{tg} \mathbf{a} + C_2} \quad (\text{II.18})$$

donde

$$A_1 = 2k(1+k^2) \operatorname{sen} \mathbf{D} \quad (\text{II.19.1})$$

$$B_1 = 2(1+k^2) \operatorname{cos} \mathbf{D} \quad (\text{II.19.2})$$

$$C_1 = -2k(1+k^2) \operatorname{sen} \mathbf{D} \quad (\text{II.19.3})$$

$$A_2 = -(1-k^2)^2 - 4k^2 \operatorname{cos} \mathbf{D} \quad (\text{II.19.4})$$

$$B_2 = 4k(1+k^2) \operatorname{sen} \mathbf{D} \quad (\text{II.19.5})$$

$$C_2 = (1-k^2)^2 + 4k^2 \operatorname{cos} \mathbf{D} \quad (\text{II.19.6})$$

con  $k$  la elipticidad de las ondas que se propagan en el cristal, aunque es más conveniente para programas informáticos la expresión:

$$\operatorname{tg} 2(\mathbf{a} - \mathbf{c}) = \frac{a_4 \operatorname{tg}^4 \mathbf{a} + a_3 \operatorname{tg}^3 \mathbf{a} + a_2 \operatorname{tg}^2 \mathbf{a} + a_1 \operatorname{tg} \mathbf{a} + a_0}{b_4 \operatorname{tg}^4 \mathbf{a} + b_3 \operatorname{tg}^3 \mathbf{a} + b_2 \operatorname{tg}^2 \mathbf{a} + b_1 \operatorname{tg} \mathbf{a} + b_0} \quad (\text{II.20})$$

donde

$$\begin{aligned}
a_0 &= -C_1, & a_1 &= 2C_2 - B_1, & a_2 &= 2B_2 + C_1 - A_1, \\
a_3 &= 2A_2 + B_1, & a_4 &= A_1; \\
b_0 &= C_2, & b_1 &= B_2 + 2C_1, & b_2 &= 2B_1 + A_2 - C_2, \\
b_3 &= 2A_1 - B_2, & b_4 &= -A_2
\end{aligned}
\tag{II.21}$$

Las medidas por este método se basan en la colocación de la lámina cristalina normal al haz linealmente polarizado incidente y utilizar un analizador para determinar el ángulo  $\mathbf{c}$  de rotación del eje mayor de la elipse de polarización de la luz transmitida para varios valores del azimut  $\mathbf{a}$ . La sustitución de los correspondientes pares de valores ( $\mathbf{a}, \mathbf{c}$ ) en las expresiones anteriores y con la ayuda de un programa de minimización, se

$\mathbf{D}$  y  $k$ . Finalmente a partir de valores  $\lambda$  y  $d$  (grosor de muestra) se puede computar la birrefringencia y actividad óptica.

Por otra parte, se trata de obtener medidas directas de la intensidad de luz. En este sentido aparece el trabajo de Kobayashi et al [16] en 1978 como continuación a los trabajos de Anderson et al [15](1974).

La intensidad en el azimut mínimo (cero cristalográfico) [15] es de la forma,

$$I = I_o[k^2/(1 + k^2)^2] \text{sen}^2(\mathbf{D}/2) \tag{II.22}$$

donde se trata de obtener los valore extremos y mostrar la dispersión de  $k^2$ .

La ecuación de la intensidad emergente [16] cuando la luz linealmente polarizada incidente encuentra su plano de vibración a un pequeño ángulo  $\mathbf{q}$  del eje  $\mathbf{c}$  del cristal, es de la forma

$$\Gamma = \frac{I_x}{I_o} = 4 \left[ \frac{k^2 + (1 - k^2)\theta^2}{(1 + k^2)^2} \right] \text{sen}^2(\Delta/2) \tag{II.23}$$



Cuando  $\mathbf{q} = 0$  para los cristales ópticamente activos,  $\mathbf{G}$  varía entre valores extremos cuando cambia la longitud de onda del haz incidente. Valores máximos ocurren para  $\mathbf{l} = \mathbf{l}_m$ , satisfaciendo la condición,

$$\mathbf{D}/2 = (2N_m + 1)\mathbf{p}/2 \quad (\text{II.24})$$

siendo

$$\Gamma = \Gamma_o = 4 \left[ \frac{k^2}{(1+k^2)^2} \right] \quad (\text{II.25})$$

y valores mínimos ocurren cuando  $\lambda = \lambda_n$ , satisfaciendo ahora la condición,

$$\mathbf{D}/2 = N_m \mathbf{p} \quad (\text{II.26})$$

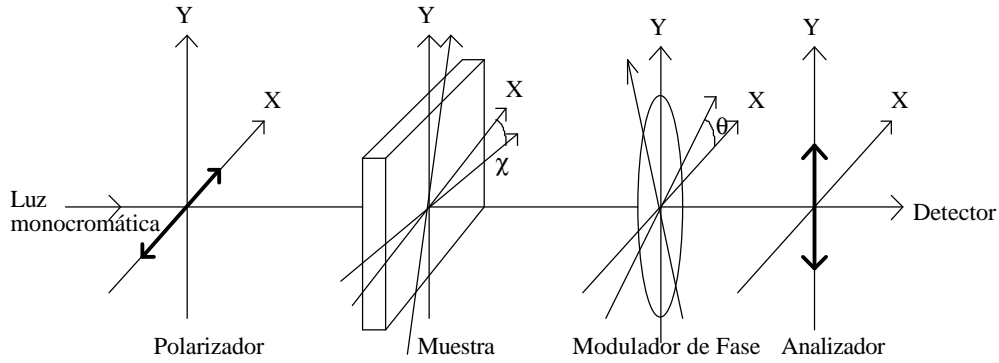
siendo  $\mathbf{G} = 0$  con  $N_m$  y  $N_n$  enteros.

Este fenómeno, de oscilación de la intensidad, asegura la existencia de actividad  $\mathbf{q}$  cambia a una longitud de onda constante,  $\mathbf{l} = \mathbf{l}_m$ ,  $\mathbf{G}$  se incrementa linealmente con respecto a  $\mathbf{q}^2$ . Si la muestra es ópticamente activa, la línea interseca la ordenada en  $\mathbf{G} = \mathbf{G}_o$ , mientras que si interseca en cero, serán las direcciones donde no existe actividad óptica.

En este estado del problema de la determinación simultánea de actividad óptica y birrefringencia nace la técnica HAUP [17] (1983), que analizaremos en el siguiente

Le siguen los trabajos de Horinaka [18], Moxon et al [19] y después de haber sido utilizado por autores como Meeke [20] o Etxebarria[21], se llega al trabajo de Vlokh y col. [22].

El montaje experimental de Horinaka [18], figura (II.11), consiste de una lámpara de tungsteno cuya luz pasa sucesivamente a través de un monocromador, un polarizador, una muestra, un modulador de fase y un analizador. A la salida se encuentra un fotomultiplicador.



**Fig.(II.11). Descripción de los elementos ópticos que intervienen en el montaje de Horinaka.**

Si el modulador de fase gira a una velocidad angular  $\omega_0$  cuando el desfase  $\Delta = \alpha$ , y suponiendo que  $k^2 \ll 1$  y  $c \ll 1$ , las componentes de la intensidad emergente vibrando con velocidades  $2\omega_0$  y  $4\omega_0$  son:

$$I_{2\omega_0} = [I_{2\omega_0}] \text{sen} 2\omega_0 t; \quad I_{4\omega_0} = [I_{4\omega_0}] \text{cos} 4\omega_0 t \quad (\text{II.27})$$

donde

$$[I_{2\omega_0}] = \left[ k - (k^2 + c^2)^{1/2} \text{cos}(\mathbf{D} + \mathbf{x}) \right] \text{sen} \mathbf{a} I_i \quad (\text{II.28})$$

y

$$[I_{4\omega_0}] = \frac{1}{2} \text{sen}^2 \frac{\mathbf{a}}{2} I_i \quad (\text{II.29})$$

Promediando  $[I_{2w_o}]$ , se obtiene  $k \text{sen} \mathbf{a} I_i$ , por lo que se puede obtener la elipticidad de los modos normales,

$$k = \frac{1}{4} \frac{\langle [I_{2w_o}] \rangle}{[I_{4w_o}]} \tan \frac{\mathbf{a}}{2}, \quad (\text{II.30})$$

y por tanto evaluar la girotropía y el poder rotatorio según,

$$G = 2k\bar{n}Dn ; \mathbf{r} = \frac{2\mathbf{p}}{l} kDn \quad (\text{II.31})$$

Finalmente me referiré, al trabajo de Vlock [22] que hace un estudio englobando el análisis de las características de la luz polarizada con medidas directas de la intensidad emergente. Es decir, estudia el azimut  $\mathbf{c}$  y la elipticidad  $\mathbf{y}$  de la luz polarizada emergente de una muestra cristalina. Las medidas de  $\mathbf{c}$  son realizadas por medio del sistema polarizador-muestra-analizador, cuando la intensidad detectada es mínima y las medidas de  $\mathbf{y}$  son realizadas por medio del sistema óptico polarizador-muestra-compensador-analizador utilizando una lámina cuarto de onda como compensador.

Para un sistema Polarizador-Analizador (PA) como el de la figura II.12(a), el vector de Jones de la luz emergente se calcula a través del vector de Jones de la luz emergente del polarizador,

$$\vec{E}_P^{xy} = \begin{pmatrix} 1 \\ \delta\theta + ip \end{pmatrix} \quad (\text{II.32})$$

siendo  $p$  una elipticidad residual del polarizador mucho menor que  $l$  y  $dq$  una imperfección angular, la matriz de rotación  $R$  en un ángulo  $U$ , dada por

$$R(Y) = \begin{pmatrix} \cos Y & \text{sen } Y \\ -\text{sen } Y & \cos Y \end{pmatrix} \quad (\text{II.33})$$

y la matriz correspondiente a un analizador ideal elíptico, con elipticidad  $q \ll 1$ ,

$$E_A^{xy} = \begin{pmatrix} 0 & \delta Y - iq \\ \delta Y + iq & 1 \end{pmatrix} \quad (\text{II.34})$$

cuyo eje está fijado a lo largo del eje OY y con una imperfección angular de  $dU$ . En estas condiciones, resulta para la luz emergente,

$$\vec{E}_{PA}^{xy} = E_A^{xy} R(\mathbf{U}) \vec{E}_P^{xy} \quad (\text{II.35})$$

$$J = \left( \vec{E}_{PA}^{xy} \right) \left( \vec{E}_{PA}^{xy} \right)^* \quad (\text{II.36})$$

El valor  $U=U_o$  para este sistema polarizador-analizador que corresponde al mínimo de intensidad se obtiene de las condiciones

$$\frac{\Re J}{\Re U} \Big|_{U=0} = 0; \quad \frac{\Re^2 J}{\Re U^2} \Big|_{U=0} > 0 \quad (\text{II.37})$$

resultando  $U=U_o = dq - dU$ .

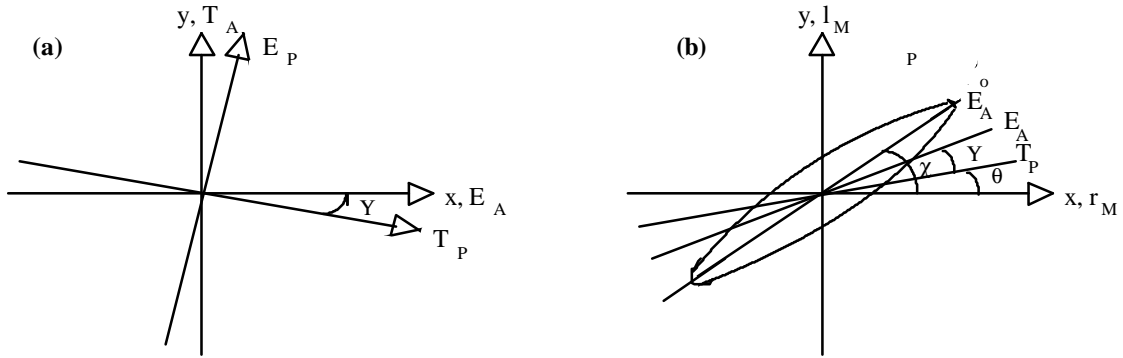


Fig.(II.12). Ejes de transmisión del polarizador y analizador( $T_P, T_A$ ). Ejes de extinción del polarizador y analizador ( $E_P, E_A$ ). Ejes rápido y lento de la muestra ( $r_M, l_M$ ).

Para un sistema Polarizador-Muestra-Analizador, figura II.12(b), se tiene la misma elipticidad  $p$  y la imperfección angular  $dq$  que se puede redefinir como cero, pero la imperfección  $dU$  cambiará debido a las condiciones de incidencia sobre el analizador.

$q$  de la luz incidente, el vector de Jones de la luz emergente para el caso de secciones birrefringentes y ópticamente activas de monocristales ( $k \ll 1$ ) es

$$\vec{E}_{PMA}^{xy} = E_A^{xy} R[-(\mathbf{q} + \mathbf{U})] E_M^{xy} R[\mathbf{q} + \mathbf{U}] E_P^{xy} \quad (II.38)$$

donde  $E_M^{xy}$  representa la matriz correspondiente al material dada por

$$E_M^{xy} = \begin{bmatrix} e^{i(\Delta/2)} & 2k \text{sen}(\Delta/2) \\ -2k \text{sen}(\Delta/2) & e^{-i(\Delta/2)} \end{bmatrix} \quad (II.39)$$

De nuevo puede obtenerse el mínimo de intensidad  $U_o$  y por tanto puede obtenerse el azimut  $\mathbf{c} = U_o + \mathbf{q}$ . Este adopta la expresión

$$\mathbf{c} = \mathbf{q} \cos \mathbf{D} + (k - p) \sin \mathbf{D} - \mathbf{dU}. \quad (\text{II.40})$$

Para obtener la elipticidad  $\mathbf{y}$  del haz emergente, se emplea una lámina  $I/4$  cuyo eje principal coincida con la posición del eje de extinción del analizador cuando hay muestra. En este caso  $\mathbf{y} = \mathbf{c}_c (PCA) - \mathbf{c}(PMCA)$ , adoptando la expresión siguiente después de aplicar el método de Jones a ambos sistemas

$$\begin{aligned} \mathbf{y} = & \mathbf{q} \sin \mathbf{D} + k(1 - \cos \mathbf{D}) + p \cos \mathbf{D} \\ & + \frac{1}{2} [-p - q(PCA) + \mathbf{dU}(PA) + \mathbf{dU}(PCA) - 2\mathbf{dU}(PMCA)] \end{aligned} \quad (\text{II.41})$$

Como resulta difícil la medida absoluta de  $\mathbf{q}$  y  $\chi$ , se define del sistema  $PA$ , el mínimo azimut  $\mathbf{q}_o$  como

$$\mathbf{c}_o = \mathbf{q}_o - \mathbf{dU}(PA). \quad (\text{II.42})$$

Insertando (II.42) en (II.40) y (II.41),

$$\mathbf{q}_o = (k - p) \cot(\mathbf{D}/2) + \frac{\mathbf{dc}}{2 \sin^2(\mathbf{D}/2)} + \mathbf{Dq}, \quad (\text{II.43})$$

donde  $\mathbf{dc} = \mathbf{dU}(PA) - \mathbf{dU}(PMA)$  y  $\mathbf{Dq}$  es la contribución adicional a  $\mathbf{q}_o$  causada por la rotación de la indicatriz óptica. Para el valor de la elipticidad característica  $\mathbf{y}_o = \mathbf{y}(\mathbf{q}_o)$ :

$$\mathbf{y}_o = 2k - p_o + \mathbf{dc} \cot(\mathbf{D}/2) \quad (\text{II.44})$$

donde

$$p_o = \frac{1}{2} [3p + q(PCA) - dU(PA) - dU(PCA) + 2dU(PMCA)] \quad (\text{II.45})$$

Los cambios de la birrefringencia lineal se determinan utilizando las ecuaciones (II.40) y (II.41), de la derivadas de  $\mathbf{c}$  y  $\mathbf{y}$  respecto de  $\mathbf{q}$ . En los experimentos se utilizan valores relativos  $\mathbf{q}'$ ,  $\mathbf{c}'$  del polarizador y analizador. Entonces

$$\cos \mathbf{D} = \frac{d\mathbf{c}'}{d\mathbf{q}'}, \quad \text{sen} \mathbf{D} = \frac{d\mathbf{y}}{d\mathbf{q}'} \quad (\text{II.46})$$

y los valores medidos  $\mathbf{q}'_o$  correspondientes al azimut  $\mathbf{q}_o$  se expresan como

$$\mathbf{q}_o = \mathbf{q}'_o - \mathbf{q}'_{oo} \quad (\text{II.47})$$

donde  $\mathbf{q}'_{oo}$  es la lectura de la escala del polarizador en el caso  $\mathbf{q}_o = 0$ .

Este método junto con el HAUP es muy útil para muestras que presenten transiciones a fases paraeléctricas[22,23] donde  $k = 0$  y  $\mathbf{D}\mathbf{q} = 0$  y de esta manera, de (II.44) poder determinar los parámetros parásitos  $p_o$  y  $d\mathbf{c}$ . De (II.43),

$$\mathbf{q}'_{ef} = \mathbf{q}'_o \tan(\mathbf{D}/2) - k - \frac{d\mathbf{c}}{\text{sen} \mathbf{D}} = -p + \mathbf{q}'_{oo} \tan(\mathbf{D}/2) \quad (\text{II.48})$$

se obtiene  $p$  y  $\mathbf{q}'_{oo}$ .

## II.5. Referencias

1. R.M.A. Azzam and N.M. Bashara. *"Ellipsometry and Polarized Light"*. Ed. North Holland, Amsterdam, (1986).
2. E.E.Wahlstrom. *Optical Crystallography*. Ed. John Wiley and Sons, Inc, (1969).
3. R.S. Longhurst. *Geometrical and Physical Optics*. Longman, (1986).
4. F.D.Bloss. *Introducción a los métodos de Cristalografía Óptica*.Ed. Omega, (1970).
5. P.S. Theocaris and E.E. Gdoutos. *"Matrix Theory of Photoelasticity"*. Ed. Springer - Verlag Berlin, (1979).
6. R.T. Harley and R.M. Macfarlane. *J. Phys. C*. **8**, L451-455 (1975).
7. I.G. Wood and A.M.Glazer. *J. Appl. Cryst.* **13**, 217-223 (1980).
8. F.A. Modine, R.W.Major and E.Sonder. *Appl. Opt.*, **14**, 757-760 (1975).
9. V.A. Kizel, Yu. I. Krasilov and V.I. Burkov. *Sov. Phys. Usp.*, **17**, 745-773 (1975).
10. J.R. Partington. *An advance treatise on Physical Chemistry*, **4**, 354-381 (1981).
11. G.Szivessy und Cl.Münster. *Annalen der Physik*, **20**, 703-737 (1934).
12. G. Bruhart et P. Grivet. *Journal de Physique*, **1**, 12-26 (1934).
13. A.F. Konstantinova, N.R. Ivanov and B.N. Grechushnikov. *Sov. Phys. Crystallogr.*, **14**, 222-229 (1969).
14. A.I. Okorochkov, A.F. Konstantinova, L.V. Soboleva and L.I.Khapaeva. *Sov. Phys. Crystallogr.***29**, 645-649 (1984).
15. W.J. Anderson, Phil Won Yu and Y.S. Park. *Opt Commun.* **11**, 392 (1974).
16. J. Kobayashi, T. Takahashi, T. Hosokawa and Y. Uesu. *J. Appl. Phys.* **49**, 809-815 (1978).
17. J.Kobayashi and Y.Uesu. *J. Appl. Cryst.* **16**, 204 (1983).
18. H.Horinaka, K. Tomii, H. Sonomura and T.Miyauchi. *J. Appl. Phys.* **14**, 755-760 (1985).
19. J.R.L. Moxon and A.R. Renshaw. *J.Phys.: Condens. Matter*, **2**, 6807-6836 (1990).
20. H. Meekes and A. Janner. *Phys. Rev. B*, **38**, 8075-8087 (1988).
21. J. Etxebarria, J.Ortega and T. Breczweski. *J.Phys.: Condens Matter*, **4**, 6851-6858 (1992).



22. O.G. Vlokh, O.S. Kushnir and Y.I. Shopa. *Acta Physica Pol. A*, **81**, 571-578 (1992).
23. O.S. Kushnir, Y.I. Shopa and O.G. Vlokh. *Ferroelectrics*, **143**, 187-193 (1993).
23. F.A. Modine and R.W. Major. *Appl. Opt.*, **14**, 761-764 (1975).
24. T.E. Walsh. *J.Opt.Soc.Am.*, **62**, 81-83 (1972).

## **Capítulo III**

### **Técnica haup**

## CAPITULO III

# Técnica HAUP

### III.1. Ecuaciones Fundamentales.

Hemos visto que cuando sobre una lámina cristalina, que presenta birrefringencia y actividad óptica, incide normalmente un haz colimado de luz linealmente polarizada, la luz emergente cambia su estado de polarización debido a la introducción de una diferencia de fase,  $\Delta$ , entre los dos modos elípticamente polarizados, y mutuamente ortogonales, asociados con la onda que se propaga en el medio.

Dicha diferencia de fase viene dada por [1]

$$D = \left[ D_B^2 + D_G^2 \right]^{1/2} \quad (\text{III.1})$$

con  $D_B$  y  $D_G$  los retardos debidos a la birrefringencia lineal y actividad óptica respectivamente. Ambos retardos están relacionados con la elipticidad de los modos de propagación de la luz en el cristal en la forma

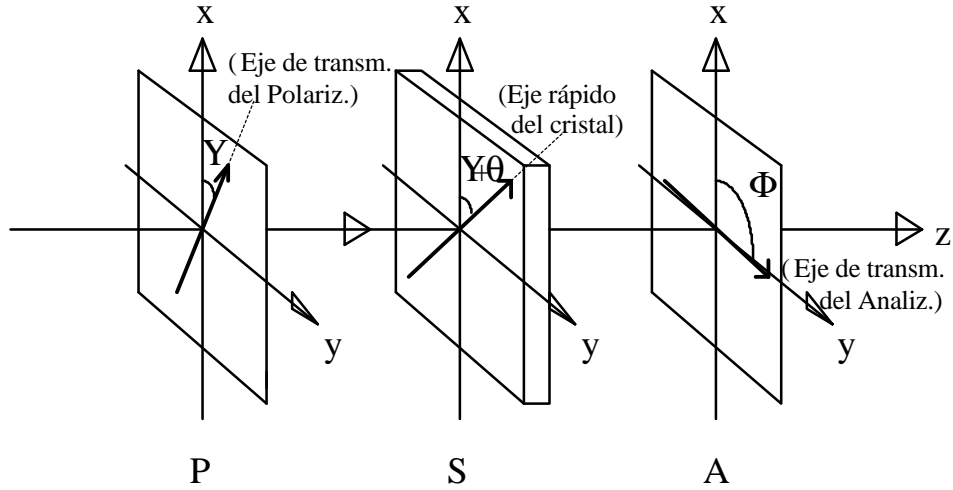
$$k = \tan(\mathbf{b} / 2), \quad \tan \mathbf{b} = \frac{D_B}{D_G} \quad (\text{III.2})$$

Si el haz dentro del cristal se propaga en una dirección alejada de un eje óptico, entonces  $D_B \gg D_G$ , y la ecuación que relaciona la elipticidad de los modos de propagación con los retardos puede aproximarse por

$$2k = \frac{D_B}{D_G} \quad (\text{III.3})$$

En el método HAUP, la muestra se coloca entre polarizadores cruzados, figura (III.1), de forma que el azimut de la luz incidente respecto a uno de los ejes del cristal,

sea pequeño, y nos movamos en una estrecha zona alrededor de la posición de máxima extinción



**Fig.(III.1).** Representación esquemática del azimut  $U$  de la luz linealmente polarizada que emerge del polarizador P, el ángulo  $U+Q$  que forma el eje rápido del cristal S, y el azimut  $F$  del analizador A, todos con respecto al eje de referencia OX.

Las componentes del campo eléctrico de la luz emergente del analizador, puede expresarse mediante el vector de Jones  $J_F$  a través del producto de varias matrices según

$$J_F = M_{an} \times R^T (U + q) \times T' \times M \times T \times R (U + q) \times J_i \quad (III.4)$$

donde  $J_i$  representa la matriz de Jones de la luz transmitida por el polarizador dada por

$$J_i = \begin{bmatrix} \cos Y \cos p - i \operatorname{sen} Y \operatorname{sen} p \\ \operatorname{sen} Y \cos p + i \cos Y \operatorname{sen} p \end{bmatrix} \quad (III.5)$$

$M_{an}$  representa la matriz de Jones del analizador dada por

$$M_{an} = \begin{bmatrix} (1 + \cos 2\Phi \cos 2q) & (\operatorname{sen} 2\Phi \cos 2q - i \operatorname{sen} 2q) \\ (\operatorname{sen} 2\Phi \cos 2q + i \operatorname{sen} 2q) & (1 - \cos 2\Phi \cos 2q) \end{bmatrix} \quad (III.6)$$

Ambas matrices, tienen en cuenta las elipticidades residuales de los polarizadores  $p$  y  $q$  considerados como no ideales y que tradicionalmente no se habían considerado.

Las elipticidades  $p$  y  $q$  y los azimuts  $U$  y  $q$  tienen valores pequeños, haciendo la aproximación

$$J_i \cong \begin{bmatrix} 1 \\ ip \end{bmatrix}; \quad M_{an} \cong 2 \begin{bmatrix} 0 & -iq \\ iq & 1 \end{bmatrix} \quad (\text{III.7})$$

La matriz de Jones de una lámina birrefringente ópticamente activa viene dada por

$$M = e^{i\varphi} \begin{bmatrix} e^{i(\Delta/2)} & 2k \operatorname{sen}(\Delta/2) \\ -2k \operatorname{sen}(\Delta/2) & e^{-i(\Delta/2)} \end{bmatrix} \quad (\text{III.8})$$

donde

$$\varphi = -(2\pi/\lambda)\bar{n}d \quad (\text{III.9})$$

es un valor geométrico medio del cambio de fase sufrido por cada modo ortogonal de la onda que recorre la longitud  $d$  dentro del cristal.

En el caso de un material únicamente birrefringente,  $k = 0$  y la matriz  $M$  se convierte en la matriz de Jones característica de una lámina birrefringente.

$T$  y  $T'$  representan las correspondientes matrices de transmisión a la entrada y salida de la lámina respectivamente, dadas por

$$T' = \begin{bmatrix} t'_s & 0 \\ 0 & t'_p \end{bmatrix}; \quad T = \begin{bmatrix} t_s & 0 \\ 0 & t_p \end{bmatrix} \quad (\text{III.10})$$

donde  $t_s$ ,  $t'_s$ ,  $t_p$  y  $t'_p$  son las transmisividades o transmitancias de amplitud de la componente de la onda paralela o perpendicular al plano de incidencia, dadas por las relaciones de Fresnel.

Para materiales de pequeña o moderada birrefringencia en incidencia normal,  $t'_s \cong t'_p = t'$  y  $t_s \cong t_p = t$ . Por lo tanto, el vector de Jones  $J_F$  de la onda emergente estará multiplicado por un factor  $tt'$  que depende del cociente de índices de refracción cercano a la unidad y que en general varía lentamente con la temperatura y longitud de onda.

La razón de intensidad transmitida por el analizador a intensidad incidente,  $\Gamma$ , se obtiene a través del producto

$$\mathbf{G} = J_F \times J_F^* = \mathbf{G}(\mathbf{q}, U, p, q, \mathbf{D}) \quad (\text{III.11})$$

resultando de acuerdo con [2,3]

$$\mathbf{G} = A + B\mathbf{q} + C(\mathbf{q}^2 + \mathbf{q}U) + D\mathbf{U} + U^2 \quad (\text{III.12})$$

donde

$$A = A_o + (p + q)^2 + 4[k^2 - k(p - q) - pq] \text{sen}^2(\mathbf{D}/2) \quad (\text{III.13})$$

$$B = 2(p + q) \text{sen} \mathbf{D} \quad (\text{III.14})$$

$$C = 4 \text{sen}^2(\mathbf{D}/2) \quad (\text{III.15})$$

$$D = -2(k - p) \text{sen} \mathbf{D} \quad (\text{III.16})$$

siendo  $A_o$  un coeficiente que tiene en cuenta el esparcimiento incoherente [4],  $\mathbf{q}$  el mencionado azimut de la luz incidente,  $U$  el ángulo del analizador respecto de la posición de cruzado con el polarizador (figura (III.1)), y  $p$  y  $q$  las elipticidades parásitas

del polarizador y analizador, respectivamente, introducidas para tener en cuenta la no existencia de polarizadores estrictamente lineales [2].

Dada la existencia de elipticidades parásitas en los polarizadores, así como la dificultad en conseguir un alineamiento perfecto del montaje experimental y la posible repetitividad defectuosa en los rotores de los polarizadores[3], se hace imposible la determinación exacta de la posición de polarizadores cruzados. Por ello, en la técnica HAUP se asume la existencia de un error [5],  $dU$ , en la determinación experimental de la posición de polarizadores cruzados, de forma que el verdadero ángulo  $U$ , y el medido,  $U'$  están relacionados por

$$U = U' + dU. \quad (\text{III.17})$$

De esta manera la intensidad relativa emergente, ecuación (4), será una función  $G(\mathbf{q}, U')$ , siendo los coeficientes

$$A = A_o + (p + q)^2 + 4 \left[ k^2 - k(p - q) - pq \right] \text{sen}^2(D/2) + 2dU(p - k) \text{sen} D + (dU)^2 \quad (\text{III.18})$$

$$B = 2(p + q) \text{sen} D + 4dU \text{sen}^2(D/2) \quad (\text{III.19})$$

$$C = 4 \text{sen}^2(D/2) \quad (\text{III.20})$$

$$D = -2(k - p) \text{sen} D + 2dU \quad (\text{III.21})$$

Por otra parte, dado que el origen de azimut cero ( $\mathbf{q} = 0$ ) es prácticamente inaccesible, se hace necesaria la elección de otro sistema de referencia más conveniente para la medida de éstos ángulos. La posición de polarizador elegida, por su fácil accesibilidad es la correspondiente a la de máxima extinción con polarizadores cruzados,  $\mathbf{q}_o$ , dada por la condición [2]

$$\left. \frac{\partial \Gamma}{\partial \theta} \right]_{Y'=0} = 0. \quad (\text{III.22})$$

Con esta elección de origen, el azimut verdadero,  $\mathbf{q}$ , y el experimental,  $\mathbf{q}'$ , están relacionados por la expresión

$$\mathbf{q} = \mathbf{q}' + \mathbf{q}_0. \quad (\text{III.23})$$

Teniendo en cuenta estas correcciones, la intensidad relativa transmitida, ecuación (III.12), puede ser expresada como una función de  $\mathbf{q}'$  y  $U'$  en la forma

$$\mathbf{G}(\mathbf{q}', U', p, q, \mathbf{dU}, \mathbf{D}) = A' + C'(\mathbf{q}'^2 + \mathbf{q}' U') + D' U + U'^2 \quad (\text{III.24})$$

siendo los nuevos coeficientes,

$$A' = A - \frac{B^2}{2C} \quad (\text{III.25})$$

$$B' = 0 \quad (\text{III.26})$$

$$C' = C \quad (\text{III.27})$$

$$D' = D - \frac{B}{2} \quad (\text{III.28})$$

y finalmente el azimut correspondiente a la posición de mínima intensidad transmitida viene dado por



$$\mathbf{q}_o = -\frac{B}{2C} + \mathbf{Dq} \quad (\text{III.29})$$

donde  $\mathbf{Dq}$  es la rotación de la indicatriz óptica cuando existe dispersión de ejes.

Sustituyendo los coeficientes antiguos en los nuevos, tendremos las ecuaciones finales del método HAUP

$$C' = 4 \operatorname{sen}^2(\mathbf{D}/2) \quad (\text{III.30})$$

$$D' = [(p - q) - 2k] \operatorname{sen} \mathbf{D} + 2dU \cos^2(\mathbf{D}/2) \quad (\text{III.31})$$

$$\mathbf{q}_o = -\frac{1}{2}(p + q) \cot(\mathbf{D}/2) - \frac{dU}{2} + \mathbf{Dq} \quad (\text{III.32})$$

siendo  $\mathbf{g}$  y  $dU$  los denominados parásitos de la técnica HAUP.

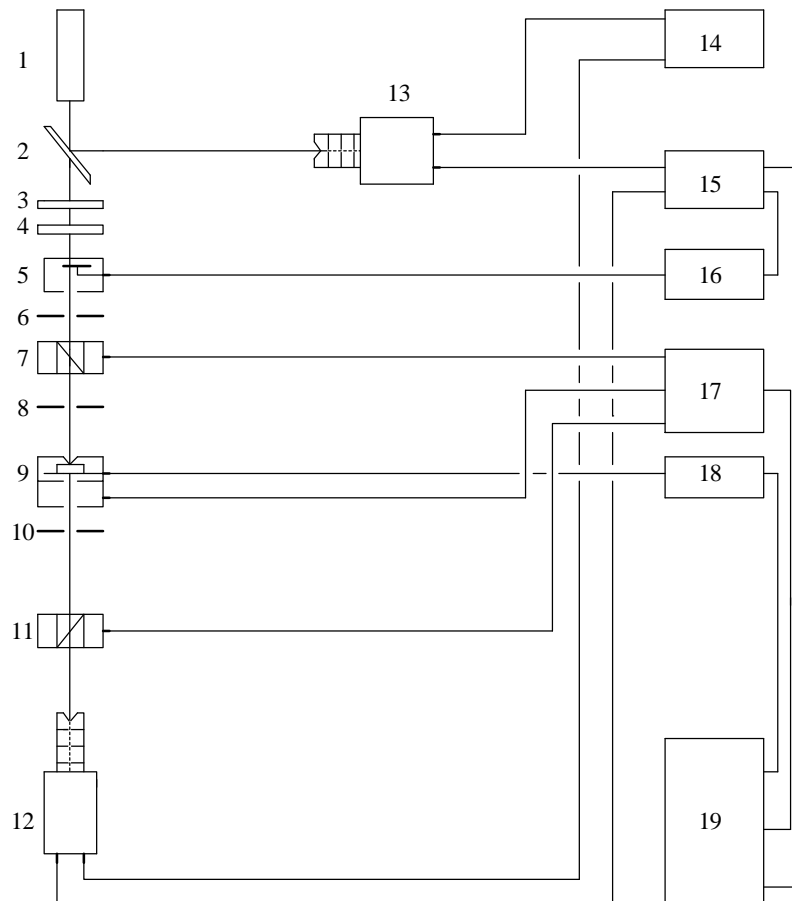
### **III.2. Montaje experimental.**

En la figura (III.2), se presenta un esquema del montaje experimental que hemos construido en nuestro laboratorio, en el que la luz incidente de un láser de He-Ne ( $\lambda = 632.8 \text{ nm}$ ) de 5 mW de potencia, se hace pasar a través de una lámina que desdobra el haz en uno de referencia y otro que pasa por un polarizador lineal y una lámina de  $\lambda/4$  que la transforma en luz circularmente polarizada.

En nuestro caso, el barrido del polarizador ha sido sustituido por el equivalente de la muestra, a fin de asegurar la constancia de la intensidad del haz que incide sobre ella. Con este procedimiento se trata de impedir la introducción de nuevos errores experimentales, dada la dificultad práctica de conseguir luz estrictamente circular a la entrada del polarizador y minimizar la excentricidad del haz cuando rota el polarizador, por el imperfecto alineamiento de la plataforma donde va montado, aunque con el

tiempo hemos mejorado este aspecto al conseguir diseñar plataformas que controlan los desajustes de la perpendicularidad de los elementos ópticos con el haz incidente.

Dicha luz incide sobre el dispositivo HAUP formado por dos polarizadores de alta calidad óptica, en posición de cruzados, entre los cuales se inserta el espécimen a estudiar con sus ejes paralelos a los de los polarizadores. El haz emergente del analizador es detectado por un fotomultiplicador, cuya respuesta analiza un amplificador Lock-in. La muestra va dentro de una platina que permite su calentamiento desde la temperatura ambiente hasta unos 350°C, con una precisión de  $\pm 0.1^\circ\text{C}$ . Los polarizadores pueden girarse mediante sendos rotores de paso continuo, cuya resolución es de  $3.6 \times 10^{-6}$  rad y cuya reproducibilidad es del mismo orden. Detrás de cada elemento del montaje, se han introducido diafragmas para evitar en lo posible el paso de luz parásita. Todo el sistema va sobre un banco óptico vertical, fuertemente atornillado a una mesa antivibratoria. Los controles de temperatura y de movimiento de los rotores, así como las medidas de intensidad, se realizan automáticamente mediante un programa de ordenador implementado al efecto.

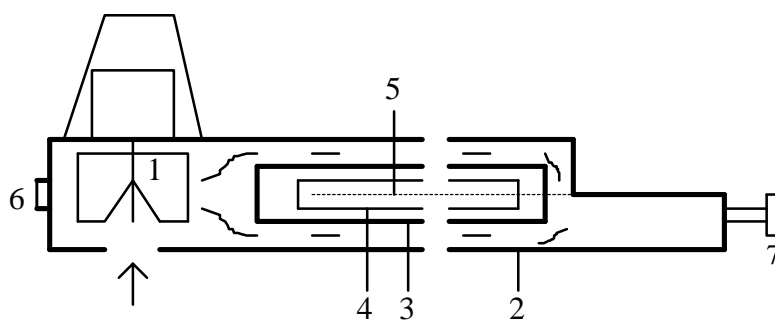


**Fig.(III.2).** Esquema del dispositivo implementado en nuestro laboratorio: 1: Láser de He-Ne; 2: lámina desdobladora; 3: polarizador; 4: lámina  $\lambda/4$ ; 5: chopper; 6: diafragma; 7: polarizador, 8: diafragma; 9: platina y muestra; 10: diafragma; 11: analizador; 12: fotomultiplicador; 13: fotomultiplicador; 14: fuente fotomultiplicadores; 15: lock-in; 16: controlador de chopper; 17: controlador de rotores; 18: controlador de temperatura; 19: ordenador.

La fuente utilizada es un *láser de He-Ne*, de 632.8 nm de longitud de onda.

Los *Polarizadores* de calcita utiliza seon del tipo Glan Thompson y de dimensiones 10 x 10 x 30 mm de longitud.

*La platina* donde se inserta la muestra, es una cámara de doble caja que consigue un eficaz aislamiento térmico mediante aire de refrigeración que un ventilador hace pasar entre la caja interior y exterior (ver figura (III.3)). La temperatura se mide con una sonda de temperatura Pt100.



**Fig.(III.3). Perfil de la platina de calentamiento. 1: ventilador; 2: caja exterior; 3: caja interior; 4: placa metálica con filamentos y sonda de resistencia; 5: portaobjetos; 6: empalme de refrigerante; 7: ajuste de posición.**

*El controlador de temperatura* de la platina permite el calentamiento de la muestra desde temperatura ambiente hasta 350°C, manteniendo la temperatura estable dentro de  $\pm 0.05^\circ\text{C}$ . Con refrigerante en la celda, la temperatura mínima alcanzable es de  $-60^\circ\text{C}$ . Tiene la posibilidad de hacer medidas dinámicas de calentamiento y enfriamiento así como medidas en equilibrio térmico.

*Los rotores* en los que se insertan los polarizadores y la platina, son motores de paso continuo con una resolución de menos de 1 segundo de arco.

Para asegurar la perpendicularidad del haz sobre la muestra y los polarizadores, se diseñaron varias *plataformas móviles* de paso muy fino.

Los rotores están controlados por una *unidad codificadora*, que permite leer hasta  $0.1 \mu\text{m}$  de paso en los rotores y con resolución de  $0.02 \mu\text{m}$ . Tiene una velocidad máxima de  $210 \mu\text{m/s}$  y una velocidad mínima de  $0.5 \mu\text{m/s}$ . Tiene la posibilidad de controlar tres rotores con una carga máxima de 5 Kg sobre el eje de rotación a máxima velocidad y hasta 7 Kg a mínima velocidad.

La señal de referencia es modulada por un *Chopper*, que tiene la característica de girar a un rango de frecuencias 3.2 - 4000 Hz, con una velocidad del motor de 1.6 - 100 rev/s. Se utilizó un chopper con cinco aperturas siendo la máxima razón de choqueo de 500 Hz. La frecuencia recogida, que no debe acercarse a la de la red (50 Hz), por medio del *controlador del chopper*.

La unidad de detección del haz emergente del analizador es un *fotomultiplicador*. Para la luz utilizada de 632.8 nm, puede polarizarse hasta - 1250 V dando una máxima corriente en el ánodo de 100  $\mu$ A.

Además en la ventana de entrada lleva insertado un vidrio difusor del haz utilizado así como un baffle (varios diafragmas alineados).

*La fuente de voltaje* utilizada puede llegar hasta -2000 V.

La señal es amplificada mediante un *Lock-in*, que junto con la señal de referencia modulada es capaz de minimizar la relación señal ruido mediante técnicas de filtrado y modulación. Se trabajó con dos equipos, el primero permite medir desde nV hasta Voltios con constante de tiempo de integración de 1 ms de mínimo. El segundo tiene menos sensibilidad, pero suficiente para las señales en que trabajamos. En los casos en que necesitamos hacer medidas rápidas, es más útil el segundo.

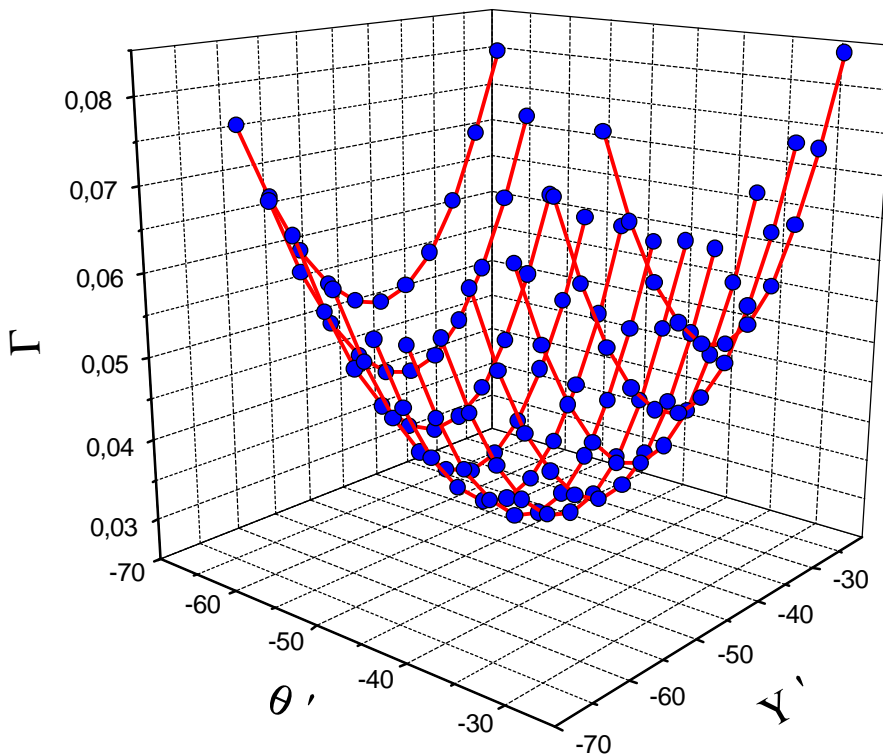
El lock-in tiene la salida GPIB y tanto el controlador de temperatura como el de los rotores tienen salidas RS232 para su control desde el ordenador.

### **III.3. Método de medida.**

En la técnica HAUP se trata de obtener los valores de la intensidad emergente  $G$  en función de los ángulos  $q$  e  $U$  mediante barridos de polarizador y analizador alrededor

de la posición de máxima extinción ( $\mathbf{q}, \mathbf{U} \ll I$ ). La colección de datos así recogida, permite la determinación de los coeficientes  $A, B, C$  y  $D$  mediante un ajuste global de mínimos cuadrados lineal de la ecuación (III.12), bicuadrada en  $\mathbf{q}$  e  $\mathbf{U}$ .

El proceso de medida ha sido completamente automatizado mediante la realización de un programa que permite el control de los diferentes dispositivos del montaje, a través del ordenador. En cada temperatura, se busca la posición aproximada del mínimo de intensidad transmitida, mediante un barrido de polarizadores cruzados. Una vez que esta posición ha sido localizada, se inserta la muestra y se efectúa un nuevo barrido que busca la posición de máxima extinción con la muestra entre polarizadores cruzados. Posteriormente, el programa implementado, realiza un barrido bidimensional en ángulos  $\mathbf{q}$  e  $\mathbf{U}$ , tomando medidas de intensidad en varias posiciones  $\mathbf{U}$  del analizador alrededor de cada posición  $\mathbf{q}$  del polarizador. Se obtiene así un entramado de puntos de intensidad en el plano ( $\mathbf{q}, \mathbf{U}$ ), centrados en la posición de intensidad mínima (figura (III.4)).



**Fig.(III.4). Paraboloide tridimensional de intensidades cuando para cada posición de muestra  $q'$ , se rota el analizador  $U'$  entorno al mínimo de intensidad.**

El barrido en  $q$  es del orden de 40 minutos alrededor de la posición de intensidad mínima, siendo los del analizador de la misma amplitud angular alrededor de cada una de las posiciones de polarizador. El paso, tanto de polarizador como de analizador, es de 4', dando lugar a una red de medidas de intensidad de 11 x 11 puntos. Los datos así recogidos se ajustan por mínimos cuadrados a la ecuación (III.12), en términos de cinco funciones base,  $I, q, q^2+qU, U, U^2$ . Este método de ajuste global [3,6] debería ser más efectivo, en relación al empleado por otros autores [7], al tenerse en cuenta las correlaciones entre distintos coeficientes del ajuste.

### **III.4. Referencias.**

1. J.F. Nye. *Physical Properties of Crystals*. Oxford University Press, New York, 235-274 (1985).
2. J. Kobayashi and Y. Uesu. *J. Appl. Cryst.*, **16**, 204-211 (1983).
3. J.R.L. Moxon and A.R. Renshaw. *J.APhys.: Condens Matter*, **2**, 6807-6836 (1990).
4. A.Miller. *Phys.Rev. B*, **8**, 5902-5908 (1973).
5. J. Kobayashi, H. Kumoni and K.Saito. *J. Appl. Cryst*, **19**, 377 (1986).
6. J.R.L. Moxon, Ph.D. thesis, Oxford University, (1990).
7. H. Meekes and A.Janner. *Phys. Rev. B*, **38**, 8075 (1988).

**Capítulo IV**  
**Aplicación a muestras monocristalinas**



## CAPITULO IV

# Aplicación a muestras monocristalinas

### **IV.1. Introducción.**

El estudio realizado, se basa en las muestras cristalinas de Sulfato de Triglicina (TGS), Fosfato de Hidrógeno y Plomo(LHP), Fosfato de Dihidrógeno y Potasio (KDP), Bicarbonato de Potasio (KBC), Niobato de Litio ( $\text{LiNbO}_3$ ), Calcita ó Carbonato Cálcico ( $\text{CaCO}_3$ ), Cuarzo ( $\text{SiO}_2$ ) y una familia de molibdatos perteneciente a las palmieritas (KBM), (KBN), (KBErM).

Previamente se hacen las siguientes consideraciones relativas a la orientación de los cristales, representación de las propiedades físicas y determinación de éstas en medios birrefringentes girotrópicos.

#### **IV.1.1. Orientación de los cristales.**

La medida de propiedades ópticas en cristales, tales como la birrefringencia y actividad óptica mediante la técnica HAUP, requiere la obtención de muestras monocristalinas de caras plano-paralelas orientadas por determinados planos cristalográficos  $(h\ k\ l)$ . Los ejes cristalográficos  $(a,b,c)$  y los correspondientes ángulos  $(\alpha,\beta,\gamma)$  asociados a los sistemas cristalinos no son en general adecuados para representar los tensores que caracterizan las propiedades físicas de los cristales. Por ello, se elige otro sistema de ejes de tal forma que sean ortogonales. A tales ejes se les denomina ejes principales  $(x,y,z)$ , y por convención [1] son elegidos de la siguiente forma:

BIÁXICOS

Triclínico:  $a \neq b \neq c$ ,  $\alpha \neq \beta \neq \gamma$ . (x, y, z) arbitrarios.

Monocínico:  $a \neq b \neq c$ ,  $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$ . (x, y || b, z || c).

Ortorrómico:  $a \neq b \neq c$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ . (x || a, y || b, z || c).

#### UNIÁXICOS

Tetragonal:  $a = b \neq c$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ . (x || a, y, z || c).

Trigonal:  $a = b \neq c$ ,  $\alpha = \beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 120^\circ$ . (x || a, y, z || c).

$$a = b = c, 120^\circ > \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$$

Hexagonal:  $a = b \neq c$ ,  $\alpha = \beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 120^\circ$ . (x || a, y, z || c).

#### ANIÁXICO (ISÓTROPO)

Cúbico:  $a = b = c$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ . (x || a, y || b, z || c).

Una vez elegido el sistema de referencia (x,y,z), se especifica la orientación del cristal de la forma (A,B,C,D,E)  $\phi / \theta / \psi$  [10].

La primera letra, A, es x, y ó z indicando la dirección del grosor de la lámina. La segunda letra, B, es x, y ó z, e indica la dirección de la longitud mayor de la lámina cristalina. Por tanto estas dos letras indican la orientación inicial antes de producirse cualquier rotación. La tercera letra, C, es t, l ó w, que especifican rotaciones alrededor de la dirección del grosor, de la dirección de la longitud mayor de la lámina y alrededor de la dirección de la anchura (longitud menor) de la lámina respectivamente. La cuarta letra, D, es t, l ó w de acuerdo al lado utilizado para hacer la rotación. La última letra, E, se especifica cuando hay una tercera rotación. Las tres rotaciones se especifican por los ángulos  $\phi$ ,  $\theta$  y  $\psi$  positivos si es en sentido antihorario y negativos en sentido horario.

Las figuras IV.1 (a), (b), (c) y (d), muestran los ángulos de Euler ( $\phi, \theta, \psi$ ), que representan la orientación de ejes ortogonales de un cuerpo rígido relativos a un sistema de referencia de coordenadas cartesianas. El haz incidente se representa por el vector de onda  $\vec{k}$ .

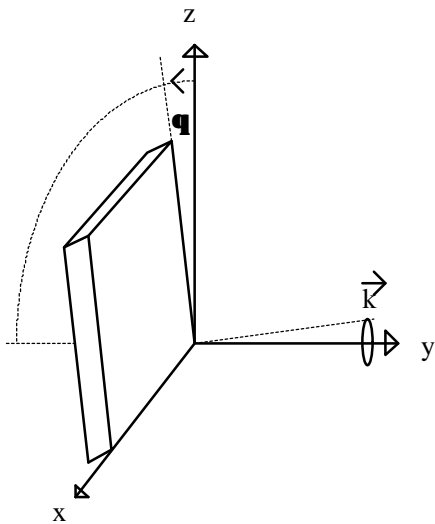


Fig.IV. 1(a). Corte (y z w). Rotación simple positiva de  $\mathbf{q}$  alrededor de X.

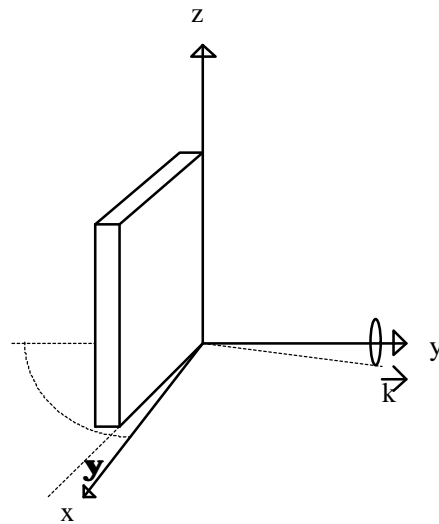


Fig.IV. 1(b). Corte (y z l). Rotación simple negativa de  $\mathbf{y}$  alrededor de Z.

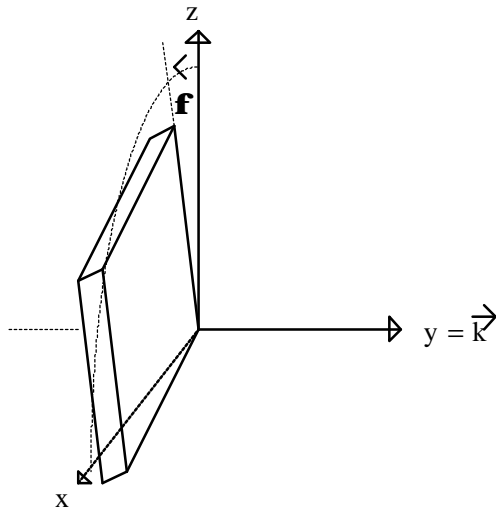


Fig.IV. 1(c). Corte (y z t). Rotación simple positiva de  $\mathbf{f}$  alrededor de Y.

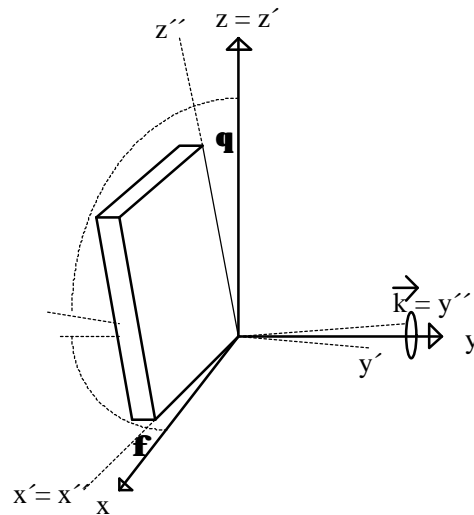


Fig.IV. 1(d). Corte (y z l w). Rotación doble de un ángulo  $\mathbf{f}$  alrededor de l, eje z, seguida de una rotación  $\mathbf{q}$  alrededor de w, eje  $x'$ .

### IV.1.2. Representación de las propiedades físicas.

Los ejes principales  $(x_p, y_p, z_p)$  están conectados con las coordenadas de laboratorio  $(x, y, z)$  mediante

$$\begin{bmatrix} x_p \\ y_p \\ z_p \end{bmatrix} = [N] \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix}, \quad (\text{IV.1})$$

donde

$$[N] = \begin{bmatrix} N_{11} & N_{12} & N_{13} \\ N_{21} & N_{22} & N_{23} \\ N_{31} & N_{32} & N_{33} \end{bmatrix} = R(\psi)R(\theta)R(\phi), \quad (\text{IV.2})$$

siendo  $R(\psi)$ ,  $R(\theta)$  y  $R(\phi)$  las matrices de rotación alrededor de los ejes correspondientes.

Finalmente se podrá calcular las permitividades ó índices de refracción relativos a las permitividades ó índices de refracción principales. Sabiendo que la relación entre las permitividades e índices de refracción principales son

$$\begin{aligned} \epsilon_{x_p} &= \epsilon_0 \epsilon_{rx_p} = \epsilon_0 n_{x_p}^2, \\ \epsilon_{y_p} &= \epsilon_0 \epsilon_{ry_p} = \epsilon_0 n_{y_p}^2, \\ \epsilon_{z_p} &= \epsilon_0 \epsilon_{rz_p} = \epsilon_0 n_{z_p}^2, \end{aligned} \quad (\text{IV.3})$$

las permitividades relativas en el sistema  $(x,y,z)$  vendrán dadas por

$$\begin{bmatrix} \epsilon_{rxx} & \epsilon_{rxy} & \epsilon_{rxz} \\ \epsilon_{ryx} & \epsilon_{ryy} & \epsilon_{ryz} \\ \epsilon_{rzx} & \epsilon_{rzy} & \epsilon_{rzz} \end{bmatrix} = [N]^{-1} \begin{bmatrix} \epsilon_{x_p} & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_{y_p} & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{z_p} \end{bmatrix} [N]. \quad (\text{IV.4})$$

La convención utilizada entonces para la orientación del cristal de la figura 1 se representa por  $(yzt)$  ó  $(yxt)$ .

## **IV.2. Determinación de los parásitos.**

El parámetro  $C'$  del ajuste, dado por la ecuación (III.15), permite determinar el desfase total relativo  $D$ , suma del debido a la birrefringencia  $D_B$  y el debido a la actividad óptica  $D_G$ . Puesto que en direcciones alejadas de los ejes ópticos  $D_B \gg D_G$ , del conocimiento previo del espesor de la muestra, el signo de  $dD/dT$  y la birrefringencia  $Dn$  en alguna temperatura, puede determinarse el desfase absoluto de  $D = 2(m+e)p$ , ( $m$  un número entero y  $e$  el orden fraccional) en esa temperatura, y a partir de este desfase, su valor en otras temperaturas y/o longitudes de onda.

En cambio la determinación de la actividad óptica en secciones birrefringentes se efectúa a partir del conocimiento de la elipticidad  $k$ , calculada vía parámetro  $D'$ . Desafortunadamente, la determinación de  $k$  no es inmediata dado que en la ecuación que relaciona  $D'$  con  $k$ , ec. (III.31), aparecen los parásitos experimentales  $g = p - q$  y  $dU$ , cuyas contribuciones, en general del mismo orden de magnitud del parámetro a determinar, hay que eliminar previamente.

Una de las problemáticas de la técnica HAUP es por tanto, la determinación y eliminación de los parásitos instrumentales. El método de eliminación de los parásitos es directo si el material presenta una fase ópticamente inactiva. En este caso  $k = 0$ , y entonces de la representación de  $D'/\text{sen}D$  frente a  $\text{cot}g(D/2)$ ,

$$D' / \text{sen} D = g + dU \text{cot} g( D / 2 ) \quad (\text{IV.5})$$

permite obtener  $dU$  y  $g = p - q$  por simple ajuste lineal. Asimismo, los parásitos  $p$  y  $q$  pueden obtenerse por separado utilizando también la ecuación (III.32),

$$\frac{dq_o}{dT} = -\frac{1}{2}(p+q) \frac{d \text{cot}( D / 2 )}{dT} + \frac{dDq}{dT} \quad (\text{IV.6})$$

mediante el ajuste lineal en la representación de  $dq_o/dT$  frente  $d \text{cot}(D/2)/dT$  cuando la fase del material presenta una variación lineal de la rotación de la indicatriz óptica  $Dq$ , o bien si tal variación es nula.

Cuando el material presenta únicamente fases activas, la determinación de los parásitos resulta más complicada. Para ello se han ensayado dos métodos. Un primer método [3], utiliza un cristal de referencia inactivo para calcular el parásito  $p$  que se supone permanecería inalterado al intercambiar el cristal de referencia por la muestra ópticamente activa. Los otros dos parámetros  $q$  y  $dU$ , pueden obtenerse posteriormente en las medidas con la muestra ópticamente activa a partir de las ecuaciones (III.32) y (III.31) ya que si se tienen valores de  $D = 2np$ , con  $n$  entero, entonces  $D' = 2dU$ . Un segundo método [4], utiliza la repetición del proceso de medida en una posición de la muestra en la que ésta se ha rotado  $90^\circ$  alrededor del haz incidente. Esta rotación de ejes de la muestra implica un cambio de signo en  $k$ ,  $D$  y posiblemente también en  $dU$ . De esta forma, por diferencia en los coeficiente  $D'$  obtenidos en ambas posiciones se tiene que

$$D' - D'(90^\circ) = 2g \operatorname{sen} D + 4dU \cos^2(D/2), \quad (\text{IV.7})$$

o bien

$$\frac{D' - D'(90^\circ)}{\operatorname{sen} D} = 2g + 2dU \cot(D/2) \quad (\text{IV.8})$$

Por consiguiente,  $g$  y  $dU$  pueden determinarse ahora del ajuste lineal de  $[D' - D'(90^\circ)]/\operatorname{sen} D$  frente a  $\cot(D/2)$ .

#### **IV.2.1. Determinación de los parásitos con cristales ópticamente inactivos.**

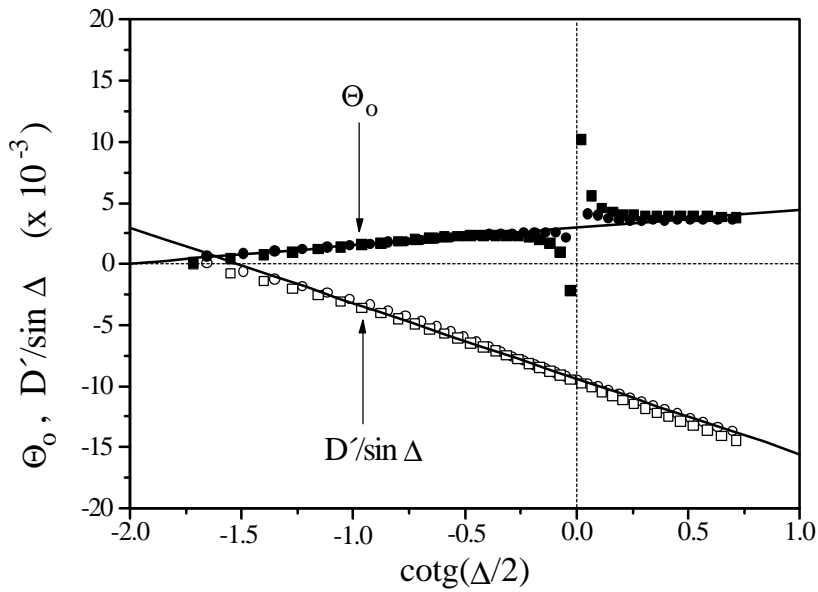
A fin de estudiar las diferentes posibilidades de eliminación de parásitos y cuales son las principales causas que influyen sobre ellos se han realizado inicialmente medidas HAUP en muestras ópticamente inactivas de diferente birrefringencia y calidad óptica. En la tabla (IV.I) se listan las diferentes muestras utilizadas, así como su birrefringencia a temperatura ambiente y calidad óptica asignada en cuanto a su transparencia y homogeneidad.

**Tabla (IV.I). Cristales utilizados para el cálculo de parásitos de la técnica HAUP.**

Muestra	Clase	Birrefringencia	Calidad óptica
LiNbO <sub>3</sub>	3m	$n_e - n_o = - 0.0860 (\lambda=632.8 \text{ nm})$	muy alta
CaCO <sub>3</sub>	$\bar{3}m$	$n_e - n_o = - 0.1720 (\lambda=589.8 \text{ nm})$	muy alta
K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	$\bar{1}$	$n_y - n_x = 0.0178 (\lambda=589.8 \text{ nm})$	regular

En la Fig. (IV.2) se representa  $-B/2C$  y  $D'/\sin D$  frente a  $\cotg(D/2)$  para el cristal KBC y la representación de éstos mismos parámetros cuando se rota la muestra 90 grados alrededor del haz incidente.

Se observa un comportamiento lineal de acuerdo con las ecuaciones (IV.5) y (IV.6), pudiendo haber cierta discontinuidad en valores de  $D$  en los que la  $\cotg(D/2)$  se haga muy grande. Mediante ajuste lineal a dichas ecuaciones, se obtienen los parámetros  $g$ ,  $dU$ ,  $p$ ,  $q$ . Análogamente se calculan los parásitos para todas las demás muestras utilizadas.



**Fig.(IV.2).** Representación de  $\Theta_0$  y  $D'/\sin D$  frente a  $\cotg(D/2)$  para el cristal KBC cortado por el plano (001). Los círculos representan una misma medida y los cuadrados otra medida una vez se ha rotado la muestra 90 grados alrededor del haz incidente.

La tabla (IV.II) muestra los resultados de los parásitos del método HAUP obtenidos a partir de láminas de Niobato de Litio ( $\text{LiNbO}_3$ ), Calcita ( $\text{CaCO}_3$ ), dicromato potásico(KBC), cortadas según los planos (010), (010), (001) con grosores de 1.060, 1.090 y 0.824 mm respectivamente.

Los valores de los parásitos determinados se muestran en la tabla (IV.II). En la columna 1 se muestran los cristales utilizados, y los mismos con su eje rápido rotado  $90^\circ$  alrededor de la dirección de propagación del haz láser en la columna 2. Las columnas 3 a 7 muestran los errores parásitos.

El orden de magnitud de los parásitos es de  $10^{-4}$  salvo en el caso del KBC que es un orden de magnitud mayor.



**Tabla (IV.II). Parásitos de la técnica HAUP utilizando distintos cristales en sendas posiciones de 0 y 90 grados respectivamente.**

Cristales	Rotación en 90°	Parásitos				
		$\gamma(x10^{-4})$	$\delta Y(x10^{-4})$	$(p+q)(x10^{-4})$	$p(x10^{-4})$	$q(x10^{-4})$
L <sub>i</sub> NbO <sub>3</sub>		-5.9	1.1	5.6	-0.1	5.7
	L <sub>i</sub> NbO <sub>3</sub>	-5.7	-1.4	-6.0	-5.8	-0.1
CaCO <sub>3</sub>		-7.8	-4.9	8.0	0.1	7.9
	CaCO <sub>3</sub>	-8.9	3.0	- 8.6	-8.7	0.1
KBC		-28.3	12.3	47.3	9.5	37.8
	KBC	-28.7	-14.7	-51.9	-40.3	-11.6

En particular, se observa que el parámetro  $g$  columna 3, tiene valores muy similares para una u otra posición de la muestra, estando su diferencia entre el 1% y el 8% del valor medio. Esto mismo ocurre con las elipticidades parásitas  $p+q$ , columna 4, si bien aquí existe siempre un cambio en el signo cuando se rota la muestra 90°.

En cuanto al parásito  $dY$ , descruce de polarizadores debido en principio al mal alineamiento del haz o mala repetitividad de los motores que mueven la muestra y el analizador, se procedió a la determinación del descruce real de los polarizadores una vez finalizados los barridos correspondientes a cada muestra, obteniéndose valores de descruce similares a los obtenidos para el parásito  $dY$  en las muestras de mejor calidad, como el Niobato de Litio o la Calcita. Sin embargo, en el caso del KBC, el valor de  $dY$  determinado es considerablemente mayor que el debido únicamente al descruce de polarizadores. Ello sugiere que, aparte del descruce de los polarizadores,  $dY$  puede estar influenciado por la mayor o menor calidad óptica del cristal, en el sentido de que una peor calidad óptica llevará aparejada un cierto esparcimiento de la luz y, por tanto, una cierta depolarización del haz.

Finalmente se observa que no existe un valor de la elipticidad  $p$  del polarizador constante. Esto puede explicarse como que las elipticidades parásitas de los

polarizadores, a pesar de ser algebraicamente constantes en el desarrollo del método HAUP, cambian para cada muestra utilizada, con lo que  $p$  realmente sería  $p' + dp$ , siendo  $p'$  una constante del instrumento, puesto que en nuestro caso el polarizador inicial permanece inmóvil y  $dp$  el parámetro que hace variar la elipticidad como consecuencia de la calidad óptica del cristal, una vez que el haz ha traspasado este. Así mismo  $q = q' + dq$ , con el consecuente cambio de  $q$  para cada cristal. Por consiguiente en un mismo sistema óptico,  $p$  y  $q$  son diferentes en muestras distintas.

El origen de estos cambios, parecen estar relacionados con la calidad óptica del cristal en cuanto a transparencia, homogeneidad, proceso de crecimiento, etc. Según se desprende de los resultados obtenidos, los parásitos aumentan a medida que la calidad óptica del material empeora. Ello posiblemente esté relacionado con la depolarización por scattering que sufre la luz a su paso por un espécimen poco homogéneo. Así, a medida que las inhomogeneidades de la muestra son mayores, la cantidad de luz esparcida crecerá y con ello la depolarización que sufre aquella. Por ello, no es posible una calibración absoluta del polarímetro en base a unos parásitos instrumentales fijos determinados mediante “muestras de calibración”.

#### ***IV.2.2. Determinación de los parásitos con cristales ópticamente activos.***

Como se mencionó al comienzo de la sección 2, en fases donde el material sea ópticamente activo, la elipticidad está ligada a los parásitos  $g$  y  $dU$  mediante la ecuación (III.31).

En la determinación de la elipticidad del cristal, se ha venido trabajando con cristales de referencia ópticamente inactivos [5,6], donde se supone una elipticidad  $p$  del polarizador constante independiente de la muestra utilizada. Finalmente se obtiene  $p+q$  en la muestra a estudiar, obteniendo la elipticidad  $q$  del analizador, que si se ha considerado distinta para cada muestra utilizada y por tanto poder calcular  $g$

Los valores obtenidos de la elipticidad  $p$  del polarizador con cristales inactivos ponen de manifiesto que esta elipticidad no se mantiene constante. Esto implicaría un error en el intercambio de muestras en el dispositivo HAUP. Por otro lado los valores obtenidos del parásito  $\gamma$  en sendas posiciones consecutivas de la muestra en máxima extinción, sugieren que éste puede considerarse como un valor medio de tales valores.

En el método de rotación de la muestra  $90^\circ$  alrededor del haz incidente, se obtiene  $dU$  en cada conjunto de medidas mediante  $D'(D=2mp, n \text{ entero})$ ,

$$D'(D=2mp) = 2dU \cos^2(D/2) \quad (\text{IV.9})$$

y puede determinarse  $g$  si se considera como un valor medio de los dos conjuntos de medidas restando los parámetros  $D'$ . Es decir,

$$D' - D'(90^\circ) = 2g \operatorname{sen} D + 2[dU - dU(90^\circ)] \cos^2(D/2) \quad (\text{IV.10})$$

De la suma puede determinarse entonces la elipticidad del material ópticamente activo, según

$$D' + D'(90^\circ) = -4k \operatorname{sen} D + 2[dU + dU(90^\circ)] \cos^2(D/2) \quad (\text{IV.11})$$

donde se ha tenido en cuenta el signo en  $k$  y  $D$ .

La figura (IV.3) muestra los valores experimentales del parámetro  $D'$  correspondientes a dos medidas consecutivas en extinción de una muestra de KDP orientada por el plano (100).

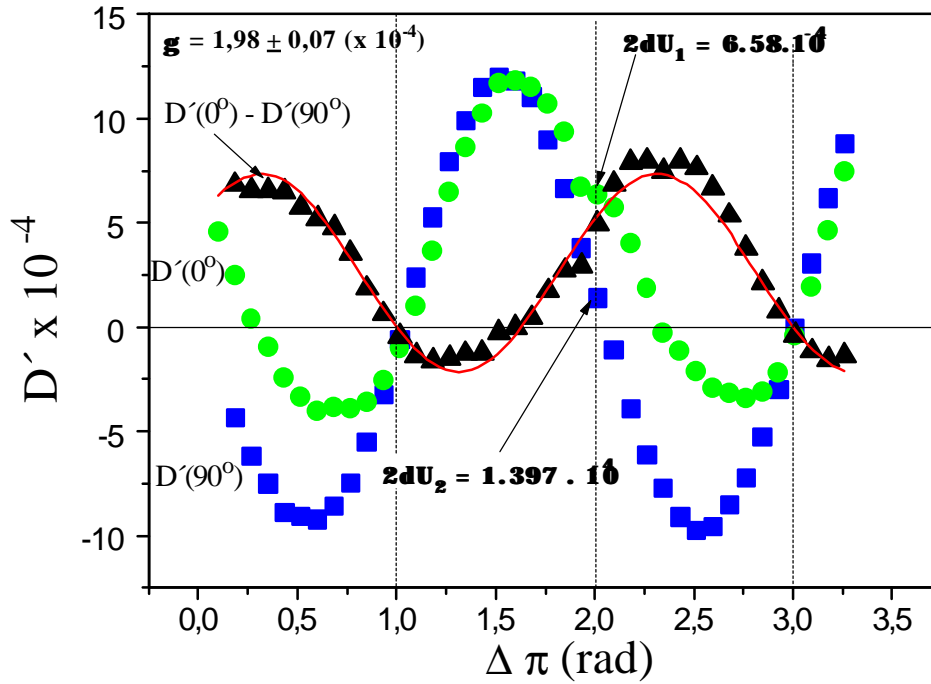


Fig.(IV.3). Varación del coeficiente  $D'$  con el desfase  $D$  para una posición de muestra en máxima extinción ( $\blacktriangle$ ) y otra posición consecutiva a  $90^\circ$  respecto del haz incidente ( $\blacksquare$ ). Los símbolos ( $\blacksquare$ ) representan la diferencia de los  $D'$  y la línea continua el ajuste correspondiente a la ecuación (IV.10).

Los errores parásitos en cada plano se muestran en la tabla (IV.III).

Tabla (IV.III). Parásitos de la técnica HAUP utilizando los planos (100) y (010) de KDP en sendas posiciones de 0 y 90 grados respectivamente.

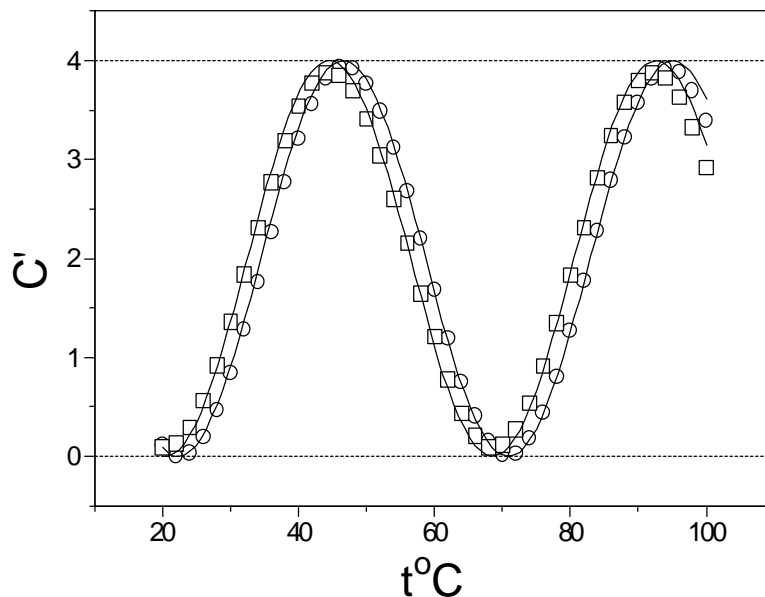
	$dU(0^\circ)$	$dU(90^\circ)$	$g$
KDP(100)	$3.30 \times 10^{-4}$	$7.0 \times 10^{-5}$	$1.98 \times 10^{-4}$
KDP(010)	$-6.7 \times 10^{-5}$	$1.94 \times 10^{-4}$	$6.17 \times 10^{-4}$

Por consiguiente, la eliminación de los parásitos en el cristal activo de KDP, se hizo obteniendo dos conjuntos de puntos para dos posiciones de la muestra, una rotada en  $90^\circ$  respecto de la otra. De esta forma,  $2k(90^\circ) = -2k(0^\circ)$  y  $D(90^\circ) = -D(0^\circ)$ . Por lo

que restando las medidas del parámetro  $D'$  puede obtenerse el parásito  $g$  similar en las dos posiciones de la muestra.

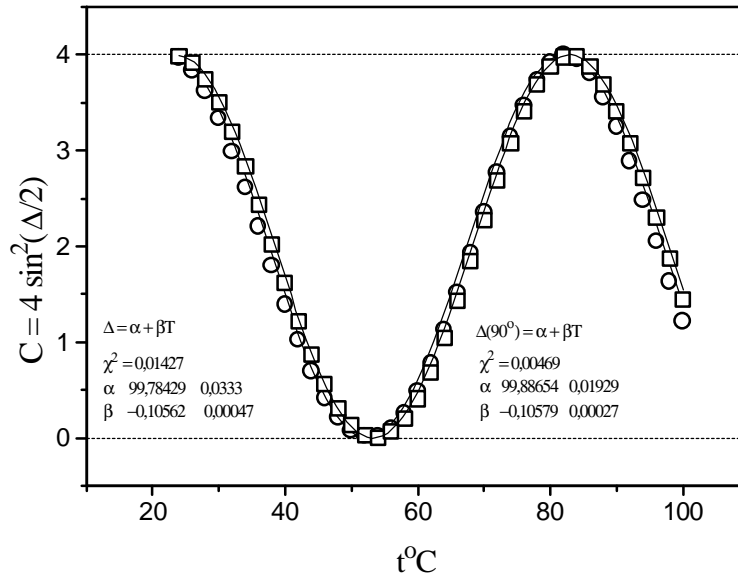
Así, en fases ópticamente activas, la determinación de los parásitos mediante la repetición de las medidas en dos posiciones ortogonales de la muestra, resulta más apropiada que utilizar un cristal de referencia ópticamente inactivo, evitando el intercambio de muestras .

El método de rotar la muestra  $90^\circ$  alrededor del haz incidente, puede suponer un desfase en el coeficiente  $C'$ , debido a que la incidencia del haz sobre el cristal deje de ser normal. En las figuras IV.4(a)-(b) , se muestran las variaciones con la temperatura de los puntos experimentales del coeficiente  $C'$  así como las líneas continuas que representan el ajuste a la función  $4\sin^2(D/2)$ . Estos ajustes, se hicieron por un método de ajuste no lineal utilizando la minimización del valor Chi-cuadrado con el algoritmo de Levenberg-Marquardt [7] (ver los parámetros de ajuste en la figura IV.4(b)).



**Fig.IV. 4(a).** Dependencia con la temperatura del parámetro  $C'$  según la ecuación (III.15) para el plano (100) del KDP . Los símbolos O corresponden a los puntos en una medida completa del KDP y los símbolos • corresponden a otra medida rotando la muestra  $90^\circ$ . Las líneas continuas corresponden a los ajustes correspondientes a la función  $4\sin^2(D/2)$ .

En la figura IV.4(a), se observa los efectos del ángulo con que incide el haz sobre la muestra [9], es decir, desplazamiento de la curva  $C'$ . Cuando la rotación de la muestra se realiza perfectamente perpendicular al haz incidente, este efecto prácticamente desaparece, como se observa en la figura IV.4(b).



**Fig.IV. 4(b).** Dependencia con la temperatura del parámetro  $C'$  según la ecuación (III.15) para el plano (100) del KDP. Los símbolos O corresponden a los puntos en una medida completa del KDP y los símbolos • corresponden a otra medida rotando la muestra  $90^\circ$ . Las líneas continuas corresponden a los ajustes correspondientes a la función  $4\text{sen}^2(D/2)$ .

Cuando la lámina cristalina plano-paralela, no está perfectamente perpendicular al haz incidente, a partir del estudio de Holmes [8] ,se obtuvo el cambio de fase experimentado por el haz transmitido

$$D_{exp}(q_i) = D \left[ 1 + \frac{\sin^2 q_i}{2\bar{n}^2} \right] \quad (IV.12)$$

donde  $q_i$  es el ángulo de incidencia y  $D$  el cambio de fase en incidencia normal.

Los ajustes a las curvas de la figura IV.4(a) han permitido determinar una diferencia de 3 grados de arco de ángulo de incidencia en las dos curvas que aparecen en la lámina orientada por el plano (100) del KDP.

En el caso de la figura IV.4(b), la perfecta perpendicularidad del haz sobre la lámina cristalina se consiguió utilizando plataformas móviles de paso muy fino para controlar la horizontalidad del cristal.

### IV.3. Anisotropía Óptica del Sulfato de Triglicina (TGS).

#### IV.3.1. Introducción.

Para comprobar el buen funcionamiento del instrumento, hemos realizado un test sobre el TGS. Este cristal ha sido ampliamente investigado, aunque sólo en los últimos años, con la puesta a punto de la técnica HAUP, ha sido posible un estudio detallado de su anisotropía óptica, obteniéndose, en todo caso resultados dispares [1,2,3,4].

El TGS es un cristal monoclinico que exhibe una transición de una fase paraeléctrica centrosimétrica (clase 2/m) a otra ferroeléctrica (clase 2) a una temperatura de Curie,  $T_c$ , de 49.7 °C [5]. Por encima de dicha temperatura (fase paraeléctrica), el material presenta birrefringencia y rotación de la indicatriz óptica alrededor de su eje binario (eje y). Por debajo de  $T_c$  (fase ferroeléctrica), el cristal sufre una transformación de segundo orden, en la que pierde el elemento de simetría  $m$ , y desarrolla una estructura de dominios con polarización espontánea. En esta fase, el sulfato de triglicina, además de los dos efectos de anisotropía óptica ya mencionados, exhibe actividad óptica inducida vía polarización espontánea.

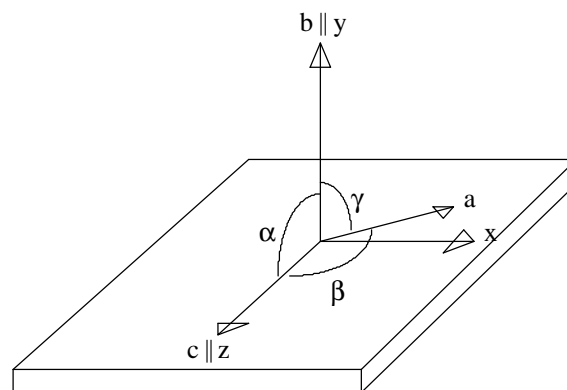


Fig.(IV.5). Representación de los ejes cristalográficos a,b,c y ejes principales x,y,z del TGS, donde  $\mathbf{a} \perp \mathbf{b} \perp \mathbf{c}$ ,  $\mathbf{a} = \mathbf{g} = 90^\circ$ ,  $\mathbf{b} = 105^\circ 40'$  [5].



Para las medidas de anisotropía, se han utilizado dos láminas plano paralelas de  $10 \times 10 \text{ mm}^2$  de área y 1.139 y 1.114 mm de grosor, muestra 1 y 2 respectivamente. Las muestras, de gran calidad óptica y perfectamente pulidas, se cortaron perpendiculares a la dirección del eje ferroeléctrico, plano (010), ver figura (IV.5).

Sobre este material se ha realizado un amplio estudio de anisotropía óptica que engloba la determinación de los parásitos, rotación de la indicatriz óptica, actividad óptica y los coeficientes electroópticos en las fases ferroeléctrica y paraeléctrica.

### IV.3.2. Determinación de los parásitos de la técnica HAUP.

Como se mencionó en la sección 2 de este capítulo, antes de calcular el valor de la elipticidad  $k$ , es preciso determinar los valores de los parásitos del sistema,  $g$  y  $dU$ , por ajuste lineal de  $D'/\text{sen}D$  frente a  $\text{cotg}(D/2)$  según la ecuación (IV.5) en la fase paraeléctrica, ya que en dicha fase  $k = 0$ . En las figuras IV.6(a)-(b) se muestran estas relaciones para la muestra 1 y 2 respectivamente.

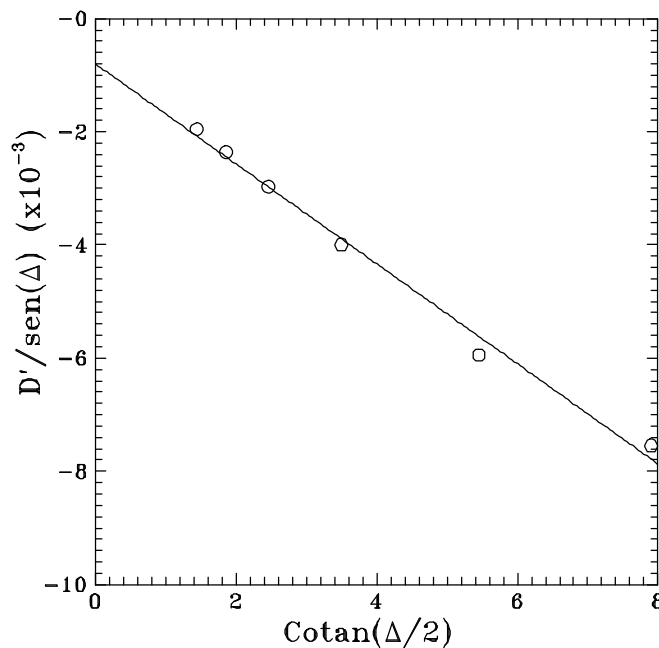
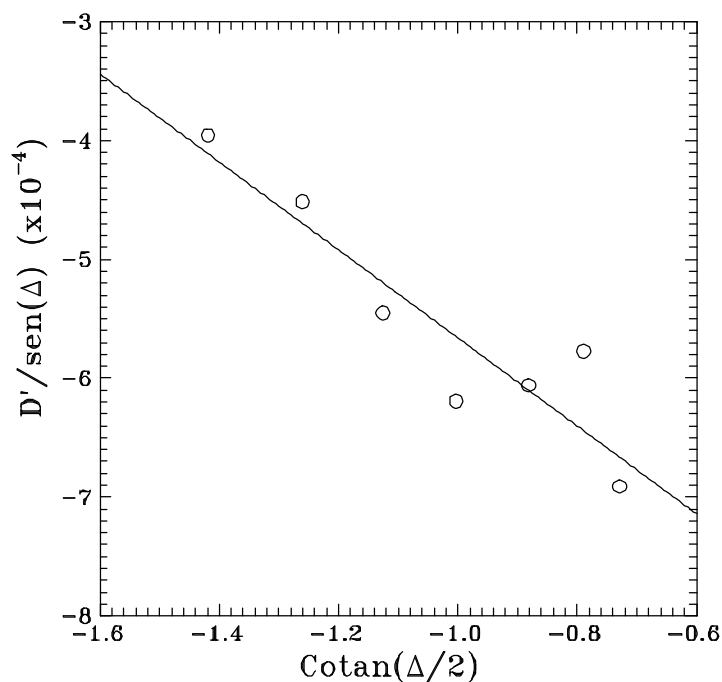


Fig.IV.6(a). Dependencia de  $D'/\text{sen}D$  con la cotangente( $D/2$ ) en la fase paraeléctrica del plano (010) del TGS para la primera muestra.



**Fig.IV.6 (b).** Dependencia de  $D'/\text{sen}\Delta$  con la cotangente( $\Delta/2$ ) en la fase paraeléctrica del plano (010) del TGS para la segunda muestra.

Los parásitos determinados del ajuste lineal a los valores experimentales de las gráficas IV.6(a)-(b) en la fase paraeléctrica se muestran en la tabla (IV.IV).

**Tabla (IV.IV).** Resultados de los parámetros parásitos para las muestras de TGS estudiadas.

Parásitos	Muestra 1	Muestra 2
$g$	$-8.0 \times 10^{-4}$	$-1.0 \times 10^{-3}$
$d_j$	$-8.8 \times 10^{-4}$	$-3.5 \times 10^{-4}$

Esto resulta un inconveniente a la hora de calibrar el equipo, ya que dos muestras de TGS nos proporcionan diferentes valores en los parásitos de la técnica HAUP. Los errores parásitos no son valores fijos del sistema instrumental sino que

dependen en gran medida de la calidad de las muestras estudiadas (sección 2). Así los valores de los parásitos obtenidos entorno a  $10^{-4}$  indican gran calidad óptica de las muestras. Las variaciones en  $\mathbf{g}$  fueron menos sensibles que en el caso de  $\mathbf{dU}$ , cuya magnitud varía en el intercambio de muestras. En el caso de muestras de gran calidad óptica, parece influir notablemente el alineamiento del sistema, como estudiamos en distintos cristales inactivos. Si además existen dominios, los errores  $\mathbf{g}$  y  $\mathbf{dU}$  también pueden variar [6].

### IV.3.3. Determinación de la birrefringencia.

A partir del conocimiento del coeficiente HAUP,  $C' = 4 \text{sen}^2(\mathbf{D}/2)$  puede obtenerse el desfase debido a la birrefringencia y actividad óptica  $\mathbf{D}$ , que como indicábamos en la sección 2, en el caso de secciones birrefringentes alejadas de los ejes ópticos siempre puede despreciarse el desfase debido a la actividad óptica frente al debido a la birrefringencia. Así

$$\mathbf{D} = \sqrt{\mathbf{D}_B^2 + \mathbf{D}_G^2} \approx \mathbf{D}_B = \frac{2\mathbf{p}}{l}(\mathbf{D}_n)d \quad (\text{IV.13})$$

Este desfase  $\mathbf{D}_B$ , es un número fraccional de  $2\mathbf{p}$ , es decir,

$$\mathbf{D}_B = (m + e)2\mathbf{p} = 2m\mathbf{p} + 2e\mathbf{p} \quad (\text{IV.14})$$

siendo  $m$  un número entero y  $e$  una fracción de  $2\mathbf{p}$ .

El método HAUP, sólo es capaz de medir las variaciones del desfase relativo  $2e\mathbf{p}$ , por tanto, si se quiere determinar el desfase absoluto del material, es necesario encontrar el número entero  $m$ . Para ello, se mide la birrefringencia por algún otro método

(Refractómetro de Abbe, métodos de compensación,..) ó se toma de la literatura existente, en la longitud de onda utilizada y a una temperatura determinada. Entonces, conociendo el espesor  $d$  de la lámina cristalina,

$$m = \frac{Dn}{I}d \quad (\text{IV.15})$$

En nuestro caso, se tomó el valor de la birrefringencia  $Dn = 0.0283$  en  $31^\circ\text{C}$  [6].

En la figura (IV.7) puede apreciarse el comportamiento de la birrefringencia con la temperatura en las fases ferroeléctrica y paraeléctrica en una de las muestras estudiadas.

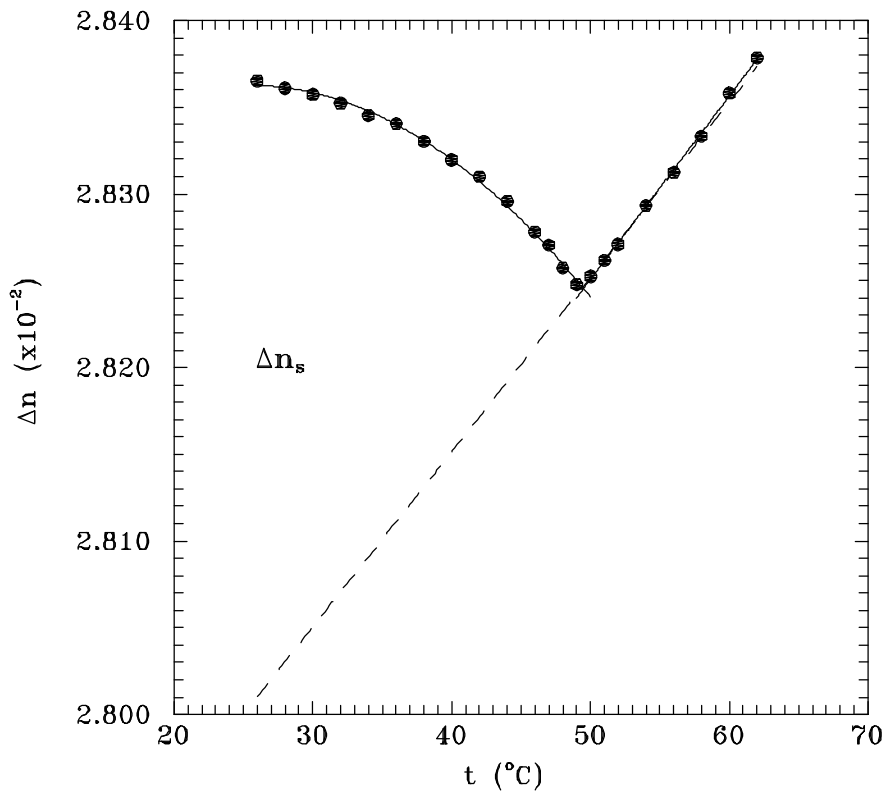


Fig.(IV.7). Variación de la birrefringencia con la temperatura en el plano (010) de la segunda muestra de TGS.

Los valores difieren de los de Etxebarria y col. [3], ya que nosotros hemos obtenido un valor un poco más bajo de  $Dn$  en 31°C que el determinado por ellos en su trabajo.

Desde la temperatura ambiente hasta la temperatura de transición, la variación de la birrefringencia con la temperatura es de tipo cuadrático mientras que por encima de la transición, la variación es lineal, al menos hasta la temperatura estudiada. La determinación del punto donde cambian estas variaciones corresponde a la temperatura de 49.6°C.

La birrefringencia del Sulfato de Triglicina  $Dn$ , tiene en cuenta las contribuciones de la fase paraeléctrica  $Dn^o$  y de la fase ferroeléctrica  $Dn_s$  (figura (IV.7)), consecuencia de la polarización espontánea  $P_s$ .

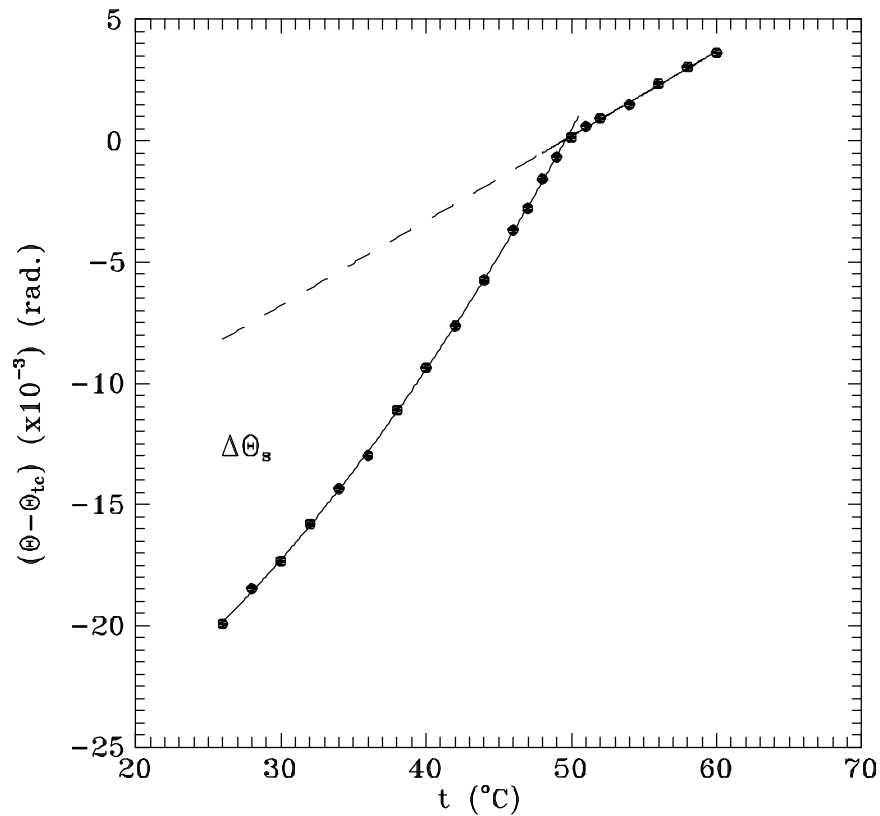
#### **IV.3.4. Rotación de la indicatriz óptica.**

Otra propiedad que puede medirse simultáneamente con la birrefringencia y la actividad óptica, es la rotación de la indicatriz óptica  $Dq$ . Esta propiedad de rotar la indicatriz óptica sólo puede presentarse en materiales monoclinicos y triclinicos por no tener definidos los ejes cristalográficos ortogonales.

Una vez que se eliminan los parásitos  $g$  y  $dU$ , en la fase paraeléctrica  $t > 49^oC$ , y obtenidos los coeficientes HAUP  $B$  y  $C$ , puede determinarse  $Dq$  a partir de la ecuación

$$\theta_o = -B/2C = -\frac{1}{2}(p+q) \cot(\Delta/2) - \frac{\delta Y}{2} + \Delta\theta \quad (IV.16)$$

La figura (IV.8) muestra los valores de la rotación de la indicatriz óptica (relativos a  $q$  ( $T_c$ ))



**Fig.(IV.8). Rotación de la indicatriz óptica con la temperatura en el plano (010) de la segunda muestra de TGS.**

Puede observarse un cambio pronunciado en el comportamiento de la indicatriz óptica antes y después de la temperatura de transición  $T_c$ , al igual que en el caso de la birrefringencia, siendo la rotación de la indicatriz óptica lineal con la temperatura en la fase paraeléctrica. Ello indica que  $dq/dT$  es constante en esta fase, hasta la temperatura estudiada.

En la fase ferroeléctrica, se induce una rotación de la inductriz óptica espontánea  $Dq_s$  (figura (IV.8)), que contribuye a que el giro de la indicatriz óptica sea cuadrático con la temperatura.

#### **IV.3.5. Determinación de la actividad óptica.**

Si existe un cierto ángulo  $\mathbf{q}$  del vector de propagación  $\vec{k}$  respecto del eje  $b$  (orientación defectuosa) y otro ángulo  $\mathbf{f} \neq 0, 90^\circ$ , respecto del eje  $c$  (ejes del plano (010) no exactamente coincidentes con los de los ejes de transmisión de los polarizadores cruzados), es preciso la determinación de los autoestados de polarización en el medio birrefringente girotrópico (Apéndice C).

Para un cristal monoclinico como el TGS se tiene que las componentes y magnitud de  $\vec{G}$  en las coordenadas  $(\mathbf{f}, \mathbf{q})$  son tales que  $\vec{G}$  es paralelo a  $\vec{k}$ , siendo las componentes del vector de girotropía

$$G_x = G \operatorname{sen} \mathbf{q} \operatorname{sen} \mathbf{f}, G_y = G \operatorname{cos} \mathbf{q}, G_z = G \operatorname{sen} \mathbf{q} \operatorname{cos} \mathbf{f} \quad (\text{IV.17})$$

y su módulo  $G = g_{ij} l_i l_j$ , teniendo en cuenta las componentes del tensor de girotropía para el cristal TGS

$$\mathbf{G} = \begin{pmatrix} g_{11} & 0 & g_{13} \\ 0 & g_{22} & 0 \\ g_{13} & 0 & g_{33} \end{pmatrix} \quad (\text{IV.18})$$

resulta

$$\begin{aligned} |\vec{G}| = G &= g_{11} \operatorname{sen}^2 \mathbf{q} \operatorname{sen}^2 \mathbf{f} + g_{22} \operatorname{cos}^2 \mathbf{q} + g_{33} \operatorname{sen}^2 \mathbf{q} \operatorname{cos}^2 \mathbf{f} \\ &+ 2g_{13} \operatorname{sen}^2 \mathbf{q} \operatorname{sen} \mathbf{f} \operatorname{cos} \mathbf{f} \end{aligned} \quad (\text{IV.19})$$

El tensor de impermeabilidades  $[\mathbf{h}_{ij}]$  toma la forma

$$[\eta_{ij}] = \begin{bmatrix} \frac{1}{n_1^2} & i \frac{G \operatorname{sen} \theta \operatorname{cos} \phi}{n_1^2 n_2^2} & -i \frac{G \operatorname{cos} \theta}{n_1^2 n_3^2} \\ -i \frac{G \operatorname{sen} \theta \operatorname{cos} \phi}{n_1^2 n_2^2} & \frac{1}{n_2^2} & i \frac{G \operatorname{sen} \theta \operatorname{sen} \phi}{n_2^2 n_3^2} \\ i \frac{G \operatorname{cos} \theta}{n_1^2 n_3^2} & -i \frac{G \operatorname{sen} \theta \operatorname{sen} \phi}{n_2^2 n_3^2} & \frac{1}{n_3^2} \end{bmatrix} \quad (\text{IV.20})$$

donde las nuevas componentes del tensor impermeabilidad son

$$\mathbf{h}_{11}'' = a_{11}^2 \mathbf{h}_{11} + a_{13}^2 \mathbf{h}_{33} = \frac{\cos^2 \mathbf{f}}{n_1^2} + \frac{\sen^2 \mathbf{f}}{n_3^2} \quad (\text{IV.21})$$

$$\begin{aligned} \mathbf{h}_{33}'' &= a_{31}^2 \mathbf{h}_{11} + a_{32}^2 \mathbf{h}_{22} + a_{33}^2 \mathbf{h}_{33} \\ &= \frac{\cos^2 \mathbf{q} \sen^2 \mathbf{f}}{n_1^2} + \frac{\sen^2 \mathbf{q}}{n_2^2} + \frac{\cos^2 \mathbf{q} \cos^2 \mathbf{f}}{n_3^2} \end{aligned} \quad (\text{IV.22})$$

$$\begin{aligned} \mathbf{h}_{13}'' &= a_{11} a_{31} \mathbf{h}_{11} + a_{11} a_{32} \mathbf{h}_{12} + a_{11} a_{33} \mathbf{h}_{13} + a_{13} a_{31} \mathbf{h}_{31} \\ &\quad + a_{13} a_{32} \mathbf{h}_{32} + a_{13} a_{33} \mathbf{h}_{33} \\ &= \sen \phi \cos \phi \cos \theta \left( \frac{1}{n_3^2} - \frac{1}{n_1^2} \right) + \\ &\quad i \mathbf{G} \left( \frac{\sen^2 \theta \cos^2 \phi}{n_1^2 n_2^2} - \frac{\cos^3 \theta}{n_1^2 n_3^2} - \frac{\sen^2 \theta \sen^2 \phi}{n_2^2 n_3^2} \right) \end{aligned} \quad (\text{IV.23})$$

Si la dirección de propagación es la [010], es decir  $(\mathbf{f}, \mathbf{q}) = (0^\circ, 0^\circ)$ , sólo existe la componente  $g_{22}$ ,



$$G_x = 0, G_y = g_{22}, G_z = 0,$$

$$\left| \vec{G} \right| = G = g_{22} \quad (\text{IV.24})$$

quedando definidas las componentes del tensor  $[\mathbf{h}_{ij}]$  y por consiguiente las nuevas componentes como

$$\eta''_{11} = \frac{1}{n_1^2} \quad (\text{IV.25})$$

$$\eta''_{33} = \frac{1}{n_3^2} \quad (\text{IV.26})$$

$$\eta''_{13} = -ig_{22} \left( \frac{1}{n_1^2 n_3^2} \right) \quad (\text{IV.27})$$

Finalmente, una vez determinados los índices de refracción correspondientes a los autoestados de polarización en el plano  $(x'', z'')$ , a partir de las ecuaciones (C.7),(C.8) y (C.9) del Apéndice C se obtiene

$$\Phi = \frac{1}{2} \arctang \left\{ \frac{2g_{22}}{n_3^2 - n_1^2} \right\} \cong \frac{1}{2} \left\{ \frac{g_{22}}{\bar{n}\Delta n} \right\} \quad (\text{IV.28})$$

conociendo así la actividad óptica a lo largo del eje  $b$  del TGS, según

$$g_{22} = 2\mathbf{F} \bar{n} \mathbf{D}n = 2k \bar{n} \mathbf{D}n \quad (\text{IV.29})$$

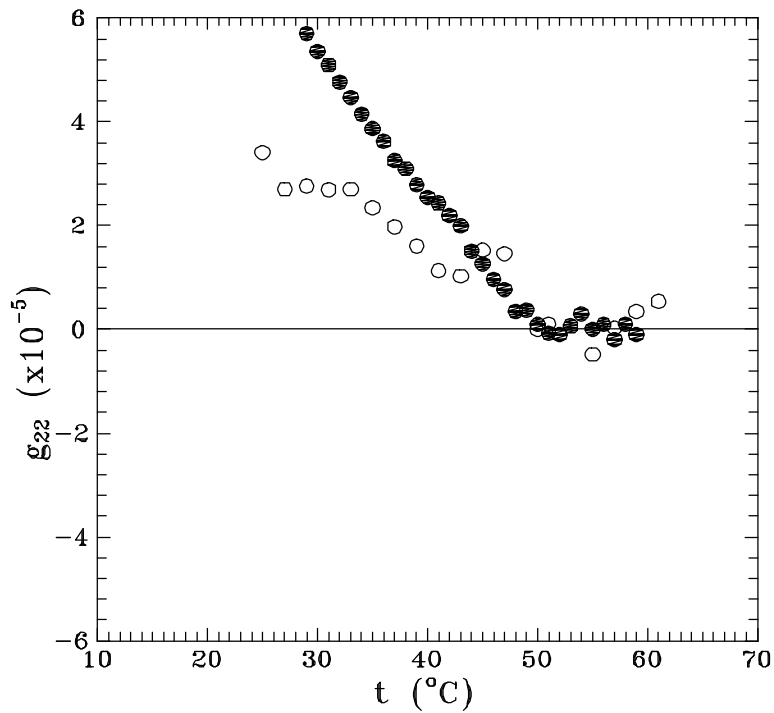
Una vez que, se determina la variación de la birrefringencia y la elipticidad del material con la temperatura a partir del parámetro  $D'$  y conociendo el índice de

refracción medio que no varía apreciablemente en el rango de temperaturas estudiado, puede determinarse la componente de actividad óptica  $g_{22}$ .

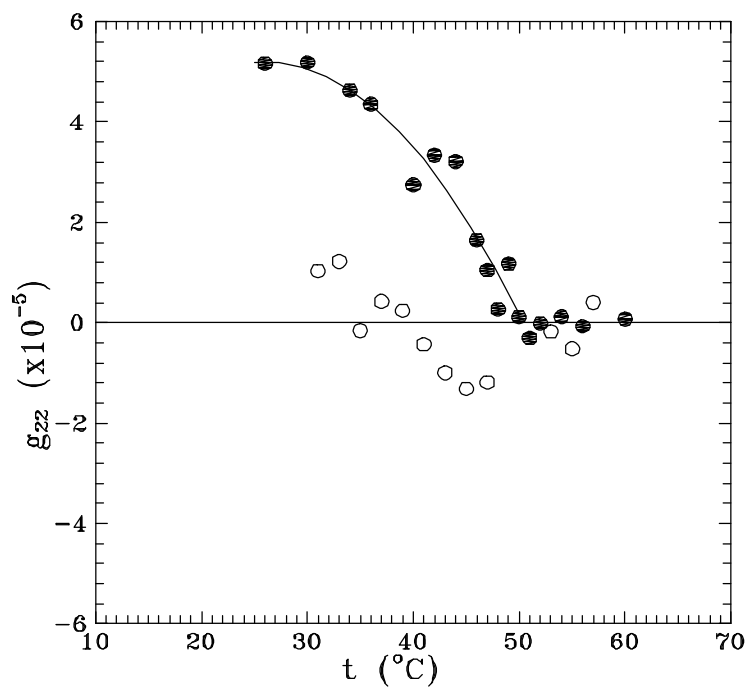
El TGS es uno de los cristales ferroeléctricos que tienen la propiedad de tener dominios paralelos y antiparalelos pudiendo contribuir en la girotropía promedio del material. Estos dominios se pueden orientar aplicando un campo eléctrico en uno u otro sentido, que haga que el material tenga un único eje polar. Para ello las caras del espécimen fueron cubiertas con oro evaporado, dejando únicamente libre un pequeño orificio central del orden de 2.5 mm de diámetro por el que pasa el haz. Antes de efectuar las medidas, las muestras se mantuvieron a una temperatura de 85°C durante un periodo de 24 horas, después del cual fueron lentamente enfriadas hasta la temperatura ambiente, sometidas a un campo eléctrico de unos 2.5 KV/cm. Con este proceso, se trata de asegurar que la muestra es un monodominio libre de tensiones internas [3].

En la figura (IV.9) se muestra la variación de la componente  $g_{22}$  con la temperatura en una de las muestras de TGS. Se realizaron dos medidas desde temperatura ambiente hasta unos 62°C; la primera (círculos vacíos) con el cristal libre de electrodos y por consiguiente sin tener en cuenta la orientación de sus dominios y la segunda medida (círculos negros) sometiendo la muestra previamente a un campo eléctrico como describimos en el párrafo anterior.

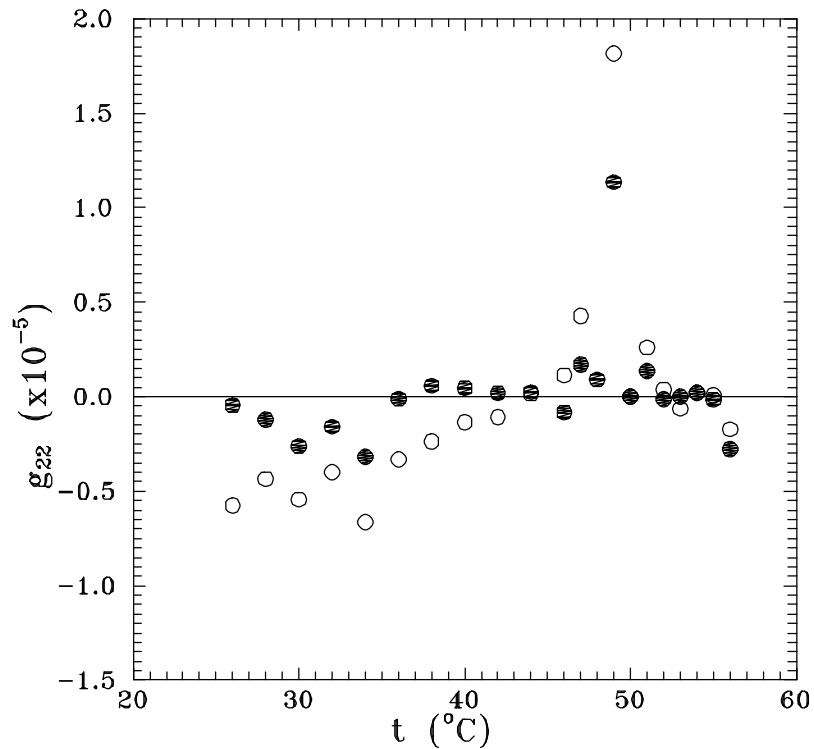
Se aprecia una mayor contribución de la actividad óptica en el caso de someter la muestra a un campo eléctrico que orienta la polarización espontánea y por consiguiente los dominios del material.



**Fig.(IV.9).** Variación de la actividad óptica con la temperatura en el plano (010) de la primera muestra de TGS con 1.139 mm de grosor . Los círculos blancos corresponden a la muestra inicialmente y los puntos negros corresponden a dicha muestra cuando se orientan los dominios.



**Fig.(IV.10).** Variación de la actividad óptica con la temperatura en el plano (010) de la segunda muestra de TGS con 1.114 mm de grosor . Los puntos blancos corresponden a un decrecimiento de la temperatura.



**Fig.(IV.11).Variación de la actividad óptica con la temperatura en el plano (010) de la segunda muestra de TGS con 1.114 mm de grosor . Los puntos blancos corresponden a un decrecimiento de la temperatura.**

La figura (IV.10) muestra la variación de la girotropía con la temperatura en una segunda muestra. Los círculos negros , representan los valores de la actividad óptica con la temperatura, sometiendo previamente la muestra al campo eléctrico, y los círculos vacíos son las medidas tomadas cuando la temperatura va decreciendo. Se observa entonces como los dominios se van orientando al azar en temperaturas descendentes.

Si se repiten las medidas en la misma muestra (figura (IV.11)), entonces se observa como el material es prácticamente polidominio, con la consiguiente pérdida de la componente de girotropía  $g_{22}$  estudiada. Este efecto es similar para las componentes de la actividad óptica  $g_{11}$  y  $g_{33}$  como se desprende del estudio de Kushnir y col. [4] .

Por consiguiente si el cristal no tiene un único eje polar y las contribuciones de los dominios paralelos y antiparalelos son iguales, entonces la girotropía promedio es nula.

Esto demuestra que la actividad óptica está estrechamente ligada a la polarización espontánea del material en la fase ferroeléctrica y que cuando cambia a una fase centrosimétrica (polarización nula) la girotropía se anula. Esto ocurre con todos aquellos materiales que pasan de una fase paraeléctrica centrosimétrica a otra fase ferroeléctrica ópticamente activa[7].

Nuestros resultados están entre los obtenidos por Etxebarria y col. [3] y los de Kobayashi y col. [1]. La discrepancia entre distintos autores puede deberse, fundamentalmente, a la imprecisión en la determinación de los parásitos instrumentales, ya que éstos dependen en gran medida de cada montaje experimental y de la calidad de las muestras utilizadas, así como a la posible orientación de los dominos. A pesar de las discrepancias en el valor absoluto de la actividad óptica, la forma cualitativa de las curvas es muy semejante en los tres casos.

#### ***IV.3.6. Determinación de los coeficientes electroópticos en la fase ferroeléctrica.***

Otra forma de estudiar las propiedades ópticas de un cristal es a través de la deformación que sufre la indicatriz óptica, es decir el cambio de las componentes del tensor permitividad dieléctrica óptica definido en el capítulo I,  $\mathbf{D}(\mathbf{e})^{-1} = \mathbf{D}(1/n^2)$ .

En presencia del vector Polarización  $\vec{P}$  y el tensor deformación ( $S$ ), estos cambios se pueden expresar por

$$\mathbf{D}(1/n^2) = (f)P + [(g)P]P + (p)(S) \quad (\text{IV.30})$$

donde  $(f)$  y  $(g)$  son los tensores polarización óptica lineal y cuadrático respectivamente y  $(p)$  el tensor deformación óptica. Se ha supuesto que el cristal está libre de tensión mecánica.

Si suponemos que la polarización es la suma de la polarización espontánea,  $P_s$ , y la inducida,  $P_{ind}$ , (por ejemplo al aplicar un campo eléctrico) y el tensor deformación incluye la deformación espontánea del material,  $(S)_s$ , y la inducida,  $(S)_{ind}$ , la ecuación anterior queda

$$\mathbf{D}(1/n^2) = (f)(P_s + P_{ind}) + [(g)(P_s + P_{ind})](P_s + P_{ind}) + (p)[(S)_s + (S)_{ind}] \quad (\text{IV.31})$$

En el caso de no haber influencias externas ( $P_{ind} = 0$  y  $(S)_{ind} = 0$ ), la ecuación (IV.31) relaciona la birrefringencia espontánea con la polarización espontánea en la fase ferroeléctrica.

El cristal TGS presenta la transición a una fase ferroeléctrica de una fase paraeléctrica centrosimétrica. En este caso durante la fase paraeléctrica  $(f) = 0$ , por ser centrosimétrica. Se demuestra así, una dependencia de la birrefringencia espontánea con la polarización espontánea cuadrática (se desprecian términos de orden superior).

La existencia de una dirección polar paralela al eje b, hace que la indicatriz óptica pueda expresarse por

$$x^2 \left[ \frac{1}{n_x^2} + (g_{12} + p_{1i} Q_{i2}) P_{sy}^2 \right] + y^2 \left[ \frac{1}{n_y^2} + (g_{22} + p_{2i} Q_{i2}) P_{sy}^2 \right] + z^2 \left[ \frac{1}{n_z^2} + (g_{32} + p_{3i} Q_{i2}) P_{sy}^2 \right] + 2xz(g_{52} + p_{5i} Q_{i2}) P_{sy}^2 = 1, \quad i = 1, 2, 3, 5 \quad (\text{IV.32})$$

donde  $Q_{i2}$  son los coeficientes de electrostricción que relacionan la deformación espontánea y la polarización espontánea, es decir,  $S_{ij} = Q_{ijkl} P_k P_l$ . Los tensores  $(f)$ ,  $(p)$  y  $(Q)$  están en notación reducida y los ejes principales  $x, y, z$  coinciden con los índices de

refracción principales  $n_x, n_y, n_z$ . En la sección  $x, z$ , los coeficientes de polarización espontánea se expresan por

$$\begin{aligned} R_{12} &= g_{12} + p_{1i} Q_{i2} \\ R_{22} &= g_{22} + p_{2i} Q_{i2} \\ R_{32} &= g_{32} + p_{3i} Q_{i2} \\ R_{52} &= g_{52} + p_{5i} Q_{i2} \end{aligned} \quad (\text{IV.33})$$

y cuando el cristal se encuentra libre de stress, se tiene la sección de la indicatriz óptica

$$x^2 \left[ \frac{1}{n_x^2} + R_{12} P_{sy}^2 \right] + z^2 \left[ \frac{1}{n_z^2} + R_{32} P_{sy}^2 \right] + 2xz R_{52} P_{sy}^2 = 1 \quad (\text{IV.34})$$

Si transformamos los ejes principales a otros nuevos ejes  $x', y', z'$ , de tal manera que estos últimos contengan las direcciones de los nuevos índices principales tendremos la sección de la nueva indicatriz óptica, expresada mediante

$$x'^2 \left[ \frac{1}{n_{x'}^2} \right] + z'^2 \left[ \frac{1}{n_{z'}^2} \right] = 1 \quad (\text{IV.35})$$

Para ello, basta con hacer una rotación alrededor del eje  $y$  en un ángulo  $q$ ,

$$\begin{aligned} x &= x' \cos q + z' \sen q \\ z &= -x' \sen q + z' \cos q \end{aligned} \quad (\text{IV.36})$$

Introduciendo las ecuaciones (IV.36) en (IV.34), se obtiene

$$\begin{aligned}
& x'^2 \left[ \left( \frac{1}{n_x^2} + R_{12} P_{sy}^2 \right) \cos^2 \theta + \left( \frac{1}{n_z^2} + R_{32} P_{sy}^2 \right) \sin^2 \theta - R_{52} P_{sy}^2 \sin 2\theta \right] \\
& + z'^2 \left[ \left( \frac{1}{n_x^2} + R_{12} P_{sy}^2 \right) \sin^2 \theta + \left( \frac{1}{n_z^2} + R_{32} P_{sy}^2 \right) \cos^2 \theta + R_{52} P_{sy}^2 \sin 2\theta \right] \\
& + x'z' \left[ \left( \frac{1}{n_x^2} + R_{12} P_{sy}^2 \right) \sin 2\theta - \left( \frac{1}{n_z^2} + R_{32} P_{sy}^2 \right) \sin 2\theta + 2R_{52} P_{sy}^2 \cos 2\theta \right] = 1
\end{aligned} \tag{IV.37}$$

Haciendo nulo el término que acompaña a  $x'z'$  en (IV.37), se llega a

$$\left[ \left( \frac{1}{n_z^2} - \frac{1}{n_x^2} \right) + (R_{32} - R_{12}) P_{sy}^2 \right] \sin 2\theta = 2R_{52} P_{sy}^2 \cos 2\theta, \tag{IV.38}$$

quedando,

$$\operatorname{tg} 2\mathbf{q} = \frac{2R_{52} P_{sy}^2}{\left( \frac{1}{n_z^2} - \frac{1}{n_x^2} \right) + (R_{32} - R_{12}) P_{sy}^2} \tag{IV.39}$$

que se aproxima a  $2\mathbf{q}$ , puesto que la rotación de la indicatriz óptica es de  $10^{-2}$  a  $10^{-3}$  radianes. Finalmente la rotación de la indicatriz óptica espontánea en función de la polarización espontánea es



$$\mathbf{q} = \frac{R_{52} P_{sy}^2}{\left(\frac{1}{n_z^2} - \frac{1}{n_x^2}\right) + (R_{32} - R_{12}) P_{sy}^2} \quad (\text{IV.40})$$

Esta ecuación cambia de signo si hacemos la transformación

$$\begin{aligned} x &= x' \cos \mathbf{q} - z' \sin \mathbf{q} \\ z &= x' \sin \mathbf{q} + z' \cos \mathbf{q} \end{aligned} \quad (\text{IV.41})$$

Si ahora tenemos la sección de la indicatriz según la ecuación (IV.35), los nuevos índices de refracción principales a partir de (IV.37) vendrán dados por

$$\begin{aligned} \frac{1}{n_{x'}^2} &= \frac{\cos^2 \mathbf{q}}{n_x^2} + \frac{\sin^2 \mathbf{q}}{n_z^2} + R_{12} P_{sy}^2 \cos^2 \mathbf{q} + R_{32} P_{sy}^2 \sin^2 \mathbf{q} - R_{52} P_{sy}^2 \sin 2\mathbf{q} \\ \frac{1}{n_{z'}^2} &= \frac{\sin^2 \mathbf{q}}{n_x^2} + \frac{\cos^2 \mathbf{q}}{n_z^2} + R_{12} P_{sy}^2 \sin^2 \mathbf{q} + R_{32} P_{sy}^2 \cos^2 \mathbf{q} + R_{52} P_{sy}^2 \sin 2\mathbf{q} \end{aligned} \quad (\text{IV.42})$$

y para ángulos pequeños puede aproximarse según,

$$\begin{aligned} \frac{1}{n_{x'}^2} &= \frac{1}{n_x^2} + R_{12} P_{sy}^2 \\ \frac{1}{n_{z'}^2} &= \frac{1}{n_z^2} + R_{32} P_{sy}^2 \end{aligned} \quad (\text{IV.43})$$

al ser el ángulo  $\theta$  proporcional al cuadrado de la polarización espontánea y por lo tanto pequeño.

A partir de las ecuaciones (IV.43),

$$\begin{aligned}
n'_{x'} &= n_x \left( \frac{1}{1 + n_x^2 R_{12} P_{sy}^2} \right)^{1/2} \cong n_x \left( 1 - \frac{1}{2} n_x^2 R_{12} P_{sy}^2 \right) \\
n'_{z'} &= n_z \left( \frac{1}{1 + n_z^2 R_{32} P_{sy}^2} \right)^{1/2} \cong n_z \left( 1 - \frac{1}{2} n_z^2 R_{32} P_{sy}^2 \right)
\end{aligned}
\tag{IV.44}$$

Finalmente, restando las ecuaciones (IV.44), se obtiene

$$n'_{z'} - n'_{x'} = n_z - n_x + \frac{1}{2} (n_x^3 R_{12} - n_z^3 R_{32}) P_{sy}^2.
\tag{IV.45}$$

En la ecuación (IV.45) el último término es la birrefringencia espontánea que depende cuadráticamente con la polarización espontánea.

El primer término es la birrefringencia natural del cristal y que tiene un valor de -0.0259 para la longitud de onda del naranja del sodio [8]. La contribución del segundo término puede calcularse conociendo los índices de refracción  $n_x$  y  $n_z$  así como los coeficientes electroópticos espontáneos  $R_{12}$  y  $R_{32}$ . Lomova y colaboradores [8] obtuvieron valores de  $R_{12} = 11 \times 10^{-7} \text{ (cm}^4/\text{c}^2)$ ,  $R_{52} = 8 \times 10^{-7} \text{ (cm}^4/\text{c}^2)$  y  $R_{32} = 12 \times 10^{-7} \text{ (cm}^4/\text{c}^2)$  en la longitud de onda del Sodio, siendo  $n_x = 1.556$ . De esta forma el coeficiente que acompaña a la polarización espontánea es igual a  $-7.7 \times 10^{-8} \text{ (cm}^4/\text{c}^2)$ .

Por consiguiente, en la fase ferroeléctrica, la polarización espontánea,  $P_s$ , es responsable de la aparición de birrefringencia espontánea,  $Dn_s$ , rotación de la indicatriz óptica espontánea,  $Dq_s$ , y girotropía espontánea,  $G_s$ , vía coeficientes electroópticos y girotrópicos. La dependencia de estas magnitudes con el módulo de la polarización espontánea vienen dadas por :

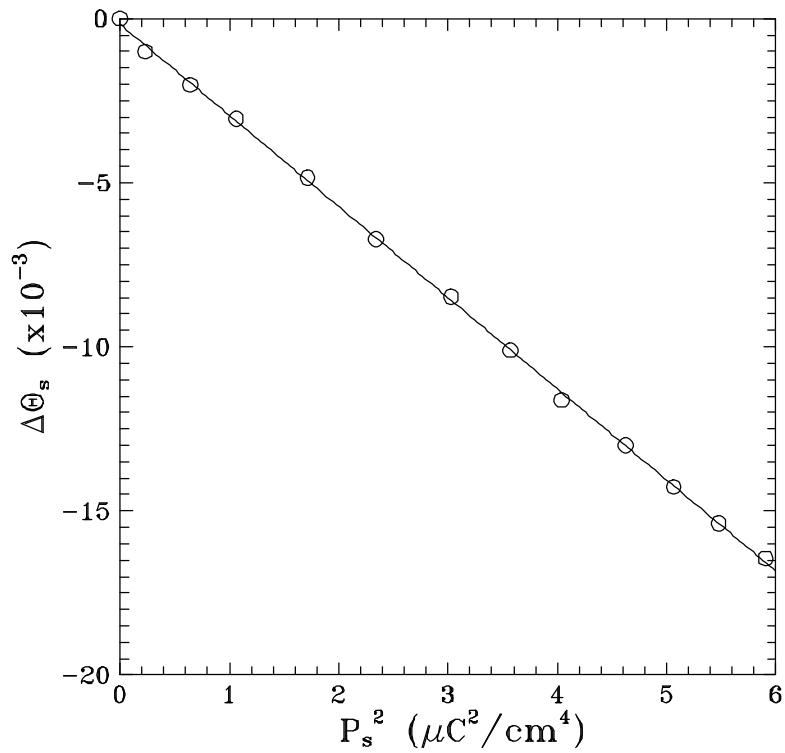
$$\Delta\theta_s = \frac{R_{52} P_{sy}^2}{\left(\frac{1}{n_z^2} - \frac{1}{n_x^2}\right) + (R_{32} - R_{12}) P_{sy}^2} \cong r' P_{sy}^2 \quad (\text{IV.46})$$

$$Dn_s = Dn - Dn^o = \frac{1}{2} (n_x^3 R_{12} - n_z^3 R_{32}) P_{sy}^2 \cong r P_{sy}^2 \quad (\text{IV.47})$$

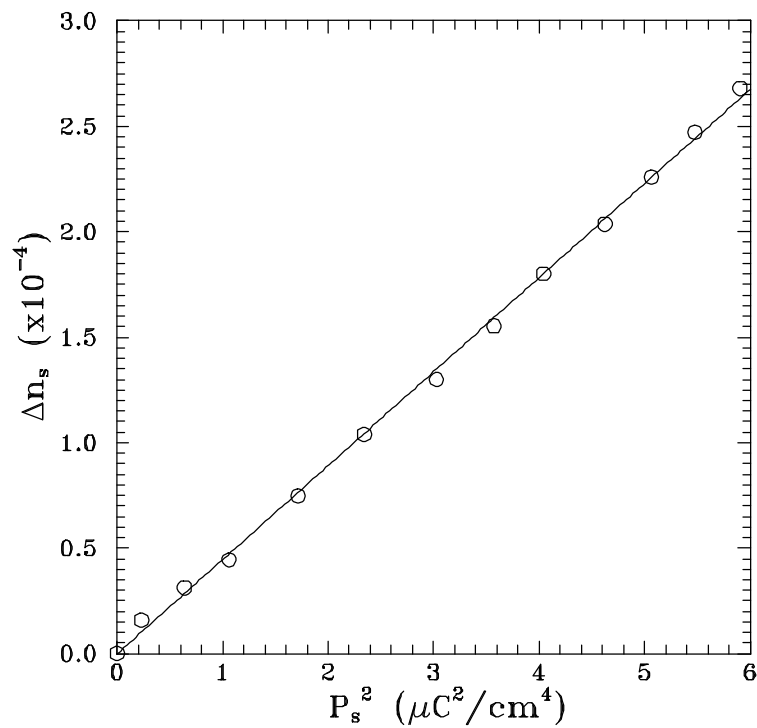
$$G_s = \mathbf{u}_{22} P_{sy} \quad (\text{IV.48})$$

donde  $r'$  y  $r$  son coeficientes electroópticos cuadráticos y  $\mathbf{u}_{22}$  es un coeficiente lineal de girotropía. Tales coeficientes pueden determinarse por ajuste lineal de las magnitudes de anisotropía espontánea frente a  $P_s^2$  y  $P_s$ , respectivamente. En las figuras (IV.12), (IV.13) y (IV.14) se muestran las relaciones entre  $Dq_s$ ,  $Dn_s$  y  $G_s$  y la polarización espontánea cuyos datos fueron tomados de Gonzalo y López-Alonso [9]. Las contribuciones de  $D\theta_s$  y  $Dn_s$  se determinaron por extrapolación lineal de sus valores en la fase paraeléctrica.

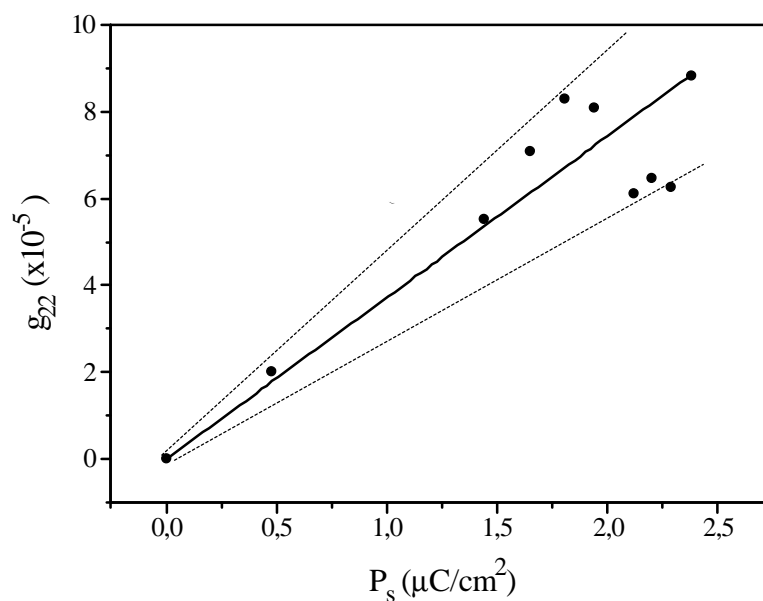
En las figuras (IV.12) y (IV.13) los ajustes concuerdan con bastante precisión a las ecuaciones (IV.46) y (IV.47), sin embargo en la figura (IV.14), se aprecia una dispersión de valores de  $g_{22}$  debido fundamentalmente a la mayor o menor contribución de los dominios como hemos discutido en la sección anterior.



**Fig.(IV.12).** Rotación de la indicatriz óptica espontánea con el cuadrado de la polarización espontánea en la dirección [010] del TGS . Muestra de grosor 1.139 mm.



**Fig.(IV.13).** Variación de la birrefrencia espontánea con el cuadrado de la polarización espontánea en la dirección [010] del TGS . Muestra de grosor 1.139 mm.



**Fig.(IV.14). Variación de la actividad óptica con la polarización espontánea en la dirección [010] del TGS . Muestra de grosor 1.114 mm.**

En la tabla (IV.V) se dan los valores obtenidos en este trabajo junto a los obtenidos por otros autores.

En la primera columna se encuentran los coeficientes electroópticos, en la segunda nuestros resultados y en la tercera y cuarta columna los resultados de Kobayashi y Etxebarria respectivamente para una muestra de TGS orientada por el plano (010). En la columna quinta aparecen los resultados obtenidos por Kushnir en los planos (100) y (001).

El coeficiente  $r$  que liga la birrefringencia espontánea con la polarización espontánea, determinado por nosotros difiere un 13% y 18 % de nuestro valor medio, respecto de los obtenidos por Kobayashi y Etxebarria respectivamente.

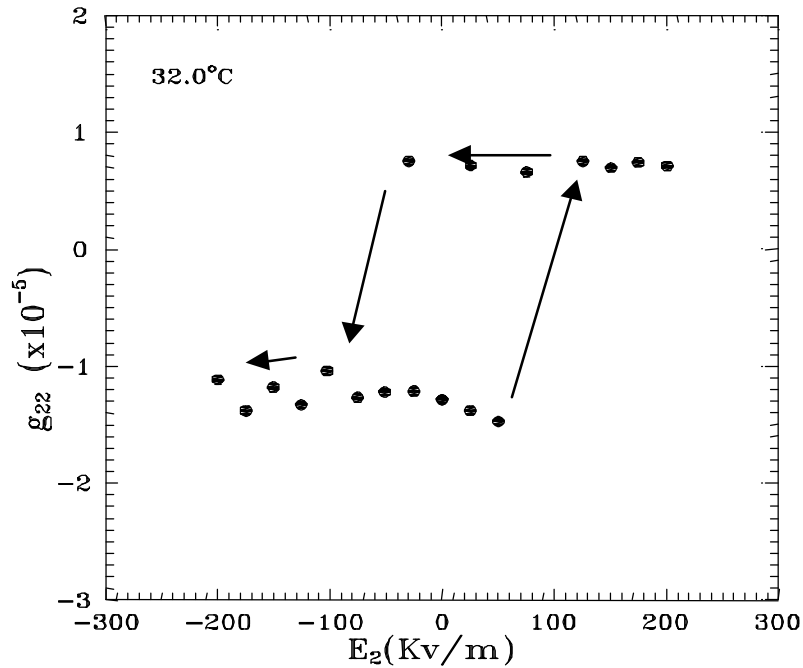
**Tabla (IV.V). Comparación de los coeficientes electroópticos de la fase ferroeléctrica obtenidos en las muestras de TGS.**

Fase Ferroeléctrica	Este trabajo	Kobayashi y col. [1]	Etxebarria y col. [3]	Kushnir y col. [4]
$r$ ( $m^4.C^{-2}$ )	(010) d=1.114 mm 0.529  (010) d=1.139 mm 0.509	(010)  0.452,	(010)  0.424	(100), (001)  0.513, 0.632
$r'$ ( $m^4.C^{-2}$ )	(010) d=1.114 mm -19.8  (010) d=1.139 mm -24.5	-14.3	-21.3	
$u_{22}$ ( $m^2.C^{-1}$ )	(010) d=1.114 mm $2.22 \times 10^{-3}$  (010) d=1.139 mm $1.91 \times 10^{-3}$	$5.86 \times 10^{-4}$	$5 \times 10^{-3}$	-2.1,-2.8( $\times 10^{-3}$ )

El coeficiente  $r'$  que liga la rotación de la indicatriz óptica espontánea con la polarización espontánea, determinado por nosotros difiere un 30% y 4% de nuestro valor medio, respecto de los obtenidos por Kobayashi y Etxebarria respectivamente.

Finalmente el coeficiente de girotropía  $u_{22}$ , se acerca más al valor de Etxebarria que al de Kobayashi, que resulta un orden de magnitud mayor que este último. El valor de este coeficiente depende de la contribución de la polarización espontánea en el material, pudiendo cambiar de signo si se invierten los dominios.

Se determinó la actividad óptica a una temperatura de 32°C, aplicando distintos campos eléctricos en la dirección del eje b del cristal, observando el ciclo de histéresis de la figura (IV.15).



**Fig.(IV.15). Variación de la actividad óptica con el campo eléctrico dirección [010] del TGS . Muestra de grosor 1.114 mm.**

En esta figura, se representa la actividad óptica en función del campo eléctrico aplicado. La polarización debida al campo eléctrico da lugar a actividad óptica que cambia de signo cuando se invierte dicho campo. Este ciclo de histéresis corrobora el hecho de que los dominios en este material pueden cambiar de sentido si se invierte la polarización mediante un campo eléctrico.

#### ***IV.3.7. Determinación de los coeficientes electroópticos en la fase paraeléctrica.***

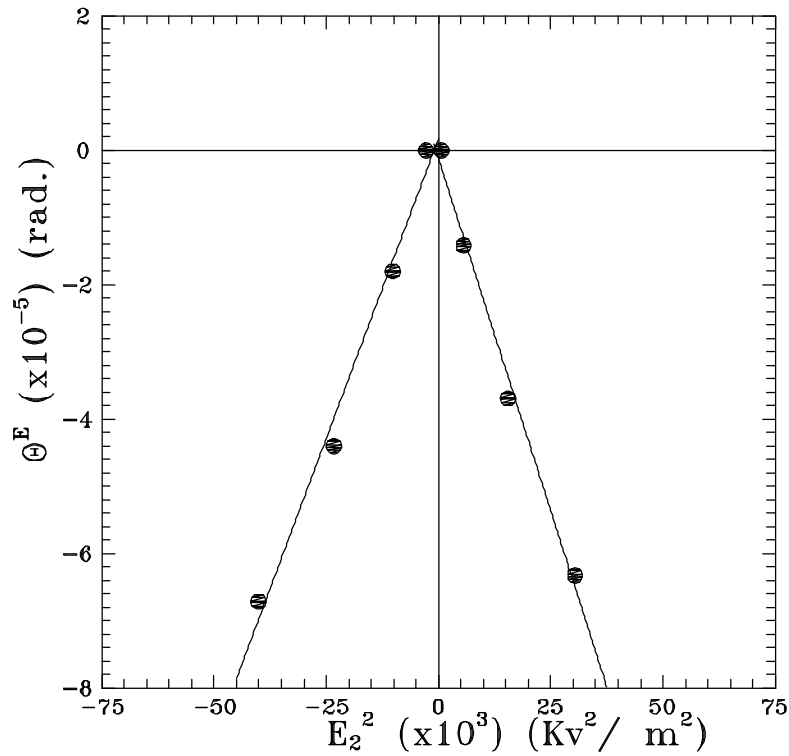
Finalmente, hemos determinado los coeficientes electroópticos asociados con la birrefringencia, rotación de la indicatriz óptica y actividad óptica inducida por el campo eléctrico,  $E$ , en la fase paraeléctrica del material. Dichos coeficientes están relacionados con  $E$  por [1],

$$D^E = \frac{2pd}{l} Dn^E = \frac{2pd}{l} [Dn^o + fE^2] = D^{-E}. \quad (\text{IV.49})$$

$$q^E = f' E^2 = q^{-E} \quad (\text{IV.50})$$

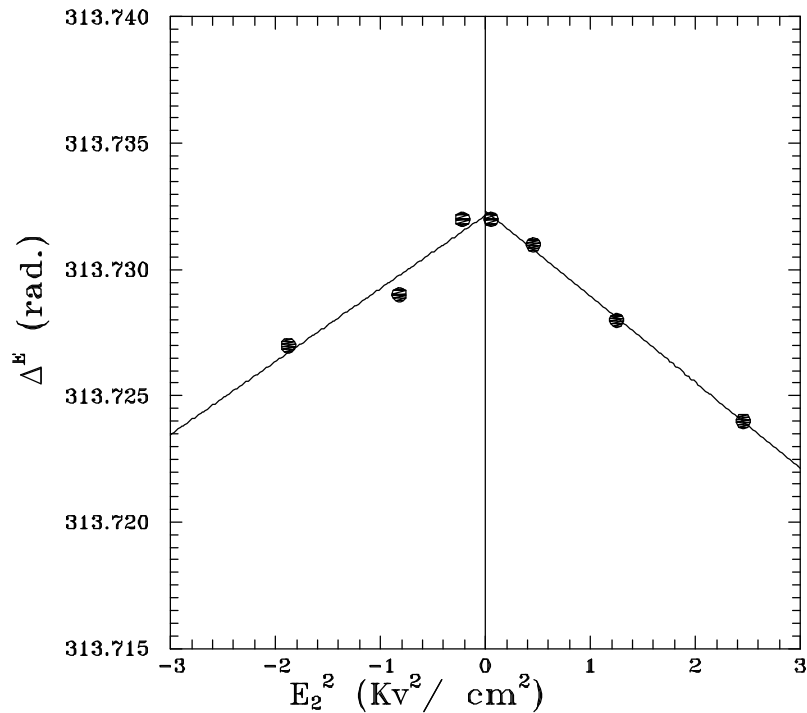
$$g_{22}^E = m_{22} E = -g_{22}^{-E} \quad (\text{IV.51})$$

Las figuras (IV.16) y (IV.17) representan  $D^E$  y  $q^E$  frente al campo  $E^2$ , respectivamente. Los valores de  $f$  y  $f'$  obtenidos del ajuste se dan en la tabla (IV.VI), junto a los determinados por Kobayashi y col. [1].



**Fig.(IV.16).** Variación de la indicatriz óptica con el cuadrado del campo eléctrico aplicado en la dirección [010] del TGS en la fase paraeléctrica. Muestra de grosor 1.114 mm.





**Fig.(IV. 17).** Variación del desfase con el cuadrado del campo eléctrico aplicado en la dirección [010] del TGS en la fase paraeléctrica. Muestra de grosor 1.114 mm.

Las figuras (IV.16) y (IV.17) muestran que tanto la rotación de la indicatriz óptica  $q$  y el desfase  $D$  se inducen por campos eléctricos aplicados. Los valores experimentales se ajustan linealmente con muy buen acuerdo a las ecuaciones (IV.49) y (IV.50), que nos permiten obtener los coeficientes electroópticos  $f$  y  $f'$  que se muestran en la tabla (IV.VI).

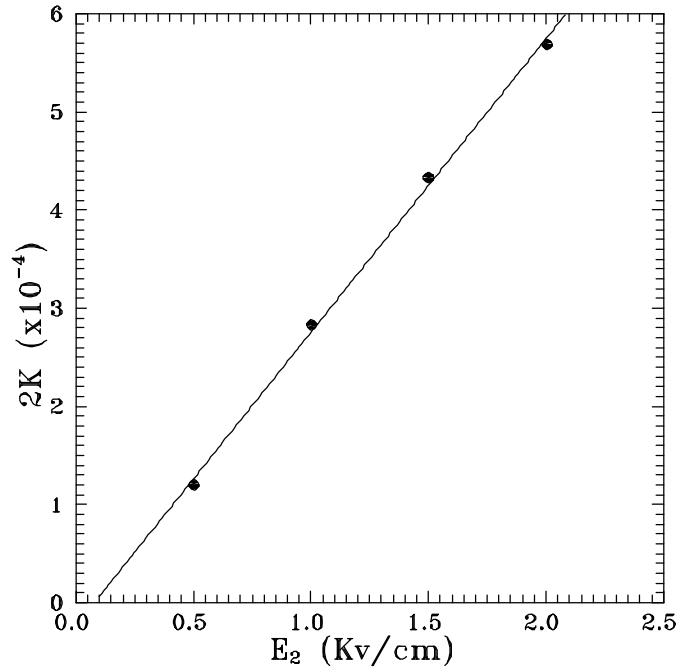
**Tabla (IV.VI).** Comparación de los coeficientes electroópticos de la fase paraeléctrica obtenidos en las muestras de TGS.

Fase Pareléctrica $t = 57^{\circ}\text{C}$	Este trabajo	Kobayashi y col. [1]
$f$ (m <sup>2</sup> .V <sup>-2</sup> )	$-2.6 \times 10^{-17}$	$-1.28 \times 10^{-17}$
$f'$ (m <sup>2</sup> .V <sup>-2</sup> )	$-2.09 \times 10^{-15}$	$-2.4 \times 10^{-16}$

Se observa una disparidad de nuestros resultados respecto a los de Kobayashi [1], posiblemente debido a la diferencia de electrodos. En nuestro caso, se dispuso de

electrodos circulares de cobre con orificio central de diámetro 1.5 mm y en el caso de Kobayashi éstos eran de oro evaporado en el material.

También se procedió a la determinación de la elipticidad en la fase paraeléctrica a una temperatura de 57°C, inducida por el campo eléctrico (figura (IV.18)).



**Fig. (IV.18). Variación de la elipticidad con el campo eléctrico aplicado en la dirección [010] del TGS en la fase paraeléctrica. Muestra de grosor 1.114 mm.**

Se observa en la figura (IV.18) una variación lineal de la elipticidad con el campo eléctrico aplicado. De acuerdo con la ecuación (IV.51), se determinó el coeficiente de girotropía inducida  $m_{22} = 1.21 \times 10^{-10}$  (mV<sup>-1</sup>).

Se obtuvo un valor de mas de un orden de magnitud mayor que el obtenido por Kobayashi [1],  $m_{22} = 1.1 \times 10^{-11}$  en una temperatura de 50°C. Las discrepancias en estas magnitudes tienen en cuenta la calidad óptica del cristal así como la influencia de los electrodos utilizados.

#### IV.4. Determinación de la birrefringencia del KBC.

El Bicromato Potásico,  $K_2Cr_2O_7$  (abreviado como KBC) perteneciente al grupo puntual  $\bar{1}$  exhibe una transición polimórfica alrededor de  $253^\circ C$  [1], siendo de primer orden, reconstructiva y fuertemente dependiente de la nucleación. Se preparó la mejor lámina correspondiente al plano (001) de 0.824 mm de grosor.

La figura (IV.19) muestra la dependencia con la temperatura del coeficiente  $C'$ .

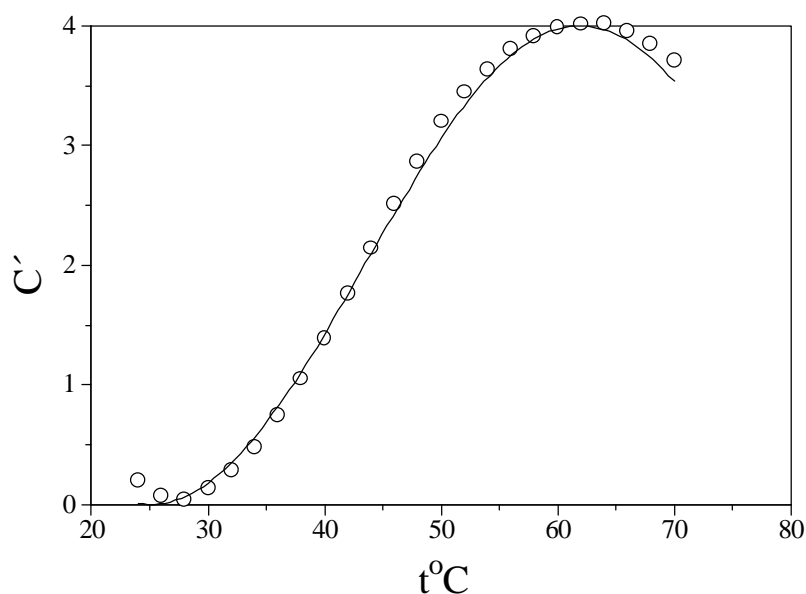


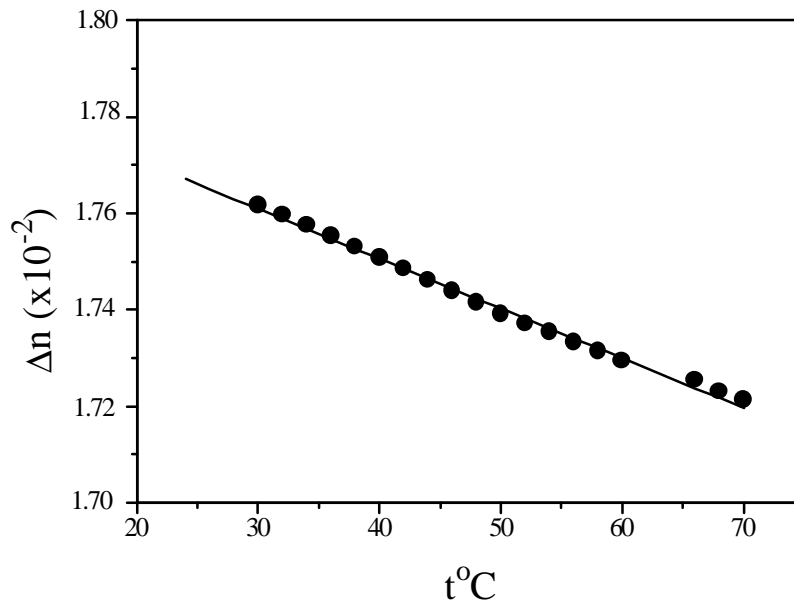
Fig. (IV.19). Variación del parámetro  $C'$  con la temperatura en el plano (001) del KBC.

Los círculos vacíos corresponden a los valores de  $4sen^2(D/2)$ , determinados a partir del ajuste a los paraboloides de intensidad de acuerdo a la expresión (III.15). La línea continua es el mejor ajuste a la función  $4sen^2(D/2)$ .

Según Partington [2], los índices de refracción principales para este cristal biáxico para luz de sodio ( $\bar{\lambda} = 589.3$  nm) y a temperatura no especificada (suponemos temperatura ambiente  $20^\circ C$ ) son:  $n_x = 1.7202$ ,  $n_y = 1.7380$  y  $n_z = 1.8197$ , donde  $n_x, n_y, n_z$  son los índices de refracción en las direcciones de los tres ejes principales.

Como disponemos del plano (001), tenemos la birrefringencia para este plano  $n = n_y - n_x = 0.0178$ , con lo que para la longitud de onda indicada,  $m + e = 24.889$  con  $m = 24$  y  $e = 0.889$ .

Nuestros resultados para la birrefringencia,  $\Delta n = (1/d)(m + (D/2p))$ , a una longitud de onda de 632.8 nm tomando como número entero 24 son los mostrados en la figura (IV.20).



**Fig.(IV.20). Dependencia con la temperatura de la birrefringencia del KBC en el plano (001).**

Se observa que, en muy buena aproximación, la birrefringencia  $\Delta n$  varía linealmente con la temperatura, en el intervalo de temperaturas considerado. Del ajuste realizado (línea continua), se puede extraer el coeficiente de variación térmica de la birrefringencia  $d\Delta n/dT$ , que resulta ser  $- 1.033 \times 10^{-6} (\text{°C})^{-1}$ .

## IV.5. Anisotropía Óptica del KDP.

### IV.5.1. Introducción.

El fosfato de hidrógeno y potasio  $K_2H_2PO_4$  (abreviado como KDP) es característico del grupo de los cristales ópticamente activos, perteneciente al sistema tetragonal, clase  $\bar{4}2m$ , siendo el tensor de actividad óptica,

$$G = \begin{pmatrix} g_{11} & 0 & 0 \\ 0 & g_{22} = -g_{11} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (IV.52)$$

Los valores de sus índices de refracción son  $n_e = 1.4669$  y  $n_o = 1.5074$  en la longitud de onda  $\lambda = 632.8$  nm [3]. Kobayashi y col. obtuvieron resultados de su actividad óptica en una región cercana a la temperatura de transición a ferroeléctrico, alrededor de  $-120^\circ\text{C}$  [4],[5], utilizando el cristal  $LiTaO_3$  como cristal de referencia ópticamente inactivo.

Nosotros hemos utilizado muestras orientadas por los planos (100) y (010), con 0.935 y 1.046 mm de grosor respectivamente. Se midió el coeficiente de variación térmica de la birrefringencia  $dDn/dT$ , así como la elipticidad en ambos planos cristalográficos en la fase paraeléctrica (grupo puntual  $\bar{4}2m$ ) utilizando el método de rotar la muestra 90 grados alrededor del haz incidente para la eliminación de los parásitos instrumentales.

Se determinó también el coeficiente electroóptico lineal  $r_{41}$ , asociado a los planos cristalográficos disponibles, a través de la rotación de la indicatriz óptica inducida mediante un campo eléctrico longitudinal.

#### **IV.5.2. Determinación de la birrefringencia y eliminación de los parásitos.**

En la sección IV.2.2 se mostraron las figuras IV.4(a)-(b) , correspondientes a las variaciones con la temperatura de los puntos experimentales del coeficiente  $C'$ , en los planos (100) y (010) respectivamente, así como las líneas continuas que representan el ajuste a la función  $4\text{sen}^2(D/2)$ . Estos ajustes, al igual que en el caso del KBC, se hicieron por un método de ajuste no lineal utilizando la minimización del valor Chi-cuadrado con el algoritmo de Levenberg-Marquardt [6] (ver los parámetros de ajuste en la figura IV.4(b)). En la figura IV.4(a), se observa interferencias débiles, es decir, puntos experimentales describiendo suaves oscilaciones en torno al valor verdadero del parámetro  $C$  [7] y un ligero corrimiento de las curvas de  $C'$ , y por tanto de desfase  $D$ , cuando las medidas se realizan en la posición de ejes principales de la muestra rotados  $90^\circ$ . Este efecto, como ya se discutió anteriormente, está relacionado con la desviación del haz luminoso respecto de la incidencia normal sobre la lámina cristalina[8]. Cuando la muestra se mantiene perfectamente perpendicular al haz incidente, este último efecto desaparece, como se observa en la figura IV.4(b). Se encontró una diferencia de 3 grados de arco de ángulo de incidencia en las dos curvas que aparecen en la lámina orientada por el plano (100) del KDP. Una vez corregido el efecto en dicho plano, se obtienen los errores parásitos para los dos conjuntos de medidas en sendas posiciones de la muestra de  $0$  y  $90^\circ$ , a partir de los coeficientes  $D'$  (figura IV.3, sección IV.2.2 ). Los errores parásitos en cada plano se muestran en la tabla (IV.VII).

**Tabla (IV.VII). Parásitos de la técnica HAUP utilizando los planos (100) y (010) de KDP en sendas posiciones de  $0$  y  $90$  grados respectivamente.**

	$dU(0^\circ)$	$dU(90^\circ)$	$g$
KDP(100)	$3.30 \times 10^{-4}$	$7.0 \times 10^{-5}$	$1.98 \times 10^{-4}$
KDP(010)	$-6.7 \times 10^{-5}$	$1.94 \times 10^{-4}$	$6.17 \times 10^{-4}$

La eliminación de los parásitos en el cristal activo de KDP, se hizo obteniendo dos conjuntos de puntos para dos posiciones de la muestra, una rotada en  $90^\circ$  respecto de la otra. De esta forma,  $2k(90^\circ) = -2k(0^\circ)$  y  $\mathbf{D}(90^\circ) = -\mathbf{D}(0^\circ)$ . Por lo que restando las medidas del parámetro  $D'$  puede obtenerse el parásito  $\mathbf{g}$  similar en las dos posiciones de la muestra.

De los valores de las figuras IV.4(a)-(b) de la sección 2.2, se obtuvieron dependencias lineales de la birrefringencia ( $\mathbf{D}n = n_o - n_e$ ) con la temperatura en ambos planos del KDP, resultando el coeficiente de variación térmica de la birrefringencia,  $d\mathbf{D}n/dT$  igual a  $1.13 \times 10^{-5} (\text{°C})^{-1}$  para el plano (010) y  $1.02 \times 10^{-5} (\text{°C})^{-1}$  para el plano (100). En la figura (IV.21) se muestra la birrefringencia media de los planos (100) y (010).

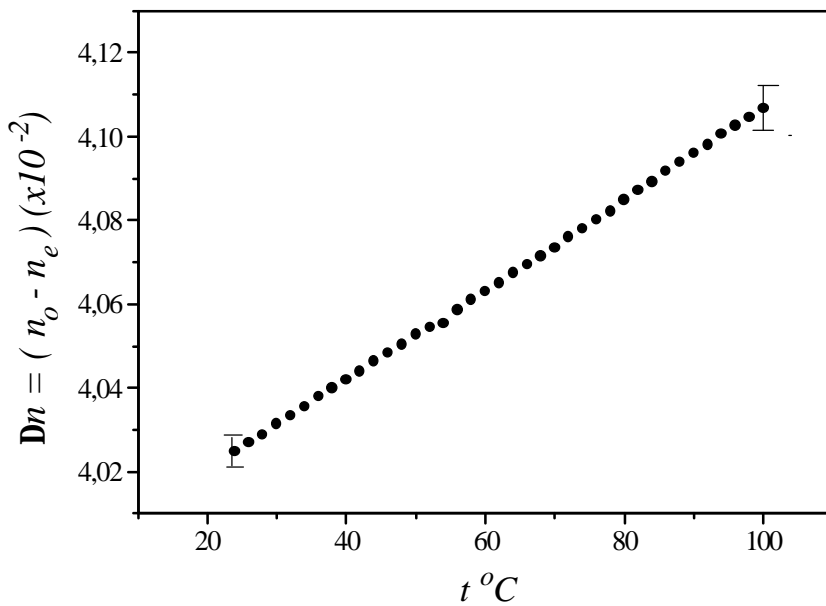


Fig.(IV.21). Dependencia con la temperatura de la birrefringencia del KDP.

### IV.5.3. Determinación de la elipticidad de los modos de propagación.

Determinados los errores instrumentales  $\mathbf{g}$  y  $d\mathbf{U}$  es posible determinar la elipticidad  $2k$  del material vía ecuación (III.31). En las figuras (IV.22) y (IV.23) se

representan los valores de  $2ksenD$  (círculos y cuadrados vacíos) frente al desfase  $D$  en radianes y la temperatura en  $^{\circ}C$  respectivamente, una vez que han sido determinados los parásitos de la técnica.

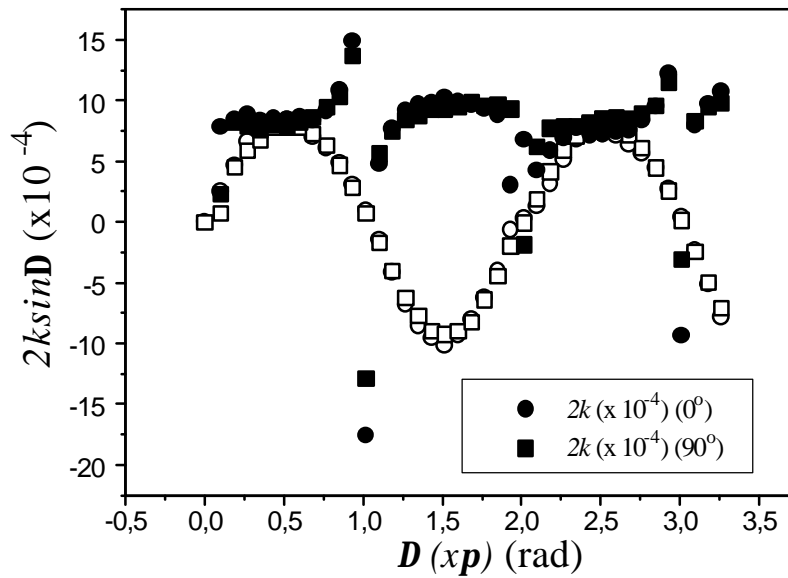


Fig.(IV.23). Dependencia con el cambio de fase de la función  $2ksenD$  y la elipticidad  $k$  del KDP en el plano (100).

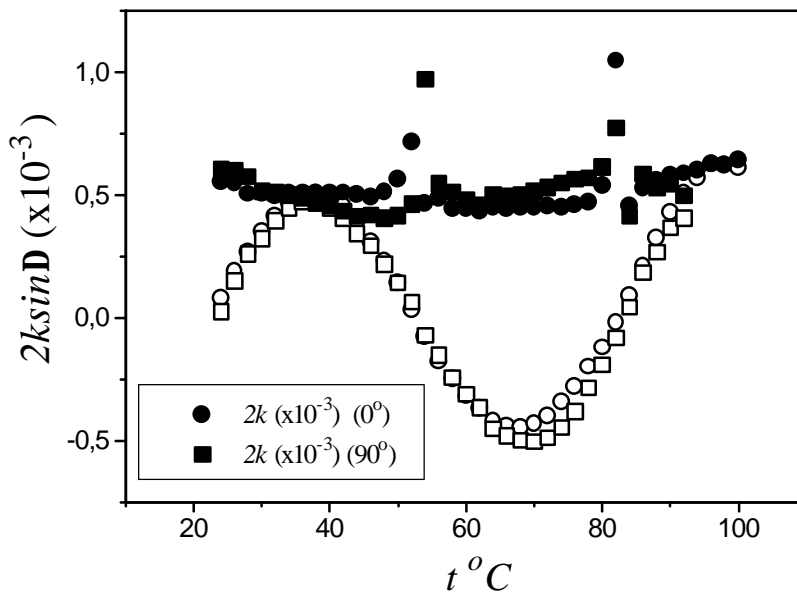


Fig. (IV.24). Dependencia con la temperatura de la función  $2ksenD$  y la elipticidad  $k$  del KDP en el plano (010).



Las figuras muestran cualitativamente la detección de la elipticidad de los modos de propagación, y por tanto de girotropía dado que si la elipticidad  $k$  fuese nula, el término  $2ksen\mathbf{D}$  no mostraría el comportamiento sinusoidal que se aprecia en las figuras. Por consiguiente, en el supuesto de que no pudiese determinarse el valor absoluto de la girotropía en el material, la presencia de un valor  $2ksen\mathbf{D}$  no nulo y con dependencia sinusoidal del desfase  $\mathbf{D}$ , es un sensor de la detección de girotropía en el material.

Los círculos y cuadrado rellenos son los valores de  $2k$  determinados a partir de conocer los valores de  $\mathbf{D}$  vía  $C'$ .

En las figuras se aprecia como en el entorno de los puntos  $\mathbf{D} = 2np$ , hay dificultades para obtener la elipticidad, ya que alrededor de esos puntos  $1/sen\mathbf{D}$  tiende a infinito, y cualquier error en  $\mathbf{D}$  se amplifica considerablemente en  $1/sen\mathbf{D}$ . El método HAUP, por tanto, tiene este inconveniente en los puntos señalados. Sin embargo, generalmente el problema no es importante y se pueden despreciar los puntos conflictivos.

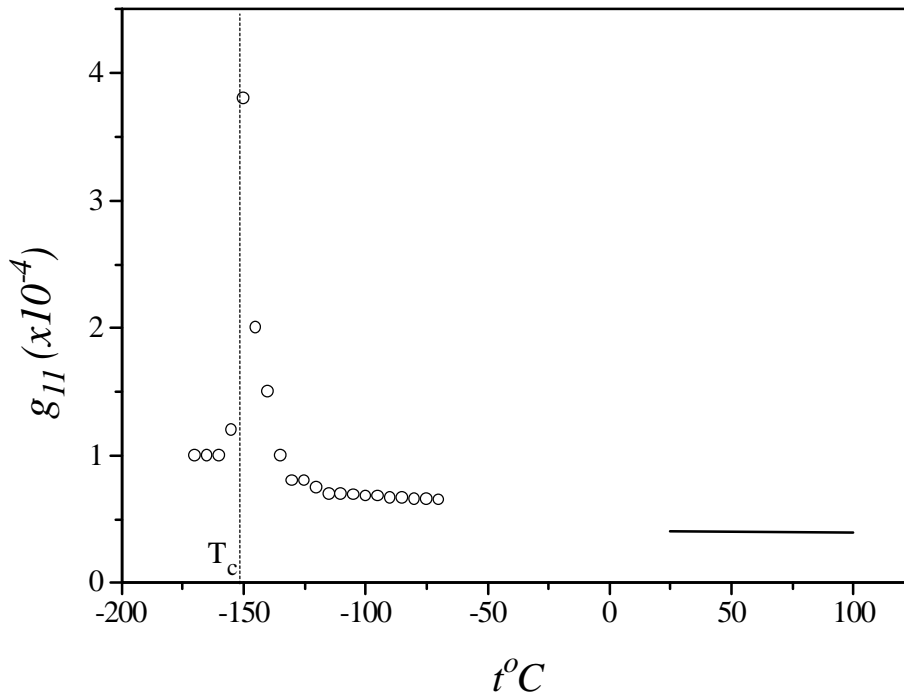
En la tabla (IV.VIII), se muestran nuestros valores obtenidos de los coeficientes de girotropía  $g_{11}$  y  $g_{22}$  del KDP correspondientes a los planos (100) y (010) respectivamente, en una temperatura de 25°C. Se comparan con aquellos obtenidos por Takada y col. [5] (figura (IV.25)), cerca de la transición de fase a ferroeléctrico.

**Tabla (IV.VIII). Actividad Óptica del KDP para los planos (100) y (010).**

KDP(100)	KDP(010)	KDP(100)	KDP(010)
$g_{11}(t = 25^{\circ}\text{C}, \lambda=0.6328 \mu\text{m})$	$g_{22}(t=25^{\circ}\text{C}, \lambda =0.6328 \mu\text{m})$	$g_{11}(t = -110^{\circ}\text{C}, \lambda=0.6328 \mu\text{m})$	$g_{22}(t=-110^{\circ}\text{C}, \lambda=0.6328 \mu\text{m})$
$4.07 \times 10^{-5}$	$-3.55 \times 10^{-5}$	$7.50 \times 10^{-5}$ a)	$-8.02 \times 10^{-5}$ a)

a) Ref. [4],[5].

Se observa un decrecimiento de  $g_{11}$  así como un aumento de  $g_{22}$  con la temperatura. Lo cual está de acuerdo con la gráfica de la figura (IV.25), donde se representan los puntos experimentales de Kobayashi junto a los obtenidos en nuestro trabajo (línea continua).



**Fig. (IV.25). Dependencia con la temperatura de la actividad óptica del KDP en el plano (100).**

Los círculos vacíos representan los valores de Kobayashi y col. mientras que la línea continua son los valores de nuestro trabajo.

#### **IV.5.4. Determinación del coeficiente electroóptico lineal $r_{41}$ .**

El KDP es un material utilizado en la construcción de moduladores electroópticos. La intensidad de la luz, por consiguiente, puede ser modulada aplicando distintos campos en dirección longitudinal o transversal al haz de luz incidente en el

material. El valor de estos campos depende en gran medida de la magnitud de los coeficientes electroópticos del cristal. En el caso del KDP la matriz de los coeficientes electroópticos Pockels en notación reducida viene dada por

$$(\mathbf{r}_{ij}) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ r_{41} & 0 & 0 \\ 0 & r_{41} & 0 \\ 0 & 0 & r_{63} \end{pmatrix} \quad (\text{IV.53})$$

En presencia de un campo longitudinal paralelo al eje y (plano 010), la indicatriz óptica toma la forma

$$\frac{x^2}{n_o^2} + \frac{y^2}{n_o^2} + \frac{z^2}{n_e^2} + 2xzr_{41}E_y = 1 \quad (\text{IV.54})$$

y mediante una transformación de ejes, la indicatriz óptica en presencia del campo eléctrico puede expresarse a través de tres ejes principales  $(x', y', z')$  por

$$\frac{x'^2}{n_{x'}^2} + \frac{y'^2}{n_{y'}^2} + \frac{z'^2}{n_{z'}^2} = 1 \quad (\text{IV.55})$$

cuyos índices de refracción  $n_{x'}$ ,  $n_{y'}$  y  $n_{z'}$  cambian en presencia del campo eléctrico  $E_y$ .

Si se hace la transformación de ejes mediante una rotación  $\theta$  alrededor del eje y, se tiene que

$$\begin{aligned}
x &= x' \cos \mathbf{q} - z' \sin \mathbf{q} \\
y &= y' \\
z &= x' \sin \mathbf{q} + z' \cos \mathbf{q}
\end{aligned}
\tag{IV.56}$$

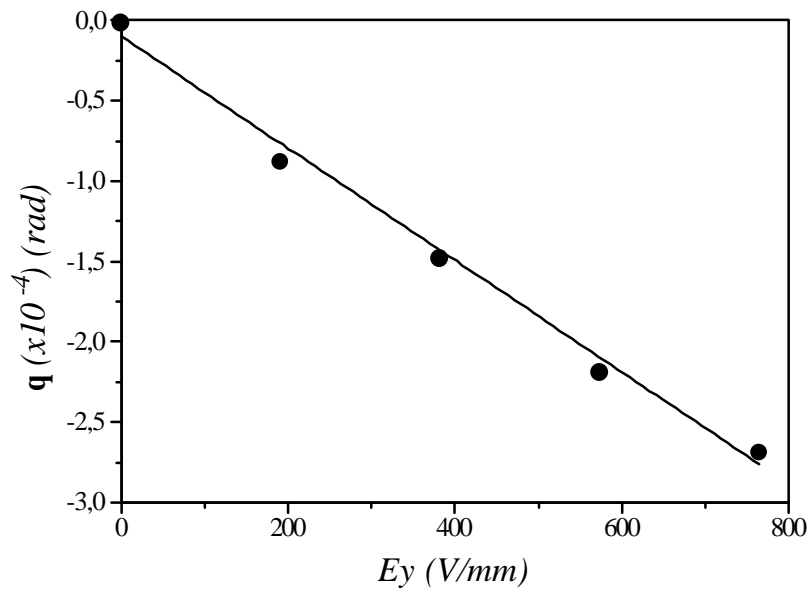
Sustituyendo (IV.56) en (IV.54), se llega a

$$\left( \frac{1}{n_o^2} + r_{41} E_y \operatorname{tg} \theta \right) x'^2 + \left( \frac{1}{n_o^2} \right) y'^2 + \left( \frac{1}{n_e^2} - r_{41} E_y \operatorname{tg} \theta \right) z'^2 = 1
\tag{IV.57}$$

siendo

$$\operatorname{tg} 2\mathbf{q} = \frac{2r_{41}}{\frac{1}{n_o^2} - \frac{1}{n_e^2}} E_y
\tag{IV.58}$$

La ecuación (IV.58) nos permite determinar el coeficiente  $r_{41}$ , a partir de la determinación del ángulo que gira la indicatriz óptica  $\mathbf{q}$  en función del campo aplicado en la dirección perpendicular al plano (010) del KDP.



**Fig. (IV.26). Rotación de la indicatriz óptica  $q$  con el campo eléctrico  $E_y$  en el plano (010) del  $\text{LiNbO}_3$ .**

La figura (IV.26) muestra la rotación de la indicatriz óptica  $q$  con el campo aplicado  $E_y$  por unidad de espesor en mm.

Del ajuste lineal según la ecuación (IV.58) a los valores experimentales obtenidos, se determina el coeficiente electroóptico  $r_{41} = 8.57 \times 10^{-12}$  ( $\text{mV}^{-1}$ ) en buen acuerdo con los valores citados en la literatura. Por ejemplo de la ref. [3] se tiene  $r_{41} = 8.0 \times 10^{-12}$  ( $\text{mV}^{-1}$ ).

## **IV.6. Anisotropía Óptica en presencia de reflexiones múltiples.**

En esta sección, se aplica la técnica HAUP para la medida simultánea de la birrefringencia y actividad óptica en el *Cuarzo*. En este caso hemos descubierto un efecto no referenciado en la literatura en conexión con la técnica HAUP, relacionado con la presencia de ondulaciones en los valores de los parámetros de los ajustes cuando se varía la temperatura del cristal. Dicho efecto de modulación, tanto en los coeficientes HAUP como en las magnitudes de anisotropía óptica determinados pueden explicarse, como veremos posteriormente, si se tiene en cuenta la presencia de reflexiones múltiples entre las superficies de las láminas de cuarzo. El mismo efecto ha sido posteriormente observado en el caso de láminas cuando tienen lugar reflexiones múltiples en las caras plano-paralelas de distintas láminas de *Niobatio de Litio* y *Calcita* de alto plano-paralelismo.

### **IV.6.1. Introducción.**

Las medidas polarimétricas se caracterizan con láminas plano-paralelas iluminadas generalmente con fuentes de luz coherente. Estas fuentes tienen la importante ventaja de poseer alta potencia radiante así como baja divergencia del haz luminoso. Por otra parte, la coherencia del haz láser resulta en ondas parciales que se reflejan en las superficies de la lámina cristalina, dando lugar a la aparición de interferencias múltiples. Este efecto causa cambios en la polarización del haz transmitido [1]-[2], así como una distorsión del haz Gaussiano a su paso por el material anisótropo [3], produciendo errores en las medidas polarimétricas. Los efectos de las reflexiones múltiples han sido estudiadas por Holmes [1], en conexión con el retardo en láminas utilizadas en elipsometría. Zander y col.[4] y Melle [2], investigaron el caso más general de la transmisión de luz coherente a través de láminas de cuarzo plano-paralelas. Melle obtiene fórmulas para determinar los cambios en el azimut y la elipticidad de la luz transmitida en función del ángulo de incidencia y azimut. También, Oakberg [5] trata

con los efectos de modulación de las interferencias en moduladores fotoelásticos y algunas estrategias experimentales para reducir o eliminar tales interferencias. Más recientemente, Landry y Maldonado[6], estudiaron el caso más común concerniente a la propagación de luz a través de un material anisótropo, analizando los efectos de las interferencias sobre parámetros elipsométricos (elipticidad, ángulo de rotación del eje mayor e intensidad relativa reflejada y transmitida) cuando el haz pasa en una dirección a través de una lámina cristalina cuyos ejes principales tienen una orientación arbitraria.

Sin embargo, a nuestro entender, los efectos de las interferencias han sido ignorados o no observados en conexión con la técnica HAUP. Sólo Moxon y Renshaw [7] reportaron algunos resultados teóricos en donde una oscilación a alta frecuencia aparece en los parámetros experimentales (diferencia de fase y elipticidad de la luz transmitida) cuando cambia la longitud de onda, produciendo errores en la birrefringencia y actividad óptica relativos a aquellos cuando no hay interferencias.

En este trabajo se obtienen medidas HAUP con láminas de cuarzo afectadas por la modulación en los parámetros ajustados cuando varía la temperatura de la muestra. Consecuentemente, si se determina la birrefringencia y la actividad óptica por métodos tradicionales, pueden variar alrededor del 8% sobre sus valores medios. Este efecto se explica si las reflexiones múltiples dentro de la lámina da lugar a un patrón interferencial dependiente de la temperatura.

En la sección IV.6.2, se deducen las ecuaciones HAUP en presencia de reflexiones múltiples. Estas ecuaciones muestran como los parámetros ajustados, a partir de los cuales se calcula la birrefringencia y actividad óptica, vienen afectados por un factor sinusoidal que depende de la longitud de onda del haz transmitido y del camino óptico dentro del material. Las variaciones de tales cantidades, da lugar a oscilaciones en los parámetros experimentales de la técnica HAUP.

En la sección IV.6.3, mostramos los resultados experimentales de la aplicación del método HAUP para el estudio de láminas anisótropas de cuarzo en planos cortados en diferentes planos cristalográficos. En todos los casos se observa la modulación de los coeficientes HAUP ajustados por mínimos cuadrados, cuando varía la temperatura del

crystal. Esta modulación se comporta en forma regular alrededor de los valores que se obtendrían si no hubiera interferencias, de acuerdo con nuestras ecuaciones y los resultados de Holmes[1]. Tal comportamiento nos permite eliminar el factor de oscilación y obtener los valores de la birrefringencia y actividad óptica.

En la sección IV.6.4 se obtiene la birrefringencia y las componentes del tensor de giro del  $\alpha$ -Cuarzo en función de la temperatura en el rango de 25 °C a 100 °C a una longitud de onda  $\lambda = 632.8$  nm. Los resultados obtenidos para la birrefringencia  $Dn = n_e - n_o$  y las componentes no nulas del tensor de giro  $g_{11}$ ,  $g_{22} = g_{11}$  y  $g_{33}$ , con muestras cortadas en diferentes planos cristalográficos son consistentes con la simetría del cristal y con los valores de otros autores. Por ejemplo, el coeficiente de variación térmica de la birrefringencia  $d(Dn)/dt$ , para un corte perpendicular al eje óptico es  $-1.06 \times 10^{-6} (\text{°C})^{-1}$ ,  $g_{11} = (5.9 \pm 0.4) \times 10^{-5}$  y  $g_{33} = -(10.1 \pm 0.2) \times 10^{-5}$  a 24°C.

En la sección IV.6.5, aplicamos la Técnica HAUP en láminas cristalinas de cuarzo que presentan reflexiones múltiples cuando se incrementa la temperatura hasta 300°C a una longitud de onda de 632.8 nm. Se obtienen las tres propiedades ópticas: birrefringencia  $Dn$ , actividad óptica  $G$  y variación del camino óptico con la temperatura  $d(nd)$ , en muestras orientadas por los planos (100), (010) y (101) y las dos últimas magnitudes en dos muestras orientadas por el plano (001). También se obtiene a partir de estas medidas el ángulo con el eje óptico  $\theta$ , para el que no existe actividad óptica.

En la sección IV.6.6, se aplicó la Técnica a los cristales Niobato de Litio y Calcita de cara a generalizar el efecto de las reflexiones múltiples sobre las láminas cristalinas.

#### ***IV.6.2. Efecto de las reflexiones múltiples sobre el método HAUP.***

Cuando se tienen en cuenta las reflexiones múltiples en las caras de la muestra, la luz emergente, descrita por el formalismo de Jones, puede expresarse por medio de la ecuación



$$J_F = M_{an} \times R^T(\mathbf{U} + \mathbf{Q}) \times T' \times M' \times T \times R(\mathbf{U} + \mathbf{Q}) \times J_i \quad (\text{IV.59})$$

donde  $T'$  y  $T$  son las matrices de los coeficientes de transmisión en la superficie de salida y entrada del cristal respectivamente, dadas por[2]

$$T' = \begin{bmatrix} t'_s & 0 \\ 0 & t'_p \end{bmatrix}, \quad T = \begin{bmatrix} t_s & 0 \\ 0 & t_p \end{bmatrix} \quad (\text{IV.60})$$

donde  $t_s$  y  $t'_s$  son los coeficientes de amplitud de transmisión de la componente de la onda paralela al plano de incidencia y  $t_p$  y  $t'_p$  son los correspondientes coeficientes de amplitud de la componente de la onda normal al plano de incidencia de acuerdo con las ecuaciones de Fresnel.

Para materiales de pequeña o moderada birrefringencia en incidencia normal,  $t'_s \cong t'_p = t'$  y  $t_s \cong t_p = t$ . Por lo tanto, el vector de Jones  $J_F$  de la onda emergente estará multiplicado por un factor  $tt'$  que depende del cociente de índices de refracción cercano a la unidad y que en general varía lentamente con la temperatura y longitud de onda.

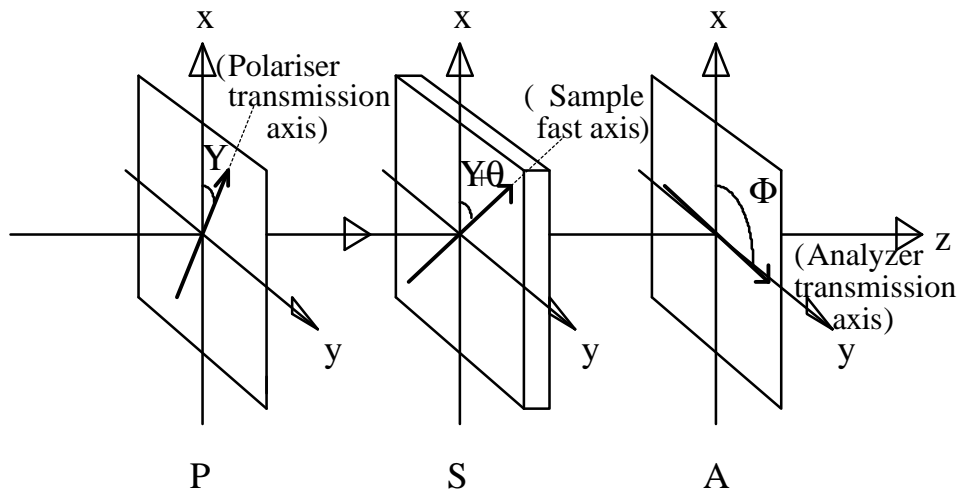
$J_i$  es el vector de Jones de la luz transmitida por el polarizador, dada por [8]

$$J_i = \begin{bmatrix} \cos Y \cos p - i \sin Y \sin p \\ \sin Y \cos p + i \cos Y \sin p \end{bmatrix}. \quad (\text{IV.61})$$

La ecuación (IV.61) representa luz elípticamente polarizada con elipticidad  $p$  y azimut  $U$  con respecto al eje de referencia  $OX$  como se observa en la figura 1.  $R$  es la matriz de rotación en un ángulo  $(\mathbf{Q} + \mathbf{U})$  del eje rápido del cristal con respecto al eje  $OX$ .  $M_{an}$  es la matriz de Jones del analizador, mostrada por [9]

$$M_{an} = \begin{bmatrix} (1 + \cos 2\Phi \cos 2q) & (\sin 2\Phi \cos 2q - i \sin 2q) \\ (\sin 2\Phi \cos 2q + i \sin 2q) & (1 - \cos 2\Phi \cos 2q) \end{bmatrix}, \quad (\text{IV.62})$$

donde  $\Phi$  es el azimut del analizador con respecto al eje OX ( $\Phi = 90^\circ$ ) y  $q$  es su correspondiente elipticidad. En la figura (IV.27) puede apreciarse la disposición de los ángulos citados en el texto.



**Fig.(IV.27).** Representación esquemática del azimut  $U$  de la luz linealmente polarizada que emerge del polarizador P, el ángulo  $U+Q$  que forma el eje rápido del cristal S, y el azimut  $F$  del analizador A, todos con respecto al eje de referencia OX.

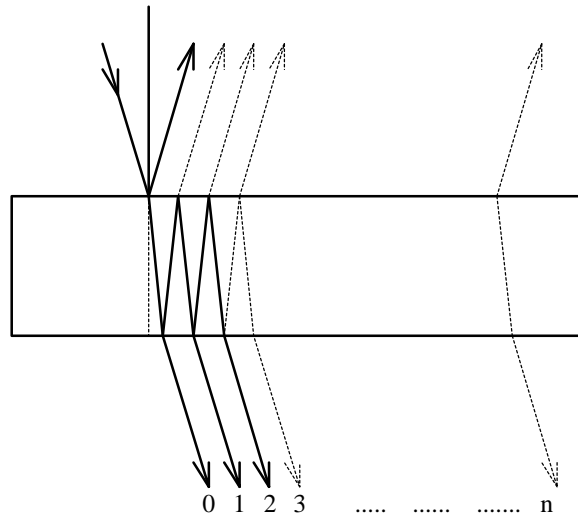
La matriz  $M'$  es la que corresponde al paso múltiple de la luz a través del material anisótropo. Para obtenerla, debemos sustituir la matriz  $M$  asociada con un único paso de la luz[10],

$$M = e^{i\varphi} \begin{bmatrix} e^{i(\Delta/2)} & 2k \operatorname{sen}(\Delta/2) \\ -2k \operatorname{sen}(\Delta/2) & e^{-i(\Delta/2)} \end{bmatrix} \quad (\text{IV.63})$$

donde  $\mathbf{j} = -(2\mathbf{p}d / l)\bar{n}$  es un valor geométrico medio del cambio de fase sufrido por cada modo ortogonal de la onda que recorre la longitud  $d$  dentro el cristal, por el producto  $S \times M$ . Aquí  $S$  es una matriz de reflexión múltiple dada por [2],

$$S = \sum_{n=1}^{\infty} (N)^{n-1} \quad (\text{IV.64})$$

donde  $N$  es la matriz dada por el producto  $M \times W \times M \times W$ , que describe el cambio en amplitud y fase de los modos de la onda normal durante un recorrido dentro de la lámina, (figura (IV.28)), comenzando y finalizando en la cara de salida del cristal (un zigzag).



**Fig.(IV.28). Interferencias múltiples en una lámina cristalina.**

Aquí  $W$  es la matriz de reflectancia que puede escribirse como

$$\Omega = \begin{bmatrix} r_s & 0 \\ 0 & -r_p \end{bmatrix}, \quad (\text{IV.65})$$

donde  $r_s$  y  $r_p$  son las reflectancias para las componentes de la onda extraordinaria y ordinaria respectivamente. En consecuencia, la matriz  $N$ , toma la forma

$$N = r_o^2 e^{i2\phi} \begin{bmatrix} M_{11}^2 & -i2\sin(\Delta/2)M_{12} \\ i2\sin(\Delta/2)M_{21} & M_{22}^2 \end{bmatrix}, \quad (\text{IV.66})$$

donde  $r_o = (\hat{n} - 1)/(\hat{n} + 1)$  es la reflectancia obtenida de las ecuaciones de Fresnel en incidencia normal cuando las reflectancias perpendicular y paralela al plano de incidencia son similares, esto es, asumiendo que  $r_o \cong r_s \cong r_p \cong \sqrt{r_s r_p}$  y que  $\hat{n}$  es una función de la orientación del eje óptico representando un índice de refracción efectivo similar al definido en las secciones anteriores  $\bar{n}$ , cuando la corrección debida a la birrefringencia es pequeña.

El término de fase  $e^{i2\phi}$  resultante del doble paso a través de la lámina, se requiere para las siguientes sumas de las ondas parciales. Finalmente, la matriz  $S$  que se obtiene es

$$S = \begin{bmatrix} 1 - r_o^2 e^{i2\phi} (M_{22}^2 + M_{12}^2) & -i2r_o^2 e^{i2\phi} \sin(\Delta/2) M_{12} \\ i2r_o^2 e^{i2\phi} \sin(\Delta/2) M_{21} & 1 - r_o^2 e^{i2\phi} (M_{11}^2 + M_{21}^2) \end{bmatrix}. \quad (\text{IV.67})$$

Dado que  $r_o^2 k^2$  es muy pequeño, podemos despreciar los efectos de  $r_o^2 M_{12}^2$  y  $r_o^2 M_{21}^2$  en la matriz  $S$ . Así, se tiene

$$S_{11} \cong 1 - r_o^2 e^{i2\phi} M_{22}^2 \quad (\text{IV.68})$$

$$S_{22} \cong 1 - r_o^2 e^{i2\phi} M_{11}^2. \quad (\text{IV.69})$$

Por tanto, los coeficientes de la matriz  $M'$  son,

$$\begin{aligned} M'_{11} &= S_{11} M_{11} + S_{12} M_{21} \\ &\cong S_{11} M_{11} = M_{11} [1 - r_o^2 e^{i2\phi} M_{22}^2] \end{aligned} \quad (\text{IV.70})$$

$$\begin{aligned} M'_{12} &= S_{11}M_{12} + S_{12}M_{22} \\ &\cong M_{12} \left[ 1 - r_o^2 e^{i2\varphi} M_{22}^2 - i2\text{sen}(\Delta/2) r_o^2 e^{i2\varphi} M_{22} \right] \end{aligned} \quad (\text{IV.71})$$

$$\begin{aligned} M'_{21} &= S_{21}M_{11} + S_{22}M_{21} \\ &\cong M_{21} \left[ 1 - r_o^2 e^{i2\varphi} M_{11}^2 + i2\text{sen}(\Delta/2) r_o^2 e^{i2\varphi} M_{11} \right] \end{aligned} \quad (\text{IV.72})$$

$$\begin{aligned} M'_{22} &= S_{21}M_{12} + S_{22}M_{22} \\ &\cong S_{22}M_{22} = M_{22} \left[ 1 - r_o^2 e^{i2\varphi} M_{11}^2 \right] \end{aligned} \quad (\text{IV.73})$$

Reteniendo sólo los términos cuadráticos, se obtienen los coeficientes la matriz  $M'$  como

$$M'_{11} = (1 - r^2) \cos(\Delta/2) + i(1 + r^2) \text{sen}(\Delta/2) \quad (\text{IV.74})$$

$$M'_{12} = 2k(1 - r^2) \text{sen}(\Delta/2) \quad (\text{IV.75})$$

$$M'_{21} = -2k(1 - r^2) \text{sen}(\Delta/2) \quad (\text{IV.76})$$

$$M'_{22} = (1 - r^2) \cos(\Delta/2) - i(1 + r^2) \text{sen}(\Delta/2) \quad (\text{IV.77})$$

donde  $r^2$ , dado por

$$\begin{aligned} r^2 &= r_o^2 \cos 2\varphi \\ &= \left[ \frac{\hat{n} - 1}{\hat{n} + 1} \right]^2 \cos(4\pi \hat{n}d / \lambda) \end{aligned} \quad (\text{IV.78})$$

es un parámetro de reflexión escalar que tiene en cuenta las reflexiones múltiples en las caras de salida y entrada de la lámina.

Finalmente, la intensidad total transmitida, es decir la suma de todas las intensidades de las sucesivas ondas parciales transmitidas, es

$$\mathbf{G} = J_F J_F^* \quad (\text{IV.79})$$

Así, los nuevos parámetros ajustados, de los que obtendremos la birrefringencia y actividad óptica, tienen las siguientes expresiones,

$$\begin{aligned} \mathbf{B}_{\text{exp}} &= \mathbf{B} \times (1 + 2r^2 \cos \Delta) \\ &= 2(p + q) \text{sen } \Delta (1 + 2r^2 \cos \Delta) \end{aligned} \quad (\text{IV.80})$$

$$\begin{aligned} \mathbf{C}'_{\text{exp}} &= \mathbf{C}' \times [1 + 4r^2 \cos^2(\Delta/2)] \\ &= 4 \text{sen}^2(\Delta/2) [1 + 4r^2 \cos^2(\Delta/2)] \end{aligned} \quad (\text{IV.81})$$

$$\begin{aligned} \mathbf{D}_{\text{exp}} &= \mathbf{D} \times (1 + 2r^2 \cos \Delta) \\ &= 2(p - k) \text{sen } \Delta (1 + 2r^2 \cos \Delta) \end{aligned} \quad (\text{IV.82})$$

$$\begin{aligned} \mathbf{D}'_{\text{exp}} &= \mathbf{D}' \times [1 - 4r^2 \text{sen}^2(\Delta/2)] + 2r^2(\gamma - 2k) \text{sen } \Delta \\ &= [(\gamma - 2k) \text{sen } \Delta + 2\delta Y \cos^2(\Delta/2)] \\ &\quad \times [1 - 4r^2 \text{sen}^2(\Delta/2)] + 2r^2(\gamma - 2k) \text{sen } \Delta \end{aligned} \quad (\text{IV.83})$$

Como puede verse, cuando se tienen en cuenta las reflexiones internas múltiples los parámetros experimentales de la técnica HAUP, ecuaciones (IV.80)-(IV.83), se

expresan por el producto de los correspondientes parámetros para un único paso de la luz (parámetros  $B$ ,  $C'$ ,  $D$  y  $D'$ ) y una función que depende del factor de reflexión  $r^2$ . Este parámetro de reflexión escalar es una función del camino óptico dentro del cristal a una longitud de onda constante y modula los parámetros experimentales a través del término  $\cos(4\pi r^2 d / \lambda)$ . La birrefringencia y actividad óptica extraída vendrá también afectada por esta modulación. Por tanto, cambios en el grosor de las muestras cuando se incrementa la temperatura dará lugar a variaciones sinusoidales en los parámetros ajustados alrededor de sus valores libres de interferencias. Un comportamiento oscilatorio de los parámetros HAUP similar al descrito aquí puede recogerse en la referencia [6] para los valores de parámetros elipsométricos determinados en función del ángulo de incidencia.

Podemos obtener un resultado equivalente al de las ecuaciones anteriores sin utilizar el formalismo de Jones, sustituyendo el cambio de fase verdadero  $D$  en los parámetros HAUP originales por otro desfase experimental  $D_{exp}$ , que de acuerdo con Holmes [1], se relaciona como,

$$\begin{aligned} D_{exp} - D \cong (1/2)(K_y + K_x - 2) \cos[(\mathbf{b}_y + \mathbf{b}_x)d] \\ \times \text{sen}[(\mathbf{b}_y - \mathbf{b}_x)d] \end{aligned} \quad (\text{IV.84})$$

ó

$$\Delta_{exp} \cong \Delta + 2r^2 \text{sen } \Delta \quad (\text{IV.85})$$

donde hemos considerado

$$K_x \cong K_y = (\bar{n}^2 + 1) / 2\bar{n} \quad (\text{IV.86})$$

$$\begin{aligned} \mathbf{b}_x + \mathbf{b}_y &\cong (2\mathbf{p} / l)(n_x + n_y) \\ &\cong (4\mathbf{p} / l)\bar{n} = 2\mathbf{j} / d \end{aligned} \quad (\text{IV.87})$$

$$\mathbf{b}_y - \mathbf{b}_x = (2\mathbf{p} / l)(Dn) \quad (\text{IV.88})$$

y retenido sólo los términos cuadráticos en la aproximación.

### IV.6.3. Aplicación al Cuarzo.

Se aplicó los resultados de la sección 6.2 para determinar la birrefringencia y actividad óptica del  $\alpha$ -cuarzo por el método HAUP. Se utilizaron láminas orientadas por los planos (100) y (010) de 1.014 y 0.928 mm de grosor respectivamente. Todas las muestras son de gran calidad óptica con caras muy bien pulidas. El dispositivo HAUP se iluminó, como siempre con un láser de He-Ne de 632.8 nm de longitud de onda.

Para evitar errores sistemáticos en el refinamiento de los datos experimentales, se midió la intensidad relativa de la luz transmitida como una función de los ángulos  $Q$  y  $U$  para cada temperatura de la muestra, en una región bien centrada alrededor del mínimo absoluto. Para todas las medidas se rotó la muestra y el analizador  $\pm 0.5^\circ$  en torno a las posiciones de intensidad mínima y en pasos de  $5'$ . Con este grid de intensidades se procedió a determinar los parámetros HAUP experimentales mediante ajuste por mínimos cuadrados a la función intensidad conocida.

### IV.6.4. Resultados y discusión.

Las figuras IV.29(a)-(c) muestran la dependencia con la temperatura de los parámetros ajustados  $C_{exp}$ ,  $B_{exp}$  y  $D'_{exp}$  determinados a partir de los datos experimentales de la muestra (100) de  $\alpha$ -cuarzo (símbolos vacíos). Se observa que estos



parámetros oscilan en forma regular alrededor de sus valores libres de interferencias (símbolos llenos), es decir, cuando se considera un único paso de la luz a través de la lámina, en buen acuerdo con las ecuaciones (III.19), (III.20), y (III.31) y con la teoría exacta de retardos de láminas anisótropas de Holmes[1].

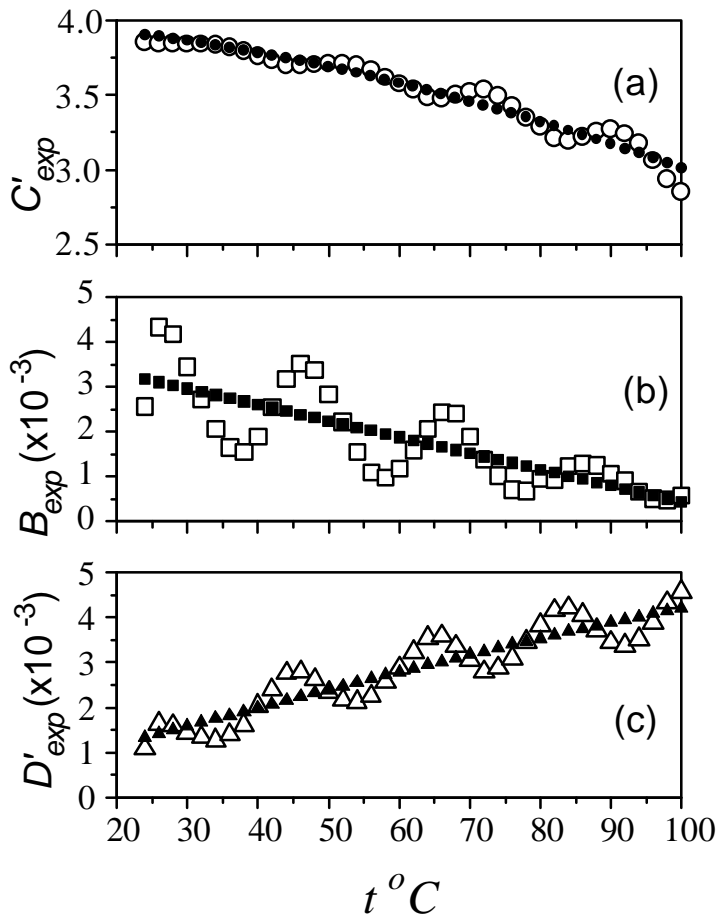


Fig.(IV.29). Comportamiento de los coeficientes experimentales de la luz transmitida con la temperatura para el plano (100) de cuarzo levógiro. (a), (b) y (c) representan los coeficientes ajustados  $C'_{exp}$ ,  $B_{exp}$  y  $D'_{exp}$  de los datos experimentales de acuerdo con las ecuaciones (III.19), (III.20) y (III.31).

En la figura (IV.30), el desfase experimental  $D_{exp}$ , derivado de la ecuación (III.20) toma valores entre 2.7 y 2 radianes en el rango 24-100°C (círculos vacíos). En consecuencia,  $\cos^2(D/2)$  varía entre 0.12 y 0.38, lo cual no puede explicar la modulación observada en  $C'_{exp}$  o los otros parámetros mostrados en la figura IV.29(a). Esta modulación sólo puede explicarse si se tiene en cuenta que un incremento de

temperatura induce cambios en el producto  $(\bar{n}d)$  de alrededor de 2 órdenes de magnitud mayor que en el producto  $(Dnd)$ .

Por ejemplo, considerando que para una muestra cortada por el plano (100) de ~ 1 mm de espesor, cuyos coeficientes de variación térmica del índice de refracción y la birrefringencia son  $(d\bar{n}/dt) = -6.0 \times 10^{-6} (\text{°C})^{-1}$  y  $(dDn/dt) = -1.04 \times 10^{-6} (\text{°C})^{-1}$  [11] respectivamente, y que el coeficiente de expansión térmica es de  $14.19 \times 10^{-6} (\text{°C})^{-1}$  [12], se obtienen variaciones del orden de  $\delta p$  rad en  $(4p\hat{n}d / I)$  y del orden de  $\sim 0.1p$  rad en el argumento  $(D/2)$  de 24 a 100°C.

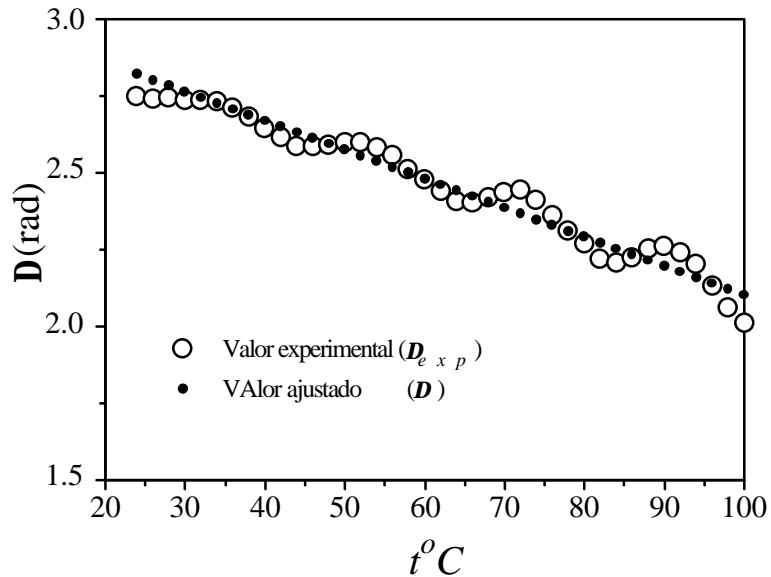


Fig.(IV.30). Comportamiento del desfase experimental con la temperatura para el plano (100) de cuarzo levógiro a 632.8 nm de longitud de onda.

Por consiguiente, mientras que  $\cos^2(D/2)$  y/o  $\cos D$  varía lentamente dentro del intervalo de temperaturas estudiado, la función  $\cos(4p\hat{n}d / I)$  pasa varias veces por sus valores extremos, dando lugar a la oscilación observada en los parámetros experimentales.

#### IV.6.4.1. Determinación de la birrefringencia lineal del cuarzo.

Se necesita encontrar previamente la diferencia de fase  $D_B$ , debida a la birrefringencia, resultante del retardo total por birrefringencia y actividad óptica  $D = [D_B^2 + D_G^2]^{1/2}$  [13], que aparece en  $C'_{exp}$ . Sin embargo, como se muestra en la figura IV.29(a), el parámetro experimental  $C'_{exp}$  está modulado debido al fenómeno de interferencias dentro del cristal. La ecuación (IV.81) sugiere que una forma de eliminar la modulación sería ajustando  $C'_{exp}$  a la función  $4sen^2(D/2)$ , donde el retardo de fase en ausencia de interferencias  $D$  sería una función de la temperatura.

En el caso del cuarzo la dependencia lineal en  $D$  da el menor error en chi-cuadrado así como en los parámetros ajustados. Esta dependencia lineal, a parte de ser un resultado matemático del ajuste, es perfectamente consistente con el comportamiento de la birrefringencia en temperaturas lejos de la transición  $\alpha$ - $\beta$  del cuarzo (573°C). Tal comportamiento lineal puede observarse en el estudio de Bachheimer y Dolino [14] del parámetro de orden  $h$ , definido en la teoría de transiciones de fase de Landau, relacionado con ciertas propiedades físicas del material. Específicamente, en el caso del cuarzo la birrefringencia óptica  $Dn$  es proporcional al cuadrado del parámetro de orden  $h^2$ . La relación general del parámetro  $h^2$  con la temperatura en la fase  $\alpha$  está dada por  $h^2 = a[1 + b(t - t_o)^{1/2}]$ , donde  $a$ ,  $b$  y  $t_o$  son constantes y  $t$  es la temperatura en °C. En temperaturas lejos de 573°C el parámetro de orden  $h^2$  puede considerarse como una función lineal de la temperatura  $t$ , como también se confirma por nuestros resultados. Por consiguiente, hemos utilizado esta función lineal para determinar los valores de  $D$ . En la figura (IV.30), los valores modulados se muestran por los desfases experimentales  $h_{exp}$  (círculos vacíos) determinados a partir del parámetro  $C'$ , junto con los cambios de fase sin interferencias  $D$  obtenidos por el ajuste indicado (círculos llenos). Una vez que el retardo relativo se determina, los valores absolutos de la birrefringencia pueden obtenerse a partir de un valor conocido de ésta en una temperatura [15]. Se supone que  $D_B \gg D_G$ , como siempre ocurre en el caso de que la

dirección del haz incidente esté alejada de los ejes ópticos, por lo que  $D \gg D_B$  (valores relativos).

En la tabla (IV.IX), se listan los valores de la birrefringencia lineal para el intervalo de temperaturas 24-100 °C. En la columna 2, se presentan los valores para una muestra cortada por el plano (100), y en la columna 3 aquellos utilizando otra muestra cortada por el plano (010). La columna 4 es el promedio de las columnas 2 y 3. Se observa que la aplicación de la misma técnica de reducción a diferentes muestras y por tanto a diferentes grupos de datos que presentan el fenómeno de modulación, da esencialmente los mismos valores de la birrefringencia, como se espera de la simetría del cristal. Los valores obtenidos están en excelente acuerdo con los de Kobayashi y col. [16](columna 5).

El valor promedio de los valores de  $Dn$  en la tabla (IV.IX) nos permite determinar el coeficiente de variación térmica de la birrefringencia ( $d(Dn)/dt$ ) como la pendiente de la línea recta. Se obtiene el valor de  $-1.06 \times 10^{-6} \text{ (}^\circ\text{C)}^{-1}$  para la longitud de onda de 632.8 nm en el vacío, en buen acuerdo con el derivado de los datos de Micheli [11] para la misma longitud de onda [ $-1.04 \times 10^{-6} \text{ (}^\circ\text{C)}^{-1}$ ].

**Tabla IV.(IX). Dependencia con la temperatura de la birrefringencia a lo largo de una dirección perpendicular al eje óptico del  $\alpha$ -Cuarzo.**

$t^{\circ}C$	$[Dn(100)\pm 0.01] \times 10^{-3}$ este trabajo	$[Dn(010)\pm 0.01] \times 10^{-3}$ este trabajo	$[\overline{Dn}\pm 0.01] \times 10^{-3}$ este trabajo	$[\overline{Dn}\pm 0.01] \times 10^{-3}$ Kobayashi [16]
20		9.03		9.02
22		9.03		9.02
24	9.03	9.03	9.03	9.02
26	9.02	9.03	9.03	9.02
28	9.02	9.03	9.02	9.01
30	9.02	9.02	9.02	9.01
32	9.02	9.02	9.02	9.01
34	9.02	9.02	9.02	9.01
36	9.01	9.02	9.02	9.01
38	9.01	9.02	9.01	9.01
40	9.01	9.01	9.01	9.00
42	9.01	9.01	9.01	9.00
44	9.01	9.01	9.01	9.00
46	9.00	9.01	9.01	9.00
48	9.00	9.00	9.00	9.00
50	9.00	9.00	9.00	8.99
52	9.00	9.00	9.00	8.99
54	8.99	9.00	9.00	8.99
56	8.99	9.00	8.99	8.99
58	8.99	8.99	8.99	8.99
60	8.99	8.99	8.99	8.98
62	8.99	8.99		
64	8.99	8.99		
66	8.98	8.99		
68	8.98	8.98		
70	8.98	8.98		
72	8.98	8.98		
74	8.97	8.98		
76	8.97	8.97		
78	8.97	8.97		
80	8.97	8.97		
82	8.97			
84	8.96			
86	8.96			
88	8.96			
90	8.96			
92	8.96			
94	8.95			
96	8.95			
98	8.95			
100	8.95			

#### IV.6.4.2. Determinación de la girotropía del Cuarzo.

El  $\alpha$ -Cuarzo pertenece al grupo puntual  $D_3-32$ , siendo un material ópticamente activo con componentes del tensor giración no-nulas [13]  $g_{11} = g_{22}$  y  $g_{33}$ . Se utiliza, como es habitual en esta Tesis, la técnica HAUP para determinar la dependencia con la temperatura de tales componentes de girotropía. Para ello, hay que determinar los valores de  $2k$  en cada temperatura a través de la ecuación (IV.83). Sin embargo, esta ecuación no permite el cálculo directo de  $2k$  a menos que conozcamos el valor de los parásitos experimentales  $\mathbf{g}$  y  $\mathbf{dU}$  y la reflectancia  $r^2$ . De los métodos usuales de eliminar los parásitos (mediante un cristal de referencia libre de actividad óptica [17] o rotación del espécimen en  $90^\circ$  alrededor del haz incidente[7], con el consiguiente cambio de signo en  $2k$  y  $\mathbf{D}$ ), hemos elegido el último por evitar posibles perturbaciones en las condiciones experimentales de intercambiar la muestra. En este caso, la ecuación (IV.83) tiene la siguiente expresión

$$D'_{exp}(90^\circ) = -\left[ (\mathbf{g} + 2k) \text{sen} \mathbf{D} - 2\mathbf{dU} \cos^2(\mathbf{D}/2) \right] \times \left[ 1 - 4r^2 \text{sen}^2(\mathbf{D}/2) \right] - 2r^2 (\mathbf{g} + 2k) \text{sen} \mathbf{D} \quad (\text{IV.89})$$

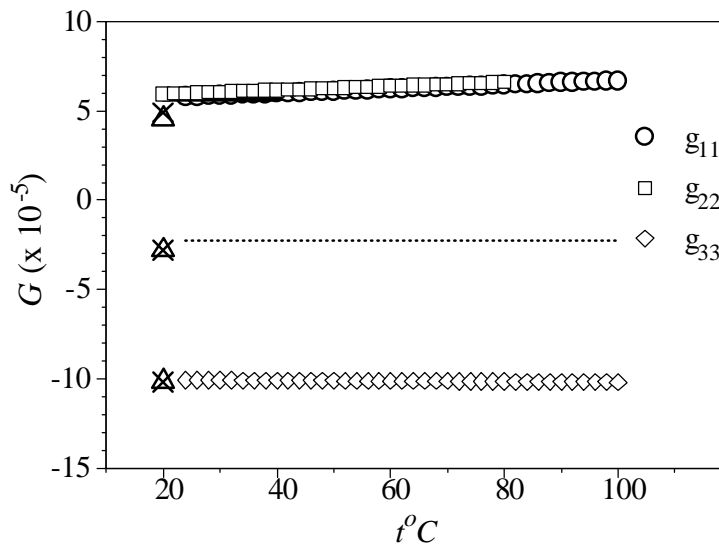
y la suma de los dos parámetros  $D'_{exp}$  será

$$D'_{exp} + D'_{exp}(90^\circ) = \left[ -4k \text{sen} \mathbf{D} + 2(\mathbf{dU} + 2\mathbf{dU}(90^\circ)) \cos^2(\mathbf{D}/2) \right] \times \left[ 1 - 4r^2 \text{sen}^2(\mathbf{D}/2) \right] \quad (\text{IV.90})$$

La ecuación (IV.90) muestra que si se toma un valor del parásito  $\mathbf{g}$  similar en sendas posiciones de la muestra ( $90^\circ$  una respecto de la otra posición de máxima extinción) y conocido el valor de  $\mathbf{dU}$  (por ejemplo en el entorno de  $\mathbf{D} = 2\mathbf{mp}$ ), es posible eliminar los efectos de los parásitos, pero el término interferencial sigue

apareciendo. La única manera de determinar  $2k$  libre de interferencias, es trabajar de forma similar al caso de la birrefringencia lineal, es decir, asumiendo una dependencia funcional de  $2k$  con la temperatura. De nuevo, el caso de la dependencia lineal  $2k$  con la temperatura es la que muestra menor chi-cuadrado y errores en el ajuste. Una vez que se obtiene  $2k$  sin interferencias, se calculan las componentes del tensor girotropía a partir de los valores de  $Dn$ , es decir se obtiene  $G$  ( $G = 2k \bar{n} Dn$ ).

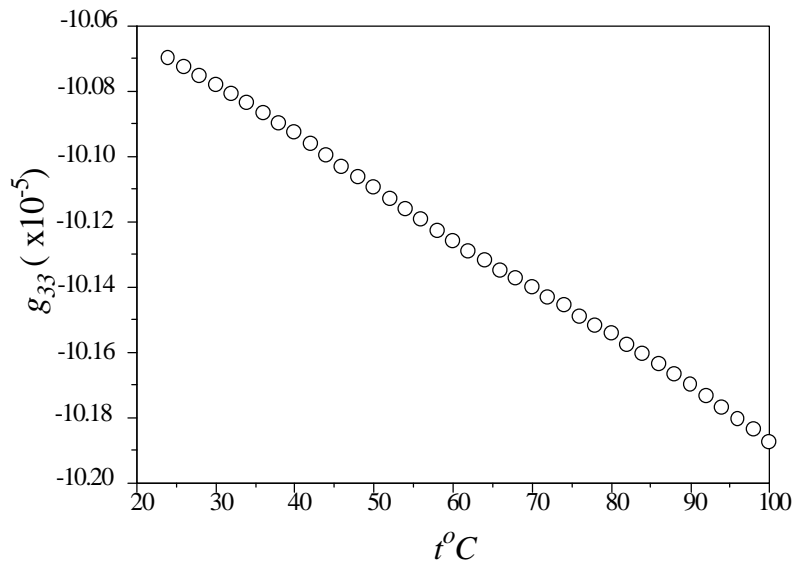
La dependencia de las componentes del tensor girotropía no-nulas en ausencia de interferencias se muestran en la figura (IV.31).



**Fig.(IV.31).** Dependencia con la temperatura de los coeficientes de girotropía en los planos (010), (100) y (001) del  $\alpha$ -Cuarzo en 632.8 nm de longitud de onda. Los símbolos  $\bullet$ ,  $\circ$  y  $\blacktriangle$  son nuestros resultados correspondientes a las componentes  $g_{22}$ ,  $g_{11}$  y  $g_{33}$  de acuerdo con los planos citados respectivamente. Los símbolos  $\blacktriangleright$ ,  $\times$  y la línea continua son los valores de Szivessy y Munster [18], Horinaka [19] y Kobayashi [16] respectivamente. La línea discontinua es el valor correspondiente a  $G_{45}$ .

Los valores obtenidos de los planos (100) y (010) del  $\alpha$ -Cuarzo muestran excelente acuerdo dentro del 3.5 % entre ellos; asimismo con los valores calculados por otros autores en algunas temperaturas. Los valores de  $g_{11}$  y  $g_{22}$  muestran un comportamiento lineal en este rango de temperaturas como se observa en la fig.(IV.31),

donde se tiene una pendiente muy suave. Tal dependencia con la temperatura de las componentes del tensor giración lejos de la transición de fase del cuarzo está de acuerdo con que la actividad óptica es proporcional a  $h^2$  como se sugiere en [14]. No obstante, sería conveniente conocer el comportamiento de esos parámetros más cerca de la temperatura de transición para confirmar la dependencia verdadera sin ambigüedad.



**Fig.(IV.32). Variación del coeficiente  $g_{33}$  del ###-Cuarzo con la temperatura.**

El método HAUP no es apropiado para la medida de actividad óptica en direcciones en las que aparece sola. En esos casos, para direcciones a lo largo del eje óptico, se utiliza un polarímetro convencional para medir la rotación angular del plano de la luz linealmente polarizada que emerge del cristal. En nuestro caso se utilizó una lámina plano-paralela de cuarzo de 0.985 mm de grosor orientada por el plano (001). El cristal hace rotar el plano de polarización de la luz incidente en el sentido antihorario desde el observador, por lo que es una muestra de cuarzo levógiro.

La figura (IV.32) muestra la dependencia con la temperatura de  $g_{33}$  donde puede apreciarse el efecto de las interferencias ( $<0.1\%$ ), siendo despreciable frente a  $g_{11}$  ó  $g_{22}$



Finalmente, hemos calculado la dependencia con la temperatura de la componente del tensor giración a  $45^\circ$  respecto del eje óptico. La línea discontinua en la figura (IV.31) representa esta componente  $G_{45}$  obtenida de nuestros valores  $g_{11}$  y  $g_{33}$ , que de acuerdo con la ley de transformación de coordenadas de un tensor axial de segundo rango, están relacionadas por

$$G_{45} = (1/2)(g_{11} + g_{33}) \quad (\text{IV.91})$$

Nuestros resultados (Fig.IV.31;  $G_{45} = -2.1 \times 10^{-5}$  a  $t = 24^\circ\text{C}$  y  $I = 632.8 \text{ nm}$ ) muestran buen acuerdo con otros previamente calculados, donde  $G_{45} = -3.9 \times 10^{-5}$  [16] y  $G_{45} = -2.5 \times 10^{-5}$  [19] a  $I = 632.8 \text{ nm}$  y temperatura ambiente.

#### ***IV.6.5. Extensión de la Anisotropía óptica del cuarzo en presencia de reflexiones múltiples hasta 300°C.***

Como continuación de las secciones anteriores [20], donde se midió la birrefringencia y actividad óptica de dos muestras de cuarzo orientadas por los planos (100) y (010) mediante la técnica HAUP, así como la actividad óptica de una muestra orientada a lo largo del eje óptico, hemos pretendido obtener las propiedades anisotrópicas citadas cuando aumenta la temperatura hasta 300°C en presencia de reflexiones múltiples en láminas de cuarzo orientadas por los planos (100), (010), (101) y (001).

Los objetivos que nos planteamos aquí son: 1) Demostrar la validez de las ecuaciones teóricas desarrolladas en la sección anterior; 2) Obtener la dependencia óptica con la temperatura de la birrefringencia y actividad óptica del cuarzo en presencia de reflexiones múltiples y 3) exponer con mayor claridad la aparición de interferencias en los parámetros ópticos, dependiendo de las características de las láminas cristalinas. Para ello hemos empleado ajustes no lineales a las ecuaciones teóricas mediante el algoritmo de Levenberg-Marquardt [21] , suponiendo que la birrefringencia es proporcional al parámetro de orden  $h^2$  [14].

Con el mismo procedimiento de medida seguido hasta ahora, se obtuvieron dos grupos de coeficientes HAUP para las muestras orientadas por los planos (100), (010) y (101), los primeros para una posición de extinción con el eje rápido de las muestras paralelo al eje de transmisión del polarizador y los segundos con la muestra rotada en 90° respecto de la primera posición de extinción alrededor del haz incidente. Se tuvo especial cuidado en que en ambos grupos de medidas el haz incidente sobre la muestra no se desplazara de su posición original.

Finalmente se obtuvo el ángulo de rotación del plano de polarización del haz emergente de dos muestras orientadas por el plano (001).

#### **IV.6.5.1. Determinación de la birrefringencia.**

Las figuras IV.33(a)-(c) muestran la dependencia con la temperatura del coeficiente  $C'_{exp}$  en los planos (100), (010) y (101) respectivamente del cuarzo. Los símbolos vacíos y llenos indican las dos posiciones citadas de la muestra. La línea continua representa el mejor ajuste a la función expresada por la ecuación (IV.81), donde se ha supuesto que el desfase  $D$  es cuadrático con la temperatura, el factor  $r_o^2$  es constante y el desfase  $2j$  resulta tener un comportamiento cúbico con la temperatura.

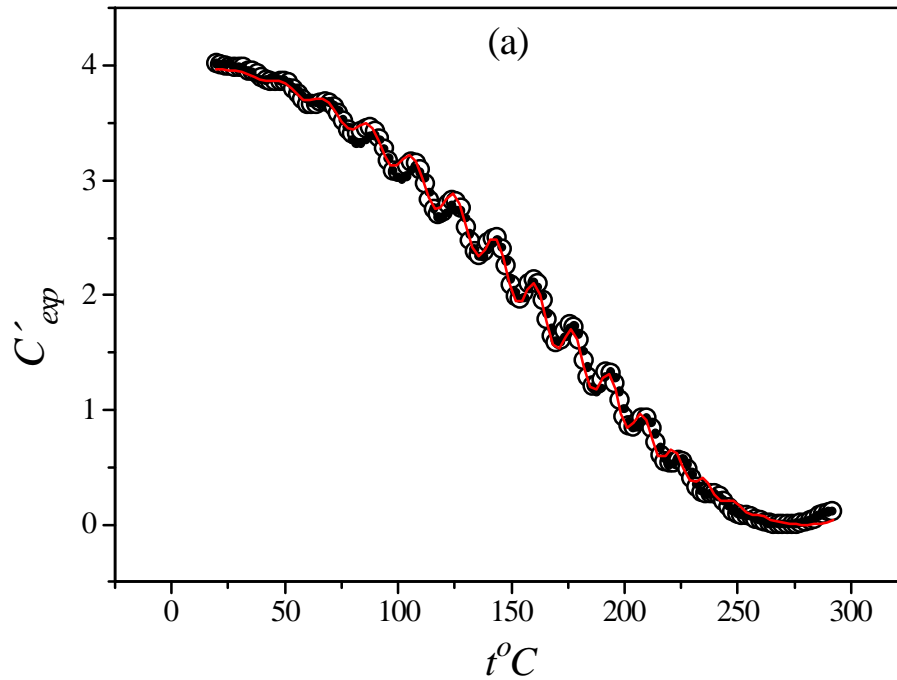
La variación del desfase  $D$  con la temperatura se interpretó en la sección anterior como proporcional al parámetro de orden  $h^2 = a[1 + b(t - t_o)^{1/2}]$ , que si se desarrolla en serie adquiere una forma polinómica de orden 2 cuando la temperatura  $t$  llega hasta 300°C.

El factor  $r_o^2$  expresado como  $(\hat{n} - 1)^2 / (\hat{n} + 1)^2$  no varía substancialmente en este rango de temperaturas.

Finalmente el término  $2j = (4p/l)(\hat{n}d)$ , nos indica las variaciones del camino óptico  $\hat{n}d$  con la temperatura, es decir

$$\delta(2\varphi) = (4\pi/\lambda)\delta(\hat{n}d) = (4\pi/\lambda)[(\delta\hat{n})d + \hat{n}(\delta d)]. \quad (IV.92)$$

Dependiendo de las variaciones del índice de refracción medio y del grosor de la muestra.

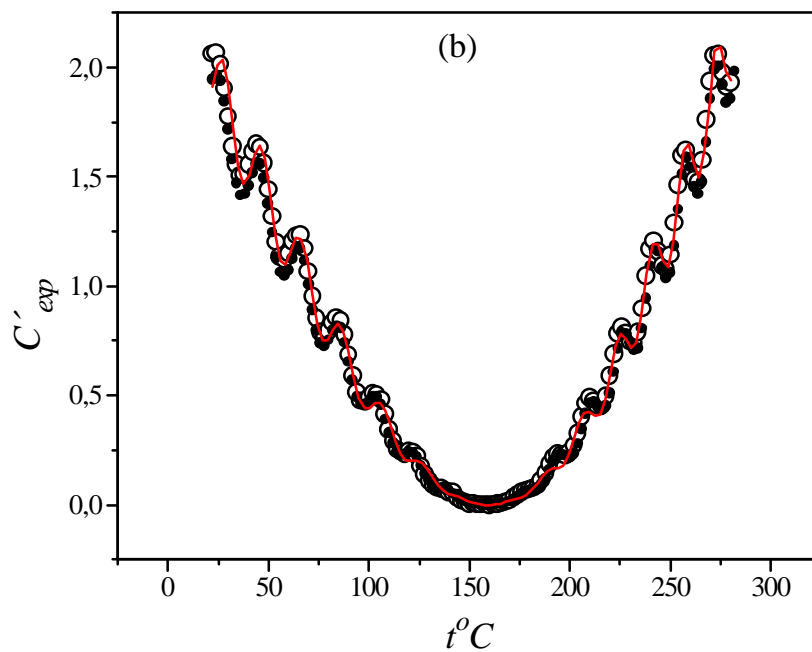


**Fig.IV.33(a).** Representación del coeficiente HAUP experimental  $C'_{exp}$  en función de la temperatura para el plano (100) del cuarzo. Los símbolos  $\circ$ ,  $\bullet$  indican los dos grupos de medidas en dos posiciones consecutivas de extinción de la muestra. La línea continua en rojo, da el mejor ajuste a la ecuación teórica (3).

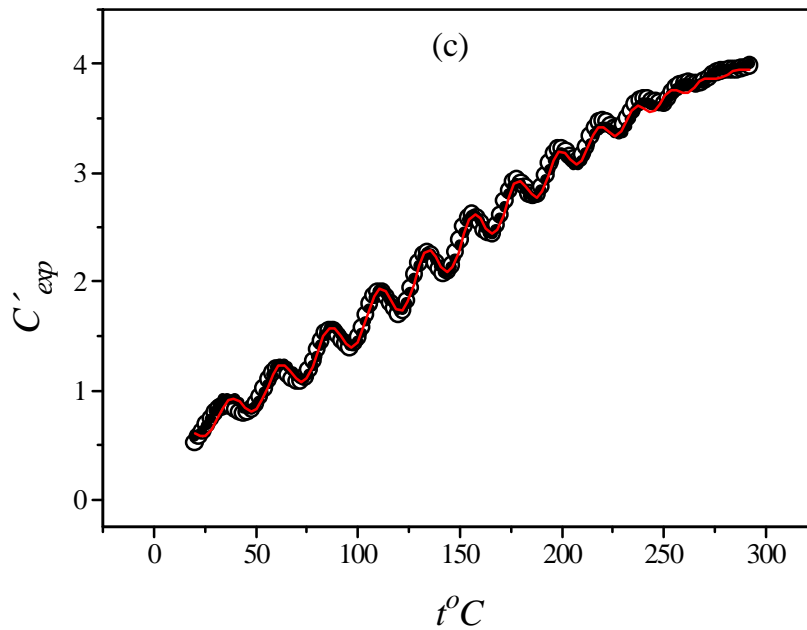
En las figuras IV.33(a)-(c) la función ajustada de acuerdo con la ecuación (IV.81) resulta tener la siguiente expresión,

$$\begin{aligned}
 & 4 \operatorname{sen}^2 \left[ (\Delta_0 + \Delta_1 t + \Delta_2 t^2) / 2 \right] \\
 & \times \left\{ \left[ 1 + 4r_0^2 \cos(2\varphi_0 + 2\varphi_1 t + 2\varphi_2 t^2 + 2\varphi_3 t^3) \right] \times \right. \\
 & \left. \cos^2 \left[ (\Delta_0 + \Delta_1 t + \Delta_2 t^2) / 2 \right] \right\}
 \end{aligned} \tag{IV.93}$$

donde los parámetros ajustados  $D_o$ ,  $D_1$ ,  $D_2$ ,  $2j_o$ ,  $2j_1$ ,  $2j_2$  y  $2j_3$  se resumen en la tabla (IV.X) para todos los planos utilizados del cuarzo.



**Fig.IV.33(b).** Representación del coeficiente HAUP experimental  $C'_{exp}$  en función de la temperatura para el plano (010) del cuarzo. Los símbolos  $\circ$ ,  $\bullet$  indican los dos grupos de medidas en dos posiciones consecutivas de extinción de la muestra. La línea continua en rojo, da el mejor ajuste a la ecuación (IV.93).



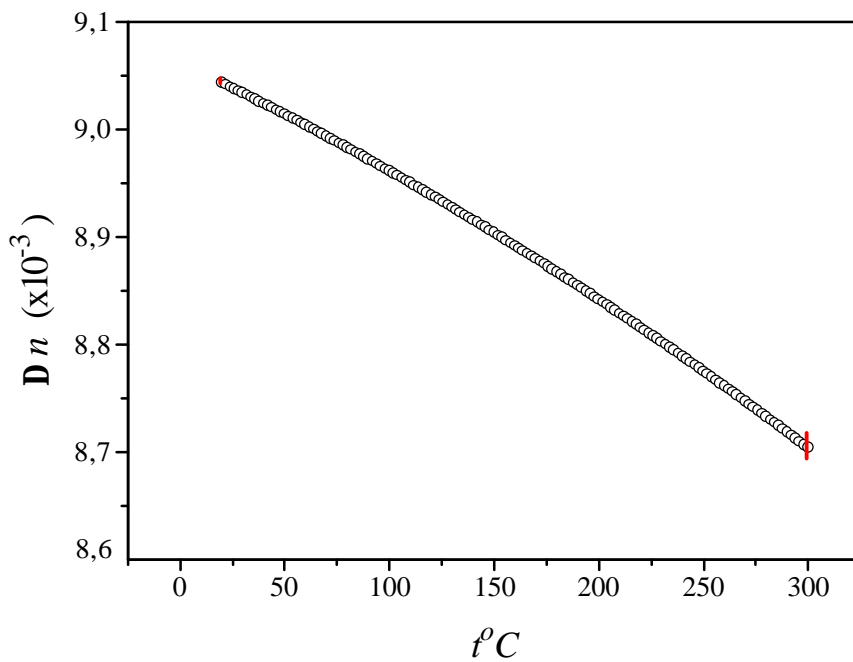
**Fig.IV.33(c).** Representación del coeficiente HAUP experimental  $C'_{exp}$  en función de la temperatura para el plano (101) del cuarzo. Los símbolos  $\circ$ ,  $\bullet$  indican los dos grupos de medidas en dos posiciones consecutivas de extinción de la muestra. La línea continua en rojo, da el mejor ajuste a la ecuación (IV.93).

**Tabla (IV.X).** Parámetros ajustados mediante el algoritmo de Levenberg-Marquardt según la función de la ecuación (19) para los tres planos cristalográficos (100), (010) y (101) del cuarzo.

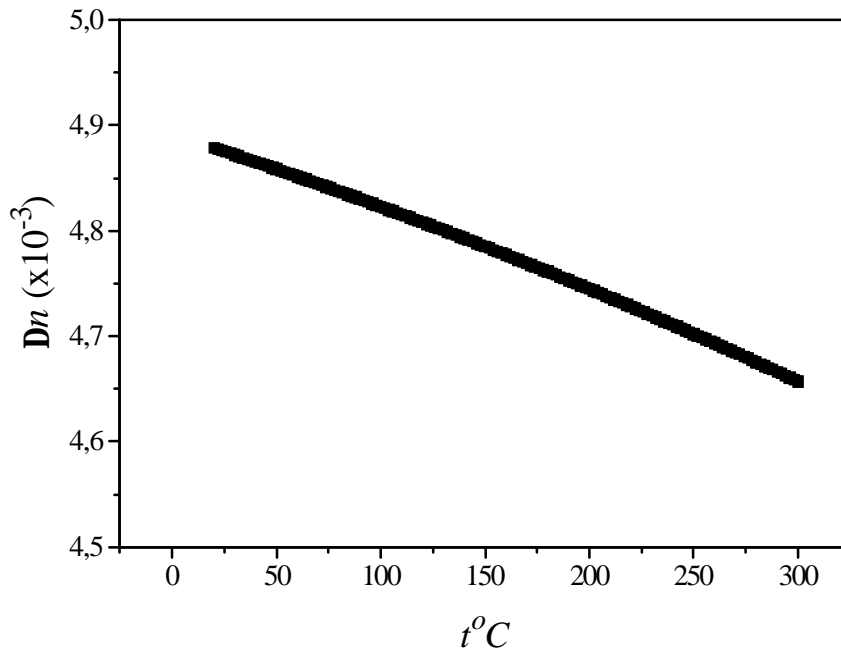
Parámetros ajustados	Planos utilizados		
	(100)	(010)	(101)
$c^2$	0.00211	0.00164	0.00010
$D_0(\text{rad})$	$9.45359 \pm 0.02130$	$1.76713 \pm 0.00894$	$5.60864 \pm 0.00264$
$D_1(\text{rad})(^\circ\text{C})^{-1}$	$-0.00865 \pm 0.00028$	$-0.00965 \pm 0.00017$	$-0.00649 \pm 0.00004$
$D_2(\text{rad})(^\circ\text{C})^{-2}$	$-(9.680 \pm 0.895) \times 10^{-6}$	$-(8.898 \pm 0.543) \times 10^{-6}$	$-(4.7905 \pm 0.1415) \times 10^{-6}$
$2j_0(\text{rad})$	$28213.77 \pm 6.38$	$31915.6 \pm 4.1$	$28478.82 \pm 1.15$
$2j_1(\text{rad})(^\circ\text{C})^{-1}$	$0.36259 \pm 0.00197$	$0.35638 \pm 0.00100$	$0.27042 \pm 0.00041$
$2j_2(\text{rad})(^\circ\text{C})^{-2}$	$-0.00050 \pm 0.00002$	$-0.000460 \pm 0.000007$	$-0.000240 \pm 0.000005$
$2j_3(\text{rad})(^\circ\text{C})^{-3}$	$(2.1318 \pm 0.0676) \times 10^{-6}$	$(1.3881 \pm 0.0273) \times 10^{-6}$	$(1.2175 \pm 0.0185) \times 10^{-6}$

De la tabla (IV.X), puede obtenerse directamente la variación con la temperatura de la birrefringencia y del camino óptico, ya que  $D @ (2pd/l) Dn$  y  $2j = (4p/l) \hat{n} d$ , si se conoce la longitud de onda de la radiación incidente  $l$  y el grosor  $d$  de las muestras utilizadas.

Si  $l = 632.8$  nm y los grosores de las muestras  $d = 1.017$  mm,  $d = 0.997$  mm y  $d = 1.021$  mm para los planos (100), (010) y (101) respectivamente, se obtienen los resultados de la birrefringencia (figuras (IV.34) y (IV.35)) libres de interferencias.



**Fig.(IV.34). Variación de la birrefringencia  $Dn$  con la temperatura cuando el eje óptico está perpendicular al haz incidente. Los símbolos  $\circ$  corresponden al valor medio de los planos (100) y (010) del cuarzo.**



**Fig.(IV.35). Variación de la birrefringencia  $Dn$  con la temperatura en el plano (101) del cuarzo.**

En la figura (IV.34) puede observarse que el valor de la birrefringencia en los planos (100) y (010) no difiere del valor medio de ambos planos, salvo en temperaturas próximas a los 300°C, donde existe una pequeña desviación del  $\pm 0.2\%$  (barra de error).

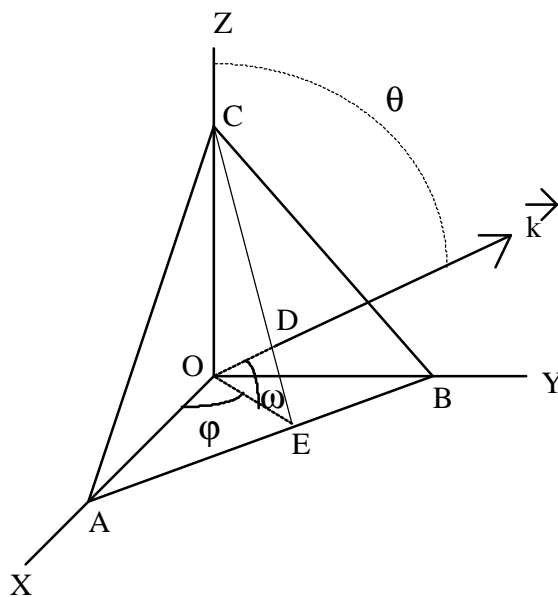
Conociendo los índices de refracción ordinario y extraordinario a la longitud de onda utilizada y a una temperatura determinada se han obtenido los valores de las birrefringencias que aparecen en las figuras (IV.34) y (IV.35). Por ejemplo de los datos de Micheli [11],  $n_o = 1.5425$ ,  $n_e = 1.5515$  a una temperatura de 20°C, con lo que  $Dn = n_e - n_o \cong 9 \times 10^{-3}$ , para los planos (100) y (010). En el caso del plano (101), el índice de refracción extraordinario se calcula de acuerdo con la siguiente expresión

$$\frac{1}{n_e'^2(\mathbf{q})} = \frac{\cos^2 \mathbf{q}}{n_o^2} + \frac{\sin^2 \mathbf{q}}{n_e^2}, \quad (\text{IV.94})$$



donde  $\mathbf{q}$  es el ángulo que forma el eje óptico con la dirección de incidencia (figura (IV.36)) y  $n'_e$  es el índice de refracción extraordinario para la nueva orientación.

Un estudio amplio de los aspectos cristalográficos del cuarzo así como sus posibles aplicaciones, pueden verse en la referencia [24]. Concretamente, el plano con índices de Miller  $(hkl) = (101)$ , significa puntos de corte con el sistema de coordenadas  $(X,Y,Z)=(a/h,b/k,c/l)$ , donde  $(a,b,c)$  son los ejes cristalográficos.



**Fig.(IV.36). Representación de las coordenadas angulares  $\mathbf{j}$  y  $\mathbf{w}$  de un cristal.**

En la figura (IV.36) se dibuja un plano genérico, en la cual se representa el plano  $(hkl)$  por el triángulo ABC cuya normal es OD. OA es igual a  $a/h$ , OB =  $b/k$  y OC =  $c/l$ . La dirección de propagación de la onda incidente se representa por el vector de onda  $\vec{k}$ , cuyas coordenadas angulares son  $\mathbf{j}$  y  $\mathbf{w}$ . Se cumple que

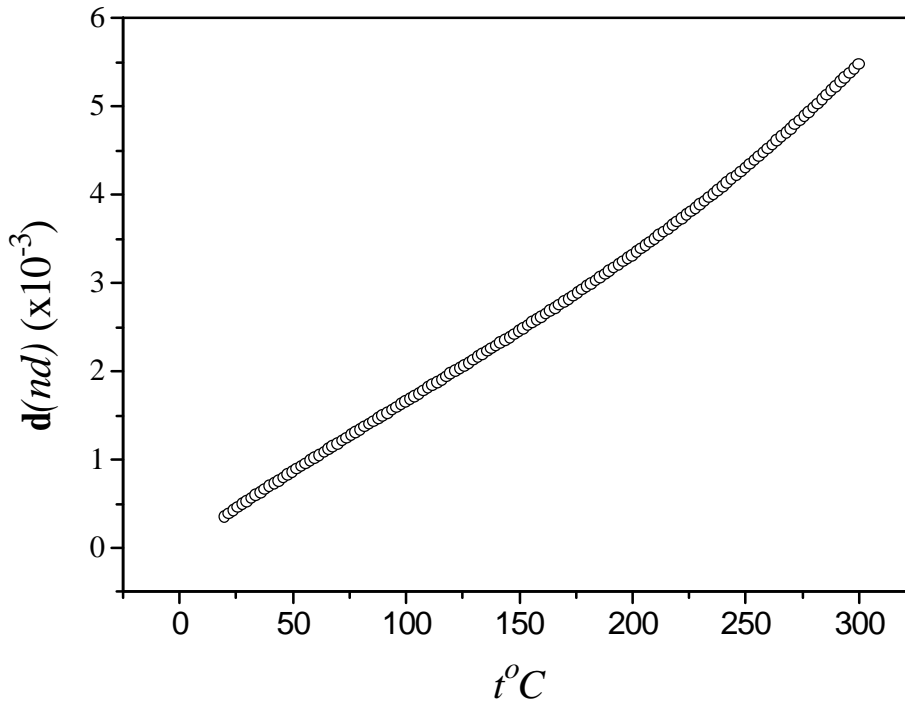
$$\begin{aligned} \tan \mathbf{j} &= \frac{\overline{OA}}{\overline{OB}} = ka / hb \\ \tan \mathbf{w} &= \frac{\overline{OE}}{\overline{OC}} = \frac{\overline{OA} \cos \mathbf{j}}{\overline{OC}} = (al / ch) \cos \mathbf{j} = (bl / ck) \sin \mathbf{j} \end{aligned} \quad (IV.95)$$

En el caso del cuarzo a temperatura ambiente,  $a = b$  y  $a:c = 1:1.100$ . Sustituyendo los valores para el plano (101) del cuarzo, queda  $\mathbf{j} = 0^\circ$  y  $\mathbf{w} = 42^\circ.27369$ . Por tanto, la dirección de propagación se encuentra a  $\mathbf{q} = 47^\circ.72631$  respecto del eje óptico que es paralelo al eje Z.

De la ecuación (IV.94), conociendo el ángulo teórico  $\mathbf{q}$  que forma el eje óptico (eje z) con la dirección de propagación, se obtiene el índice extraordinario  $n'_e = \mathbf{Dn}(101) + n_o = 1.54698$ . Esto permite conocer el número entero  $m = \mathbf{Dn} \ d/I = 7$  y por consiguiente el desfase absoluto del material, determinando la birrefringencia en el plano (101) del cuarzo cuyo comportamiento con la temperatura se puede observar en la figura (IV.35) .

#### **IV.6.5.2. Determinación del camino óptico.**

La aparición de interferencias permite determinar la variación del camino óptico medio con la temperatura. En la figura (IV.37), puede apreciarse la variación del camino óptico medio de los planos (100) y (010).



**Fig. (IV.37). Variación del camino óptico medio en los planos (100) y (010) (círculos blancos) del cuarzo con la temperatura.**

#### **IV.6.5.3. Determinación de la actividad óptica.**

Las figuras (IV.38), (IV.39) y (IV.40) muestran las variaciones del parámetro  $D'_{exp} + D'_{exp}(90^\circ)$  con la temperatura, correspondientes a los planos (100), (010) y (101) respectivamente, del cuarzo.

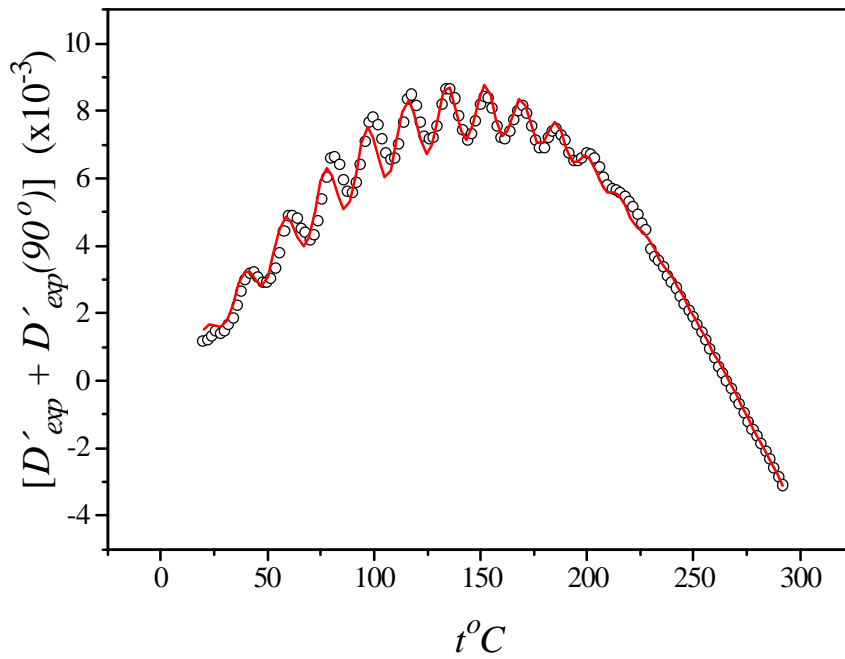


Fig. (IV.38). Variación de la suma de los parámetros  $D'_{exp}$  y  $D'_{exp}(90^\circ)$  en sendas posiciones consecutivas de extinción de la muestra de cuarzo orientada en el plano (100).

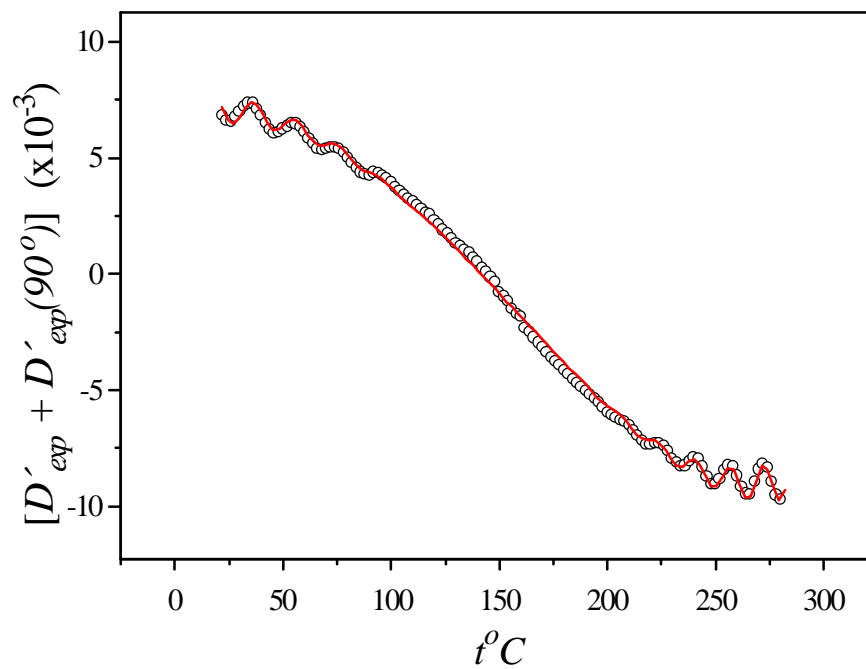
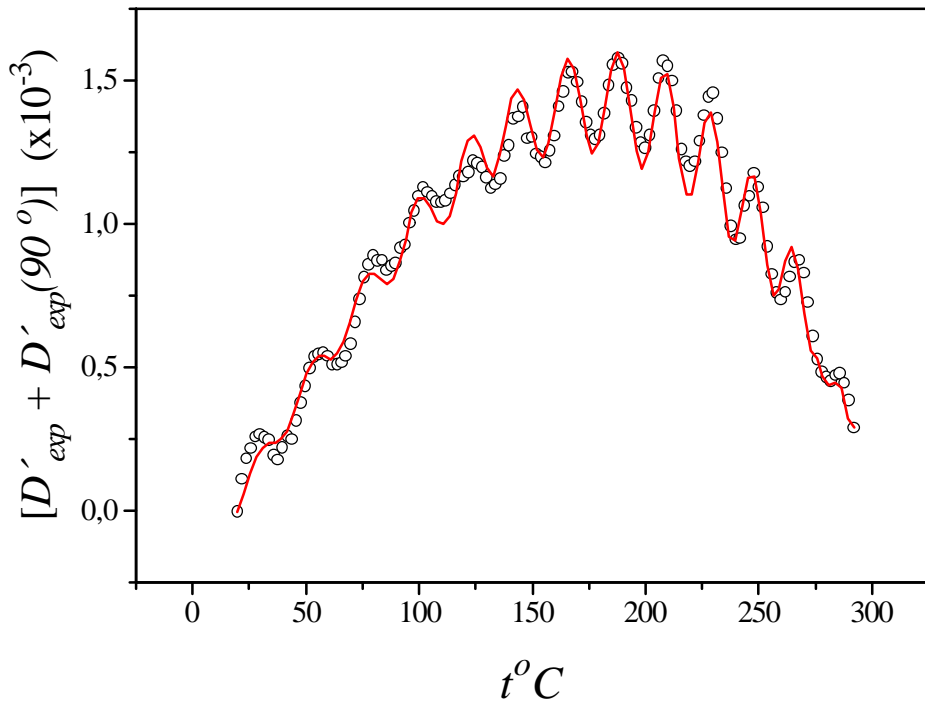


Fig. (IV.39). Variación de la suma de los parámetros  $D'_{exp}$  y  $D'_{exp}(90^\circ)$  en sendas posiciones consecutivas de extinción de la muestra de cuarzo orientada en el plano (010).



**Fig. (IV.40).** Variación de la suma de los parámetros  $D'_{exp}$  y  $D'_{exp}(90^\circ)$  en sendas posiciones consecutivas de extinción de la muestra de cuarzo orientada en el plano (101).

En todos los casos se utilizaron los parámetros de la tabla (IV.X) para ajustar los resultados experimentales de las figuras (IV.38), (IV.39) y (IV.40) a la ecuación (IV.90), observando un ajuste ideal (línea continua), es decir,

$$\begin{aligned}
 D'_{exp} + D'_{exp}(90^\circ) = & \left\{ -4k \operatorname{sen}(\Delta_o + \Delta_1 t + \Delta_2 t^2) \right. \\
 & + 2(\delta Y + \delta Y(90^\circ)) \cos^2 \left[ (\Delta_o + \Delta_1 t + \Delta_2 t^2) / 2 \right] \times \\
 & \left. \left\{ 1 - 4r_o^2 \cos(2\varphi_o + 2\varphi_1 t + 2\varphi_2 t^2 + 2\varphi_3 t^3) \times \right. \right. \\
 & \left. \left. \operatorname{sen}^2 \left[ (\Delta_o + \Delta_1 t + \Delta_2 t^2) / 2 \right] \right\} \right\} \quad (\text{IV.96})
 \end{aligned}$$

En la tabla (IV.XI) se muestran los parámetros del ajuste, de acuerdo con la ecuación (IV.96) y los valores del desfase  $D$  y  $r^2$  previamente calculados,

Tabla (IV.XI). Parámetros del ajuste a la ecuación (IV.96).

Planos	$c^2$	$4k$	$2[dU + dU(90^\circ)]$
(100)	$1.3 \times 10^{-7}$	$(8.74 \pm 0.06) \times 10^{-3}$	$(-1.56 \pm 0.01) \times 10^{-3}$
(010)	$4 \times 10^{-8}$	$(8.05 \pm 0.02) \times 10^{-3}$	$(-1.80 \pm 0.02) \times 10^{-3}$
(101)	$1.4 \times 10^{-8}$	$-(2.14 \pm 0.03) \times 10^{-3}$	$(-1.82 \pm 0.05) \times 10^{-3}$

Se observa que la elipticidad permanece constante.

A continuación se representa en las figuras (IV.41) y (IV.42) la actividad óptica en función de la temperatura para los tres planos cristalográficos (100), (010) y (101).

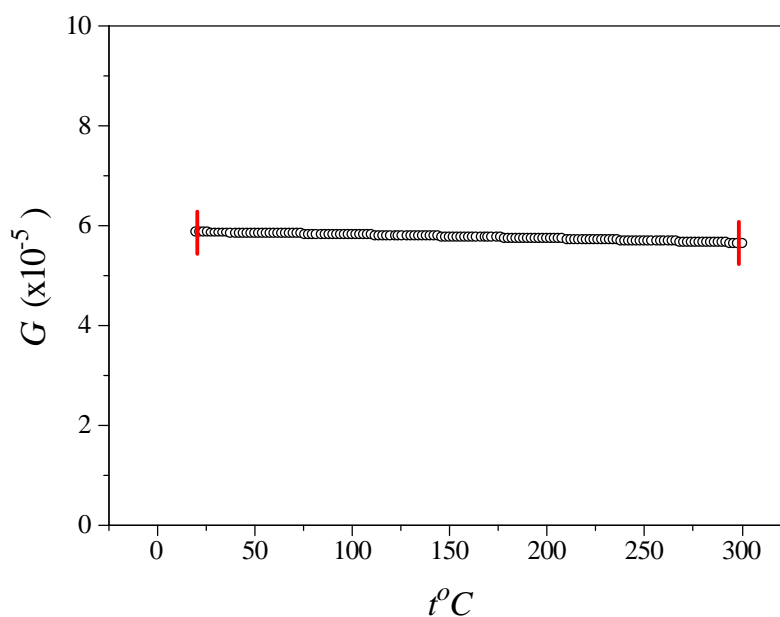


Fig.(IV.41). Variación de la actividad óptica  $G$  media con la temperatura en los planos (100) y (010) (círculos blancos) del cuarzo.

En la figura (IV.41) se representó el valor medio de la girotropía utilizando los valores de la actividad óptica en los planos (100) y (010). Se observa un error del  $\pm 4\%$  respecto a los valores de la girotropía representados (barra de error).

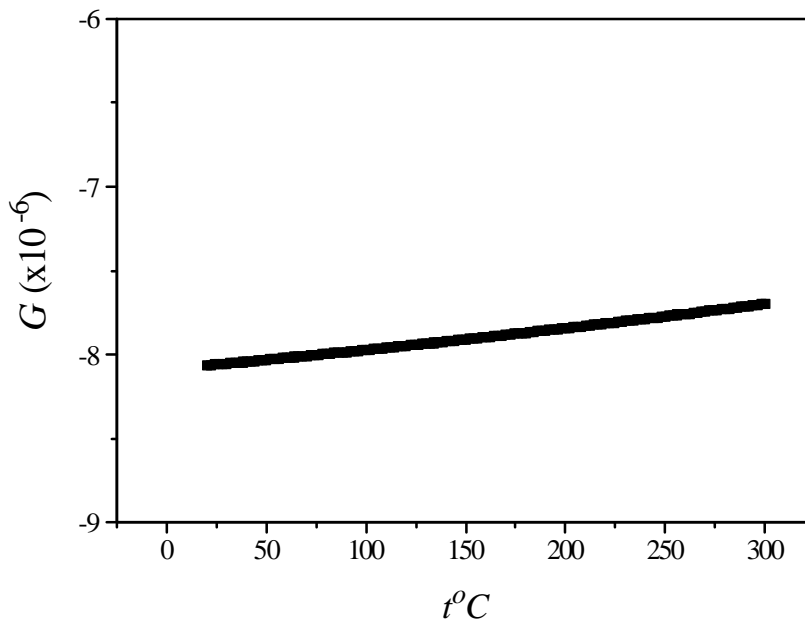


Fig.(IV.42). Variación de la actividad óptica  $G$  con la temperatura en el plano (101) del cuarzo.

#### IV.6.5.4. Reflexiones múltiples cuando sólo existe actividad óptica.

La figura (IV.43) muestra la disposición de la muestra uniáxica  $S$ , cuyo eje óptico es paralelo al haz incidente, el polarizador  $P$  y el analizador  $A$  con sus ejes de transmisión a un ángulo  $q$  y  $F$  del eje  $OX$  respectivamente.

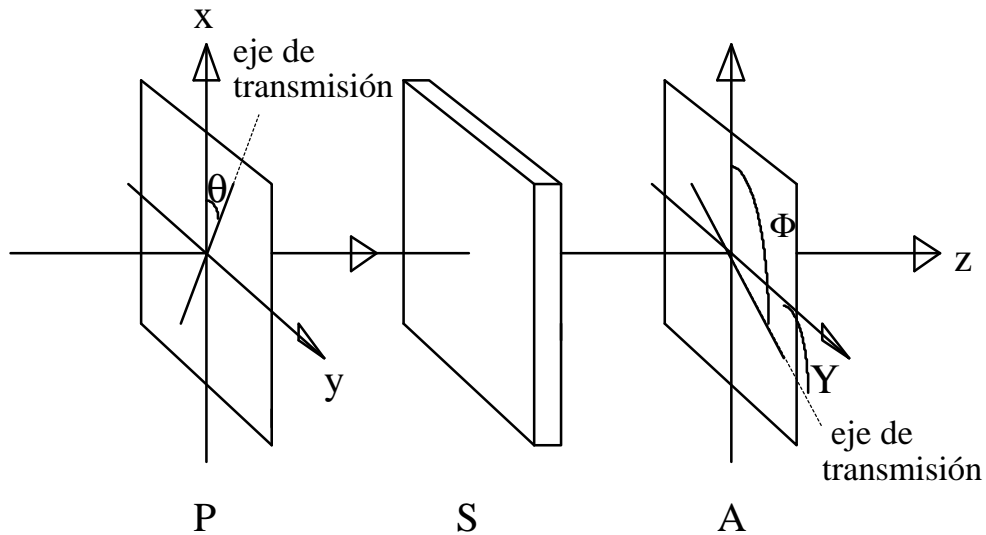


Fig.(IV.43). Representación esquemática de los azimut  $q$  de la luz linealmente polarizada emergente del polarizador P e incidente sobre la lámina cristalina S y  $F$  de la luz linealmente polarizada emergente del analizador A con respecto al eje OX así como el azimut  $U$  respecto del eje OY.

Siguiendo la disposición de la figura (IV.43) y el formalismo de Jones se tiene que la matriz del analizador puede expresarse por [8]

$$M_{an} = \begin{bmatrix} (1 + \cos 2\Phi \cos 2q) & (\sin 2\Phi \cos 2q - i \sin 2q) \\ (\sin 2\Phi \cos 2q + i \sin 2q) & (1 - \cos 2\Phi \cos 2q) \end{bmatrix} \quad (IV.97)$$

que se convierte en

$$M_{an} = \begin{bmatrix} (1 - \cos 2Y) & -\sin 2Y \\ -\sin 2Y & (1 + \cos 2Y) \end{bmatrix} \quad (IV.98)$$

al ser  $F = 90^\circ + U$ , es decir el azimut  $F$  respecto del eje OX. Se desprecia la elipticidad residual  $q$  del analizador. Por otra parte, para el polarizador [8]

$$J_i = \begin{bmatrix} \cos \theta \cos p - i \sin \theta \sin p \\ \sin \theta \cos p + i \cos \theta \sin p \end{bmatrix} \quad (IV.99)$$



que se convierte en

$$J_i = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix} \quad (\text{IV.100})$$

despreciando la elipticidad  $p$  del polarizador y para  $\mathbf{q} = 0$ .

La lámina cristalina plano-paralela que sólo presenta actividad óptica viene expresada por [22]

$$M = \exp(i\phi) \begin{bmatrix} \cos \phi & \text{sen } \phi \\ -\text{sen } \phi & \cos \phi \end{bmatrix}, \quad (\text{IV.101})$$

donde

$\mathbf{j} = \frac{\mathbf{p}}{l} \bar{n} d$  y  $\mathbf{f} = \mathbf{r} d$ , siendo  $\bar{n}$  un índice medio para las dos ondas circularmente polarizadas que se propagan a través del cristal y  $\mathbf{r}$  su poder rotatorio, dado por

$$\mathbf{r} = \frac{\mathbf{p}}{l} (n_r - n_l) \quad (\text{IV.102})$$

con  $n_r$  y  $n_l$  los índices de refracción de las ondas circulares dextrógira y levógira que se propagan respectivamente.

La intensidad transmitida en estas condiciones viene dada por  $J_F J_F^*$ , donde  $J_F = M_{an} \times M \times J_i$ . En presencia de reflexiones múltiples el vector de Jones  $J_F$  se convierte en  $J_F = M_{an} \times M' \times J_i$ , donde

$$M' = S \times M = (1 - r_o^2 e^{i2\phi}) \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \cos \phi & \sin \phi \\ -\sin \phi & \cos \phi \end{bmatrix}, \quad (\text{IV.103})$$

es la matriz de reflexiones múltiples [2]. Haciendo el producto de las matrices siguientes obtenemos el vector de Jones de la luz emergente del analizador:

$$J_F = \begin{bmatrix} (1 - \cos 2Y) & -\sin 2Y \\ -\sin 2Y & (1 + \cos 2Y) \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} 1 - r_o^2 e^{i2\phi} & 0 \\ 0 & 1 - r_o^2 e^{i2\phi} \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} \cos \phi & \sin \phi \\ -\sin \phi & \cos \phi \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix}$$

$$J_F = \begin{bmatrix} \cos \phi (1 - \cos 2Y) + \sin \phi \sin 2Y \\ -\cos \phi \sin 2Y - (1 + \cos 2Y) \sin \phi \end{bmatrix}. \quad (\text{IV.104})$$

Para la intensidad emergente,

$$I = J_F J_F^* = \left[ \cos^2 f (1 - \cos 2U)^2 + \sin^2 f \sin^2 2U + \sin 2f (1 - \cos 2U) \sin 2U \right. \\ \left. + \cos^2 f \sin^2 2U + (1 + \cos 2U)^2 \sin^2 f + \sin 2f \sin 2U (1 + \cos 2U) \right] \\ \times (1 - r_o^2 e^{-i2j}) (1 - r_o^2 e^{i2j}),$$

$$I = 4(1 - 2r_o^2 \cos 2j) \sin^2 [2(U + f)] = 4(1 - 2r^2) \sin^2 [2(U + f)]. \quad (\text{IV.105})$$

Si la intensidad debe ser mínima cuando el eje de transmisión del analizador esté cruzado con la onda linealmente polarizada que sale del cristal, debe cumplirse

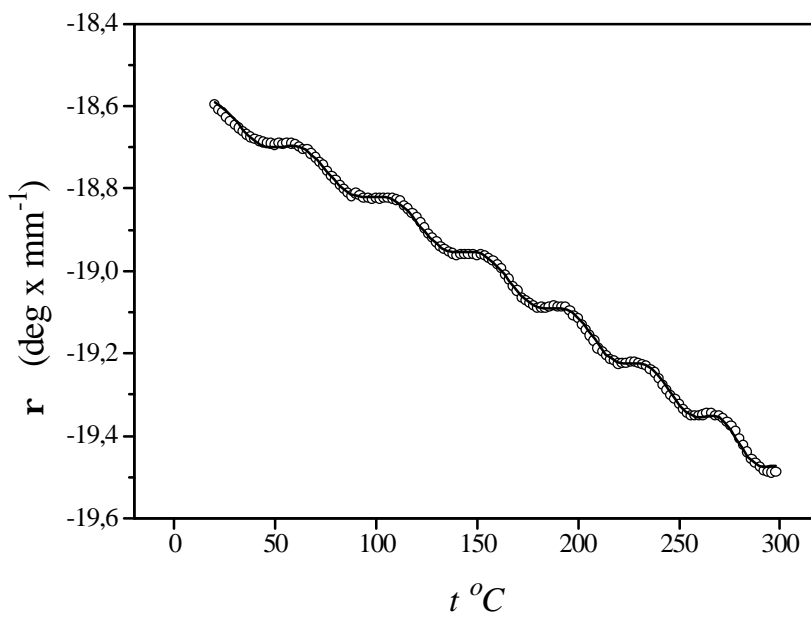
$$\frac{\partial I}{\partial Y} = 0, (1 - 2r^2) \text{sen}[4(Y + \phi)] = 0, \quad (\text{IV.106})$$

donde  $U + f$  será un ángulo pequeño si nos movemos en torno a la posición de máxima extinción. De esta manera,

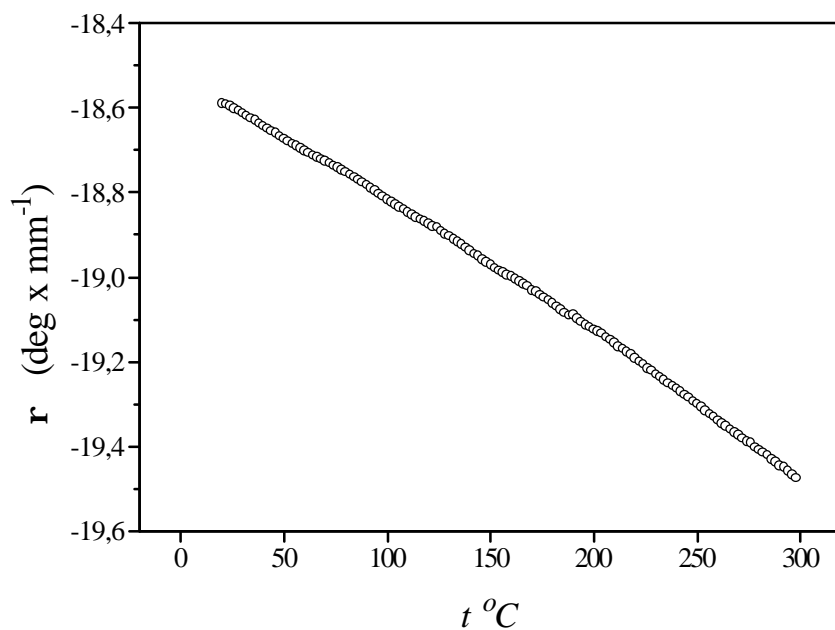
$$U_{exp} = U(1 - 2r^2) = -f_{exp} = -f(1 - 2r^2), \quad (\text{IV.107})$$

que expresa el ángulo que rota el plano de polarización a su paso por la muestra cuando tiene lugar el fenómeno de reflexiones múltiples.

La actividad óptica a lo largo del eje óptico satisface la ecuación (IV.107), como puede observarse en las figuras (IV.44) y (IV.45).

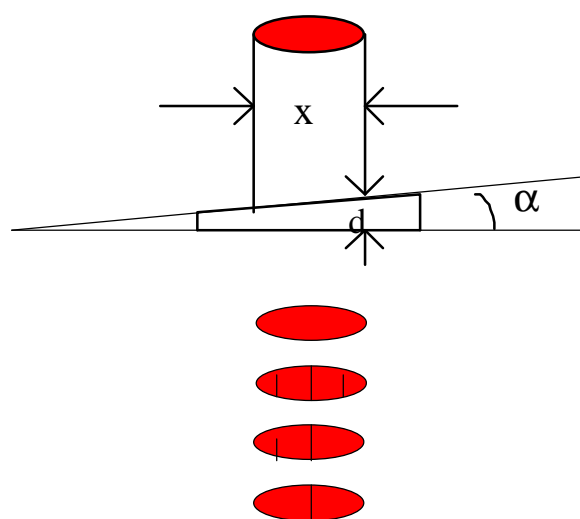


**Fig.(IV.44).** Variación del poder rotatorio por unidad de grosor con la temperatura en un plano (001) (círculos blancos) del cuarzo y el ajuste correspondiente (línea continua) a la ecuación (IV.107).



**Fig.(IV.45).** Variación del poder rotatorio óptico  $r$  por unidad de grosor con la temperatura en el plano (001) para otra muestra de cuarzo.

En la figura (IV.44) se aprecia el efecto de las interferencias, mientras que en la figura (IV.45) este efecto prácticamente desaparece. La presencia o no de modulación en los parámetros puede explicarse semi-cualitativamente en base a la existencia de un pequeño ángulo de cuña  $\alpha$  (figura (IV.46)) en las muestras supuestamente plano-paralelas ( $\alpha = 0$ ).



**Fig.(IV.46).** Franjas interferenciales en una cuña cristalina.

Según la teoría de interferencias, la presencia de un ángulo de cuña es el responsable de la aparición en el campo del haz luminoso de un patrón de franjas claras y oscuras de igual espesor (franjas de Fizeau), de forma que la distancia entre franjas interferenciales  $Dx$ , producidas cuando un haz de luz colimado incide sobre una lámina cristalina en forma de cuña de ángulo  $\alpha$ , depende de dicho ángulo, según

$$Dx = x_{m\acute{a}x} - x_{m\acute{i}n} = \frac{l}{2n\alpha} \quad (\text{IV.108})$$

A medida que la cuña se hace más pronunciada, disminuye la distancia entre franjas y el patrón se hace más abigarrado (múltiples franjas interferenciales en el campo). Por el contrario si el ángulo de cuña es muy pequeño,  $Dx$  será mayor y, eventualmente puede ocurrir que en el campo iluminado por el haz aparezca únicamente una franja interferencial clara u oscura .

La influencia que estos dos patrones interferenciales van a tener sobre los parámetros es diversa. En el primer caso, ángulo de cuña mayor y, por tanto muchas franjas claras y oscuras en el campo iluminado, la variación del grosor  $d$  y/o el índice de refracción  $n$  de la muestra con la temperatura llevará unida la salida de franjas interferenciales del campo de visión para que su posición sea ocupada por otra u otras, con un cambio casi inapreciable de la intensidad recogida por el detector. Por el contrario, si únicamente existe una franja interferencial en el campo, el que ésta sea clara u oscura puede acarrear cambios en la intensidad detectada considerablemente más significativos, llegando a ser del orden del 8% entre máximos y mínimos. Así, cuando la lámina se hace más plano-paralela, aumenta la interfranja, provocando el efecto de modulación por efecto de variación del grosor  $d$  y/o índice de refracción  $n$  con la temperatura del material.

La relación entre el poder rotatorio y la actividad óptica viene dada según [13],

$$\mathbf{r} = \frac{\mathbf{p} G}{l \bar{n}}. \quad (\text{IV.109})$$

De acuerdo con la ecuación (IV.107), tenemos la ecuación

$$\mathbf{r} = (\mathbf{r}_0 + \mathbf{r}_1 t + \mathbf{r}_2 t^2) \left[ 1 - 2r_0^2 \cos(\mathbf{j}_0 + \mathbf{j}_1 t + \mathbf{j}_2 t^2 + \mathbf{j}_3 t^3) \right], \quad (\text{IV.110})$$

donde los parámetros del ajuste en el caso de la figura (IV.45) puede verse en la tabla (IV.XII),

**Tabla (IV.X II). Parámetros ajustados según la ecuación (IV.110) para una muestra de cuarzo orientada por el plano (001).**

$\mathbf{r}_0 = - 18.56666 \pm 0.00297 \text{ (}^\circ\text{)(mm)}^{-1}$
$\mathbf{r}_1 = - 0.00235 \pm 0.00004 \text{ (}^\circ\text{)(mm)}^{-1}\text{(}^\circ\text{C)}^{-1}$
$\mathbf{r}_2 = - (2.4501 \pm 0.13407) \times 10^{-6} \text{ (}^\circ\text{)(mm)}^{-1}\text{(}^\circ\text{C)}^{-2}$
$\mathbf{j}_0 = 15795.91 \pm 2.41 \text{ (rad)}$
$\mathbf{j}_1 = 0.15545 \pm 0.00158 \text{ (rad)}\text{(}^\circ\text{C)}^{-1}$
$\mathbf{j}_2 = - 0.00017 \pm 0.00002 \text{ (rad)}\text{(}^\circ\text{C)}^{-2}$
$\mathbf{j}_3 = (5,6315 \pm 0.4273) \times 10^{-7} \text{ (rad)}\text{(}^\circ\text{C)}^{-3}$

#### IV.6.5.5. *Determinación de la dirección libre de actividad óptica.*

Para el cuarzo, las componentes del tensor girotropía verifica la expresión siguiente[23],

$$\begin{aligned} G(100) &= G(010) \\ G(101) &= G(100)\text{sen}^2 \mathbf{q} + G(001)\text{cos}^2 \mathbf{q} \end{aligned} \quad (\text{IV.111})$$

donde  $\mathbf{q}$  es el ángulo que forma la dirección de propagación con el eje óptico. En una temperatura de 20°C, se obtienen los siguientes resultados:  $G(100) = 6.11 \times 10^{-5}$ ;  $G(010) = 5.63 \times 10^{-5}$ ;  $G(101) = -8.1 \times 10^{-6}$  y  $G(001) = -10.11 \times 10^{-5}$ . Sustituyendo resultados, se obtiene el ángulo  $\mathbf{q} = 49^{\circ}.2$ , donde se ha tomado para la componente  $g_{11}$  el valor medio obtenido en los planos (100) y (010).

Por consiguiente existe una desviación  $d\mathbf{q}$  del valor teórico ( $\mathbf{q} = 47^{\circ}.72631$ ) respecto del valor determinado por nosotros ( $\mathbf{q} = 49^{\circ}.2$ ) a partir de los valores de actividad óptica obtenidos. Esta desviación resultante  $d\mathbf{q} = 1^{\circ}.47$ , está de acuerdo con la existencia de un "tilt" de  $1^{\circ}.37$  respecto del plano (101) puesto de manifiesto por un difractograma de rayos X realizado sobre nuestra muestra del plano (101), en el Departamento de Cristalografía, Mineralogía y Depósitos de Minerales de la Universidad de Barcelona.

Por tanto, la técnica polarimétrica empleada se confirma como una potente herramienta en el estudio de las propiedades de anisotropía óptica en cristales.

Finalmente, de la ecuación (IV.111), puede asimismo determinarse la dirección de propagación en el cristal para la cual no existe actividad óptica ( $k=0$ ). Tomando los valores de  $G(100)$  y  $G(001)$  determinados en este trabajo, se obtiene un valor del ángulo  $\mathbf{q}$  de  $52^{\circ} 42'$  a 25 °C y a 632.8 nm de longitud de onda, en donde  $\mathbf{q}$  está referido a la dirección del eje OZ. Este valor puede estar afectado de un error de  $\pm 30'$ , ya que el valor

de G(100) utilizado fue un valor medio de los G(100) y G(010) obtenidos a partir de muestras diferentes. El valor obtenido en este trabajo difiere del obtenido por Szivessy y Münster [18] en alrededor de  $4^\circ$ , si bien las medidas se hicieron en otra longitud de onda más baja,  $\lambda = 510$  nm, y por consiguiente no inmediatamente comparables.

#### IV.6.6. Reflexiones múltiples dependientes de la temperatura en cristales de $\text{LiNbO}_3$ y $\text{CaCO}_3$ .

Se aplicó la técnica HAUP en láminas plano-paralelas de  $\text{LiNbO}_3$  y  $\text{CaCO}_3$  orientadas por los planos (010), para observar la variación con la temperatura de los coeficientes HAUP.

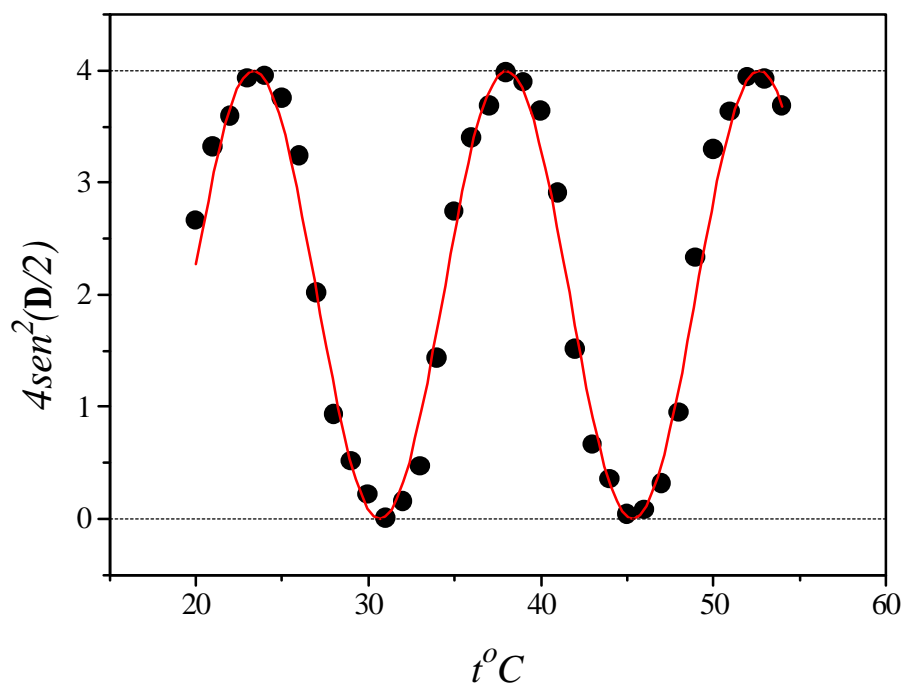
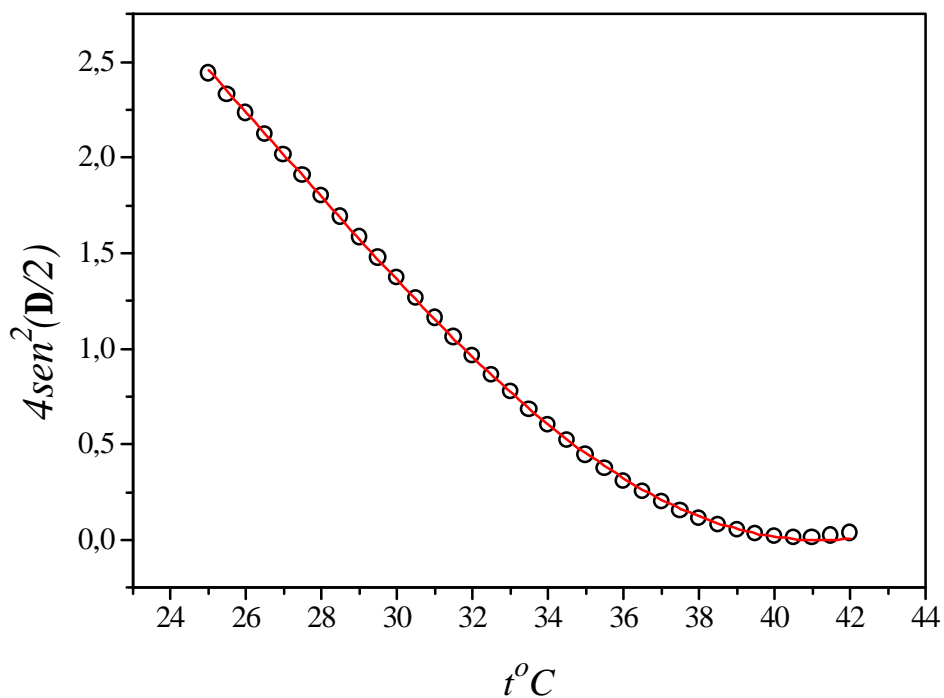


Fig.(IV.47). Dependencia con la temperatura de  $4\text{sen}^2(\mathbf{D}/2)$  para el plano (010) del  $\text{LiNbO}_3$ .





**Fig.(IV.48). Dependencia con la temperatura de  $4\text{sen}^2(\mathbf{D}/2)$  para el plano (010) de la Calcita.**

En las figuras (IV.47) y (IV.48) se representa la función  $4\text{sen}^2(\mathbf{D}/2)$  experimental (puntos negros y blancos respectivamente) con la temperatura para el Niobatio de Litio ( $\text{LiNbO}_3$ ) y la Calcita ( $\text{CaCO}_3$ ) así como el ajuste a dicha función (línea continua) considerando que el desfase  $\mathbf{D}$ , es de tipo lineal  $\mathbf{D} = A + BT$ , en el rango de temperaturas estudiado.

En las figuras (IV.47) y (IV.48) no puede observarse una marcada influencia de las interferencias sobre los parámetros  $C'$  del ajuste para estos dos casos en que los valores de la birrefringencia son moderado y alto, respectivamente. No obstante, en la figura (IV.47) ya comienza un cierto desajuste de los puntos experimentales a la curva teórica  $4\text{sen}^2(\mathbf{D}/2)$ . Sin embargo, si el barrido en temperaturas se realiza con mayor

resolución; disminuyendo el valor del paso de temperatura de 2 °C a 0.5 °C en el caso del  $LiNbO_3$  (figura (IV.49)) y de 0.5 °C a 0.1 °C en el de la Calcita (figura (IV.50)), si aparece una ondulación significativa, que es una puesta de manifiesto de la influencia de las reflexiones múltiples. En las figuras (IV.49) y (IV.50) se observa como los nuevos resultados obtenidos se ajustan marcadamente bien (línea continua) a la función teórica (IV.81).

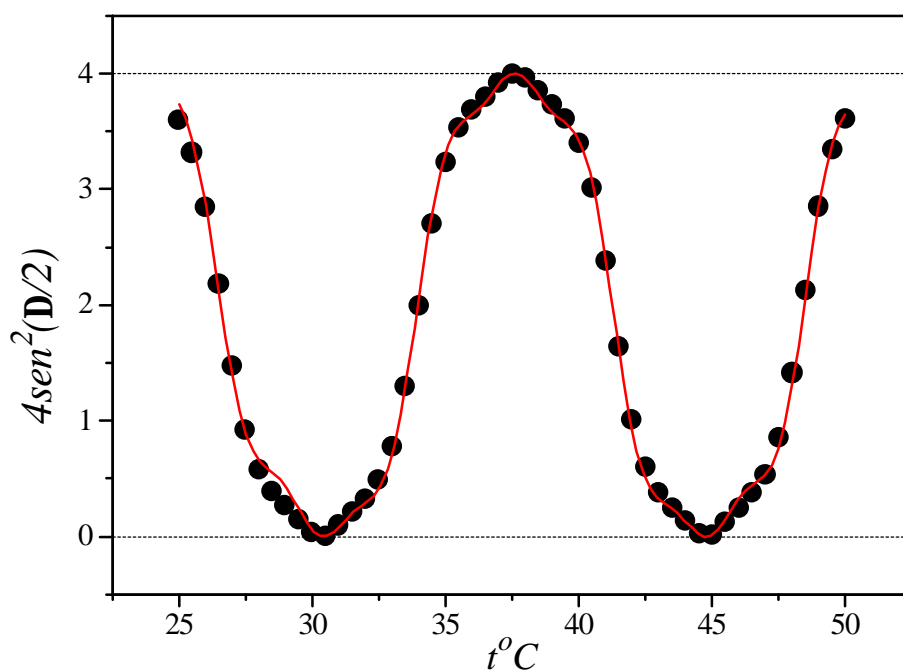
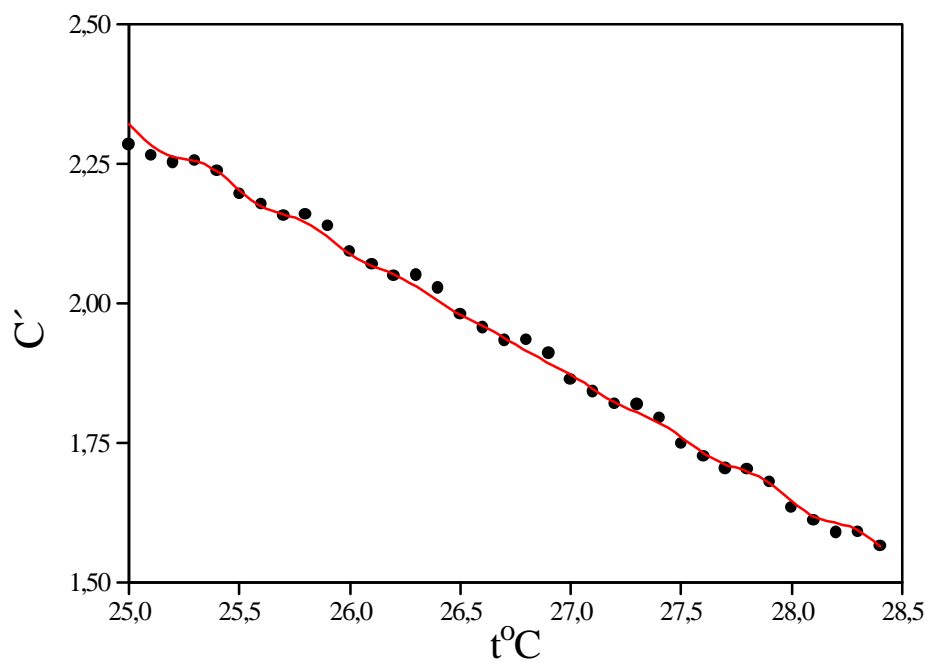


Fig.(IV.49). Dependencia con la temperatura de  $4\text{sen}^2(D/2)$  para el plano (010) del  $LiNbO_3$ .



**Fig.(IV.50).** Dependencia con la temperatura de  $4\text{sen}^2(\mathbf{D}/2)$  para el plano (010) de la Calcita.

## **IV.7. Anisotropía óptica en cristales pertenecientes a la familia de las palmieritas (KBM, KBNM, KNM, KPM y KBErM).**

En esta sección, se aplica la técnica HAUP para la determinación de la variación de la anisotropía óptica con la temperatura en algunos cristales de  $K_5Bi(MoO_4)$ ,  $K_5Bi_{1-x}Nd_x(MoO_4)$ ,  $K_5Nd(MoO_4)$ ,  $K_5Pr(MoO_4)$  y  $K_5Bi_{1-x}Er_x(MoO_4)$ , pertenecientes a la familia de las palmieritas y cuyas fórmulas abreviadas son KBM, KBNM, KNM, KPM y KBErM respectivamente.

### **IV.7.1. Introducción.**

Los molibdatos estudiados en esta sección, constituyen una familia de cristales uniaxiales, aunque existen serias dudas de la asignación de grupo espacial, es decir, si son cristales centrosimétricos o no. La existencia de actividad óptica puede ayudar a clarificar este aspecto. Por otra parte, la presencia de dopantes de tierras raras como el Neodimio o el Erblio, influyen en la anisotropía de los materiales.

El objetivo por tanto es, por una parte como influyen los dopantes en las propiedades de anisotropía óptica: birrefringencia y actividad óptica; y si existe dicroísmo lineal y/o circular en las muestras a estudio, ya que esta familia de cristales tiene la particularidad de presentar absorción en ciertas longitudes de onda.

Las medidas HAUP en este trabajo no tienen en cuenta la existencia del dicroísmo lineal y/o circular cuando coexisten con la birrefringencia y la actividad óptica. Este tipo de medidas se ha llevado a cabo por autores como Perekalina y col. [1], Baturin y col. [2]. Con la técnica HAUP, ya ha sido investigado por Moxon y col. [3], Kremers y col. [4].

Como se ha discutido anteriormente la técnica HAUP, al igual que otras muchas técnicas polarimétricas, no permite determinar el desfase total  $D$  entre las dos modos ortogonales que se propagan en el medio. Únicamente es posible determinar el desfase relativo  $D_R = D - 2pm$  ( $m$  un número entero) vía la ecuación (III.20). Por tanto, para

obtener la birrefringencia absoluta  $Dn$  en cualquier temperatura y/o longitud de onda es necesario determinar un valor inicial de ésta por algún otro método. Este valor inicial de la birrefringencia (en alguna temperatura y/o longitud de onda prefijada), junto con el conocimiento del grosor de la muestra  $d$ , permite determinar el número entero  $m$  y, por consiguiente,  $Dn$  en cualquiera otra temperatura y/o longitud de onda mediante la ecuación

$$\Delta n = (\lambda / d) [m + (\Delta_R / 2\pi)] \quad (\text{IV.112})$$

Por otra parte, la elipticidad  $k$  (a partir de la cual se obtiene la actividad óptica  $G$ ) y la rotación de la indicatriz óptica  $Dq$  pueden determinarse de las relaciones (III.31) y (III.32), respectivamente, si previamente se calculan los valores de los parásitos  $p$ ,  $q$ ,  $g$  y  $dU$ . La eliminación de estos errores sistemáticos es esencial dado que sus valores son del mismo orden de magnitud de los valores esperados para la elipticidad  $k$  ( $\sim 10^{-3} - 10^{-4}$ ).

En cristales ópticamente inactivos donde  $k = 0$ , el proceso de eliminación de los parásitos  $p$ ,  $q$ ,  $g$  y  $dU$  se basa en las ecuaciones (IV.5) y (IV.6). Sin embargo, cuando los cristales son ópticamente activos, la extracción de los parásitos instrumentales no es tan simple. Se han propuesto varios métodos para determinar los parásitos en materiales que presenta simultáneamente birrefringencia lineal y circular. Sin embargo, el método de repetir el proceso de barrido para dos posiciones de la muestra rotadas entre sí  $90^\circ$ , parece ser el más apropiado [5] (sección 2.2). En este caso, puesto que tanto  $2k$  como  $D$  cambian de signo con la rotación, el parásito  $g$  puede obtenerse restando los valores del parámetro  $D'$  obtenidos en las dos posiciones de la muestra, si previamente se han determinado los valores de  $dU$  en tales posiciones a partir de los valores de  $D'$  en que  $D = 2np$  (con  $n$  entero).

### IV.7.2. Resultados y discusión.

En las tablas IV.XIII(a) -(b) se listan las muestras analizadas en este trabajo, junto con información referente a los planos de corte de las láminas, grosores y clase cristalina asignada.

En todos los casos las medidas se realizaron utilizando el procedimiento descrito en el apartado anterior. Los barridos se desarrollaron en áreas angulares de  $0.5^\circ \times 0.5^\circ$  alrededor de la posición de máxima extinción, moviendo polarizador y analizador en pasos de 3 min. de arco. Las medidas se repitieron para diferentes temperaturas de las muestras en el rango desde temperatura ambiente hasta  $60^\circ\text{C}$  ú  $80^\circ\text{C}$ .

**Tabla IV.XIII(a). Materiales utilizados con eje óptico en el plano del cristal ( - ).**

<i>Cristal ( <math>\uparrow</math> )</i>	<i>Grupo espacial</i>	<i>Birrefringencia</i>	<i>Actividad óptica</i>
KBM $d = 1.2$ mm	$P\bar{3}m1$ ó $P\bar{3}$	x	x
KBNM (x = 0.001) $d = 1.1$ mm		x	x
KNM $d = 0.6$ mm	$P2/m$ ó $P2$ ó $Pm$	x	x
KPM $d = 1.2$ mm		x	x
KBErM (x = 0.005) $d = 1.5$ mm		x	x
KBErM (x = 0.050) $d = 1.4$ mm		x	x
KBErM (x = 0.100) $d = 1.1$ mm		x	x
KBErM (x = 0.200) $d = 0.9$ mm		x	x
KBErM (x = 0.400) $d = 1.7$ mm		x	x

(x) Existencia de Birrefringencia y/o Actividad Óptica.

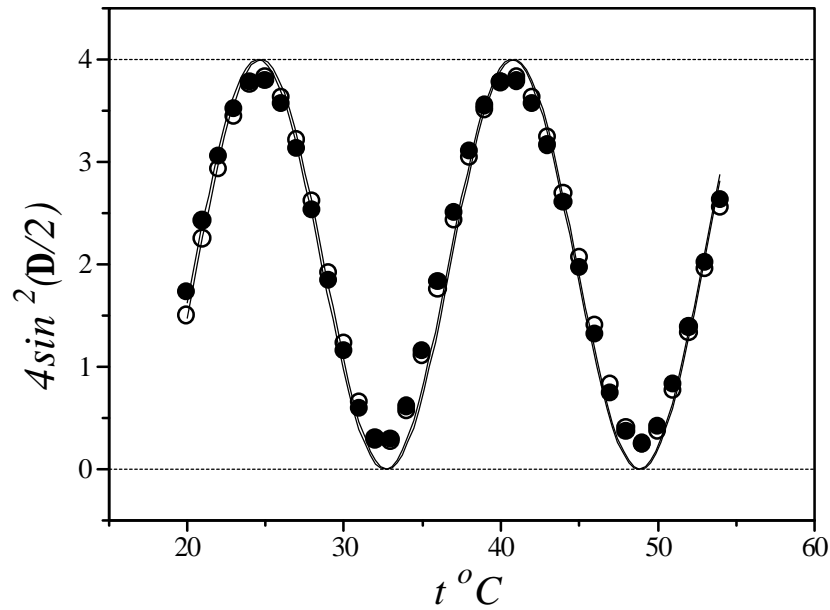
**Tabla IV.XIII(b). Materiales utilizados con eje óptico perpendicular al plano del cristal (•).**

<i>Cristal (•)</i>	<i>Grupo espacial</i>	<i>Birrefringencia</i>	<i>Actividad Óptica</i>
KBM $d = 0.7$ mm	$P\bar{3}m1$ ó $P\bar{3}$	0	x (*)
KBNM (x = 0.01) $d = 1.1$ mm		0	x (*)
KNM $d = 0.6$ mm	$P2/m$ ó $P2$ ó $Pm$	0	x (*)
KPM $d = 0.75$ mm		0	x (*)
KBErM (x = 0.40) $d = 0.6$ mm		0	x

(x) Existencia de Actividad Óptica.

(\*) Existencia de dicroísmo circular.

En la fig.(IV.51) se representan los valores de  $C'$  frente a la temperatura para uno de los especímenes estudiados. Se observa que tanto los valores de  $C'$  obtenidos cuando los barridos se realizan alrededor del eje rápido de la muestra (círculos vacíos), cómo los obtenidos con la muestra rotada  $90^\circ$  (círculos oscuros) se ajustan muy bien a una función  $4 \text{sen}^2(\mathbf{D}/2)$  (línea continua). Los únicos desacuerdos se presentan alrededor de los máximos y mínimos. Ello se debe muy posiblemente a la variación del espesor de la lámina de punto a punto del campo iluminado por el haz láser (existencia de un ángulo de cuña en la muestra) [6].



**Fig.(IV.51).** Dependencia con la temperatura del coeficiente  $C'$  para sendas posiciones de la muestra con el eje rápido paralelo y perpendicular al polarizador (círculos vacíos y oscuros).

En la tabla (IV.XIV) se dan los desfases relativos, normalizados al grosor de las muestras  $d$ , ( $D_R / d$ ), determinados a partir de los parámetros  $C'$  de cada material. Dichos desfases relativos están relacionados con las birrefringencias absolutas  $Dn$  a través de la ecuación (IV.112).

**Tabla (IV.XIV).** Desfase relativo por unidad de grosor,  $DR/d$  ( $\text{rad} \cdot \text{mm}^{-1}$ ).

$t^{\circ}C$	$KBM$	$KBNM$ ( $x=0.001$ )	$KNM$	$KPM$
20	4.04	3.67	-0.93	-1.15
25	3.00	2.00	-0.98	-1.25
30	0.95	0.69	-1.04	-1.34
35	-0.95	-1.28	-1.09	-1.39
40	-2.23	-2.39	-1.14	-1.41
45	-3.94	-4.12	-1.20	-1.43
50	-5.78	-5.17	-1.25	-1.42
55	-6.90	-6.96	-1.31	-1.42



En la fig. (IV.52) se observa que todas las muestras listadas en la tabla (IV.XIII), y cortadas según los planos (100) ó (010), presentan birrefringencias que decrecen linealmente con el incremento de la temperatura. Los coeficientes de variación térmica de la birrefringencia (pendientes de las rectas de la figura (IV.52)) toman valores que van desde  $-3.03 \times 10^{-5}$  para los casos del KBM y del KBNM hasta aproximadamente cero para los casos del KNM y el KPM. Es importante observar que el punto de corte de todas las rectas mostrado en la fig. (IV.52), no indica necesariamente que todos los materiales presentan la misma birrefringencia en esa temperatura. Este efecto es más bien debido a la naturaleza relativa de las magnitudes expresadas en la tabla (IV.XIV) y la figura (IV.51). Únicamente el paso de los valores relativos de la tabla (IV.XIV) a birrefringencias absolutas, a través de la ec. (IV.112), permitiría estimar si el efecto indicado es real o las rectas correspondientes se separan sin cortarse en ningún punto del rango de temperaturas analizado. A pesar de los valores relativos obtenidos, la variación lineal de la birrefringencia con la temperatura y el cambio de pendiente observado de muestra a muestra si son características reales del comportamiento de estos materiales.

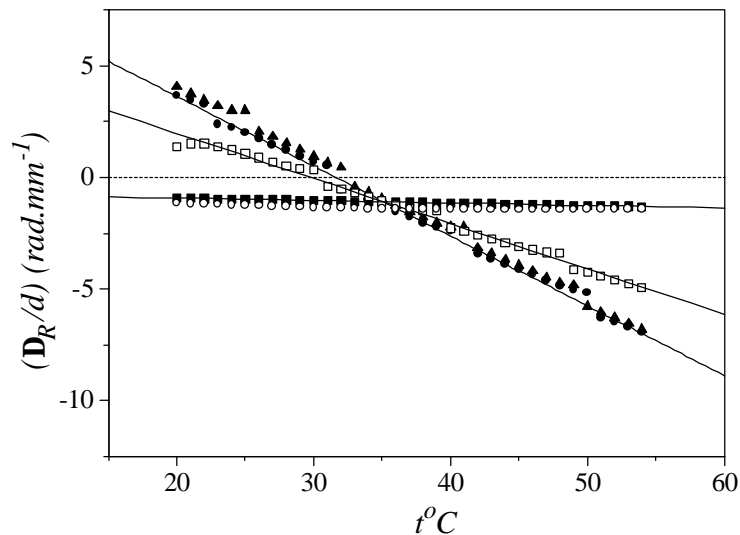
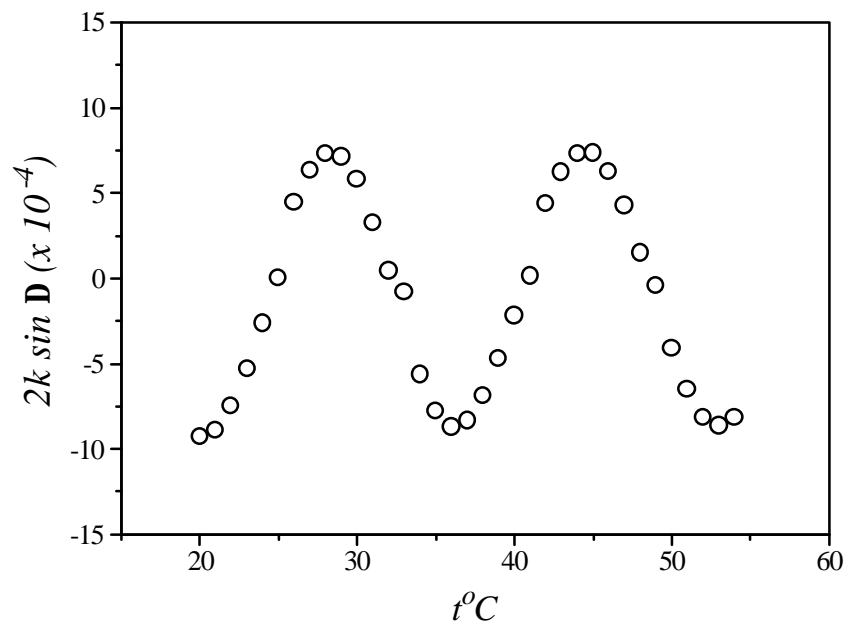


Fig.(IV.52). Representación del desfase relativo por unidad de grosor frente a la temperatura. Los símbolos  $\blacktriangle$ ,  $\bullet$ ,  $\circ$ ,  $\blacksquare$ ,  $\circ$ , corresponden a los valores experimentales de los cristales de KBM, KBNM(x=0.001), KBErM(x=0.4), KNM y KPM respectivamente (orientación del eje óptico paralelo a la superficie de las muestras).

Al mismo tiempo que la birrefringencia relativa, en todas las muestras de la tabla (IV.XIII) (muestras cuyo eje óptico se sitúa en la superficie de la lámina) se ha podido determinar sin lugar a dudas la elipticidad  $k$  vía parámetro  $D'$  (fig. (IV.53)). Este hecho indica inequívocamente la presencia de actividad óptica en esa dirección. La casi constancia con la temperatura de las elipticidades  $k$  obtenidas a partir de la ec. (III.31), y la relación  $k = G / (2\bar{n}Dn)$ , sugieren que los coeficientes de girotropía de éstos materiales varían con la temperatura de forma análoga a cómo lo hacen sus respectivas birrefringencias, si bien sus valores absolutos son alrededor de 4 órdenes de magnitud más bajos.



**Fig.(IV.53). Dependencia con la temperatura de la función  $2k \sin D$  para el KBM orientado con el eje óptico en el plano de la muestra.**

Las muestras de los materiales listados en la tabla IV.XIII(b), cortadas con su eje óptico perpendicular a la superficie de la lámina (plano (001)), no presentan birrefringencia lineal detectable. Tampoco se detecta claramente la rotación del plano de polarización de la luz cuando se propaga en la dirección del eje óptico. Sin embargo, su inserción entre polarizadores cruzados, en la platina de un microscopio de luz

polarizada, provocan el paso de luz por el analizador sin que en ningún caso pueda ser extinguida por rotación de las muestras. Esto sólo puede ser explicado si el material presenta actividad óptica en esta dirección (eje óptico).

Medidas de la intensidad transmitida por las muestras en la dirección del eje óptico, cuando se incide con luz circularmente polarizada, indican una significativa diferencia en la transmisión según la luz incidente sea levógira o dextrógira. Trabajando con dos luces circularmente polarizadas de sentidos contrarios, en la longitud de onda de 632.8 nm, se observan razones de intensidad transmitida de las componentes dextrógira a levógira que van de 1.25 en el caso del KBM a 1.9 en el caso del KPM. Esta diferencia de absorción de las muestras según que la luz sea circularmente polarizada a derechas o izquierdas sugiere la presencia de un fuerte dicroísmo circular en la dirección del eje óptico. Tal dicroísmo produciría la absorción selectiva de uno de los modos de propagación circulares, dando como resultado que la luz emergente sea elípticamente polarizada en vez de linealmente polarizada, como cabría esperar del paso de la luz a través de un medio que presenta únicamente actividad óptica. Este fenómeno de polarización elíptica de la luz emergente por dicroísmo circular sería el responsable de la no detección clara en estas muestras de la actividad óptica a lo largo del eje óptico; al contrario de lo que ocurre con otros materiales, como por ejemplo el cuarzo.

**Tabla (IV.XV). Desfase relativo por unidad de grosor,  $DR/d$  (rad.mm<sup>-1</sup>).**

$t^{\circ}C$	$KBErM$ ( $x=0.005$ )	$KBErM$ ( $x=0.050$ )	$KBErM$ ( $x=0.100$ )	$KBErM$ ( $x=0.200$ )	$KBErM$ ( $x=0.400$ )
20	2.18	3.36	-1.33	0.75	1.52
24	1.59	1.65	-2.19	0.36	1.30
28	0.55	1.24	-3.05	-0.58	0.94
32	0.42	0.69	-3.92	-1.05	0.59
36	-1.11	-1.03	-4.78	-1.54	0.34
40	-1.97	-1.59	-5.64	-2.00	-0.49
44	-2.57	-3.07	-6.50	-2.42	-0.83
48	-3.59	-3.66	-7.36	-2.78	-1.18

52	-3.94	-5.27	-8.23	-3.56	-1.46
56	-5.04	-5.84	-9.08	-3.94	-2.26
60	-5.93	-6.13	-9.95	-4.37	-2.55
64	-6.54	-7.75	-10.81	-4.81	-2.90
68	-7.31	-8.25	-11.67	-5.25	-3.21
72	-7.88	-9.82	-12.53	-5.67	-3.34
76	-8.71	-10.33	-13.40	-5.91	-4.26
80	-9.26	-10.62	-14.26	-6.89	-4.58
84	-10.00	-12.11	-15.12	-7.29	-4.91
88	-10.47	-12.60	-15.98	-7.70	-5.16

( $x=0.005$ ) Concentración de Erblio.

**Tabla (IV.XVI). Coeficientes de variación térmica de la birrefringencia y actividad óptica,  $dDn/dt$  y  $(1/\bar{n})(dG/dt)$  respectivamente.**

<i>Cristal</i> ( $\uparrow$ )	$dDn/dt$ ( $\times 10^{-5}$ ) ( $^{\circ}C$ ) $^{-1}$	$(1/\bar{n})(dG/dt)$ ( $\times 10^{-8}$ ) ( $^{\circ}C$ ) $^{-1}$
KBM	-3.031	-3.4
KBEM ( $x = 0.005$ )	-2.870	-3.2
KBEM ( $x = 0.050$ )	-2.427	-2.7
KBEM ( $x = 0.100$ )	-1.974	-2.2
KBEM ( $x = 0.200$ )	-1.350	-1.5
KBEM ( $x = 0.400$ )	-1.057	-1.2

En el caso de las muestras de KBM con diferente concentración de Er (KBEM), se ha medido simultáneamente birrefringencia y actividad óptica en todas las muestras cortadas con el eje óptico paralelo a la superficie de la lámina.

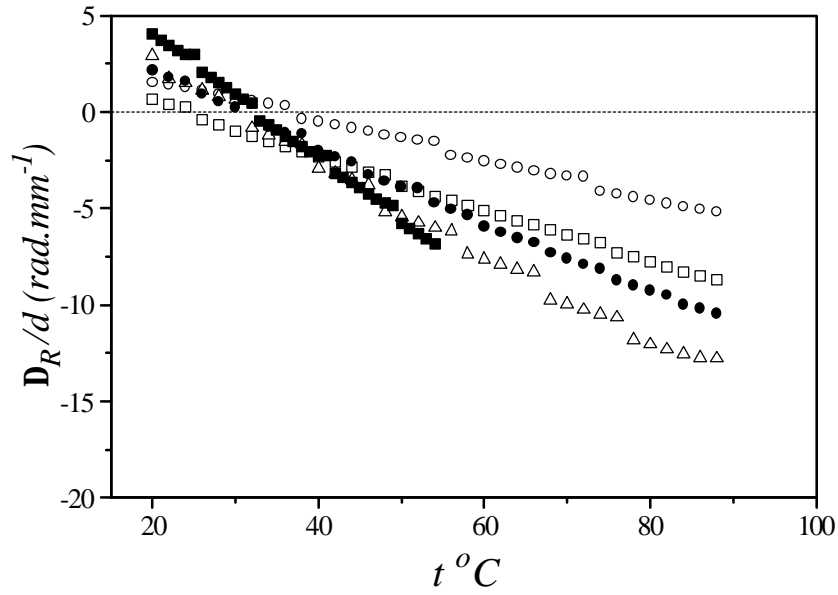


Fig.(IV.54). Representación del desfase relativo por unidad de grosor frente a la temperatura. Los símbolos O, •, D, ● y ■ corresponden a los valores experimentales de los cristales de KBERM con concentraciones 0.4, 0.2, 0.05, 0.005 y 0 de Erblio respectivamente (orientación del eje óptico paralelo a la superficie de las muestras).

En la tabla (IV.XV) y la fig.(IV.54) se observa que la birrefringencia presenta un comportamiento similar con la temperatura al observado en las muestras de la tabla (IV.XIII). En el caso de las muestras de KBERM la birrefringencia y la actividad óptica también disminuyen linealmente con el incremento de temperatura. Tales variaciones (pendientes de las rectas correspondientes) son más acusadas en las muestras con menor concentración de Erblio, cómo se observa en la tabla (IV.XVI) donde se presentan los coeficientes de variación térmica de la birrefringencia y la actividad óptica. En las figuras (IV.55) y (IV.56) se representan estos coeficientes frente a la concentración de Erblio. Para el coeficiente de variación térmica de la birrefringencia puede obtenerse un ajuste, línea continua de la fig. (IV.55), de acuerdo con la expresión

$$(dDn/dT)_o + a e^{-bx}, \quad (IV.113)$$

siendo los parámetros del ajuste  $(dDn/dT)_o = -0,89492$ ;  $a = -2.0942$  y  $b = 0,14505$ .

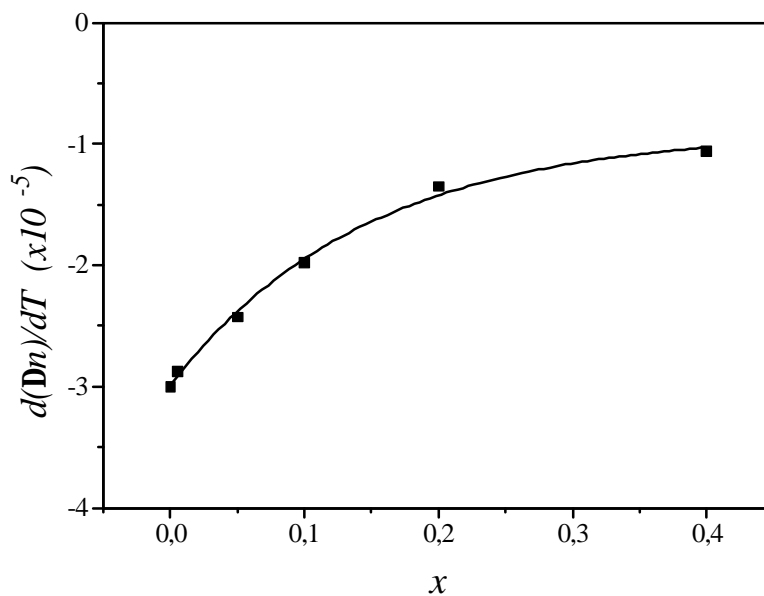
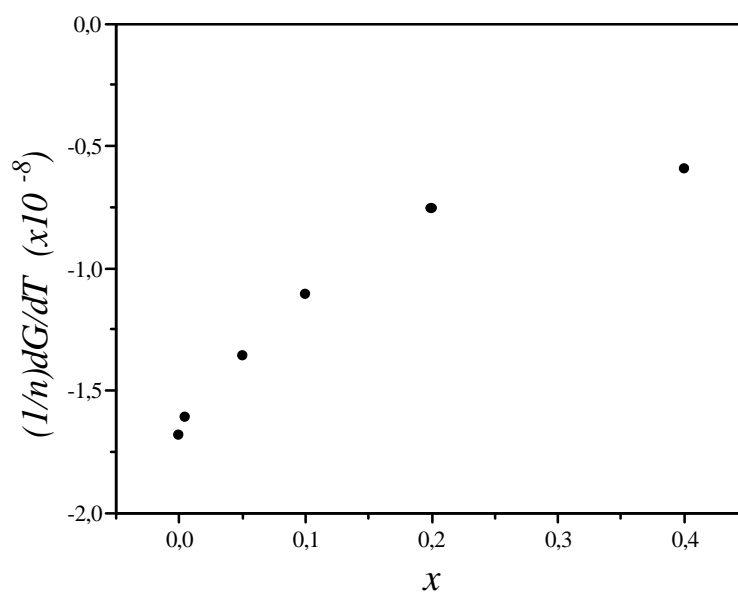


Fig.(IV.55). Variación del coeficiente de variación térmica de la birrefringencia con la temperatura para distintas concentraciones de Erblio (orientación del eje óptico paralelo a la superficie de las muestras).



**Fig.(IV.56). Variación del coeficiente de variación térmica de la actividad óptica con la temperatura para distintas concentraciones de Erblio (orientación del eje óptico paralelo a la superficie de las muestras).**

Al igual que en el caso de las muestras de la tabla (IV.XIII), la muestra de KBErM ( $x = 0.4$ ) cortada según el plano (001) tampoco presenta birrefringencia. Sin embargo, en este caso se ha podido medir con claridad una rotación del plano de polarización de la luz emergente de  $4.45^\circ$ . Asimismo, no se observa diferencia apreciable, ( $\leq 1\%$ ), en la razón de intensidades transmitidas por las componentes circulares dextrógira y levógira en la dirección del eje óptico. Ello indica que no existe dicroísmo circular en esa dirección; contrariamente a lo observado en las muestras de la tabla (IV.XIV).

Por tanto hemos medido simultáneamente la birrefringencia y actividad óptica en muestras cristalinas, pertenecientes a la familia de las palmieritas., cortadas según el plano (100) ó (010). Se observa que tanto la birrefringencia cómo la actividad óptica decrecen linealmente con la temperatura, siendo los coeficientes de variación térmica diferentes y decrecientes del KBM al KPM, en los casos de la tabla (IV.XIV), y con la concentración de Er en el caso de las muestras de KBErM. Asimismo se constata la ausencia de birrefringencia a lo largo del eje óptico en todos los casos estudiados, así cómo la existencia de actividad óptica en esa dirección. Ello indica que todos los materiales son ópticamente uniaxiales y deben pertenecer a una clase no centrosimétrica (posiblemente sistema trigonal y clase activa : 3, 32, 6 ó 622 ), en contra de la asignación hecha por *Lazoryak y Efremov* [7] a partir de sus medidas de rayos X.

### **IV.7.3. Detección de dicroísmo.**

Se ha detectado la presencia de dicroísmo circular en los Molibdatos disponibles. Esto es, un desfase dado por

$$D_k = \frac{2p d}{l} (k_l - k_d) = 2ds, \quad (IV.114)$$

con  $k_r$  y  $k_l$  los coeficientes de extinción de los modos circularmente polarizados que se propagan dentro del material.

Las medidas de la luz circularmente polarizada transmitida por las muestras indica existencia de un fuerte dicroísmo circular en la dirección del eje óptico, a excepción del KBErM ( $x = 0.4$ ) en el que tal efecto no se ha podido observar. En la figura (IV.57) se observa como dos posiciones consecutivas de extinción de la muestra de KPM hace que exista dicroísmo circular.

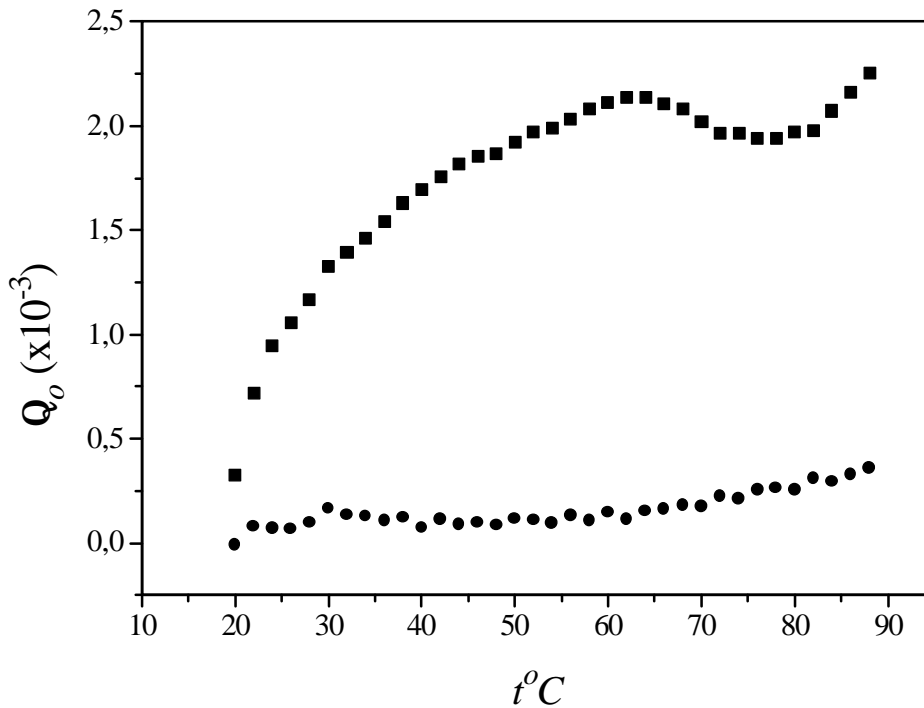


Fig.(IV.57). Variación del ángulo  $Q_0$  para dos posiciones consecutivas de extinción de la muestra de KPM.

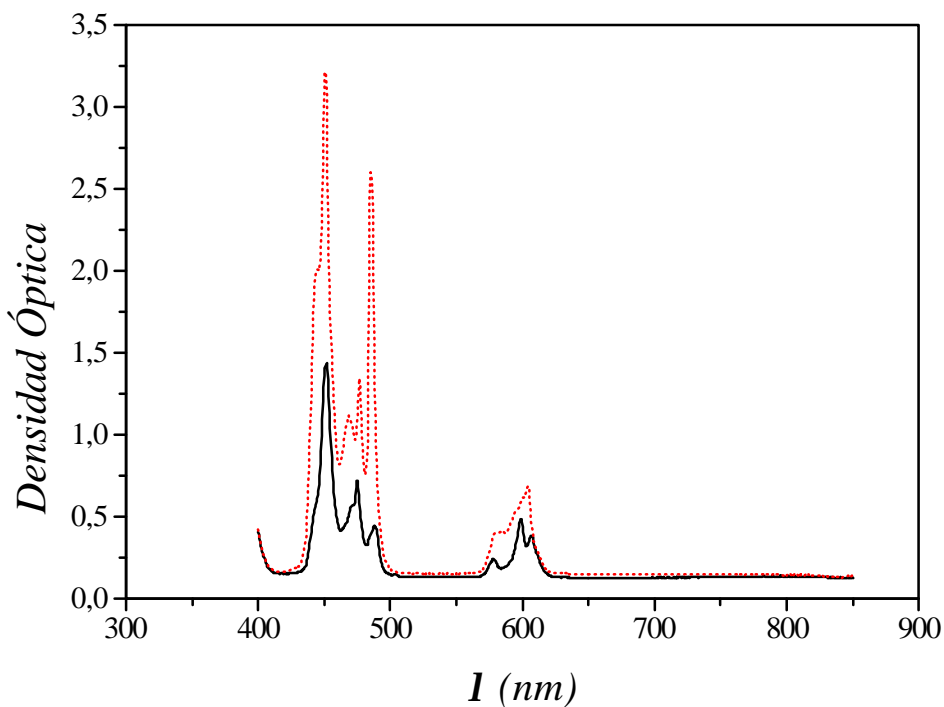
Por otra parte el dicroísmo lineal produce una diferencia de fase dada por

$$D_E = \frac{2p d}{l} (k_1 - k_2) = 2de, \quad (IV.115)$$



con  $k_1$  y  $k_2$  los coeficientes de extinción de los dos estados ortogonales lineales que se propagan dentro del cristal.

Si bien el dicroísmo lineal puede ser despreciable en la longitud de onda de 632.8 nm, puede existir en otras regiones de longitud de onda. Para confirmarlo hemos hecho dos barridos de absorción en el espectro visible utilizando luz polarizada lineal en direcciones perpendiculares (Espectrofotómetro del Departamento de Física Fundamental y Experimental, Universidad de La Laguna)). En la figura (IV.58) se aprecia como en la región inferior del espectro aparece dicroísmo lineal.



**Fig.(IV.58). Espectro de absorción en dos posiciones ortogonales de luz polarizada (línea negra y roja) para la muestra de KPM.**

En la longitud de onda estudiada (632.8 nm) el dicroísmo lineal es inapreciable. Se observa que alrededor de 450 y 600 nm existe un coeficiente de absorción dado, a partir de la Densidad Óptica ( $D.O.$ ) según

$$D.O. = \log_{10} \left( \frac{1}{T} \right) = \log_{10} \left( \frac{I_o}{I} \right) \quad (IV.116)$$

donde  $T$  es la transmitancia de la muestra igual al cociente entre la intensidad transmitida  $I$  y la intensidad incidente  $I_o$ .

Cuando existe absorción en el material, la intensidad transmitida se ve reducida a

$$I(I) = I_o(I) e^{-a(I)z} \quad (IV.117)$$

siendo  $z$  la distancia recorrida por la luz dentro del material y  $\alpha$  el coeficiente de absorción del cristal. Si la intensidad se reduce a  $(I/e)$  cuando la luz atraviesa la lámina cristalina de espesor  $d$ , entonces el coeficiente de absorción queda definido como

$$a(I) = \frac{2.303 \times (D.O.)}{d} \quad (IV.118)$$

En las regiones alrededor de 450 y 600 nm se observa una diferencia entre los coeficientes de absorción del material paralelo y perpendicular al eje óptico, produciendo el desfase por dicroísmo lineal  $D_E$ , que mostramos en la figura (IV.59).

En la figura (IV.60), se muestra la diferencia entre los coeficientes de extinción paralelo y perpendicular al eje óptico.

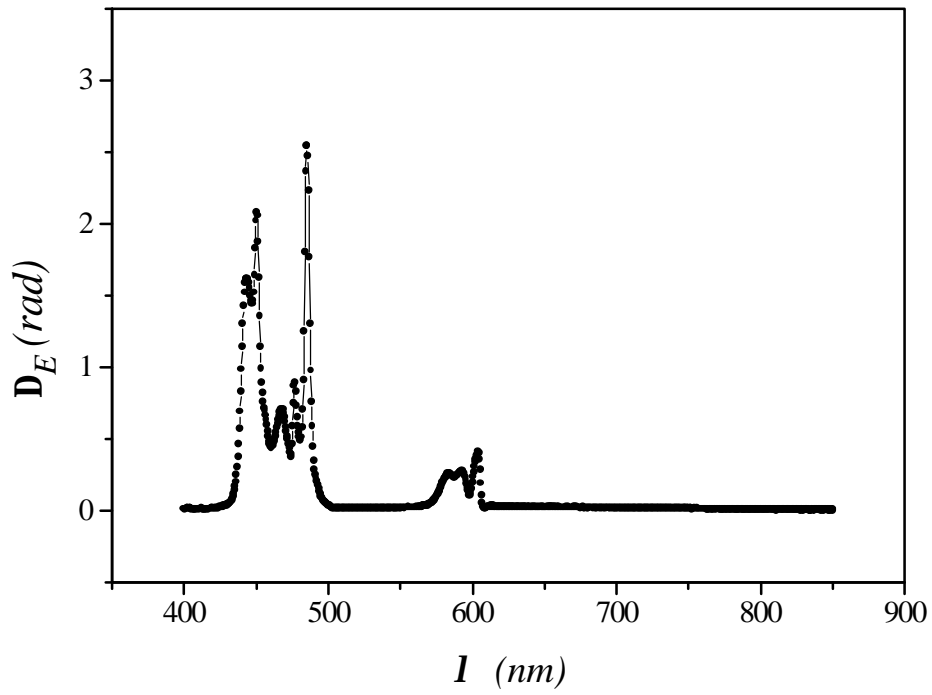


Fig.(IV.59). Espectro del desfase por dicroísmo lineal para la muestra de KPM.

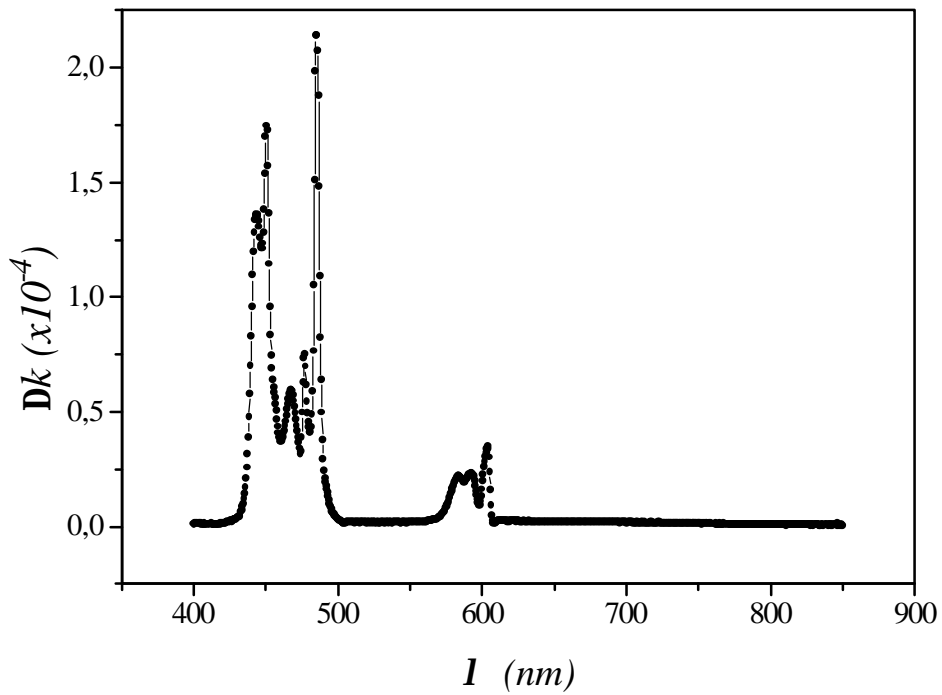


Fig.(IV.60). Espectro del dicroísmo lineal para la muestra de KPM.

## **Bibliografia**

## **IV.8. Referencias.**

### **IV.1-2.**

1. T.A. Maldonado, T.K. Gaylord. *Appl. Opt.* **28**, 2075-2086 (1989).
2. Committee Personnel. "Standards on Piezoelectric crystals". *Proc. Institute of Radio Engineers.* **37**, 1378-1395 (1949).
3. J. Kobayashi, T. Asahi, S. Takahashi and A.M. Glazer. *J. Appl. Cryst.* **21**, 479-484 (1988).
4. J.R.L. Moxon and A.R. Renshaw. *J. Phys.: Condens. Matter*, **2**, 6807-6836 (1990).
5. J. Kobayashi, M. Takada, N. Hosogaya and T. Someya. *Ferroelect. Lett.* **8**, 145-152 (1988).
6. M. Takada, N. Hosogaya, T. Someya and J. Kobayashi. *Ferroelectrics*, **96**, 295-300 (1989).
7. W.H. Press, B.P. Flannery, S.A. Teukolsky and W.T. Vetterling. *Numerical Recipes in C, The Art of Scientific Computing*. Cambridge University Press, New York (1988).
8. D.A. Holmes. *J. Opt. Soc. Am.* **54**, 1115-1120 (1964).

### **IV.3.**

1. J. Kobayashi, Y. Uesu and H. Takehara, *J. Appl. Cryst.* **16**, 212 (1983).
2. J. Kobayashi, K. Uchino, H. Matsuyama and K. Saito, *Appl. Phys.*, **69**, 409 (1991).
3. J. Etxebarria, J. Ortega and T. Brezweski, *J. Phys.: Condens. Matter*, **4**, 6851 (1992).
4. O.S. Kushnir, Y. I. Shopa and O.G. Vlokh, *Ferroelectrics*, **143**, 187-193 (1993).
5. B.T. Matthias, C.E. Miller and J.P. Remeika, *Phys. Rev.*, **104**, 849 (1959).
6. J. Etxebarria, *Proceedings of International Conference on Aperiodic Crystals*, Les Diablerets, Switzerland (1994).
7. V.A. Kizel, Yu. I. Krasilov, and V.I. Burkov, *Sov. Phys. Usp.*, **17**, 745-773 (1974).
8. L.G. Lomova, A. S. Sonin and T.A. Regul'skaya, *Sov. Phys. Cryst.*, **13**, 68-70 (1968).

9. J.A. Gonzalo and J.R. López-Alonso, *J.Phys.Chem.Solids*, **25**, 303-310 (1964).

#### IV.4-5.

1. S. Hess and W. Eysel. *J. Thermal Analysis*, **35**, 627-638 (1989).

2. J.R. Partington. *An Advance Treatise on Physical Chemistry*, Longmans, Green and Co., London, **Vol 3**, p. 148 (1981).

3. A. Yariv and P. Yeh. *Optical Waves in Crystals*, Wiley, New York (1984).

4. J. Kobayashi, M. Takada, N. Hosogaya and T. Someya. *Ferroelect. Lett.* **8**, 145-152 (1988).

5. M. Takada, N. Hosogaya, T. Someya and J. Kobayashi. *Ferroelectrics*, **96**, 295-300 (1989).

6. W.H. Press, B.P. Flannery, S.A. Teukolsky and W.T. Vetterling. *Numerical Recipes in C, The Art os Scientific Computing*. Cambridge University Press, New York (1988).

7. P. Gómez and C. Hernández. *J. Opt. Soc. Am.* **B15**, 1147-1154 (1988).

8. D.A. Holmes. *J. Opt. Soc. Am.* **54**, 1115-1120 (1964).

#### IV.6.

1. D.A. Holmes. *Journal of Opt. Soc. Am.* **54**, 1115-1120 (1964).

2. H. Melle. *Optik*, **72**, 157-164, (1986).

3. G.D. Landry and T.A. Maldonado. *Appl. Opt.* **35**, 5870-5879 (1996).

4. K. Zander, J. Moser and H. Melle. *Optik (Stuttgart)*. **70**, 6-13 (1985).

5. T.C. Oakberg. *Opt. Eng.* **34**, 1545-1550, (1995).

6. G.D. Landry and T.A. Maldonado. *J. Soc. Am. A.* **13**, 1737-1748 (1996).

7. J.R.L. Moxon and A.R. Renshaw. *J.Phys.: Condens Matter.* **2**, 6807-6836, (1990).

8. R.M.A. Azzam and N.M. Bashara, "*Ellipsometry and Polarized light*", (North-Holland, Amsterdam, Chap.1 p.27 (1989).

9. Ref. 8, Chap. 1, p.64.

10. A.J. Rogers. *Proc. R. Soc. Lond. A* **353**, 177-192, (1977).
11. F.J. Micheli. "*American Institute of Physics Handbook*". (McGraw-Hill Book Company), pp 6-27, (1972).
12. I.I. Vishnevskii, N.L. Kireeva, M.L. Litvin and Yu.I.Sazonov. *Inorg. Mater.* **26**, 1255-1258, (1990).
13. J.F. Nye. "*Physical Properties of Crystals*". (Oxford Univ. Press. Oxford), Chap. 14, (1985).
14. J.P. Bachheimer and G. Dolino. *Phys. Rev. B.* **11**, 3195-3205, (1974).
15. F.A. Modine, R.W. Major and E. Sonder. *Appl. Opt.* **14**, 757-760, (1975).
16. J. Kobayashi, T. Asahi, S. Takahashi and A.M. Glazer. *J. Appl. Crystallogr.* **21**, 479-484, (1988).
17. J. Kobayashi, M. Takada, N. Hosogaya and T. Someya. *Ferroelectrics Lett.* **8**, 145-152, (1988).
18. G. Szivessy and C. Munster. *Ann. Phys. (Leipzig).* **20**, 703-726, (1934).
19. H. Horinaka, K. Tomii, H. Sonomura and T. Miyauchi. *Japan J. Appl. Phys.* **24**, 755-760, (1985).
20. P. Gómez and C. Hernández. *J. Opt. Soc. Am. B* **15**, 1147-1155 (1998).
21. W.H. Press, B.P. Flannery, S.A. Teukolsky, W.T. Vetterling. *Numerical Recipes in C, The Art of Scientific Computing*. Cambridge University Press, New York (1988).
22. R.C. Jones. *J. Opt. Soc. Am.* **38**, 671- 685 (1948).
23. T.A. Maldonado and T.K. Gaylord. *Appl. Opt.* **28**, 2075-2086 (1989).
24. W.G. Cady. *Piezoelectricity: An Introduction to the Theory and Applications of Electromechanical Phenomena in Crystals*. McGraw-Hill, New York. (1946).

#### **IV.7.**

1. Z.B. Perekalina, K.A. Kaldybaev, A.F. Konstantinova and L.M. Belyaev. *Sov. Phys. Crystallogr.* **22**, 318-321 (1977).

2. N.A. Baturin, A.F. Konstantinova, Z.B. Perekalina and B.N. Grechushnikov. *Sov. Phys. Crystallogr.* **28**, 296-299 (1983).
3. J.R.L. Moxon, A.R. Renshaw and I.J. Tebbut. *J.Phys. D: Appl. Phys.* **24**, 1187 (1991).
4. M. Kremers and H. Meeke. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **28**, 1212-1224 (1995).
5. C. Hernández, P. Gómez-Garrido and S. Veintemillas. *To be published* (1998).
6. J.R.L. Moxon. *A high accuracy universal polarimeter for crystal optics PhD Thesis University of Oxford.* 73 (1990).
7. B.I. lazoryak and V.A. Efremov. *Sov. Phys. Crystallogr.* **31**,138-142 (1986).



## **Anexos**

## APÉNDICE A

### *Propiedades del tensor $\epsilon_{ik}$*

El tensor  $\epsilon_{ik}$  tiene las siguientes propiedades :

(i) *Es simétrico,  $\epsilon_{ik} = \epsilon_{ki}$ .*

Si consideramos un dieléctrico aislado térmicamente sobre el que penetra un campo eléctrico  $\vec{E}$ , se produce una variación de la energía interna dada por,

$$dU = TdS + \phi d\rho + \vec{E} d\vec{D}/4\pi \quad (\text{A.1})$$

donde  $U$  es la energía interna,  $T$  la temperatura constante del cuerpo,  $\phi$  el potencial químico,  $S$  la entropía y  $\rho$  la masa por unidad de volumen de dicho cuerpo. Para la energía libre,

$$dF = dU - d(TS) = -SdT + \phi d\rho + \vec{E} d\vec{D}/4\pi, \quad (\text{A.2})$$

resultando el campo eléctrico,

$$\vec{E} = 4\pi(\partial U / \partial \vec{D})_{S,\rho} = 4\pi(\partial F / \partial \vec{D})_{T,\rho}, \quad (\text{A.3})$$

siendo la energía libre más conveniente de utilizar ya que su derivada debe calcularse manteniendo constante la temperatura, mientras que la energía interna hay que expresarla en función de la entropía.

Si queremos expresar como variables independientes las componentes del vector  $\vec{E}$ , podemos introducir los potenciales termodinámicos,

$$\tilde{U} = U - \vec{E} \vec{D}/4\pi, \quad \tilde{F} = F - \vec{E} \vec{D}/4\pi, \quad (\text{A.4})$$

cuyas diferenciales son,

$$\begin{aligned} d\tilde{U} &= TdS + \phi d\rho - \vec{D} d\vec{E}/4\pi, \\ d\tilde{F} &= -SdT + \phi d\rho - Dd\vec{E}/4\pi. \end{aligned} \quad (\text{A.5})$$

Ahora, podemos poner el desplazamiento eléctrico en función de estos potenciales de la siguiente forma,

$$\vec{D} = -4\pi(\partial\tilde{U}/\partial\vec{E})_{s,\rho} = -4\pi(\partial\tilde{F}/\partial\vec{E})_{T,\rho}. \quad (\text{A.6})$$

La relación entre el desplazamiento eléctrico y el campo eléctrico es el tensor permitividad dieléctrica, es decir,

$$\epsilon_{ik} = \frac{\partial D_i}{\partial E_k} = -4\pi \frac{\partial^2 \tilde{F}}{\partial E_k \partial E_i}, \quad (\text{A.7})$$

demostrando que el tensor permitividad es simétrico, ya que la derivada segunda no

**(ii)** *Es real en un medio transparente.*

Si no existe absorción, se tiene que las pérdidas eléctricas dadas por la expresión

$$\frac{i\omega}{16\pi} (\epsilon_{ik}^* - \epsilon_{ki}) E_i E_k, \quad (\text{A.8})$$

se traduce a la igualdad  $\epsilon_{ik}^* = \epsilon_{ki} = \epsilon_{ik}$ , es decir, queda reducida, como en un medio isótropo, a la de que todos los  $\epsilon_{ik}$  sean reales.

## APÉNDICE B

### *Propiedades del tensor $g_{ikl}$*

El tensor  $g_{ikl}$  tiene las siguientes propiedades:

(i) *Es antisimétrico,  $\gamma_{ikl} = -\gamma_{kil}$ .*

Sean  $E_i, E'_i$  las componentes del vector  $\vec{E}$  en cada punto del cuerpo de dos sistemas distintos y las correspondientes magnitudes  $D_i, D'_i$  del vector  $\vec{D}$ . En virtud de la simetría del tensor  $\epsilon_{ik}$ , tenemos que

$$\begin{aligned} D_i &= \sum_k \epsilon_{ik} E_k, & D'_i &= \sum_k \epsilon_{ik} E'_k \\ \sum_i D_i E'_i &= \sum_i D'_i E_i. \end{aligned} \quad (B.1)$$

La igualdad (B.1) toma la forma

$$\int E_i D'_i dV = \int E'_i D_i dV.$$

Substituyendo aquí,  $D_i = \epsilon_{ik} E_k + \gamma_{ikl} \partial E_k / \partial x_l$  y teniendo en cuenta la simetría de  $\epsilon_{ik}$  se obtendrá,

$$\int \gamma_{ikl} E_i \frac{\partial E'_k}{\partial x_l} dV = \int \gamma_{ikl} E'_i \frac{\partial E_k}{\partial x_l} dV. \quad (B.2)$$

Integrando por partes se llega a,

$$\int \gamma_{ikl} E_i \frac{\partial E'_k}{\partial x_l} dV = - \int \gamma_{ikl} E_k \frac{\partial E'_i}{\partial x_l} dV = - \int \gamma_{kil} E_i \frac{\partial E'_k}{\partial x_l} dV. \quad (B.3)$$

Dado el carácter arbitrario de  $\vec{E}$  y  $\vec{E}'$ , se deduce que

$$\gamma_{ikl} = -\gamma_{kil}. \quad (\text{B.4})$$

(ii) *Es real en un medio transparente.*

Si el medio no es absorbente, no debe haber disipación de energía en un campo eléctrico. Dicha disipación viene dada por el promedio respecto del tiempo de,

$$-\frac{\partial U}{\partial t} = -\frac{1}{4\pi} \int \vec{E} \cdot \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} dV. \quad (\text{B.5})$$

donde debemos tener en cuenta que tanto  $\vec{E}$  como  $\vec{D}$  son complejos, por lo que la expresión que hay que promediar es la siguiente,

$$-\frac{1}{16\pi} \int (\vec{E} \cdot \frac{\partial \vec{D}^*}{\partial t} + \vec{E}^* \cdot \frac{\partial \vec{D}}{\partial t}) dV = -\frac{i\omega}{16\pi} \int (\vec{E} \cdot \vec{D}^* - \vec{E}^* \cdot \vec{D}) dV. \quad (\text{B.6})$$

y substituyendo de nuevo  $D_i = \epsilon_{ik} E_k + \gamma_{ikl} \partial E_k / \partial x_l$ , donde  $\epsilon_{ik}$  es real en un medio transparente, obtendremos

$$-\frac{i\omega}{16\pi} \int (\gamma_{ikl}^* + \gamma_{kil}) E_i \frac{\partial E_k^*}{\partial x_l} dV. \quad (\text{B.7})$$

Esta expresión se anula idénticamente si se cumple la condición

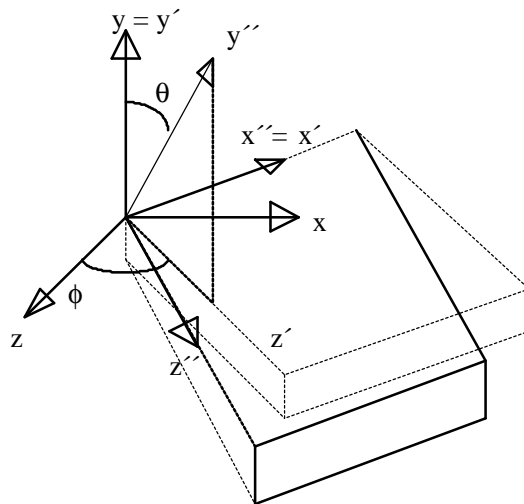
$$\gamma_{ikl}^* = -\gamma_{kil} = \gamma_{ikl}.$$

Llegamos así a la conclusión de que la condición de que no exista absorción exige que el tensor  $\gamma_{ikl}$  sea real.

## APÉNDICE C

### *Modos de polarización en medios birrefringentes girotrópicos para cualquier orientación del cristal.*

Cuando el vector de propagación  $\vec{k}$  forma un cierto ángulo  $\mathbf{q} \neq 0$  respecto de uno de los ejes principales y otro ángulo  $\mathbf{f} \neq 0, 90^\circ$ , respecto de los otros dos ejes ortogonales, es preciso la determinación de los autoestados de polarización en el medio



**Fig.(C. 1).** ( $\vec{k} \parallel y''$ ): 1ª rotación  $\mathbf{f}$  alrededor de  $y$ , 2ª rotación  $\mathbf{q}$  alrededor de  $x''$ . Además  $z''$  se encuentra en el plano  $(y, y'')$ .

Mediante una doble transformación de coordenadas: sendas rotaciones  $\mathbf{f}$  y  $\mathbf{q}$  alrededor de los ejes  $y, x''$  respectivamente, ver figura (C.1), tenemos que

$$\begin{bmatrix} x'' \\ y'' \\ z'' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix}; x''_i = \sum_{j=1}^3 a_{ij} x_j; x''_i = a_{ij} x_j. \quad (C.1)$$

Las componentes  $a_{ij}$  de la matriz transformación de coordenadas  $[a_{ij}]$  queda de la forma:

$$[a_{ij}] = \begin{bmatrix} \cos \phi & 0 & \text{sen } \phi \\ \text{sen } \theta \text{ sen } \phi & \cos \theta & -\text{sen } \theta \cos \phi \\ -\cos \theta \text{ sen } \phi & \text{sen } \theta & \cos \theta \cos \phi \end{bmatrix} \quad (\text{C.2})$$

A continuación hay que transformar las propiedades físicas mencionadas, expresadas por un tensor macroscópico de segundo rango, llamado tensor impermeabilidad  $[\mathbf{h}_{ij}]$ . Dicho tensor tiene todas sus componentes distintas cuando el medio es anisótropo biáxico y girotrópico. Además las componentes  $i = j$  son reales y aquellas donde  $i \neq j$  son complejas.

$$\text{Re}\{\{\eta_{ij}\}\} = \begin{bmatrix} \eta_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \eta_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \eta_{33} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1/n_1^2 & 0 & 0 \\ 0 & 1/n_2^2 & 0 \\ 0 & 0 & 1/n_3^2 \end{bmatrix} \quad (\text{C.3})$$

$$\text{Im}\{\{\eta_{ij}\}\} = - \begin{bmatrix} 0 & -G_z / n_1^2 n_2^2 & G_y / n_1^2 n_3^2 \\ G_z / n_1^2 n_2^2 & 0 & -G_x / n_2^2 n_3^2 \\ -G_y / n_1^2 n_3^2 & G_x / n_2^2 n_3^2 & 0 \end{bmatrix}. \quad (\text{C.4})$$

Tal transformación es de la forma:

$$[\eta''_{ij}] = \begin{bmatrix} \eta''_{11} & \eta''_{12} & \eta''_{13} \\ \eta''_{21} & \eta''_{22} & \eta''_{23} \\ \eta''_{31} & \eta''_{32} & \eta''_{33} \end{bmatrix} = \left[ \sum_k \sum_l a_{ik} a_{jl} \eta_{kl} \right]; \eta''_{ij} = a_{ik} a_{jl} \eta_{kl}. \quad (\text{C.5})$$

Ahora  $[\mathbf{h}''_{ij}]$  es el nuevo tensor transformado en planos perpendiculares a la dirección de propagación de la onda incidente, siendo



$$[\eta''_{ij}]_{xz} = \begin{bmatrix} \eta''_{11} & \eta''_{13} \\ \eta''_{13} & \eta''_{33} \end{bmatrix}; \quad [\eta''_{ij}]_{xy} = \begin{bmatrix} \eta''_{11} & \eta''_{12} \\ \eta''_{12} & \eta''_{22} \end{bmatrix}; \quad [\eta''_{ij}]_{yz} = \begin{bmatrix} \eta''_{22} & \eta''_{23} \\ \eta''_{23} & \eta''_{33} \end{bmatrix} \quad (\text{C.6})$$

los tensores transformados en los planos  $(x'', z'')$ ,  $(x'', y'')$  y  $(y'', z'')$  respectivamente.

Diagonalizando las matrices de la ecuación (C.6) se obtienen los índices de refracción correspondientes a los autoestados de polarización en uno de los planos perpendiculares a analizar. Por ejemplo los índices de refracción en el plano  $(x'', z'')$  vienen dados por,

$$n''_1 = \left\{ \eta''_{11} \cos^2 \Phi + \eta''_{33} \sin^2 \Phi + 2 \operatorname{sgn}(\eta''_{13r}) \eta''_{13} |\cos \Phi \sin \Phi| \right\}^{1/2} \quad (\text{C.7})$$

$$n''_3 = \left\{ \eta''_{11} \sin^2 \Phi + \eta''_{33} \cos^2 \Phi - 2 \operatorname{sgn}(\eta''_{13r}) \eta''_{13} |\cos \Phi \sin \Phi| \right\}^{1/2} \quad (\text{C.8})$$

donde

$$\Phi = \frac{1}{2} \operatorname{arctang} \left\{ 2 \operatorname{sgn}(\eta''_{13r}) \eta''_{13} / (\eta''_{11} - \eta''_{33}) \right\} \quad (\text{C.9})$$

con  $\eta_{ijr}$  la parte real de  $\eta_{ij}$ ,  $|\eta_{ij}|$  el módulo de  $\eta_{ij}$  y  $\operatorname{sgn}(\eta''_{13r})$  el signo de  $\eta''_{13r}$ .

## **Conclusiones Generales**

## CONCLUSIONES GENERALES

Una vez introducidos los aspectos formales de las propiedades de anisotropía óptica estudiadas : birrefringencia , actividad óptica y rotación de la indicatriz óptica así como varios de los métodos experimentales empleados en la medida de estas propiedades:

- Hemos construido en nuestro laboratorio el polarímetro HAUP "high-accuracy universal polarimeter", que permite la medida simultánea de la actividad óptica, birrefringencia y rotación de la indicatriz óptica, así como los coeficientes electroópticos en cristales pertenecientes a cualquier clase cristalina.
- La variación con la temperatura de tales propiedades de anisotropía óptica en distintos cristales nos ha permitido conocer importantes aspectos físicos de éstos: temperaturas de transición, comportamiento de fases ferroeléctricas, interferencias por reflexiones múltiples, variaciones del camino óptico, coeficientes de variación térmica, orientación de planos cristalográficos, dicroísmo y en definitiva birrefringencia y actividad óptica.
- En el Sulfato de Triglicina (TGS) cabe destacar, la determinación birrefringencia, actividad óptica y giro de la indicatriz óptica en las fases ferroeléctrica y paraeléctrica así como la temperatura de transición. Analizamos la dependencia de la birrefringencia e indicatriz óptica con la polarización espontánea y

comprobamos que la orientación de los dominios influye notablemente en el valor

- Hemos discutido como intervienen los parásitos en las ecuaciones de la técnica HAUP, concluyendo que éstos no pueden ser utilizados como fijos en el sistema sino que dependen en gran medida de la calidad de las muestras a estudiar, como se desprende de los resultados obtenidos con distintos cristales ópticamente inactivos (Calcita, Niobatio de Litio, Dicromato Potásico).
- Por otra parte, se procedió al método de rotar la muestra en dos posiciones consecutivas de extinción para obtener con mayor resolución la elipticidad de los modos ortogonales que se propagan dentro del cristal ópticamente activo
- Hemos determinado la elipticidad en los planos (100) y (010) del cristal de KDP en el rango de temperaturas 20-100°C, así como la variación de la birrefringencia en ambos planos y en el plano (001) del KBC.
- Hemos propuesto y desarrollado como intervienen las reflexiones múltiples en láminas cristalinas en las ecuaciones HAUP, determinando la anisotropía óptica en distintos planos cristalográficos del Cuarzo, así como en láminas de Calcita y Niobatio de Litio, concluyendo que:
  - Las ecuaciones HAUP están moduladas por el factor  $r^2$  que depende de las variaciones del camino óptico.
  - Los resultados experimentales de los coeficientes de la Técnica HAUP cumplen con las ecuaciones teóricas a partir de ajustes no lineales teniendo en cuenta el algoritmo de Levenberg-Marquardt.

- Las variaciones de la birrefringencia y actividad óptica con la temperatura se aproximan a dependencias lineales o cuadráticas según los rangos de temperatura estudiados. Así se observa que hasta 100°C la dependencia con la temperatura de la birrefringencia y actividad óptica es lineal y hasta 300°C esta dependencia es cuadrática. Tales comportamientos, están en consonancia con los estudios de Bachheimer y Dolino que relacionan linealmente el parámetro de orden  $h^2$  con las propiedades de bianisotropía citadas. A mayores temperaturas el comportamiento de la birrefringencia y actividad óptica es de la forma  $a[1 + b(t - t^0)^{1/2}]$  y en la vecindad de la temperatura de transición a la fase  $b$ , este comportamiento debe estudiarse con exponentes críticos.

- La obtención de la actividad óptica en diferentes planos cristalográficos, (100), (010), (001) y (101) está de acuerdo con las restricciones de simetría impuestas por el tensor de segundo rango  $g_{ij}$ , llegando a conocer el ángulo de desorientación del plano cristalográfico (101) igual a 1°.47 grados. Esto está de acuerdo con los estudios realizados por Difracción de Rayos X de la Universidad de Barcelona.

- La presencia de reflexiones múltiples en las láminas cristalinas como el Cuarzo, Calcita o Niobato de Litio deben tenerse en cuenta cuando hay cambios sensibles de temperatura a la hora de construir láminas retardadoras.

- Se detectó actividad óptica en Molibdatos de Bismuto y Potasio así como dopados con Erblio o Neodominio, indicando la presencia del grupo espacial no centrosimétrico.
- Finalmente se discutió como puede intervenir la presencia de dicroísmo lineal y circular en muestras absorbentes. Estudiamos el caso particular del cristal Molibdato de Praseodimio y Potasio (KPM), observando dicroísmo lineal en otras longitudes

de onda a la estudiada y un fuerte dicroísmo circular en la longitud de onda estudiada de 632.8 nm, así como su variación con la temperatura.