

Curso 2004/05
CIENCIAS Y TECNOLOGÍAS/9
I.S.B.N.: 84-7756-635-6

JAVIER HERREROS CEDRÉS

Estudio de la anisotropía óptica en cristales
de interés tecnológico mediante técnicas
polarimétricas de alta resolución

Directores

CECILIO HERNÁNDEZ RODRÍGUEZ
ÁNGEL CARLOS YANES HERNÁNDEZ



SOPORTES AUDIOVISUALES E INFORMÁTICOS
Serie Tesis Doctorales

A Eva

‘Sin duda las montañas se suben con la mente’

Juan Oiarzabal

AGRADECIMIENTOS

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

En primer lugar, a los Directores que he tenido a lo largo de estos años, el Dr. Cecilio Hernández Rodríguez y el Dr. Ángel Carlos Yanes Hernández, 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.

A la Dra. Susana Ríos Rodríguez, los becarios de investigación del grupo de Óptica y a otros profesores de los restantes departamentos de la facultad de Física, por su consejo y apoyo a lo largo de estos años.

También, es mi deseo agradecer al grupo de investigación del Departamento de Química de la Universidad de Washington por acogerme durante dos periodos importantes de este trabajo y en especial a su director Bart Kahr.

Al Dr. Werner Kaminsky de la Universidad de Washington por su gran aportación científica a este trabajo. Asimismo, me gustaría darle las gracias a él y a su familia por hacerme más agradable mis estancias de investigación en Seattle.

A mis padres, mis hermanos y amigos, sin cuyo apoyo no habría llegado a iniciar este trabajo.

Finalmente, un especial agradecimiento a Eva por su contribución experimental en mi segunda etapa de investigación en Seattle, pero sobre todo, por haberme acompañado y animado en cada instante de este largo camino.

Índice

| | |
|--|-----------|
| Introducción | 1 |
| 1. Anisotropía óptica | 5 |
| 1.1 Birrefringencia | 6 |
| 1.1.1 Comportamiento de una onda plana | 6 |
| 1.1.2 El elipsoide de índices | 12 |
| 1.2 Actividad óptica | 15 |
| 1.2.1 Modelo fenomenológico de Fresnel | 15 |
| 1.2.2 Descripción macroscópica | 16 |
| 1.2.3 Modelos microscópicos | 25 |
| 1.3 Dicroísmo | 29 |
| 2. Métodos de medida de anisotropía óptica | 31 |
| 2.1 Medida de la birrefringencia | 32 |
| 2.1.1 Técnica de polarizadores cruzados | 32 |
| 2.1.2 Métodos de modulación | 35 |
| 2.2 Medida de la actividad óptica | 40 |
| 2.2.1 Medida de la actividad óptica en direcciones no birrefringentes | 40 |
| 2.2.2 Medida de la actividad óptica en direcciones birrefringentes . | 42 |
| 3. Técnica HAUP | 49 |
| 3.1 Ecuaciones fundamentales | 50 |
| 3.2 Eliminación de los errores sistemáticos y obtención de la elipticidad k | 54 |
| 3.3 Desarrollo experimental | 55 |
| 4. Aplicación de la técnica HAUP a un cristal uniáxico: | |
| Iodato de litio | 61 |
| 4.1 Propiedades del iodato de litio | 61 |
| 4.2 Dependencia de la birrefringencia con la temperatura | 62 |
| 4.3 Actividad óptica del iodato de litio. | 66 |
| 4.3.1 Actividad óptica en una sección birrefringente | 66 |

| | |
|--|------------|
| 4.3.2 Actividad óptica en una sección no birrefringente | 67 |
| 4.3.3 Tensor de actividad óptica | 72 |
| 5. Aplicación de la técnica HAUP a cristales biáxicos: | |
| Fosfato de L-arginina y Fosfato de L-arginina deuterado | 79 |
| 5.1 Propiedades del LAP | 79 |
| 5.2 Sistemas de referencia | 81 |
| 5.3 Dependencia con la temperatura de la birrefringencia del LAP y del d-LAP | 83 |
| 5.3.1 Resultados experimentales | 85 |
| 5.4 Obtención del tensor de actividad óptica del LAP y del d- LAP | 90 |
| 5.4.1 Diagonalización del tensor de actividad óptica y determinación de las direcciones libres de rotación. | 93 |
| 6. Sistema TILTER: Aplicación a un borato de litio y cesio | 99 |
| 6.1 Ecuaciones fundamentales del método TILTER | 99 |
| 6.2 Desarrollo experimental de la técnica TILTER | 104 |
| 6.3 Aplicación al borato de cesio y litio | 105 |
| 6.3.1 Descripción experimental. | 106 |
| 6.3.2 Variación del desfase con la temperatura y con α | 107 |
| 6.3.3 Determinación de la girotropía | 110 |
| 6.3.4 Discusión de los resultados | 114 |
| 6.5 Comparación de los métodos TILTER y HAUP | 118 |
| 7. Rotación azimutal y elipticidad anómalas | 121 |
| 7.1 Introducción | 121 |
| 7.2 Procedimiento experimental. | 126 |
| 7.2.1 Preparación de las muestras | 126 |
| 7.2.2 Medidas S-HAUP | 127 |
| 7.2.3 Medidas CEIM | 132 |
| 7.3 Modelos teóricos propuestos | 134 |
| 7.3.1 Modelo basado en la dispersión de la luz por las moléculas de colorante. | 135 |
| 7.3.2 Modelo basado en la absorción de la luz por las moléculas de colorante. | 138 |
| 7.4 Ecuaciones HAUP y CEIM en presencia de AAR y AE | 140 |
| 7.5 Dependencia con la longitud de onda de la AAR y de la AE | 143 |
| 7.6 Discusión | 145 |

| | |
|---|------------|
| Conclusiones y futuras líneas de trabajo | 149 |
| Bibliografía | 153 |
| Apéndices | 161 |
| A. Propiedades del tensor dieléctrico $\varepsilon_{ij}(\omega)$ | 161 |
| B. Propiedades del tensor $\gamma_{ijk}(\omega)$ | 163 |
| C. Determinación de la dirección de propagación respecto a un sistema de ejes ortogonales | 165 |
| D. Desarrollo de la ecuación HAUP hasta el tercer orden en los ángulos Y y Ω , para una muestra en presencia de rotación óptica y dicroísmo circular o rotación azimutal y elipticidad anómalas. | 167 |

Introducción

La interacción de la luz con la materia conforma un amplio campo de la Física que históricamente ha tenido gran trascendencia en el estudio de las propiedades ópticas de diversos materiales. Dentro de estas propiedades se encuentran la birrefringencia y la actividad óptica, objetos de estudio de este trabajo.

La birrefringencia se ha utilizado para caracterizar todo tipo de muestras, desde células (por ejemplo, fibras de músculos y huesos), efectos de estrés y tensión en materiales isótropos (vidrios, diamantes, ...), hasta polímeros y muestras minerales. En el caso de materiales cristalinos anisótropos, la medida de la birrefringencia es de gran interés en el campo de las comunicaciones ópticas. En particular, en el estudio de la polarización de la luz en el interior de fibras ópticas cristalinas. Asimismo, el análisis de la birrefringencia con la temperatura es importante en la investigación fenomenológica de las transiciones de fase entre dos estados de un cristal.

La presencia de actividad óptica es una consecuencia directa de la existencia de la quiralidad molecular, la cual se evidencia por cambios en el estado de polarización de la luz tras su paso por una muestra. La quiralidad es una característica compartida por todos los polímeros. Por tanto, sería natural esperar que las medidas de efectos quiroópticos fueran una herramienta habitual en el análisis de células, tanto normales, como enfermas. Sin embargo, esto no se cumple. Por ejemplo, Berova y col. (*Circular Dichroism: Principles and Applications*. Wiley-VCH: New York (2000)), se lamentan:

‘Prácticamente todos los productos naturales tales como proteínas, ácidos nucleicos, lípidos, aminoácidos, hormonas, vitaminas, antibióticos ... manifiestan actividad quiroóptica. A pesar de esto, y de la inherente importancia de los fenómenos quiroópticos, la medida de la actividad quiroóptica es una de las técnicas espectroscópicas menos utilizada.’

La dependencia con la longitud de onda y/o la temperatura de la birrefringencia y la actividad óptica naturales, así como la posibilidad de inducirlos mediante la aplicación de campos eléctricos o magnéticos externos, hace de los materiales ópticamente anisótropos candidatos muy cualificados en el campo tecnológico, por ejemplo, en la construcción de

láminas retardadoras, polarizadores, compensadores, filtros espectrales de banda ancha, obturadores y moduladores electroópticos, displays ópticos, ...

En estos materiales, la contribución de propiedades como la birrefringencia lineal y el dicroísmo lineal (anisotropía de la absorción) obscurecen los efectos quiroópticos que son mucho más pequeños, de 3 a 4 órdenes de magnitud inferiores. De aquí que las medidas de este tipo de propiedades sean tan difíciles de obtener, como Michl y Thulstrup (*Spectroscopy with polarized light. Solute alignment by photoselection, in liquid crystals, polymers, and membrane*. VCH: Weinheim p. 154 (1986)), argumentaron:

‘Medidas de la actividad quiroóptica en medios orientados son tan complicadas que una medida con éxito de una molécula es por sí mismo un resultado publicable’

En el capítulo 1 se introduce la birrefringencia y la actividad óptica. Se analizan ambos fenómenos desde el punto de vista de la teoría electromagnética y se estudia la influencia de la absorción de la luz.

En el capítulo 2 se muestran los diferentes tipos de medidas de ambos fenómenos por separado, para posteriormente presentar, desde un punto de vista cronológico, las técnicas polarimétricas destinadas a la obtención de la actividad óptica en presencia de birrefringencia.

El capítulo 3 se centra en la técnica polarimétrica denominada *high-accuracy universal polarimeter* (HAUP), técnica experimental central de este trabajo. Se describe el dispositivo experimental disponible en nuestro laboratorio, la teoría subyacente, así como los diferentes métodos para eliminar los errores sistemáticos de la técnica.

Un ejemplo de la aplicación de la técnica HAUP a un cristal uniáxico, el *iodato de litio* (LiIO_3) se presenta en el capítulo 4. En la dirección del eje óptico se observó el fenómeno de las reflexiones múltiples, realizando una comparación entre los resultados experimentales obtenidos y las ecuaciones teóricas encontradas.

La determinación de la actividad óptica en cristales biáxicos presenta mayor dificultad debido a la complejidad de las propiedades de anisotropía óptica en estos cristales. Así, muy pocas medidas completas de la actividad óptica en esta clase de cristales han sido realizadas. Con este objetivo, en el capítulo 5 se estudian los tensores de actividad óptica para el *Fosfato de L-arginina* (LAP) y para su forma deuterada (d-LAP).

Otra de las técnicas polarimétricas existentes para la medida de la actividad óptica en secciones birrefringentes es el TILTER, el cual se muestra en el capítulo 6. Con el objetivo de comparar este método con el HAUP, se presentan medidas realizadas en el cristal *borato de cesio y litio* ($\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$) con ambos sistemas.

Finalmente, en el capítulo 7 se presentan dos efectos ópticos relacionados con

fenómenos de anisotropía óptica encontrados en muestras de *Sulfato de potasio* (K_2SO_4) y *Sulfato de potasio y litio* ($KLiSO_4$) dopados con diferentes colorantes. Estos efectos fueron descubiertos cuando se trataba de llevar a cabo una aplicación de las propiedades quiroópticas. Los fenómenos encontrados, denominados rotación azimutal anómala (AAR) y elipticidad anómala (AE) se describen por primera vez en la literatura, probablemente debido a la especial configuración de las muestras estudiadas. Para su estudio se realizaron topografías ópticas de las muestras mediante una modificación del sistema HAUP y su dispersión con la longitud de onda fue realizada con un nuevo microscopio para la obtención de imágenes de extinción circular (CEIM).

Capítulo 1

Anisotropía óptica

Los medios anisótropos se caracterizan porque sus propiedades físicas dependen de la dirección donde se miden en el medio. De esta forma, la respuesta de los medios cristalinos anisótropos a la luz que se propaga en su interior depende de la dirección del campo eléctrico de la misma, es decir, de su polarización (anisotropía óptica natural). Por otra parte, un medio isótropo se puede convertir en anisótropo por medio de ciertos agentes externos (campos eléctricos, magnéticos, ...) que modifiquen su permitividad dieléctrica, y por tanto sus propiedades ópticas de manera direccional. De manera análoga, en un medio previamente anisótropo, su anisotropía se verá modificada en alguna medida por el agente externo (anisotropía óptica inducida).

En la primera parte de este capítulo se describe el fenómeno de la birrefringencia. Se estudian los modos normales de propagación de la luz, junto con sus propiedades de polarización, utilizando las ecuaciones macroscópicas de Maxwell. Seguidamente se realiza una clasificación de los medios cristalinos y se explica el método del elipsoide de índices.

La segunda parte de este capítulo se centra en la actividad óptica, dando una descripción fenomenológica de la misma, para pasar a estudiar los modos normales de propagación de la luz a partir de las ecuaciones de Maxwell en un medio birrefringente. Se introducen los conceptos fundamentales de vector y tensor de girotropía, se establece el importante principio de superposición de la birrefringencia y de la actividad óptica, para pasar a realizar una clasificación óptica de los medios cristalinos atendiendo a sus propiedades de simetría. Finalmente, se introducen algunos modelos microscópicos de descripción de la actividad óptica. Por último, se explica cómo los fenómenos de absorción afectan a las propiedades de anisotropía antes mencionadas.

1.1 Birrefringencia

Erasmus Bartholinus (1670), describe por primera vez el fenómeno de la doble refracción (birrefringencia) de la luz en un medio anisótropo, observada en una variedad incolora y transparente de calcita denominada espato de Islandia. Él consideró que existían dos índices de refracción diferentes, uno de los cuales permanecía constante, mientras que el otro cambiaba dependiendo de la orientación de la luz incidente. Estos índices fueron denominados como n_e y n_o , donde los sufijos significan extraordinario y ordinario respectivamente. Bartholinus propuso que este extraño comportamiento debía reflejar aspectos de la estructura interna de la calcita. Posteriormente, Huygens establece las bases de la teoría ondulatoria de la luz en 1690, las cuales le llevaron a dar una interpretación estructural de la doble refracción [1, 2].

La birrefringencia se debe a la diferencia de velocidades de propagación de las dos componentes ortogonales de polarización lineal en la que se divide una onda al atravesar un medio no magnético y no absorbente, produciéndose un desfase de una componente respecto a la otra dado por

$$\delta = \frac{2\pi}{\lambda} \Delta n d \quad (1.1)$$

donde λ es la longitud de onda de la luz en el vacío, d es el espesor de la muestra y Δn es la birrefringencia lineal, que es la diferencia entre los índices de refracción para cada una de las componentes en que se descompone la luz.

1.1.1 Comportamiento de una onda plana

Las ecuaciones de Maxwell junto con las tres ecuaciones de constitución de los medios materiales proporcionan un entorno adecuado para el estudio de ondas electromagnéticas, tal como el paso de la luz por la materia. Estas ecuaciones relacionan el campo magnético resultante (\mathbf{H}) y el desplazamiento eléctrico (\mathbf{D}) con el campo de inducción magnética (\mathbf{B}) y el campo eléctrico (\mathbf{E}). En ausencia de cargas libres y de corrientes, las ecuaciones de Maxwell se escriben [3]

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = 0 \quad (1.2)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad (1.3)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad (1.4)$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} \quad (1.5)$$

Al considerar una onda plana monocromática, los campos eléctrico y magnético pueden describirse mediante funciones de onda periódicas con fase

$$(\omega t - \mathbf{k}\mathbf{r}) \quad (1.6)$$

donde $\mathbf{k} = (\omega/c)n\mathbf{s}$ es el vector de onda en la dirección del vector de propagación \mathbf{s} , siendo n el índice de refracción (para la polarización particular de la onda), ω la frecuencia, t el tiempo, c la velocidad de la luz en el vacío, y \mathbf{r} el vector de posición. Por tanto, las ecuaciones (1.4) y (1.5) pueden escribirse

$$i\omega\mathbf{H} = c\nabla \times \mathbf{E} \quad (1.7)$$

$$i\omega\mathbf{D} = -c\nabla \times \mathbf{H} \quad (1.8)$$

Derivando estas dos últimas ecuaciones respecto de las coordenadas espaciales, se obtiene

$$\mathbf{H} = n(\mathbf{s} \times \mathbf{E}) \quad (1.9)$$

$$\mathbf{D} = -n(\mathbf{s} \times \mathbf{H}) \quad (1.10)$$

$$\mathbf{D} \cdot \mathbf{s} = 0 \quad (1.11)$$

$$\mathbf{H} \cdot \mathbf{s} = 0 \quad (1.12)$$

Eliminando \mathbf{H} de las dos primeras, se llega a

$$\mathbf{D} = n^2 \mathbf{s} \times (\mathbf{E} \times \mathbf{s}) = n^2 [\mathbf{E} - \mathbf{s}(\mathbf{E} \cdot \mathbf{s})] \quad (1.13)$$

Por otro lado existe una relación tensorial entre el campo y el desplazamiento eléctrico, dada por [4]

$$\mathbf{D} = [\varepsilon]\mathbf{E} \quad (1.14)$$

donde $[\varepsilon]$ es el tensor dieléctrico que puede ser descrito como una matriz 3×3 . Para un medio no absorbente el índice de refracción es real y por tanto, lo son las componentes del tensor dieléctrico. Además, las leyes de conservación exigen que sea un tensor

simétrico, es decir $\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ji}$ (ver apéndice A). Como todo tensor de segundo orden con componentes reales, es diagonalizable [5] pudiéndose elegir un sistema adecuado de ejes ortogonales, de acuerdo con

$$[\varepsilon] = \begin{bmatrix} \varepsilon_x & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_y & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_z \end{bmatrix} \quad (1.15)$$

Combinando esta ecuación con la (1.13) y la (1.14), se obtiene el conjunto de tres ecuaciones

$$(n^2 \delta_{ij} - n^2 s_i s_j - \varepsilon_{ij}) E_i = 0 \quad i, j = x, y, z \quad (1.16)$$

con δ_{ij} la delta de Kroenecker.

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

$$|n^2 \delta_{ij} - n^2 s_i s_j - \varepsilon_{ij}| = 0 \quad (1.17)$$

obteniéndose la *ecuación de Fresnel*

$$\begin{aligned} n^4 (\varepsilon_x s_x^2 + \varepsilon_y s_y^2 + \varepsilon_z s_z^2) - n^2 [s_x^2 \varepsilon_x (\varepsilon_y + \varepsilon_z) + s_y^2 \varepsilon_y (\varepsilon_x + \varepsilon_z) + \\ + s_z^2 \varepsilon_z (\varepsilon_x + \varepsilon_y)] + \varepsilon_x \varepsilon_y \varepsilon_z = 0 \end{aligned} \quad (1.18)$$

Dada una dirección de propagación \mathbf{s} , la ecuación anterior es cuadrática en n^2 , y en general da lugar a dos índices de refracción diferentes positivos y reales n_1 y n_2 . A cada uno de estos índices le corresponde un campo eléctrico \mathbf{E}_1 y \mathbf{E}_2 , respectivamente, cuyas direcciones pueden obtenerse de la ecuación (1.16)

$$\begin{aligned} \left(\frac{s_x}{n_1^2 - \varepsilon_x}, \frac{s_y}{n_1^2 - \varepsilon_y}, \frac{s_z}{n_1^2 - \varepsilon_z} \right) \\ \left(\frac{s_x}{n_2^2 - \varepsilon_x}, \frac{s_y}{n_2^2 - \varepsilon_y}, \frac{s_z}{n_2^2 - \varepsilon_z} \right) \end{aligned} \quad (1.19)$$

Cada uno de estos campos se puede descomponer en una componente paralela y perpendicular a \mathbf{s} : $\mathbf{E} = \mathbf{E}_{||} + \mathbf{E}_{\perp}$. Por tanto, se sigue que $\mathbf{E}_{||} = (\mathbf{s} \cdot \mathbf{E})\mathbf{s}$ y $\mathbf{E}_{\perp} = \mathbf{E} - (\mathbf{s} \cdot \mathbf{E})\mathbf{s}$. De la ecuación (1.13) se tiene

$$\begin{aligned}\mathbf{D}_1 &= n_1^2 \mathbf{E}_{1\perp} \\ \mathbf{D}_2 &= n_2^2 \mathbf{E}_{2\perp}\end{aligned}\tag{1.20}$$

Puesto que cada uno de los términos de las ecuaciones (1.19) y (1.20) es real, estos estados están linealmente polarizados. Para demostrar que \mathbf{D}_1 y \mathbf{D}_2 son perpendiculares, su producto escalar (o los correspondientes $\mathbf{E}_{1\perp}$ y $\mathbf{E}_{2\perp}$) debe ser nulo. Considerando que

$$\mathbf{E}_2 \cdot \mathbf{D}_1 = E_{2i} D_{1i} = E_{2i} \varepsilon_{ij} E_{1j} = E_{1j} \varepsilon_{ji} E_{2i} = E_{1j} D_{2j} = \mathbf{E}_1 \cdot \mathbf{D}_2\tag{1.21}$$

Combinado con (1.20) se tiene

$$n_1^2 (\mathbf{E}_2 \cdot \mathbf{E}_{1\perp}) = n_2^2 (\mathbf{E}_1 \cdot \mathbf{E}_{2\perp})\tag{1.22}$$

Las componentes paralelas del campo eléctrico no contribuyen a los productos escalares anteriores. Así,

$$n_1^2 (\mathbf{E}_{2\perp} \cdot \mathbf{E}_{1\perp}) = n_2^2 (\mathbf{E}_{1\perp} \cdot \mathbf{E}_{2\perp}) \Rightarrow 0 = (n_1^2 - n_2^2) (\mathbf{E}_{1\perp} \cdot \mathbf{E}_{2\perp})\tag{1.23}$$

Esto se cumple si únicamente hay una solución de la ecuación de Fresnel (es decir, si no hay birrefringencia en la dirección \mathbf{s}), o si \mathbf{D}_1 es perpendicular a \mathbf{D}_2 .

Clasificación de los medios cristalinos

La ecuación (1.17) puede representarse como una superficie tridimensional en el espacio de los momentos \mathbf{k} . Esta superficie, conocida como *superficie normal*, consiste en dos capas, que en general, tienen cuatro puntos en común y queda unívocamente determinada por los índices principales de refracción n_x , n_y , n_z (ver figuras 1.1 y 1.2). Las dos líneas que pasando por el origen unen estos cuatro puntos se denominan *ejes ópticos* y son direcciones especiales para las cuales el material se comporta como si fuera isótropo y, por tanto, la birrefringencia es nula. Los medios cristalinos pueden clasificarse en función de los tres índices principales:

1. Si los tres índices son iguales, el material es isótropo y la superficie normal consistirá en una esfera degenerada.
2. Si dos índices son iguales, se dice que el cristal es *uniáxico*. La superficie normal consistirá en una esfera y un elipsoide de revolución que se tocan en dos puntos sobre el eje \mathbf{z} , que por tanto será el único eje óptico del cristal. El índice de refracción correspondiente a los dos elementos iguales se denomina *ordinario* (n_o), mientras que el otro es el *extraordinario* (n_e). Si $n_e > n_o$, el cristal es positivo, siendo negativo en el caso contrario.
3. Si los tres índices de refracción son diferentes el cristal es *biáxico*. Los ejes

principales se denotan en función de estos tres índices siguiendo el orden: $n_x < n_y < n_z$. El material presenta dos ejes ópticos en el plano (\mathbf{xz}).

Tabla 1.1 Clasificación óptica de los medios cristalinos en función de la simetría cristalina

| Simetría óptica | Sistema cristalino | Grupos puntuales | Tensor dieléctrico |
|-----------------|---------------------|--|---|
| Isótropo | Cúbico | $\bar{4} 3m, 432, m\bar{3}$ $23, m\bar{3}m$ | $[\varepsilon] = \begin{bmatrix} n^2 & 0 & 0 \\ 0 & n^2 & 0 \\ 0 & 0 & n^2 \end{bmatrix}$ |
| Uniaxial | Tetragonal | $4, \bar{4}, 4/m$ | $[\varepsilon] = \begin{bmatrix} n_o^2 & 0 & 0 \\ 0 & n_o^2 & 0 \\ 0 & 0 & n_e^2 \end{bmatrix}$ |
| | | $422, 4mm$ | |
| | $\bar{4} 2m, 4/mmm$ | | |
| | $6, \bar{6}, 6/m$ | | |
| Hexagonal | $622, 6mm$ | | |
| | $\bar{6} m2, 6/mmm$ | | |
| Trigonal | $3, \bar{3}, 32$ | | |
| | $3m, \bar{3} m$ | | |
| Biaxial | Triclínico | $1, \bar{1}$ | $[\varepsilon] = \begin{bmatrix} n_x^2 & 0 & 0 \\ 0 & n_y^2 & 0 \\ 0 & 0 & n_z^2 \end{bmatrix}$ |
| | Monoclínico | $2, m, 2/m$ | |
| | Ortorrómico | $222, 2mm$ mmm | |

Estas tres clases ópticas pueden asignarse a los sistemas cristalinos, como se muestra en la tabla 1.1, puesto que la simetría óptica debe relacionarse con la simetría del grupo puntual [6].

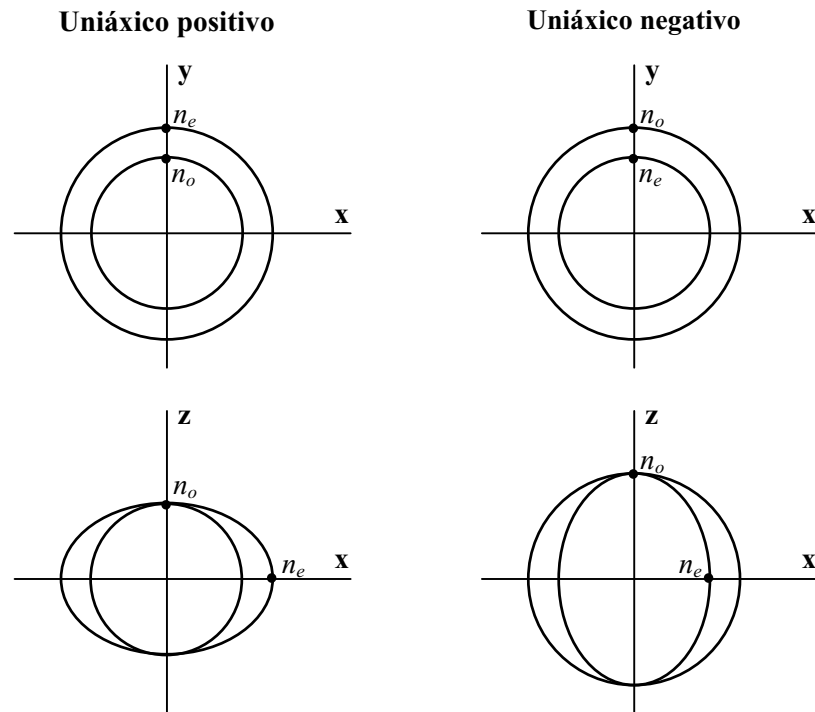


Figura 1.1 Intersecciones de la superficie normal para un cristal uniaxial. La intersección con el plano (xz) es equivalente a la intersección con el plano (yz)

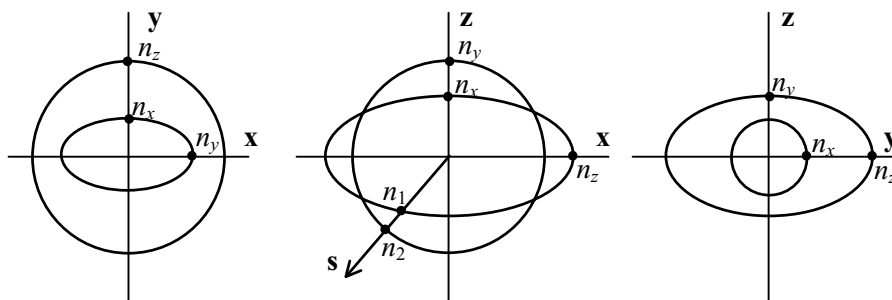


Figura 1.2 Secciones de la superficie normal para un cristal biaxial. En la figura intermedia se muestran además los dos índices de refracción posibles para una dirección determinada de propagación s

1.1.2 El elipsoide de índices

Una construcción geométrica conveniente para describir los índices de refracción es el *elipsoide de índices*, también denominado *indicatriz óptica*. Se considera una superficie de densidad de energía constante U_e en ausencia de absorción [7]

$$U_e = \frac{1}{2} \mathbf{E} \cdot \mathbf{D} = \frac{1}{2} [\boldsymbol{\varepsilon}]^{-1} \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{D} \quad (1.24)$$

donde $[\boldsymbol{\varepsilon}]^{-1}$ es el tensor inverso del tensor dieléctrico. Esta ecuación puede igualmente escribirse

$$\frac{D_x^2}{\varepsilon_x} + \frac{D_y^2}{\varepsilon_y} + \frac{D_z^2}{\varepsilon_z} = 2U_e \quad (1.25)$$

Remplazando el vector $\mathbf{D} / (2U_e)^{1/2}$ por \mathbf{r} , la ecuación anterior se puede escribir

$$\frac{x^2}{n_x^2} + \frac{y^2}{n_y^2} + \frac{z^2}{n_z^2} = 1 \quad (1.26)$$

que es un elipsoide centrado en el origen cuyos ejes principales coinciden con las direcciones \mathbf{x} , \mathbf{y} , \mathbf{z} , y cuyas respectivas longitudes son $2n_x$, $2n_y$, $2n_z$. Este es el elipsoide de índices o indicatriz que puede usarse para encontrar los dos índices de refracción y las dos direcciones correspondientes de \mathbf{D} asociadas con las dos ondas independientes que pueden propagarse en una dirección determinada \mathbf{s} en el cristal.

Considérese una onda arbitraria descrita por el vector de onda \mathbf{k} . La sección elíptica de la indicatriz perpendicular a \mathbf{k} da la dirección de los dos vectores desplazamientos, $\mathbf{D}_{1,2}$, y sus respectivos índices de refracción $n_{1,2}$, como se muestra en la figura 1.3.

Para demostrar que este método es formalmente equivalente al método de la sección anterior, se define el tensor de impermeabilidades $[\eta]$ como

$$\eta_{ij} = (\boldsymbol{\varepsilon}^{-1})_{ij} \quad (1.27)$$

Usando este tensor y las ecuaciones (1.9) y (1.10), se obtiene

$$\mathbf{s} \times (\mathbf{s} \times [\eta] \mathbf{D}) + \frac{1}{n^2} \mathbf{D} = 0 \quad (1.28)$$

Si se elige el sistema de referencia de modo que el eje \mathbf{z} coincida con la dirección \mathbf{k} , con lo que $\mathbf{s} = (0, 0, 1)$, la ecuación de onda anterior queda

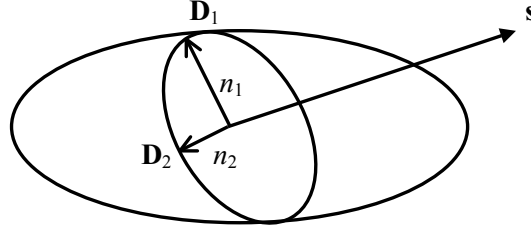


Figura 1.3 *Elipsoide de índices. La elipse interior es la intersección con el elipsoide de índices del plano perpendicular a s. Las direcciones de vibración se indican por \mathbf{D}_1 y \mathbf{D}_2 , mientras que los índices de refracción son proporcionales a las longitudes de los semiejes de la elipse interior*

$$\begin{bmatrix} \eta_{11} & \eta_{12} & \eta_{13} \\ \eta_{21} & \eta_{22} & \eta_{23} \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \mathbf{D} = \frac{1}{n^2} \mathbf{D} \quad (1.29)$$

Puesto que $\mathbf{s} \cdot \mathbf{D} = 0$ (ecuación (1.11)), la tercera componente de \mathbf{D} es siempre cero en este sistema coordinado, y así se puede definir un tensor de impermeabilidades transversal

$$[\eta_t] = \begin{bmatrix} \eta_{11} & \eta_{12} \\ \eta_{12} & \eta_{22} \end{bmatrix} \quad (1.30)$$

donde se ha tenido en cuenta que $[\eta_t]$ es simétrico al ser el inverso del tensor dieléctrico que es simétrico a su vez (apéndice A).

La ecuación de onda se puede escribir entonces

$$\left([\eta_t] - \frac{1}{n^2} \right) \mathbf{D} = 0 \quad (1.31)$$

Puesto que $[\eta_t]$ es simétrico, tiene dos vectores propios ortogonales \mathbf{D}_1 y \mathbf{D}_2 con dos valores propios correspondientes n_1 y n_2 .

Combinando (1.26) y (1.27), la indicatriz puede expresarse a través del tensor de impermeabilidades

$$\mathbf{r}[\eta]\mathbf{r} = 1 \quad (1.32)$$

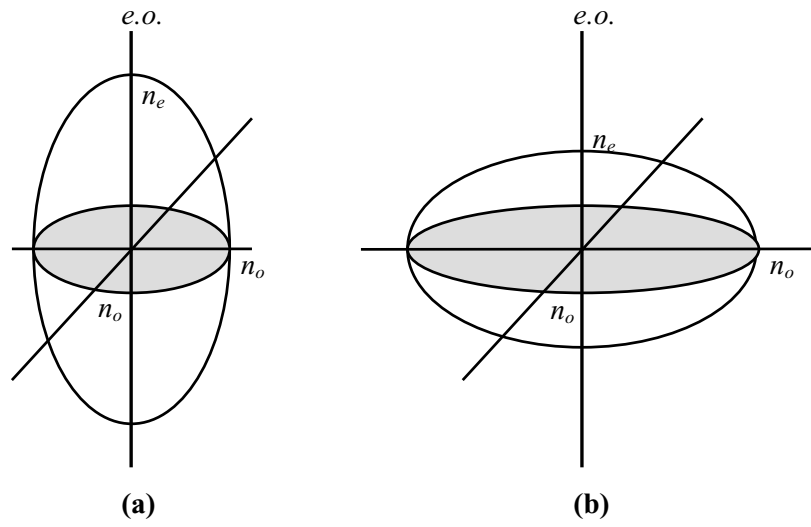


Figura 1.4 Representaciones de las indicatrices uniáxicas positiva (a) y negativa (b). Los ejes ópticos se denotan por $e.o.$

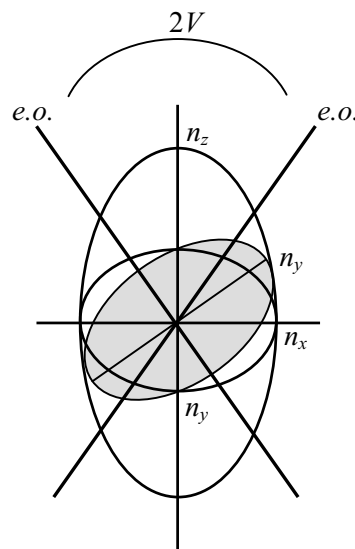


Figura 1.5 Indicatriz biáxica, para la que se muestra la definición del ángulo $2V$ así como una de las dos secciones circulares perpendiculares a los ejes ópticos

En el sistema de coordenadas elegido, con $\mathbf{r} = (x, y, 0)$, la intersección elíptica se describe como

$$\eta_{11}x^2 + \eta_{22}y^2 + 2\eta_{12}xy = 1 \quad (1.33)$$

Los coeficientes de esta elipse forman el tensor $[\eta_i]$ y por tanto los vectores propios de $[\eta_i]$, \mathbf{D}_1 y \mathbf{D}_2 coinciden con los ejes principales de la indicatriz, y sus longitudes determinan los dos índices de refracción n_1 y n_2 , de acuerdo con (1.31) [7].

En las figuras 1.4 y 1.5 se representan la indicatriz óptica para cristales uniáxicos y biáxicos, respectivamente. En estos últimos, el ángulo ($2V$) entre los dos ejes ópticos alrededor del índice n_z , marca si el cristal es positivo $2V < 90^\circ$ o negativo $2V > 90^\circ$ [8].

1.2 Actividad óptica

El fenómeno de la actividad óptica fue observado por primera vez en 1811 por Arago después de que polarizara la luz solar y ésta atravesara un cristal de cuarzo dando dos imágenes cuyos colores cambiaban al rotar un analizador. En posteriores experimentos Biot (1812) estableció que los colores se debían a dos efectos distintos: *rotación óptica*, que es la rotación del plano de polarización de un haz de luz linealmente polarizado; y *dispersión de la rotación óptica*, que es la diferente rotación óptica para distintas longitudes de onda. 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 con diferentes velocidades. El resultado de la combinación de dichas componentes era una rotación neta del plano de polarización de la luz [9-11].

El ángulo que gira el plano de polarización de la luz es proporcional al espesor del material atravesado, de modo que es posible caracterizar la magnitud del efecto mediante el *poder rotatorio específico* ρ , que mide el ángulo girado por unidad de espesor. La sustancia activa se dice *dextrógira* si el giro tiene lugar en el sentido de las agujas del reloj para un observador que recibe la luz y se dice *levógira* en caso contrario.

1.2.1 Modelo fenomenológico de Fresnel

Según Fresnel, se acepta que para la dirección de propagación utilizada, el medio presenta diferentes velocidades y, por tanto, diferentes índices de refracción para ondas de igual frecuencia que están circularmente polarizadas pero con distinto sentido de giro

[12]. Considérese una onda con polarización lineal según \mathbf{x} y sentido de propagación \mathbf{z} ,

$$\mathbf{E} = 2A\mathbf{u}_x e^{i(kz - \omega t)} \quad (1.34)$$

Esta onda plana puede considerarse como superposición de dos ondas planas circularmente polarizadas, una dextrógira y otra levógira, que tienen la misma amplitud A . Por tanto, la onda en cada instante y punto del medio puede escribirse

$$\mathbf{E} = A[(\mathbf{u}_x - i\mathbf{u}_y)e^{i\omega z n_R/c} + (\mathbf{u}_x + i\mathbf{u}_y)e^{i\omega z n_L/c}]e^{-i\omega t} \quad (1.35)$$

siendo n_L y n_R los índices de refracción para las componentes levógira y dextrógira respectivamente. Definiendo $\Delta n_c = n_L - n_R$ como la birrefringencia circular y $2\varphi = \omega z \Delta n_c / c$ como la diferencia de fase que aparece entre las ondas circularmente polarizadas después de viajar una distancia z , se llega a

$$\mathbf{E} = 2Ae^{i\omega z(n_R+n_L)/2c} e^{-i\omega t} (\mathbf{u}_x \cos \varphi - \mathbf{u}_y \sin \varphi) \quad (1.36)$$

que representa una onda linealmente polarizada cuyo plano de vibración ha girado un ángulo φ , en el sentido de las agujas del reloj respecto de la polarización inicial (ver figura 1.6). De este modo, el poder rotatorio vendrá dado por

$$\rho = \frac{\omega}{2c} \Delta n_c = \frac{\pi}{\lambda} \Delta n_c \quad (1.37)$$

Si la componente dextrógira es más rápida que la levógira ($n_R < n_L$) el material será dextrógiro ($\varphi > 0$).

Es importante tener en cuenta que la birrefringencia circular es muy inferior a la lineal. Por ejemplo, para el cuarzo, $\Delta n_c \sim 10^{-5}$ y $\Delta n \sim 10^{-3}$.

1.2.2 Descripción macroscópica

La dispersión de la constante dieléctrica respecto de la frecuencia expresa la dependencia de las propiedades macroscópicas de la materia respecto de la variación temporal del campo electromagnético. Sin embargo, en toda la descripción teórica de la sección 1.1, no se tuvo en cuenta la dependencia respecto de la heterogeneidad espacial. La condición que hace posible prescindir de ésta última estriba en que las dimensiones atómicas a son pequeñas comparadas con la longitud de onda λ .

La desigualdad $a \ll \lambda$ es condición necesaria para que sea aplicable la teoría macroscópica. No obstante, para describir la actividad óptica en un medio birrefringente se hace necesario considerar los términos del desarrollo en a/λ que siguen al de orden cero. Teniendo en cuenta esto, la forma más general de la relación entre el desplazamiento eléctrico \mathbf{D} y el vector campo eléctrico \mathbf{E} , para un campo monocromático de frecuencia ω es la siguiente [13]

$$D_i(\mathbf{r}) = D_{oi}(\mathbf{r}) + \varepsilon_{ij}(\omega)E_j(\mathbf{r}) + \gamma_{ijl} \frac{\partial E_j}{\partial x_l} \quad (1.38)$$

donde sólo se han considerado los términos de primer orden en el desarrollo respecto a las potencias de a/λ del desplazamiento eléctrico \mathbf{D} .

El primer término de la ecuación (1.38), (\mathbf{D}_o) es un vector constante que da cuenta de la polarización espontánea del dieléctrico, incluso cuando no existe campo eléctrico exterior; tales materiales se denominan *piroeléctricos*. El valor de esta polarización espontánea es siempre muy pequeño si se compara con el de los campos moleculares, de modo que asegura la validez del desarrollo de \mathbf{D} en potencias de \mathbf{E} . La existencia de valores grandes de \mathbf{D}_o conduciría a campos intensos dentro del medio, situación incompatible con el equilibrio termodinámico.

El segundo término de la ecuación (1.38) expresa que el desplazamiento eléctrico se determina unívocamente por el valor del campo eléctrico \mathbf{E} en el mismo punto (*dispersión temporal*). $\varepsilon_{ij}(\omega)$ representa las componentes del tensor dieléctrico en ausencia de actividad óptica y los subíndices i, j numeran los ejes de coordenadas x, y, z .

El tercer término en (1.38) representa la contribución de la *dispersión espacial*, con la particularidad de que el tensor de tercer orden $\gamma_{ijl}(\omega)$ es independiente de \mathbf{r} por la homogeneidad del cristal.

Para una onda plana con vector de onda \mathbf{k} se tiene

$$\frac{\partial E_i}{\partial x_l} = ik_l E_j \quad (1.39)$$

y la relación (1.38) se reduce a la forma

$$D_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_{ij}(\omega, \mathbf{k})E_j(\mathbf{r}) \quad (1.40)$$

donde el tensor dieléctrico viene dado por

$$\varepsilon_{ij}(\omega, \mathbf{k}) = \varepsilon_{ij}(\omega) + i\gamma_{ijl}(\omega)k_l \quad (1.41)$$

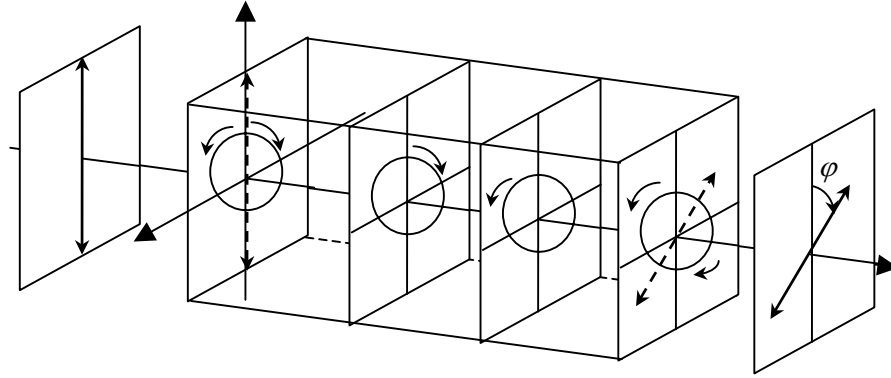


Figura 1.6 Descomposición de una onda linealmente polarizada como suma de dos ondas polarizadas circularmente en sentidos contrarios que se propagan con velocidades diferentes dentro de un medio ópticamente activo

A esta relación del tensor dieléctrico y el vector de onda se denomina *dispersión espacial* del medio. Por tanto, cuando se tiene en cuenta tanto la dispersión temporal como la espacial, la respuesta dieléctrica de un material se expresa mediante un tensor que no sólo depende de la frecuencia ω sino también del vector de onda \mathbf{k} .

El tensor $\gamma_{ijl}(\omega)$ es antisimétrico y sus componentes son reales si no existe absorción (apéndice B). Se puede introducir el vector de girotropía \mathbf{G} , de acuerdo con

$$\gamma_{ijl}k_l = e_{ijl}G_l \quad (1.42)$$

donde e_{ijl} es un tensor antisimétrico de tercer orden cuyas componentes son nulas si entre los índices i, j, l , se repite alguno, mientras que sus valores serán ± 1 dependiendo de si estos índices se han obtenido mediante un número par o impar de permutaciones

$$e_{ijl} = \frac{1}{2}(i-j)(j-l)(l-i) \quad (1.43)$$

Según (1.42) las componentes del vector \mathbf{G} son funciones lineales de las componentes de \mathbf{s} , es decir

$$G_l = g_{ml}s_l \quad (1.44)$$

siendo g_{ij} el tensor de girotropía.

Sustituyendo (1.44) en (1.42) se encuentra

$$\gamma_{ijl} \frac{\omega}{c} n s_l = e_{ijl} g_{ml} s_l \quad (1.45)$$

de donde, dado que \mathbf{s} es arbitrario

$$\gamma_{ijl} \frac{\omega}{c} \mathbf{n} = e_{ijl} \mathbf{g}_{ml} \quad (1.46)$$

De este modo, queda establecida la relación entre el tensor de tercer orden γ_{ijl} y el pseudotensor de segundo orden g_{ij}

$$\mathbf{g}_{ij} = \left(\frac{\omega n}{c} \right) \begin{bmatrix} \gamma_{yzx} & \gamma_{yzy} & \gamma_{yzz} \\ \gamma_{zxx} & \gamma_{zxy} & \gamma_{zxz} \\ \gamma_{xyx} & \gamma_{xyy} & \gamma_{xyz} \end{bmatrix} \quad (1.47)$$

Si se sustituye la ecuación (1.42) en la (1.41), se obtiene una manera alternativa de expresar la ecuación de constitución (1.40)

$$D_i = \varepsilon_{ij}(\omega) E_j + i e_{ijl} G_l E_j \quad (1.48)$$

o en forma vectorial

$$\mathbf{D} = \varepsilon_{ij}(\omega) \mathbf{E} + i \mathbf{E} \times \mathbf{G} \quad (1.49)$$

Para un cálculo cuantitativo de los fenómenos de actividad óptica en los cristales es más conveniente utilizar la fórmula que da \mathbf{E} en función de \mathbf{D}

$$E_i = \eta_{ij}(\omega, \mathbf{k}) D_j \quad (1.50)$$

expresándose el tensor de impermeabilidades como

$$\eta_{ij}(\omega, \mathbf{k}) = \eta_{ij}(\omega) - i \eta_{il}(\omega) g'_{lm} \eta_{mj}(\omega) \quad (1.51)$$

donde se ha tenido en cuenta que el tensor $g'_{ij} = e_{ijl} G_l$ es pequeño comparado con el tensor $\varepsilon_{ij}(\omega)$.

Para obtener los vectores propios ($\mathbf{D}_{1,2}$) y los índices de refracción propios ($n_{1,2}$) de los modos de propagación, se sigue un método análogo al de la sección 1.1.2, eligiendo la dirección de propagación \mathbf{s} paralela al eje \mathbf{z} [7]. De este modo se llega a una expresión similar a la (1.31),

$$\left([\eta_t(\omega, \mathbf{k})] - \frac{1}{n^2} \right) \mathbf{D} = 0 \quad (1.52)$$

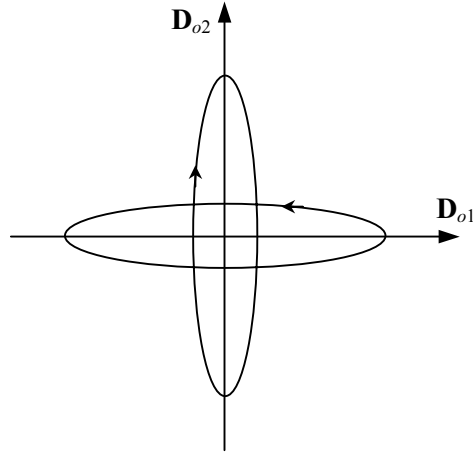


Figura 1.7 Elipses de polarización de los modos normales de propagación \mathbf{D}_1 y \mathbf{D}_2 en la presencia de birrefringencia y actividad óptica

Si los dos ejes restantes del sistema de referencia se eligen paralelos a las direcciones de los vectores desplazamiento eléctrico en ausencia de actividad óptica (\mathbf{D}_{o1} y \mathbf{D}_{o2} , con índices de refracción correspondientes n_{o1} y n_{o2}), la ecuación anterior se puede escribir

$$\begin{bmatrix} \frac{1}{n_{o1}^2} & \frac{iG}{n_{o1}^2 n_{o2}^2} \\ -\frac{iG}{n_{o1}^2 n_{o2}^2} & \frac{1}{n_{o2}^2} \end{bmatrix} \mathbf{D} = \frac{1}{n^2} \mathbf{D} \quad (1.53)$$

donde $G = \mathbf{s} \cdot \mathbf{G}$ es el parámetro de girotropía.

Resolviendo este sistema de ecuaciones, se obtienen los valores propios

$$\frac{1}{n^2} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{n_{o1}^2} + \frac{1}{n_{o2}^2} \right) \pm \left[\frac{1}{4} \left(\frac{1}{n_{o1}^2} - \frac{1}{n_{o2}^2} \right)^2 + \left(\frac{G}{n_{o1}^2 n_{o2}^2} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (1.54)$$

y los vectores propios

$$\mathbf{D}_1 = \begin{bmatrix} \frac{1}{2} \left(\frac{1}{n_{o1}^2} - \frac{1}{n_{o2}^2} \right) + \left[\frac{1}{4} \left(\frac{1}{n_{o1}^2} - \frac{1}{n_{o2}^2} \right)^2 + \left(\frac{G}{n_{o1}^2 n_{o2}^2} \right)^2 \right]^{1/2} \\ -\frac{iG}{n_{o1}^2 n_{o2}^2} \end{bmatrix} \quad (1.55)$$

$$\mathbf{D}_2 = \begin{bmatrix} \frac{1}{2} \left(\frac{1}{n_{o1}^2} - \frac{1}{n_{o2}^2} \right) - \left[\frac{1}{4} \left(\frac{1}{n_{o1}^2} - \frac{1}{n_{o2}^2} \right)^2 + \left(\frac{G}{n_{o1}^2 n_{o2}^2} \right)^2 \right]^{1/2} \\ - \frac{iG}{n_{o1}^2 n_{o2}^2} \end{bmatrix} \quad (1.56)$$

Puesto que la primera componente es real y la segunda imaginaria pura, los estados están elípticamente polarizados, siendo los ejes principales de las elipses de polarización paralelos a las polarizaciones “imperturbadas” \mathbf{D}_{o1} y \mathbf{D}_{o2} (figura 1.7). Además, ambos estados son ortogonales ($\mathbf{D}_1 \cdot \mathbf{D}_2 = 0$) y presentan sentidos opuestos de rotación. La *elipticidad*, definida como la razón de las longitudes de los ejes principales, viene dada por

$$|k| = \frac{G}{\frac{1}{2}(n_{o2}^2 - n_{o1}^2) + \left[\frac{1}{4}(n_{o2}^2 - n_{o1}^2)^2 + G^2 \right]^{1/2}} \quad (1.57)$$

Principio de superposición de la birrefringencia y de la actividad óptica

Como se ha visto, cuando una onda plana incide perpendicularmente sobre un cristal ópticamente activo de caras plano paralelas, ésta se divide en dos componentes polarizadas elípticamente, siendo su dirección de propagación paralela a la normal a la lámina. La diferencia de fase entre ellas después de atravesar el cristal será:

$$\Delta = \frac{2\pi d}{\lambda} (n_1 - n_2) \quad (1.58)$$

La diferencia $(n_1 - n_2)$ puede encontrarse a partir de la expresión (1.54)

$$\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} = 2 \left[\frac{1}{4} \left(\frac{1}{n_{o1}^2} - \frac{1}{n_{o2}^2} \right)^2 + \left(\frac{G}{n_{o1}^2 n_{o2}^2} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (1.59)$$

Si se tiene en cuenta que $n_{o1} \cong n_1$ y $n_{o2} \cong n_2$, se obtiene

$$(n_1 - n_2)^2 = (n_{o1} - n_{o2})^2 + \frac{G^2}{n_{o1} n_{o2}} \quad (1.60)$$

y, sustituyendo en (1.58)

$$\Delta = \frac{2\pi d}{\lambda} \left[(n_{o1} - n_{o2})^2 + \frac{G^2}{n_{o1} n_{o2}} \right]^{1/2} \quad (1.61)$$

Si \bar{n} es ahora un índice medio de refracción igual a $(n_{o1} n_{o2})^{1/2}$, esta ecuación se puede

escribir como

$$\Delta = [\delta^2 + (2\varphi)^2]^{1/2} \quad (1.62)$$

donde δ es la diferencia de fase debida a la birrefringencia lineal en la ausencia de actividad óptica (ecuación (1.1)) y (2φ) es la diferencia de fase debida a la actividad óptica en ausencia de birrefringencia lineal, donde φ es la rotación del plano de polarización de la luz

$$\varphi = \frac{\pi d}{\lambda \bar{n}} G \quad (1.63)$$

En términos del poder rotatorio óptico, esta ecuación queda

$$\rho = \frac{\pi G}{\lambda \bar{n}} \quad (1.64)$$

La demostración de la ecuación (1.63) es la siguiente: para incidencia en la dirección de los ejes ópticos, se tiene que $n_{o1} = n_{o2} = \bar{n}$, con lo que sustituyendo en la expresión (1.60),

$$(n_1 - n_2) = \frac{G}{\bar{n}} \quad (1.65)$$

De la ecuación (1.62) se sigue directamente que la actividad óptica siempre incrementa el desfase de las dos ondas. Esta ecuación representa un importante *principio de superposición* de la actividad óptica y la birrefringencia lineal. Siempre que la dirección de propagación se encuentre alejada de los ejes ópticos, cuando una onda incide perpendicularmente sobre una lámina cristalina, se divide en dos componentes elípticamente polarizadas, siendo k la razón entre los ejes mayores y menores de cada componente. Después de sufrir la diferencia de fase Δ ambas se combinan para dar lugar a una onda cuyo estado de polarización difiere del estado inicial. El estado de polarización de la onda emergente es exactamente el mismo que si, en lugar de pasar a través del cristal birrefringente y ópticamente activo, hubiera sufrido alternativamente sólo doble refracción y sólo rotación óptica en la proporción del triángulo que se muestra en la figura 1.8. De otra manera: la onda se comporta como si hubiera pasado a través de una sucesión de láminas delgadas, las cuales son alternativamente puramente birrefringentes y puramente ópticamente activas.

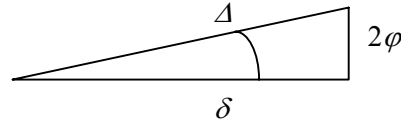


Figura 1.8 Ilustración del principio de superposición para la actividad óptica y la birrefringencia lineal

Parámetro y tensor de girotropía

El parámetro de girotropía $G (= \mathbf{s} \cdot \mathbf{G})$ varía con la dirección de propagación \mathbf{s} . G es una función cuadrática de los cosenos directores s_1, s_2, s_3 de la dirección de propagación respecto de un sistema arbitrario de ejes ortogonales (ver ecuación (1.44))

$$G = g_{ij} s_i s_j \quad (1.66)$$

donde g_{ij} es el tensor de girotropía. Si se eligen coordenadas esféricas (θ, ϕ) (figura 1.9), el parámetro G puede escribirse como

$$G = g_{11} \sin^2 \phi \cos^2 \theta + g_{22} \sin^2 \phi \sin^2 \theta + g_{33} \cos^2 \phi + g_{13} \sin 2\phi \cos \theta + g_{12} \sin^2 \phi \sin 2\theta + g_{23} \sin 2\phi \sin \theta \quad (1.67)$$

Por sí mismo el tensor g_{ij} no tiene por qué ser necesariamente simétrico, pero si se descompone en una parte simétrica y otra antisimétrica, al construir (1.66) desaparece la parte antisimétrica. Por tanto, se llega a la conclusión de que al estudiar las propiedades ópticas de los cristales naturalmente activos se puede suponer que el tensor g_{ij} es simétrico.

Por otro lado, la simetría cristalográfica concreta del material impone determinadas limitaciones a las componentes de este tensor axial de segundo orden. Así, el tensor g_{ij} se reduce a cero en los cuerpos que poseen centro de simetría, puesto que al realizar una inversión todas las componentes del tensor g_{ij} cambian de signo, mientras que la simetría del cuerpo exigiría que no variaran bajo esta transformación. Se llega así a la importante condición de que para que exista actividad óptica el material debe carecer de centro de simetría. La forma del tensor de girotropía para las diferentes clases cristalinas se muestra en la tabla 1.2.

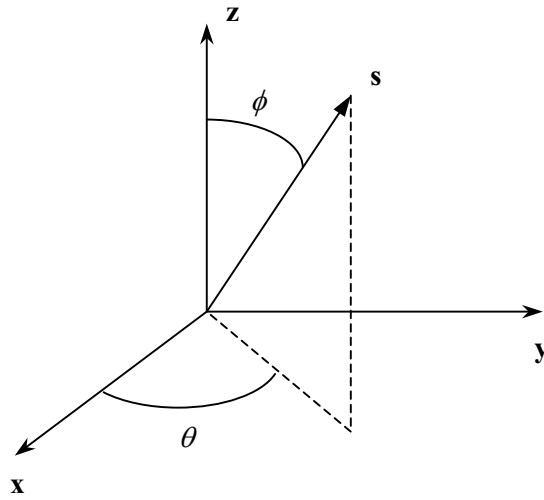


Figura 1.9 Coordenadas esféricas (θ, ϕ). s representa una dirección arbitraria de propagación de la luz

Tabla 1.2 Tensores de girotropía para todas las clases cristalinas que presentan actividad óptica natural

| Biáxico | | | | |
|--|--|---|--|---|
| <i>Triclínico</i> | <i>Monoclínico</i> | | <i>Ortorrómico</i> | |
| 1 | 2 (2 // y) | m (m ⊥ y) | 222 | 2mm |
| $\begin{bmatrix} g_{11} & g_{12} & g_{13} \\ g_{12} & g_{22} & g_{23} \\ g_{13} & g_{23} & g_{33} \end{bmatrix}$ | $\begin{bmatrix} g_{11} & 0 & g_{13} \\ 0 & g_{22} & 0 \\ g_{13} & 0 & g_{33} \end{bmatrix}$ | $\begin{bmatrix} 0 & g_{12} & 0 \\ g_{12} & 0 & g_{23} \\ 0 & g_{23} & 0 \end{bmatrix}$ | $\begin{bmatrix} g_{11} & 0 & 0 \\ 0 & g_{22} & 0 \\ 0 & 0 & g_{33} \end{bmatrix}$ | $\begin{bmatrix} 0 & g_{12} & 0 \\ g_{12} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$ |
| Uniáxico | | | | |
| <i>Tetragonal</i> | | | <i>Trigonal y hexagonal</i> | |
| 4, 422 | $\bar{4}$ | $\bar{4} 2m$ (2 // x) | 6, 3, 32, 622 | |
| $\begin{bmatrix} g_{11} & 0 & 0 \\ 0 & g_{11} & 0 \\ 0 & 0 & g_{33} \end{bmatrix}$ | $\begin{bmatrix} g_{11} & g_{12} & 0 \\ g_{12} & -g_{11} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$ | $\begin{bmatrix} g_{11} & 0 & 0 \\ 0 & -g_{11} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$ | $\begin{bmatrix} g_{11} & 0 & 0 \\ 0 & g_{11} & 0 \\ 0 & 0 & g_{33} \end{bmatrix}$ | |
| Isótropo sin centro de simetría | | | | |
| <i>Cúbico</i> | | | | |
| 432, 23 | | | | |
| $\begin{bmatrix} g_{11} & 0 & 0 \\ 0 & g_{11} & 0 \\ 0 & 0 & g_{11} \end{bmatrix}$ | | | | |

1.2.3 Modelos microscópicos

Aunque un análisis detallado de los mecanismos microscópicos responsables del giro de \mathbf{E} exige un tratamiento muy complejo, se puede ver el fenómeno de una manera cualitativa [12, 14, 15]. Considérese un plano de moléculas cuyos electrones están obligados a realizar trayectorias helicoidales, con el eje de la hélice perpendicular a la dirección de propagación y paralelo al campo magnético (figura 1.10(a)) y eléctrico (figura 1.10(b)) de la onda incidente. En la primera situación, 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. Esta corriente genera un momento magnético \mathbf{m} según el eje de la hélice. El movimiento de los electrones hacia adelante y hacia atrás, produce en los extremos de la molécula, cargas positivas y negativas alternas, lo cual resulta en un momento dipolar eléctrico efectivo \mathbf{p} según el eje de la hélice.

En la segunda orientación (figura 1.10(b)), el campo eléctrico de la onda produce un movimiento oscilatorio de los electrones hacia arriba y hacia abajo a lo largo de la hélice con lo cual resulta un momento eléctrico efectivo \mathbf{p} paralelo al eje de la hélice. Pero debido a la forma del camino de los electrones, la corriente electrónica circulando por cada vuelta de la hélice es equivalente a un dipolo magnético \mathbf{m} orientado según el eje de la misma.

Por consiguiente, para ambas orientaciones de la molécula se producen los dipolos \mathbf{p} y \mathbf{m} que radiarán ondas electromagnéticas. Lo mismo ocurrirá para otras orientaciones relativas de la hélice respecto de la onda. Estos dipolos \mathbf{p} y \mathbf{m} vienen dados por las ecuaciones [16]

$$\mathbf{p} = -\frac{\beta}{c} \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial t} \quad (1.68)$$

$$\mathbf{m} = \frac{\gamma}{c} \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} \quad (1.69)$$

donde c es la velocidad de la luz en el vacío, mientras que β y γ son constantes determinadas por la estructura de la molécula. Considerando orientaciones aleatorias de las hélices en el espacio, estas constantes son iguales a la expresión

$$\beta = \gamma = \frac{e^2}{3m_e} \left(\frac{r^2 s}{r^2 + s^2} \right) \left(\frac{1}{\omega_o^2 - \omega^2} \right) \quad (1.70)$$

con e y m_e la carga y la masa del electrón, r el radio de la hélice, $2\pi s$ la distancia entre giros de la hélice, ω la frecuencia de oscilación de la onda incidente y ω_o la frecuencia natural de oscilación del electrón.

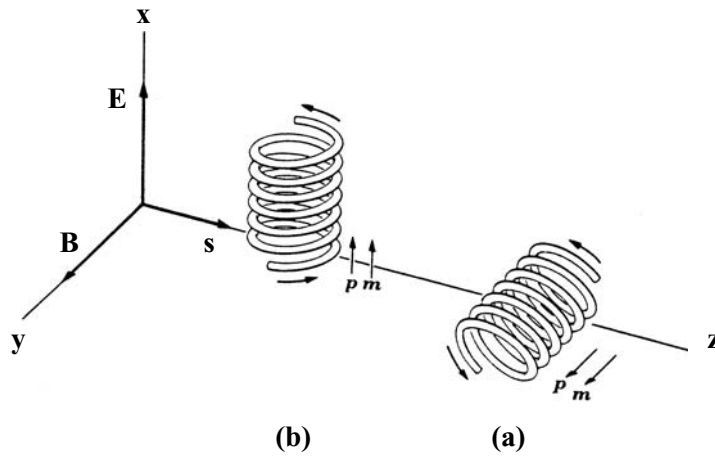


Figura 1.10 Momentos dipolares eléctrico y magnético inducidos por una onda electromagnética en una molécula helicoidal

La superposición coherente de los campos eléctricos de la onda incidente \mathbf{E} y las difundidas por los dipolos da lugar a un giro en la polarización de la onda debido a la ortogonalidad de los campos eléctricos (\mathbf{E}_p y \mathbf{E}_m) asociados a las ondas generadas por los dipolos (figura 1.11). La rotación del plano de polarización se escribe

$$\chi \cong \text{tg}\chi = \frac{\mathbf{E}_s}{\mathbf{E}} = \frac{8\pi^3 N}{\lambda^2} \left(\frac{n^2 + 2}{3} \right) (\beta + \gamma) L \quad (1.71)$$

con N el número de moléculas por unidad de volumen, λ la longitud de onda del haz incidente, n el índice de refracción de la lámina molecular y L su espesor. Puesto que β y γ están íntimamente relacionadas con la estructura molecular, se concluye que la rotación óptica dependerá directamente de la misma.

El argumento utilizado anteriormente implica tener en cuenta la respuesta del electrón dentro de una región del medio de tamaño finito comparable al período de la hélice, lo que confirma el papel clave de la dispersión espacial en la aparición de la actividad óptica.

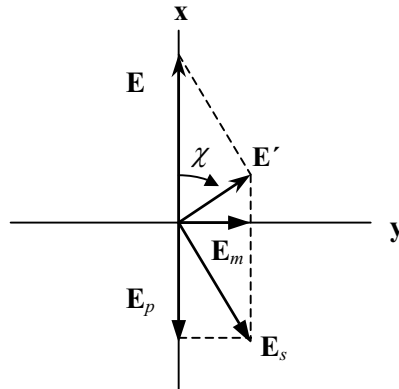


Figura 1.11 Representación del giro del plano de polarización de la luz incidente (χ) como consecuencia de la superposición coherente de los campos eléctricos de la onda incidente \mathbf{E} y del campo \mathbf{E}_s , resultante de la suma de los campos eléctricos (\mathbf{E}_p y \mathbf{E}_m) asociados a los momento dipolares eléctrico y magnético

Teoría de Ramachandran

Otro tipo de modelos microscópicos más complejos se basan en la interacción de la luz incidente con los átomos que son polarizados de manera anisótropa. En este sentido han trabajado diversos autores como Gray, Kirkwood, Ramachandran, Reijnhart y Glazer [17-22], cuyos trabajos profundizan en la relación entre la estructura cristalina y la actividad óptica.

En 1951 Ramachandran estableció la teoría de las polarizabilidades anisótropas [19-21], la cual fue usada por Glazer (1985) para obtener la magnitud y el signo de la actividad óptica en algunos cristales inorgánicos (cuarzo, clorato de sodio, bromato de sodio...). En esta teoría consideró el campo de polarización sobre un átomo debido a la polarización inducida en los átomos vecinos por el campo eléctrico de la onda incidente. Ramachandran aplicó su teoría al caso de cuatro átomos polarizables relacionados mediante un eje helicoidal 4_1 para formar una hélice dextrorrotatoria (es decir, una hélice girando en el sentido contrario a las agujas del reloj cuando la hélice se mueve hacia el observador). La ecuación del poder rotatorio en este caso tiene la expresión

$$\rho = \frac{3cl^2\pi^2(n^2-1)(\alpha_r^2 - \alpha_l^2)}{4\lambda^2[\pi R^5(\alpha_r + \alpha_l) + (3l^2 - R^2)\alpha_r\alpha_l]} \quad (1.72)$$

donde l es la distancia de un átomo al eje de la hélice, R la distancia entre los átomos vecinos, c la distancia de repetición de la hélice, λ la longitud de onda de la luz incidente, n el índice de refracción ordinario, y α_r y α_t las componentes de polarizabilidad paralelas y perpendiculares a l respectivamente. Se observa que el signo del poder rotatorio para la luz que viaja paralela al eje de la hélice depende del signo de $(\alpha_r^2 - \alpha_t^2)$, pudiendo demostrarse a través de simulaciones teóricas que es el término más sensible. Así, para $\alpha_t > \alpha_r$, el poder rotatorio será negativo, es decir, levógiro.

Glazer y Stadnicka usaron cualitativamente los resultados obtenidos a partir de la teoría de Ramachandran para determinar el signo de la actividad óptica para una determinada estructura quiral. El conjunto de principios establecidos por estos autores son [22]:

1. Todas las hélices encontradas en la estructura contribuirán a la actividad óptica independientemente.
2. Los átomos de polarizabilidades más altas serán los principales contribuyentes al poder rotatorio.
3. El signo de la actividad óptica será determinado por las direcciones de las polarizabilidades anisótropas en el plano perpendicular al eje de la hélice. Cuando la componente tangencial es mayor, el plano de polarización de la luz incidente girará en el mismo sentido que la hélice.
4. Las direcciones de las distancias más cortas entre átomos tienden a corresponder a las direcciones de polarizabilidades más altas.
5. La actividad óptica será mayor para hélices con distancias interatómicas más pequeñas y decrece con la distancia de repetición de la hélice.
6. El poder rotatorio dependerá del número de átomos que componen cada repetición de la hélice.

En 1986 Devarajan y Glazer propusieron un método (OPTAC) para calcular el poder rotatorio a partir de la estructura cristalina [23], basándose en la teoría clásica de la polarizabilidad. Este método será considerado de manera más detallada en el capítulo 4, donde se aplica a un cristal de iodato de litio, y en el 6 aplicado a un borato de litio y cesio.

1.3 Dicroísmo

Hasta ahora, las propiedades ópticas de las muestras cristalinas han sido caracterizadas a partir del tensor dieléctrico ε_{ij} . Para describir medios que presentan absorción se debe introducir el tensor de conductividad σ_{ij} . Las direcciones de los ejes principales de ambos tensores no coinciden en general, de manera que la teoría de la propagación de la luz en tales medios es bastante complicada. Sin embargo, los ejes principales de los dos tensores coinciden para los cristales de simetría cristalina más alta (al menos ortorrómbica) [24], de modo que el formalismo empleado hasta ahora permanece válido sin más que sustituir las constantes reales dieléctricas, por imaginarias

$$\hat{\varepsilon}_k = \varepsilon_k + \frac{4\pi}{\omega} i\sigma_k \quad (1.73)$$

siendo ω la frecuencia de la onda incidente. Igualmente puede definirse un índice de refracción complejo

$$\hat{n} = n - i\kappa \quad (1.74)$$

con κ el coeficiente de extinción.

Para encontrar las principales diferencias se parte de las ecuaciones de Maxwell para un medio conductor [4]

$$\nabla \times \mathbf{H} = \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} + \frac{4\pi}{c} \mathbf{j} \quad (1.75)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad (1.76)$$

con $\mathbf{j} = \sigma_k E_k$ el vector densidad de corriente. Análogamente al desarrollo realizado en la sección 1.1.1, se obtienen las ecuaciones

$$\hat{n}\mathbf{s} \times \mathbf{H} = -\mathbf{D} - \frac{4\pi}{\omega} i\mathbf{j} \quad (1.77)$$

$$\hat{n}\mathbf{s} \times \mathbf{E} = \mathbf{B} \quad (1.78)$$

y se llega a la ecuación de Fresnel para un medio absorbente

$$\hat{\varepsilon}_k E_k = \hat{n}^2 [E_k - s_k (\mathbf{E} \cdot \mathbf{s})] \quad (1.79)$$

Para cada dirección de propagación de la onda \mathbf{s} se obtienen dos índices de refracción

complejos (y, por tanto, dos coeficientes de extinción κ_1 y κ_2) y dos vibraciones principales \mathbf{D}_1 y \mathbf{D}_2 . De (1.79) se deduce que las razones $D_x / D_y / D_z$ son complejas, de modo que los modos tendrán polarización elíptica en lugar de lineal como ocurría en la ausencia de actividad óptica. Además, los vectores \mathbf{D} dejan de ser perpendiculares a \mathbf{s} , como se observa si se multiplica la ecuación (1.77) por \mathbf{s}

$$\mathbf{s} \cdot \mathbf{D} = -i \frac{4\pi}{\omega} \mathbf{s} \cdot \mathbf{j} = -i \frac{4\pi}{\omega} \left[\frac{\sigma_k}{\varepsilon_k} s_k D_k \right] \quad (1.80)$$

que en general será diferente de cero. Sin embargo si los coeficientes $4\pi\sigma_k/\omega\varepsilon_k$ son pequeños frente a la unidad (absorción débil) la componente de \mathbf{D} en la dirección de \mathbf{s} será pequeña en comparación con \mathbf{D} .

Puesto que los coeficientes de extinción κ_1 y κ_2 , que en general son diferentes, pueden depender de la frecuencia y variar de manera diferente con la misma, bajo luz blanca el cristal aparece en general coloreado, y el color dependerá de la dirección de vibración de la luz incidente. Este fenómeno se conoce como *pleocroísmo*. En los cristales uniaxiales, κ presenta dos valores extremos, uno paralelo al eje óptico y otro perpendicular, hablándose de *dicroísmo* al existir dos colores característicos diferentes. Los biaxiales presentan tres valores extremos y se habla de *tricroísmo*, aunque en general se habla de dicroísmo cuando el coeficiente de absorción de la muestra depende del estado de polarización de la luz incidente.

De manera análoga a la birrefringencia lineal se define el *dicroísmo lineal* como la diferencia entre los coeficientes de extinción principales para estados de polarización lineales

$$\delta_{LD} = \frac{2\pi}{\lambda} d\Delta\kappa \quad (1.81)$$

y análoga a la actividad óptica, se define el *dicroísmo circular* como la diferencia entre los coeficientes de extinción para luz polarizada circularmente a izquierdas y derechas

$$\eta = \frac{\pi}{\lambda} d(\kappa_L - \kappa_R) \quad (1.82)$$

Capítulo 2

Métodos de medida de anisotropía óptica

La birrefringencia ha sido ampliamente estudiada desde su descubrimiento en el siglo XVII, siendo su medida una práctica habitual en la actualidad. La medida de la actividad óptica en direcciones no birrefringentes carece de dificultad y se puede realizar con un polarímetro convencional. El estudio de la actividad óptica de cristales en direcciones diferentes a los ejes ópticos presenta una gran dificultad debido principalmente a que la birrefringencia lineal es típicamente tres órdenes de magnitud más grande que la birrefringencia circular. Además los efectos de dicroísmo lineal, imperfecciones de los cristales, rugosidades de la superficie, errores instrumentales, anchura de banda finita y divergencia del haz, dificultan enormemente la determinación de la actividad óptica. De este modo, no es hasta aproximadamente 100 años después de su aparición cuando aparece el primer método de medida eficaz [25-29].

La interacción entre la luz y el medio material puede describirse de diferente forma [30]:

1. Reflexión o Elipsometría de Superficie: cuando la luz se refleja 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 óptica.
3. Elipsometría por Scattering: ésta tiene lugar cuando la luz atraviesa un medio con índices de refracción espacialmente inhomogeneos causados por la presencia de centros de esparcimiento (*scattering*).

Este trabajo se centrará en técnicas de polarimetría, con el objetivo de obtener información sobre las propiedades ópticas de un medio a partir del análisis del estado de polarización de la luz tras su interacción con el mismo.

En la primera parte de este capítulo se describen los métodos de medida de la birrefringencia más habituales, para continuar en la segunda parte con la realización de un análisis cronológico de los métodos destinados a la determinación de la actividad óptica en direcciones birrefringentes.

2.1 Medida de la birrefringencia

2.1.1 Técnica de polarizadores cruzados

El método más extendido para medir la birrefringencia es la técnica de los polarizadores cruzados [31]. El dispositivo consiste en dos polarizadores montados a ambos lados de la muestra, tal como se dispone en la figura 2.1. Los ejes de transmisión de los polarizadores forman un ángulo de 90° uno respecto del otro. La técnica es la base de los polariscopios más sencillos, desarrollados para el análisis fotoelástico, y de los microscopios de polarización más simples. El polarizador más próximo a la fuente de luz se le denomina polarizador mientras que el más próximo al observador (o al detector en su caso) se le denomina analizador.

Suponiendo que los polarizadores son perfectos y que están perfectamente en posición de cruzados, el sistema no permitiría el paso de la luz a través del mismo a no ser que la muestra cambie el estado de polarización de la luz. La expresión de la intensidad para una muestra colocada entre polarizadores cruzados puede obtenerse usando las matrices de Jones, siendo

$$I = I_0 \sin^2 \frac{\delta}{2} \sin^2 2(\theta_o - \alpha) \quad (2.1)$$

donde I_0 es la intensidad de la fuente luminosa (ignorando la absorción de la muestra), δ es la diferencia de fase, $(\theta_o - \alpha)$ es el ángulo entre la inclinación de la indicatriz (θ_o) en la muestra y la orientación del polarizador (α).

Habitualmente se utiliza una fuente de luz blanca para inspección visual. θ_o se obtiene rotando la muestra hasta que $I = 0$, donde $\alpha = \theta_o \pm 90^\circ$. Para obtener la máxima intensidad de luz, se rota la muestra de forma que $(\theta_o - \alpha) = 45^\circ$. Puesto que δ depende de la longitud de onda, también lo hará la intensidad I . La dependencia con la longitud de onda significa que, para algunas longitudes de onda, habrá una interferencia negativa entre los dos modos propios de la luz transmitida, ($\sin^2 \delta/2 = 0$). Por tanto, bajo luz blanca, una muestra birrefringente generalmente aparecerá coloreada entre polarizados cruzados debido a que algunas longitudes de onda no estarán presentes en la luz transmitida por la muestra. El color de la luz transmitida puede relacionarse directamente con la birrefringencia, si tanto ésta como la intensidad de la luz I_0 pueden considerarse constantes en el espectro visible [32].

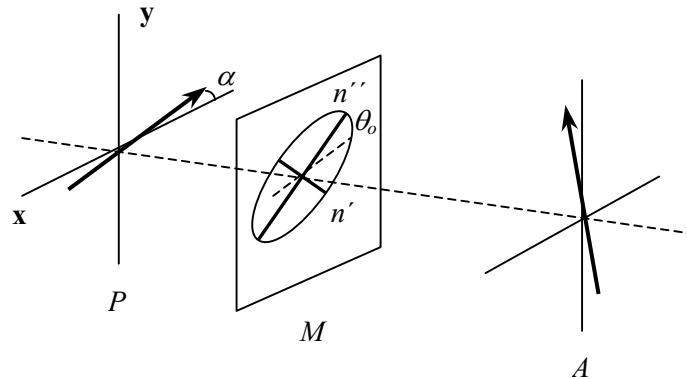


Figura 2.1 Muestra (*M*) entre polarizador (*P*) y analizador (*A*) ortogonales. Los ejes de la indicatriz óptica se denotan por n' y n''

Aunque este método es rápido, presenta diversos inconvenientes:

- En muestras no homogéneas puede resultar complicado encontrar los ángulos θ_0 de todos los elementos de la muestra.
- Hay una ambigüedad en la determinación de θ_0 , puesto que la intensidad de la señal no cambia si el cristal se rota 90° .
- El color visto depende del contenido espectral de la fuente de luz.
- En general, sólo se puede esperar que la birrefringencia permanezca constante en todo el espectro visible.
- La intensidad depende de $\sin^2 \delta / 2$, haciendo el dispositivo insensible para valores de δ próximos a cero.

Insertando algunos elementos ópticos entre la muestra y el analizador y usando luz monocromática, se pueden superar algunas de estas dificultades.

Compensadores

Los compensadores se basan en la eliminación de la diferencia de fase δ introducida por la muestra [8, 33, 34]. Generalmente la lámina birrefringente se rota 45° o 135° y el compensador se coloca en el sistema óptico a 45° respecto del eje de transmisión del polarizador. El compensador ha de ser capaz de producir variaciones en la diferencia de camino óptico mayores que las producidas por el objeto birrefringente. Esta diferencia de camino óptico está dada por

$$L\Delta n = m\lambda \quad (2.2)$$

donde m es un entero o número fraccional y L es el espesor de la lámina.

El compensador más simple de todos consiste en una cuña de cuarzo, con el eje óptico dirigido a lo largo de la arista de la cuña. Se suele usar bajo luz blanca. La muestra aparece negra cuando la diferencia de camino óptico tiene la misma magnitud pero orientación opuesta a la de la cuña. Esta posición da la diferencia de camino óptico directamente o por cálculo directo. Existen diferentes tipos de compensadores en el mercado, algunos de los cuales se describen a continuación.

El compensador de *Bereck* se inserta encima del objetivo del microscopio. Una lámina de calcita se corta normal al eje óptico y se monta sobre un eje horizontal. La lámina puede rotarse de modo que el eje óptico se desvíe respecto del vector de onda de la luz y, por tanto, la lámina pasa a ser birrefringente y, de este modo, compensa la birrefringencia de la muestra. El principio del compensador de *Ehringhaus* es el mismo, con la única diferencia que la lámina se construye a partir de dos láminas gruesas de MgF_2 (o cuarzo) cortadas paralelas a sus ejes ópticos y pegadas formando un ángulo interno entre los ejes ópticos de 90° .

Los compensadores de *Babinet-Soleil* consisten en dos cuñas delgadas de cuarzo dispuestas de tal forma que una de ellas se puede mover 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 diferencia de caminos ópticos y cuando hay movimiento, al cambiar el espesor, se produce el desfase a medir.

El uso de un compensador resuelve las principales desventajas de la técnica de los polarizadores cruzados. Se resuelve la ambigüedad en θ_0 ; combinando los polarizadores con luz monocromática hace que el método sea independiente de la composición espectral de la fuente de luz y de la dispersión de la muestra. Incluso la sensibilidad de los polarizadores cruzados puede mejorarse usando dispositivos como el de Courtens [35], el cual genera una curva de compensación ajustada por mínimos cuadrados usando un compensador de Berek rotando constantemente. Courtens midió la variación de la intensidad de luz con un fotomultiplicador mientras que la birrefringencia se determinaba a partir del ajuste a la curva para encontrar la posición de mínima intensidad, siendo capaz de medir diferencias de camino óptico tan pequeñas como 0.1 nm.

El compensador de Sérnamont

Este compensador, a pesar de su nombre, no es realmente un compensador. Consiste en un analizador ajustable y una lámina de mica de cuarto de onda alineada con uno de sus ejes paralelo a la orientación del polarizador. La muestra se monta con su eje lento a 45° respecto del polarizador. La disposición de los elementos ópticos puede observarse en la figura 2.2 [36], donde se utiliza un polarizador lineal con su eje de transmisión paralelo al eje x , una lámina de cuarto de onda cuyo eje rápido es paralelo al eje x , y finalmente un polarizador lineal (analizador) cuyo eje de transmisión forma un ángulo θ con el eje y .

La intersección de la lámina de cuarto de onda hace que el plano de polarización de la luz que atraviesa la muestra sea separado en dos componentes con sus direcciones de vibración paralelos a los de la lámina. Las dos ondas resultantes tienen una diferencia de fase de $\pi/4$ y tras dejar la lámina, presentan polarización lineal rotada 2δ respecto a la posición del polarizador [32]. Rotando el analizador se encuentra la posición de extinción máxima. La sensibilidad del compensador de Sérnamont con operación manual es de al menos 1 nm.

2.1.2 Métodos de modulación

Usando dispositivos electrónicos tales como fotomultiplicadores o cámaras CCD, es posible determinar la birrefringencia a través del análisis del cambio en intensidad para los diferentes caminos ópticos de la luz. Tales sistemas automatizados son más sensibles a cambios en la birrefringencia que la inspección visual [35]. Un cambio en el camino óptico de la luz puede conseguirse variando la orientación o el desfase de los diferentes elementos ópticos del sistema.

Analizador rotante

Este método [37] 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 2.3): (a) un polarizador inicial; (b) una lámina de cuarto de onda colocada a 45° respecto del polarizador, produciendo luz circularmente polarizada incidente sobre la muestra; (c) la muestra, con orientación θ_0 y diferencia de fase δ ; (d) un analizador, rotando a una frecuencia angular ω .

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

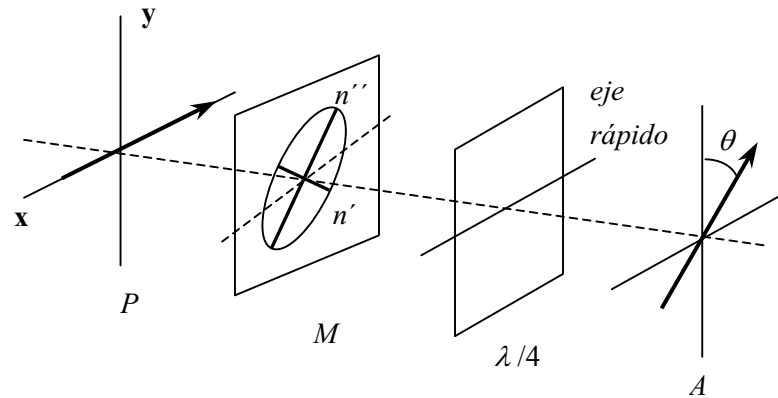


Figura 2.2 Polarizador (P) con su eje de transmisión paralelo al eje x ; muestra (M) con su eje rápido formando un ángulo de 45° respecto al eje x ; lámina de cuarto de onda; analizador cuyo eje de transmisión forma un ángulo θ con el eje y

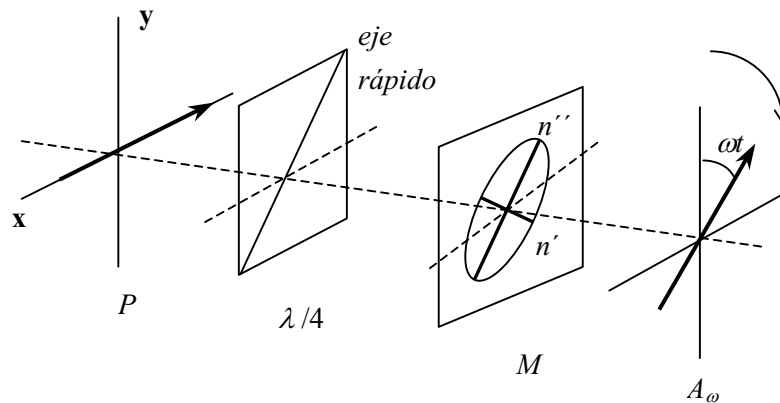


Figura 2.3 Polarizador (P) con su eje de transmisión paralelo al eje x ; lámina de cuarto de onda con su eje rápido formando un ángulo de 45° respecto al eje x ; muestra (M) con su eje rápido formando un ángulo θ_0 con x ; analizador cuyo eje de transmisión forma un ángulo ωt con el eje y

$$I = (I_0 / 2)[1 + \text{sen}2(\omega t - \theta_0)\text{sen}\delta] \quad (2.3)$$

resultando en una señal alterna de frecuencia 2ω , fase $2\theta_0$ que da una medida de la rotación de la indicatriz óptica, y amplitud proporcional a $\text{sen}\delta$.

Este dispositivo tiene dos modos de operación:

- Si $\delta = 0$ o $\delta = m\pi$ la señal será lineal y el sistema da una medida directa de la

diferencia de camino óptico. Este modo de operación es útil en aquellos casos donde el cambio en la birrefringencia es pequeño. Para satisfacer el requerimiento de que $\delta \approx m\pi$ se puede insertar un compensador en el camino óptico. La técnica no depende directamente de la intensidad de la luz y debe de ser calibrada para obtener una escala absoluta.

- Si el cambio en el retardo óptico es grande ($L\Delta n \gg \lambda$), la salida del instrumento será periódica, obteniéndose el cambio en el retardo óptico por las posiciones de los máximos y mínimos de la señal.

Modulador fotoelástico a alta frecuencia

El método que utiliza moduladores fotoelásticos, es más sensible para medir con precisión los retardos muy pequeños. El dispositivo opera bajo luz monocromática y consta de, un modulador fotoelástico, una muestra birrefringente, un analizador y el detector (figura 2.4). La disposición no es única, pudiéndose intercambiar muestra y modulador o en algunos casos fuente y detector. Según Modine y col. [38], la mejor orientación de los componentes ópticos resulta cuando el eje de los sucesivos componentes está a 45° con relación al anterior.

El modulador fotoelástico convierte la luz linealmente polarizada en 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

$$I = (I_o / 2)[1 + \text{sen}A \text{sen}\delta] \quad (2.4)$$

donde $A = A_0 \text{sen} \omega t$, siendo A_0 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 presenta una función armónica descrita por

$$\text{sen}A = 2 \sum_m J_m(A_0) \text{sen}(m\omega t) \quad (2.5)$$

donde m es un número impar y $J_m(A_0)$ son las funciones de Bessel. Así, la función de Bessel $J_1(A_0)$ es máxima cuando $A_0 = 105^\circ$.

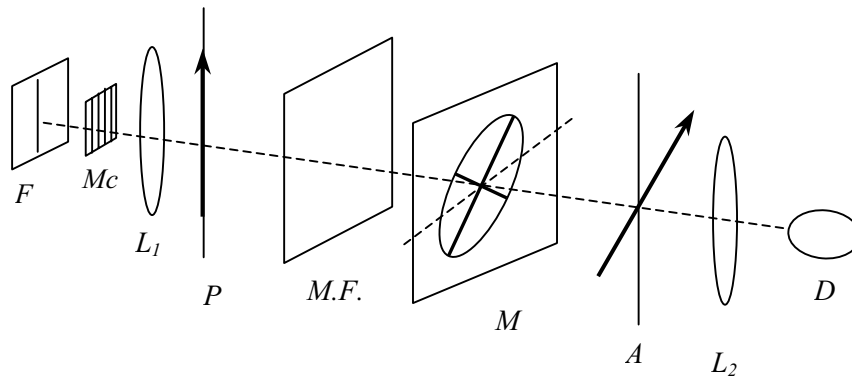


Figura 2.4 *F: fuente; Mc: monocromador; L₁, L₂: lentes focalizadoras; P: polarizador; M.F.: modulador fotoelástico; M: muestra; A: analizador; D: detector*

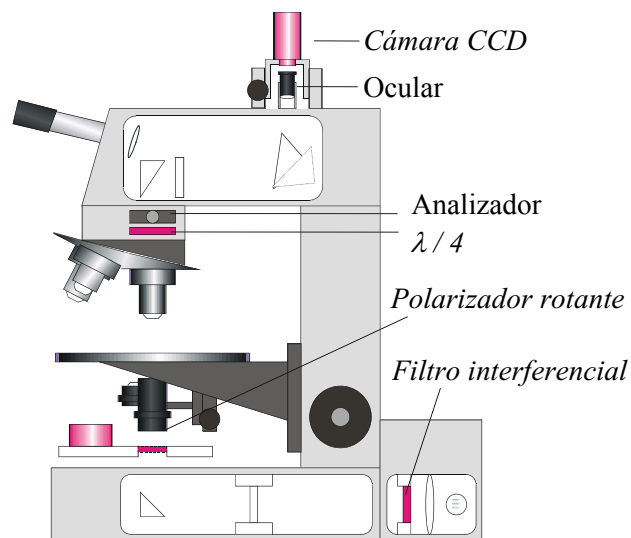


Figura 2.5 *Esquema del dispositivo Metripol implementado en un microscopio óptico convencional. Los componentes adicionales se denotan en cursiva*

Metripol

Esta técnica es una modificación del analizador rotante y su principal objetivo es la obtención de imágenes de la birrefringencia, de la orientación de la indicatriz óptica y del dicroísmo lineal [39-41]. El dispositivo consta básicamente de un microscopio de polarización con las siguientes modificaciones: un polarizador montado sobre un rotor controlado por un ordenador, una cámara CCD y un analizador circular consistente en

una lámina de cuarto de onda más un polarizador lineal, tal como se muestra en la figura 2.5. Usando el formalismo matricial de Jones, la intensidad de la luz a través del sistema viene dada por

$$I = (I_0 / 2)[1 + \text{sen } \delta \cos 2\theta_o \text{sen } 2\alpha - \text{sen } \delta \text{sen } 2\theta_o \cos 2\alpha] \quad (2.6)$$

donde α es el ángulo entre el eje de transmisión del polarizador y el del analizador. Si se toman N medidas de intensidad para cada posición del polarizador

$$I_i = a_0 + a_1 \text{sen } 2\alpha_i + a_2 \cos 2\alpha_i \quad (2.7)$$

se puede realizar un ajuste por mínimos cuadrados que deja las siguientes expresiones para los coeficientes a_i

$$a_0 = \frac{I_0}{2} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N I_i \quad (2.8)$$

$$a_1 = \frac{I_0}{2} \text{sen } \delta \cos 2\theta_o = \frac{2}{N} \sum_{i=1}^N I_i \text{sen } 2\alpha_i \quad (2.9)$$

$$a_2 = -\frac{I_0}{2} \text{sen } \delta \text{sen } 2\theta_o = \frac{2}{N} \sum_{i=1}^N I_i \cos 2\alpha_i \quad (2.10)$$

de donde se pueden extraer los valores de I_0 , δ y θ_o .

En el caso de que la muestra presente dicroísmo lineal, se podría quitar el analizador circular del dispositivo, obteniéndose una ecuación similar a la (2.7) donde los coeficientes a_i vendrían dados en este caso por

$$a_0 = I_0 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N I_i \quad (2.11)$$

$$a_1 = -I_0 \varepsilon \text{sen } 2\theta_o = \frac{2}{N} \sum_{i=1}^N I_i \text{sen } 2\alpha_i \quad (2.12)$$

$$a_2 = I_0 \varepsilon \cos 2\theta_o = \frac{2}{N} \sum_{i=1}^N I_i \cos 2\alpha_i \quad (2.13)$$

de donde se podría obtener el dicroísmo lineal (ε).

2.2 Medida de la actividad óptica

2.2.1 Medida de la actividad óptica en direcciones no birrefringentes

En general existen tres tipos de polarímetros destinados a la medida de la actividad óptica en direcciones libres de birrefringencia: los polarímetros simples, los polarímetros de penumbra y los polarímetros de compensación [42].

Un polarímetro simple (figura 2.1) consta de un polarizador y analizador colocados en posición de cruzados. Entre medias se coloca la muestra ópticamente activa, de modo que la luz linealmente polarizada que incide sobre la muestra, rotará su plano de polarización tras su paso por el espécimen, siendo la actividad óptica igual al ángulo de rotación del analizador necesario para conseguir la extinción de la luz.

El polarímetro de penumbra más corriente es el de Laurent, figura 2.6(a), cuya modificación consiste en dividir el campo de visión en dos mitades mediante una lámina de media onda de cuarzo. En ambos campos inciden rayos que vibran según direcciones que forman un determinado ángulo. El analizador puede recoger ambos haces de luz, uno de ellos o ninguno, observándose las imágenes de la figura 2.6(b). Al colocar una muestra ópticamente activa la igualdad en la iluminación de ambos campos desaparece y para restablecerla se precisa girar el analizador un determinado ángulo, el cual marca la actividad óptica de la sustancia.

La diferencia del polarímetro de Lippich con el de Laurent es que a continuación del polarizador inicial se coloca un pequeño *prisma de nicol* (dos cuñas de espato de Islandia pegadas de forma que sólo dejan pasar luz polarizada en el plano de incidencia) en lugar de la lámina de media onda. Una modificación en este modelo, figura 2.7, es la utilización de dos pequeños nicoles que hacen que el campo quede dividido en tres partes.

Finalmente, un polarímetro de compensación funciona mediante el empleo de una sustancia ópticamente activa (S) cuyo poder rotatorio es conocido. Colocada la sustancia a medir entre polarizadores se producirá una rotación del plano de polarización de la luz incidente que puede ser compensada variando el espesor de la lámina S . A partir del espesor de esta lámina y de su poder rotatorio se puede determinar la actividad óptica de la sustancia a medir.

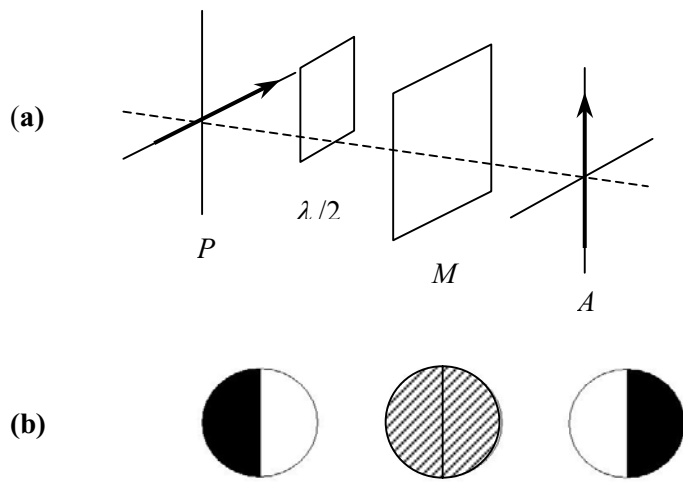


Figura 2.6 (a) Esquema del polarímetro de penumbra de Laurent. (b) Campos de visión

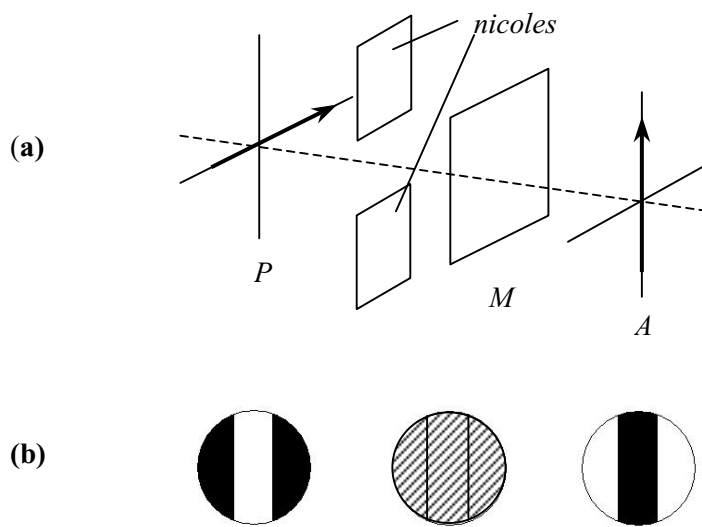


Figura 2.7 (a) Dispositivo de Lippich modificado. (b) Campos de visión

2.2.2 Medida de la actividad óptica en direcciones birrefringentes

La base de todos los métodos para medir la actividad óptica en secciones birrefringentes es obtener la elipticidad k de los modos normales de propagación, a partir del estado de polarización del haz emergente del cristal, y relacionarla con el parámetro escalar de girotropía (G). A continuación se presentan, en orden cronológico, los diferentes métodos existentes.

Szivessy y Münster (1934)

Antes de la llegada de la electrofotometría, los *métodos de polarimetría nula* (basados en dispositivos que minimizan la intensidad transmitida a través de los mismos) eran la única técnica viable. Consecuentemente, Szivessy y Münster [43] analizaron la luz emergente usando un método de Sénarmont modificado [44]. k se obtiene a partir de expresiones que relacionan la misma con el ángulo de transmisión del polarizador (α). Así, distinguieron tres casos especiales para los que α da lugar a estados de polarización de la luz emergente fácilmente identificables a través de la polarimetría nula. En particular, destaca el denominado cero cristalográfico, que se identifica por colocar la muestra de manera que la luz se extinga entre polarizadores cruzados, esto es, cuando uno de los ejes principales de la indicatriz es paralelo al eje de transmisión del polarizador (figura 2.8). En este caso, el estado de polarización de la luz emergente es elíptico, cuyo azimuth (φ) y elipticidad (ψ) (figura 2.9) vienen descritos por

$$\operatorname{tg}(2\varphi) = \frac{2k(1+k^2)\operatorname{sen} \Delta}{(1-k^2)^2 + 4k^2 \cos \Delta} \quad (2.14)$$

$$\operatorname{sen}(2\psi) = \pm \frac{4k(1-k^2)}{(1+k^2)^2} \operatorname{sen}^2 \frac{\Delta}{2} \quad (2.15)$$

donde Δ es el desfase que sufre la onda tras su paso por el cristal. De la medida de φ y ψ se derivan la elipticidad de los modos normales k y Δ .

Bruhat y Grivet (1935)

Bruhat y Grivet [27] usaron este método con la ayuda de la aparición de la nueva tecnología en forma de un fotomultiplicador. Además de corroborar los resultados de Szivessy y Münster fueron capaces de explicar los fallos previos de estos autores en la determinación de Δ debido a la presencia de una fuente de luz con demasiado ancho de banda. Sin embargo, su principal aportación fue la sugerencia de que un sistema

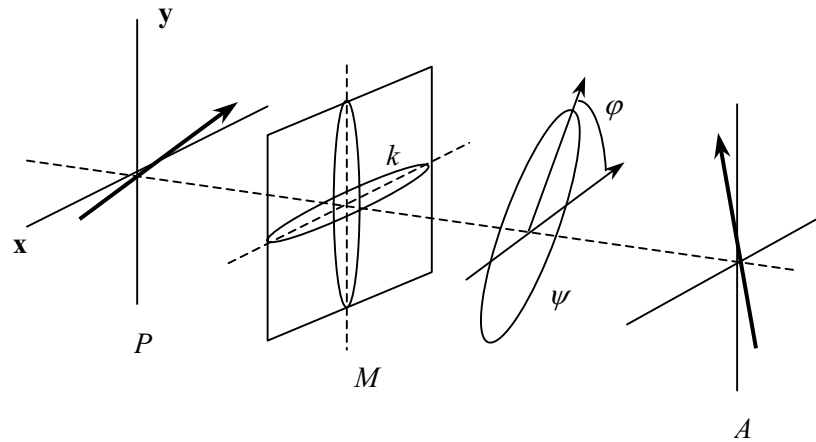


Figura 2.8 Esquema del dispositivo usado por Szivessy y Münster correspondiente a la posición conocida como cero cristalográfico. k representa la elipticidad de los modos normales de propagación de la onda en el interior de la muestra (M). El estado de polarización elíptico de la onda tras su paso por el cristal se caracteriza por un azimut φ y elipticidad ψ

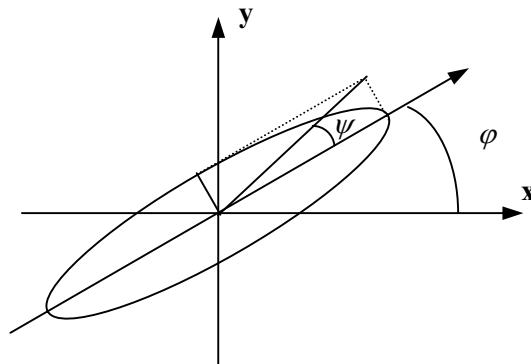


Figura 2.9 Representación de una onda polarizada elípticamente, caracterizada por un azimut φ respecto al sistema de referencia xy , y elipticidad ψ definida como la razón de las longitudes de los ejes principales de la elipse

electrónico de detección podría usarse para determinar la actividad óptica. Dieron expresiones para mostrar como k podría obtenerse a partir de un ajuste por mínimos cuadrados de la intensidad como función de varios ángulos del sistema. Sin embargo, rechazaron la técnica debido a los límites de sus sistema de detección.

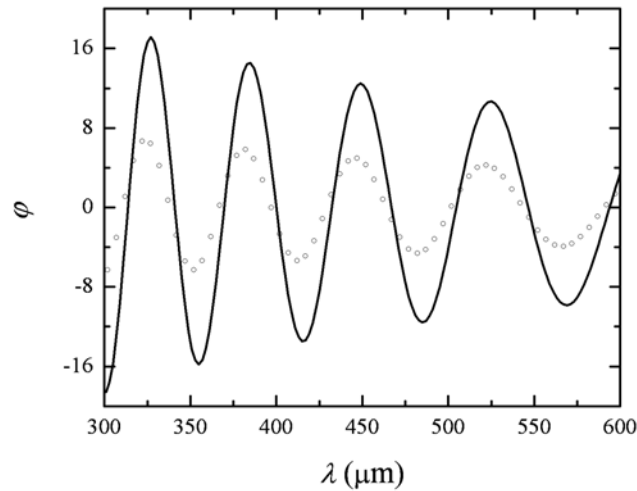


Figura 2.10 Resultado anómalo de la dispersión con la longitud de onda del azimuth φ observado por Konstantinova y col., mostrando la diferencia entre las dos posiciones del cristal (separadas por 90°)

Konstantinova (1969)

Siguiendo con las ideas anteriores, Konstantinova y col. [45] usaron como fuente de luz lámparas de Hg o Xe y un monocromador controlado automáticamente para realizar un estudio en función de la longitud de onda. En estas condiciones, el estado de polarización de la luz emergente se caracteriza por

$$\text{tg}(2\varphi) \approx -2k \text{sen } \Delta \quad (2.16)$$

$$\text{tg}(\psi) \approx \mp k(1 - \cos \Delta) \quad (2.17)$$

Ellos se dieron cuenta que cuando el cristal se rota 90° respecto a un eje paralelo al haz incidente, es decir, una segunda posición consecutiva de extinción, el azimuth φ varia considerablemente (figura 2.10) y establecieron que alguna clase de elipticidad adicional no era eliminada con éxito, aunque no fueron capaces de encontrar la fuente de su error. Posteriormente, Moxon y Renshaw [29] en 1990 reprodujeron exactamente los resultados encontrados por Konstantinova y col. donde estos errores se debían a las elipticidades residuales de los polarizadores del sistema.

Anderson (1974)

Anderson y col. [46] publicaron el primer método genuinamente fotométrico para la determinación de la actividad óptica en secciones birrefringentes. La intensidad en la

posición de cero cristalográfico viene dada por

$$I = I_0 \frac{k^2}{(1+k^2)^2} \sin^2 \frac{\Delta}{2} \quad (2.18)$$

Estudiando la intensidad en función de la longitud de onda, se puede determinar el valor de k a partir de los máximos de intensidad. El método basa su éxito en la utilización de una lámina desdobladora del haz incidente para relacionar I e I_0 . Esta última técnica fue usada otra vez por Kobayashi y col. [47] en 1978 con la mejora del sistema de detección.

Horinaka (1980, 1985)

La dificultad de relacionar correctamente I e I_0 en el método anterior fue resuelta por Horinaka y col. [48, 49]. El montaje experimental consta de una lámpara de tungsteno, un monocromador, un polarizador, la muestra, un modulador de fase, un analizador y un fotomultiplicador. En este experimento, la modulación se consigue dividiendo las componentes de Fourier 2ω y 4ω . Horinaka hizo uso del formalismo de la matriz de coherencia para calcular los coeficientes de Fourier.

La matriz de coherencia del haz transmitido y su intensidad son

$$\rho_f = M_A M_M M_S \rho_i M_S^t M_M^t M_A^t \quad (2.19)$$

$$I = \text{Tr}(\rho_f) = I_{2\omega} + I_{4\omega} \quad (2.20)$$

donde A , M , y S significan analizador, modulador y muestra, respectivamente, y las componentes de Fourier 2ω y 4ω se escriben

$$I_{2\omega} = I_0 [k - (k^2 + \theta^2)^{1/2} \cos(\Delta + \xi)] \sin \alpha \quad (2.21)$$

$$I_{4\omega} = (I_0 / 2) \sin^2(\alpha / 2) \quad (2.22)$$

donde θ es el ángulo entre uno de los ejes principales de la indicatriz y el eje de transmisión del polarizador (ξ) y α es el ángulo de fase del modulador. El promedio en la longitud de onda de la señal 2ω se escribe

$$\langle I_{2\omega} \rangle_\lambda = I_0 k \sin \alpha \quad (2.23)$$

de donde se puede evaluar la elipticidad k

$$k = \frac{1}{4} \operatorname{tg} \left(\frac{\alpha}{2} \right) \frac{\langle I_{2\omega} \rangle_{\lambda}}{I_{4\omega}} \quad (2.24)$$

Kobayashi y Uesu (1983)

En 1983 Kobayashi y Uesu [50, 51] propusieron la técnica HAUP. Su trabajo fue importante por dos motivos:

- Usaron la idea de Bruhat y Grivet de que k podría obtenerse a partir de un ajuste por mínimos cuadrados de la intensidad como función de varios ángulos del sistema dando lugar a un sistema de detección lo suficientemente sensible.
- Tuvieron en cuenta explícitamente la existencia de elipticidades residuales en el polarizador y analizador, los cuales dejaban de ser considerados ideales, sugiriendo que estas elipticidades podrían enmascarar completamente la elipticidad de los modos normales de propagación.

Este método ha sido utilizado con éxito por varios autores: Moxon y Renshaw (1990) [29], Ortega y col. (1995) [52], Kremers y col. (1996) [53], Hernández-Rodríguez y col. (2000) [54]. La técnica constituye la herramienta experimental central de esta memoria y será descrita en detalle en el capítulo 3.

Vlokh (1992)

Posteriormente, Vlokh y col. [55] analizaron las características de la luz polarizada emergente, es decir, el azimuth φ y la elipticidad ψ . Las medidas de φ se realizan por medio del sistema polarizador-muestra-analizador (PSA), cuando la intensidad detectada es mínima, mientras que las de ψ se realizan por medio del sistema óptico polarizador-muestra-compensador-analizador utilizando una lámina de cuarto de onda como compensador.

Para un sistema PSA la intensidad de la luz emergente puede obtenerse a partir del vector de Jones

$$\mathbf{E}_{PSA} = [E_A] [R_{-(\theta+Y)}] [E_S] [R_{(\theta+Y)}] \mathbf{E}_p \quad (2.25)$$

\mathbf{E}_p es el vector correspondiente al polarizador con elipticidad residual p

$$\mathbf{E}_p = \begin{bmatrix} 1 \\ ip \end{bmatrix} \quad (2.26)$$

$[R_{(\theta+Y)}]$ es la matriz de rotación en un ángulo $(\theta + Y)$,

$$[R_{(\theta+Y)}] = \begin{bmatrix} \cos(\theta+Y) & \text{sen}(\theta+Y) \\ -\text{sen}(\theta+Y) & \cos(\theta+Y) \end{bmatrix} \quad (2.27)$$

siendo Y el ángulo entre el eje de transmisión del analizador y el polarizador, y θ el ángulo entre el eje del polarizador y el eje lento de la muestra. $[E_s]$ representa la matriz correspondiente al material

$$[E_s] = \begin{bmatrix} e^{i\Delta/2} & 2k \text{sen}(\Delta/2) \\ -2k \text{sen}(\Delta/2) & e^{-i\Delta/2} \end{bmatrix} \quad (2.28)$$

$[E_A]$ es la matriz del analizador con elipticidad residual q , imperfección angular δY y cuyo eje de transmisión está situado inicialmente perpendicular al del polarizador

$$[E_A] = \begin{bmatrix} 0 & \delta Y - iq \\ \delta Y + iq & 1 \end{bmatrix} \quad (2.29)$$

El valor de Y (Y_o) que corresponde al mínimo de intensidad se obtiene de las condiciones

$$\left. \frac{\partial I}{\partial Y} \right|_{Y=0} = 0; \quad \left. \frac{\partial^2 I}{\partial Y^2} \right|_{Y=0} > 0 \quad (2.30)$$

con $I = \mathbf{E}_{PSA}^* \cdot \mathbf{E}_{PSA}$, resultando $Y_o = -\delta Y$.

En estas condiciones, el azimuth de la onda emergente viene dado por

$$\varphi = \theta \cos \Delta + (k - p) \text{sen} \Delta - \delta Y \quad (2.31)$$

Para obtener la elipticidad del haz emergente, se emplea una lámina de cuarto de onda cuyo eje principal coincida con la posición del eje de extinción del analizador cuando hay muestra. En este caso $\psi = \varphi_c(PCA) - \varphi(PSCA)$, adoptando la expresión siguiente después de aplicar el método de Jones a ambos sistemas

$$\psi = \theta \text{sen} \Delta + k(1 - \cos \Delta) + p \cos \Delta + \frac{1}{2}[-p - q_{PCA} + \delta Y_{PCA} - 2\delta Y_{PSCA}] \quad (2.32)$$

Como resulta difícil la medida absoluta de θ y φ se define del sistema PA el mínimo azimuth θ_o como

$$\theta_o = \varphi_o + \delta Y_{PA} \quad (2.33)$$

con φ_o el azimuth a $\theta = \theta_o$. Insertando (2.33) en (2.31) y (2.32), se obtiene

$$\theta_o = (k - p) \cotg(\Delta/2) + \frac{\delta\varphi}{2\text{sen}^2(\Delta/2)} + \Delta\theta \quad (2.34)$$

donde $\delta\varphi = \delta Y_{PA} - \delta Y_{PSA}$ y $\Delta\theta$ es la contribución adicional causada por la posible rotación de la indicatriz óptica. Para el valor de la elipticidad característica $\psi_o = \psi(\theta_o)$ se tiene

$$\psi_o = 2k - p_o + \delta\varphi \cotg(\Delta/2) \quad (2.35)$$

con

$$p_o = \frac{1}{2} [3p + q_{PCA} - \delta Y_{PA} - \delta Y_{PCA} + 2\delta Y_{PSCA}] \quad (2.36)$$

Los cambios de la birrefringencia lineal se determinan usando las ecuaciones (2.31) y (2.32), a partir de sus derivadas respecto a θ

$$\cos \Delta = \frac{\partial \varphi}{\partial \theta} \quad (2.37)$$

$$\text{sen } \Delta = \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \quad (2.38)$$

Kaminsky y Glazer (1996)

Finalmente, destacar el método TILTER publicado por Kaminsky y Glazer [56], el cual supuso una alternativa del método HAUP. La principal diferencia radica en la inclinación de la lámina cristalina a medir respecto a un eje perpendicular al haz incidente. Se consigue así una modulación de las distintas propiedades ópticas en función del ángulo de inclinación. Este método será expuesto en detalle en el capítulo 6.

Capítulo 3

Técnica HAUP

En este capítulo se desarrolla la técnica HAUP “*high-accuracy universal polarimeter*” (polarímetro universal de alta resolución), dando cuenta tanto de las ecuaciones fundamentales del método, como del dispositivo experimental utilizado. El montaje experimental y la puesta a punto del dispositivo fue objeto de nuestro grupo de investigación en trabajos precedentes a esta tesis doctoral, y se revisan en este capítulo.

Como se vio en el capítulo 2, la mayoría de los métodos existentes para determinar la actividad óptica se basan en deducir ésta a partir de la elipticidad k de los modos normales de propagación en los que se descompone la luz incidente al atravesar una muestra ópticamente activa. Si se tiene en cuenta que la girotropía G es en general tres órdenes de magnitud más pequeña que la birrefringencia lineal para direcciones alejadas de los ejes ópticos, la ecuación (1.57) puede escribirse de forma simplificada como [4,7,57,58]

$$k = \frac{G}{2\bar{n}\Delta n} \quad (3.1)$$

o, usando, las expresiones del capítulo 1

$$\delta = \frac{2\pi}{\lambda} \Delta n d \quad (3.2)$$

$$\varphi = \frac{\pi d}{\lambda \bar{n}} G \quad (3.3)$$

como

$$k = \varphi / \delta \quad (3.4)$$

3.1 Ecuaciones fundamentales

En la técnica HAUP [50,51] la muestra se coloca perpendicular al rayo incidente entre polarizadores cruzados, tal como se muestra en la figura 3.1. Se considera el eje de transmisión del polarizador el eje x . La muestra se coloca con su eje rápido paralelo a este eje, y puede ser rotada respecto al mismo un ángulo θ , mientras que el analizador se rota un ángulo Y respecto del eje y (condición de polarizadores ortogonales). Además se tiene en cuenta que los polarizadores no son ideales, introduciendo las elipticidades residuales p y q , para polarizador y analizador respectivamente.

A la hora de estudiar el paso de la luz a través de los diferentes componentes del dispositivo, se hace uso del formalismo matricial de Jones [59, 60]. La amplitud \mathbf{J} de la luz tras su paso por los diferentes elementos del sistema (ver figura 3.1), viene dada por

$$\mathbf{J} = [\bar{R}_q][R'_{(-Y)}] \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} [R_{(-Y)}][\bar{R}_q][R'_\theta][T'][M][T][R_\theta][\bar{R}_p] \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix} \quad (3.5)$$

donde las matrices de rotación se definen como

$$[R_\alpha] = \begin{bmatrix} \cos \alpha & \sin \alpha \\ -\sin \alpha & \cos \alpha \end{bmatrix} \quad (3.6)$$

y las correspondientes a las elipticidades de los polarizadores como

$$[\bar{R}_\alpha] = \begin{bmatrix} \cos \alpha & -i \sin \alpha \\ i \sin \alpha & \cos \alpha \end{bmatrix} \quad (3.7)$$

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

$$[T] = \begin{bmatrix} t_s & 0 \\ 0 & t_p \end{bmatrix}, \quad [T'] = \begin{bmatrix} t'_s & 0 \\ 0 & t'_p \end{bmatrix} \quad (3.8)$$

siendo t_s, t'_s, t_p, t'_p las transmitividades o transmitancias de amplitud de la onda paralela o perpendicular al plano de incidencia, dadas por las relaciones de Fresnel [60] y que para materiales de pequeña o moderada birrefringencia en incidencia normal son prácticamente iguales a la unidad.

$[M]$ es la matriz de la muestra. Si se considera una lámina cristalina birrefringente (δ), ópticamente activa (φ), que presenta absorción débil con dicroísmo lineal (δ_{LD}) y circular (η), la matriz de Jones que describe el material viene dada por

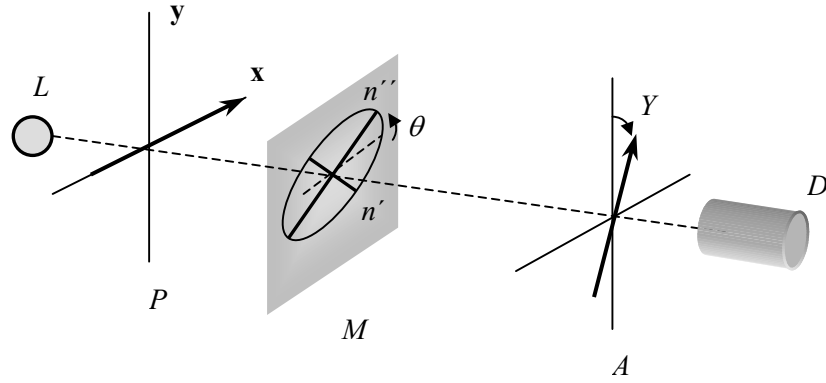


Figura 3.1 Muestra (M) entre polarizador (P) y analizador (A) ortogonales

$$[M] = e^{-\frac{2\pi d(\bar{\kappa} + i\bar{n})}{\lambda}} \begin{bmatrix} \left(1 + \frac{1}{2}\delta_{LD}\right)e^{i\Delta/2} & 2\left(\frac{\varphi + i\eta}{\delta}\right)X \\ -2\left(\frac{\varphi + i\eta}{\delta}\right)X & \left(1 - \frac{1}{2}\delta_{LD}\right)e^{-i\Delta/2} \end{bmatrix} \quad (3.9)$$

con $X = (\text{sen}(\Delta/2) - i(\delta_{LD}/2)\text{cos}(\Delta/2))$. El factor $(2\pi d/\lambda)(\bar{\kappa} + i\bar{n})$ es un valor geométrico medio del cambio de fase sufrido por cada modo ortogonal de la onda que recorre la longitud d dentro del cristal.

Si se tiene en cuenta que la rotación tanto de la muestra como del analizador se realiza en la región HAUP, es decir, una pequeña región alrededor de la posición de máxima extinción de la muestra ($\theta, Y \ll 1^\circ$), el resultado de las operaciones de la ecuación (3.5) se puede aproximar por un polinomio bicuadrático [50]

$$\Gamma = I/I_0 = \mathbf{J}^* \times \mathbf{J} = A + B\theta + C\theta^2 + DY + EY^2 + F\theta Y \quad (3.10)$$

con

$$A = A_0 + (p+q)^2 + 4(k^2 - k(p-q) - pq)\text{sen}^2(\Delta/2) - 2k'(p+q)\text{sen}\Delta \quad (3.11)$$

$$B = 2(p+q)\text{sen}\Delta - 8k'\text{sen}^2(\Delta/2) \quad (3.12)$$

$$C = 4\text{sen}^2(\Delta/2) \quad (3.13)$$

$$D = -2(k - p)\text{sen } \Delta - 4k' \text{sen}^2(\Delta/2) - 2k' \delta_{LD} \quad (3.14)$$

$$E = 1 + \delta_{LD} \quad (3.15)$$

$$F = 4 \text{sen}^2(\Delta/2) + 2\delta_{LD} \quad (3.16)$$

donde A_0 es un coeficiente que tiene en cuenta el esparcimiento incoherente, $k = \varphi/\delta$ y $k' = \eta/\delta$.

Dada la existencia de elipticidades parásitas en los polarizadores, así como la dificultad práctica para conseguir un alineamiento perfecto del montaje experimental y la posible repetitividad defectuosa en los rotores [29], 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 (δY) [61], en la determinación experimental de la posición de polarizadores cruzados, de forma que el verdadero ángulo Y , y el medido Y' , están relacionados por

$$Y = Y' + \delta Y \quad (3.17)$$

Por otra parte, dado que el origen de azimut cero ($\theta = 0$) es prácticamente inaccesible, se hace necesaria la elección de otro sistema de referencia más conveniente para la medida de estos ángulos. La posición de polarizador elegida (θ_0) por su fácil accesibilidad, es la correspondiente a la de máxima extinción con polarizadores cruzados, dada por la condición [50]

$$\left. \frac{\partial \Gamma}{\partial \theta} \right|_{Y'=0} = 0 \quad (3.18)$$

Con esta elección de origen, el azimut verdadero θ , y el experimental θ' , están relacionados por la expresión

$$\theta = \theta' + \theta_0 \quad (3.19)$$

Teniendo en cuenta estas correcciones, la intensidad relativa transmitida puede expresarse en función de θ' e Y' como

$$\Gamma(\theta', Y') = A' + C'\theta'^2 + D'Y' + E'Y'^2 + F'\theta'Y' \quad (3.20)$$

siendo los nuevos coeficientes

$$A' = A - \frac{B^2}{4C} + \left(D - \frac{BF}{2C} \right) (\delta Y) + \left(E - \frac{F^2}{4C} \right) (\delta Y)^2 \quad (3.21)$$

$$C' = C \quad (3.22)$$

$$D' = D - \frac{BF}{2C} + \left(2E - \frac{F^2}{2C} \right) \delta Y \quad (3.23)$$

$$E' = E \quad (3.24)$$

$$F' = F \quad (3.25)$$

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

$$\theta_o = -\frac{B}{2C} - \frac{F}{2C} \delta Y \quad (3.26)$$

En la mayoría de las muestras estudiadas, la absorción es prácticamente nula con lo que $\delta_{LD} = 0$ y $\eta = 0$, obteniéndose las ecuaciones finales del método HAUP [61]

$$C' = 4 \operatorname{sen}^2(\Delta/2) \quad (3.27)$$

$$D' = (\gamma - 2k) \operatorname{sen} \Delta + 2\delta Y \cos^2(\Delta/2) \quad (3.28)$$

$$E' = 1 \quad (3.29)$$

$$F' = C' \quad (3.30)$$

$$\theta_o = -\frac{1}{2}(p+q) \operatorname{cotg}\left(\frac{\Delta}{2}\right) - \frac{\delta Y}{2} + \Psi \quad (3.31)$$

siendo $\gamma = (p - q)$ y δY los denominados parásitos de la técnica HAUP, y Ψ es un parámetro introducido para dar cuenta de la rotación de la indicatriz óptica en el caso de existir el denominado efecto de *dispersión de ejes*. Este último efecto tiene lugar sólo en los cristales pertenecientes a los sistemas monoclinico y triclinico por no tener definidos sus ejes cristalográficos ortogonales [4].

3.2 Eliminación de los errores sistemáticos y obtención de la elipticidad k

Para determinar los parásitos (γ y δY) se han propuesto varios métodos:

1. En cristales que presentan una fase ópticamente inactiva, es decir, una fase centrosimétrica, γ puede obtenerse a partir de la ecuación (3.28) fijando el valor de k igual a cero. Luego este valor de γ puede ser utilizado si el cristal presenta una fase ópticamente activa [50].
2. El parásito p puede ser obtenido usando un cristal de referencia ópticamente inactivo, por ejemplo el LiNbO_3 , y suponer que este no cambia con el intercambio del cristal. De la pendiente de la ecuación (3.31) podría obtenerse el valor de q para el cristal estudiado, quedando determinado el valor de γ . Aunque este método ha sido utilizado por varios autores [62-65], en 1995 Kreemers y Meekes [66] consideraron que sólo sería eficiente en el supuesto que el cristal de referencia y la muestra tuvieran exactamente la misma posición en sus direcciones de extinción, puesto que la elipticidad p de la luz emergente del polarizador tiene una gran dependencia de la posición del mismo, como confirmaron sus experimentos. No obstante, en 1997 Ashai y col. [64] rebatieron esta idea, y todavía en la actualidad es tema de controversia.
3. Un intercambio del polarizador y analizador en dos conjuntos de medidas, teóricamente cambia el signo de γ . De la resta de los coeficientes D' para ambas medidas se eliminaría γ . Este método ha resultado inapropiado, puesto que en el intercambio físico de los polarizadores, el coeficiente γ no puede permanecer constante [50, 61].
4. Moxon and Renshaw propusieron la repetición de las medidas con la muestra rotada 90° alrededor del haz incidente, lo que ocasiona un cambio de signo en el desfase Δ , en la elipticidad k y en γ [29]. Este es el método utilizado en la mayor parte de este trabajo puesto que se considera el más apropiado [54] y se desarrolla en detalle a continuación.

Rotación de la muestra 90° alrededor del haz incidente

Teniendo en cuenta el cambio de signo en los diferentes parámetros, el coeficiente D' tras una rotación de 90° se escribe

$$D'_{(90^\circ)} = [\gamma_{(90^\circ)} - 2k] \text{sen } \Delta + 2\delta Y_{(90^\circ)} \cos^2(\Delta/2) \quad (3.32)$$

Sumando los coeficientes D' para dos extinciones consecutivas de la muestra, se obtiene

$$\begin{aligned} D'+D'(90^\circ) &= [\gamma - \gamma_{(90^\circ)} - 4k] \text{sen } \Delta + 2[\delta Y + \delta Y_{(90^\circ)}] \cos^2(\Delta/2) \\ &\cong -4k \text{sen } \Delta + 2[\delta Y + \delta Y_{(90^\circ)}] \cos^2(\Delta/2) \end{aligned} \quad (3.33)$$

donde

$$|\gamma - \gamma_{(90^\circ)}| \ll 4|k| \quad (3.34)$$

Los parámetros δY y $\delta Y_{(90^\circ)}$ pueden obtenerse de las expresiones (3.28) y (3.32) para valores particulares del desfase $\Delta = 2\pi m$ (m entero). Una alternativa es hallar la elipticidad k directamente de la ecuación (3.33), considerando k y $[\delta Y + \delta Y_{(90^\circ)}]$ parámetros a ajustar, si se conoce el valor del desfase Δ obtenido previamente a través del coeficiente C [54].

Finalmente, la evaluación de las elipticidades residuales puede realizarse a partir de los coeficientes D' y de la pendiente de la gráfica del azimut θ_0 frente a la cotangente del desfase (ecuación (3.31)).

3.3 Desarrollo experimental

En la figura 3.2 se muestra una fotografía del dispositivo experimental que se ha montado en nuestro laboratorio, en el que la luz incidente de un *láser* de He-Ne con una longitud de onda en el vacío de 632.8 nm, se hace pasar a través de una lámina que desdobra el haz en uno de referencia y otro que incide sobre el dispositivo HAUP.

Éste está formado por dos *polarizadores* de calcita del tipo Glan Thompson y de dimensiones $10 \times 10 \times 30 \text{ mm}^3$, en posición de cruzados, entre los cuales se inserta el espécimen a estudiar con sus ejes principales paralelos a los de los polarizadores. El haz emergente del analizador (un polarizador) es detectado por un *fotomultiplicador*, cuya respuesta analiza un amplificador *Lock-in*. Junto con la señal de referencia modulada por un *chopper*, el *Lock-in* es capaz de minimizar la relación señal-ruido mediante técnicas de filtrado y modulación.

La muestra se coloca dentro de una *platina* que permite su calentamiento desde temperatura ambiente hasta 350°C , con una precisión de $\pm 0.05^\circ\text{C}$. La platina y el analizador pueden girarse mediante sendos *rotores* de paso continuo, cuya resolución es de 3.6×10^{-6} radianes. Ambos rotores están controlados por una *unidad codificadora*, que permite leer hasta $0.1 \mu\text{m}$ de paso en los rotores con una resolución de $0.05 \mu\text{m}$. Esta

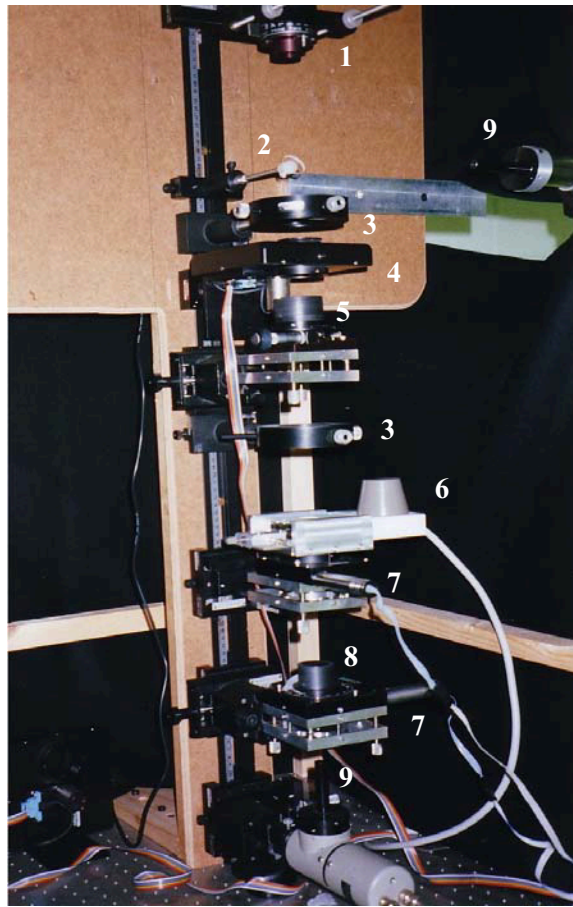


Figura 3.2 Fotografía del polarímetro HAUP. 1: Láser; 2: Lámina desdobladora; 3: Diafragmas; 4: Chopper; 5: Polarizador; 6: Platina en cuyo interior se coloca la muestra; 7: Rotores; 8: Analizador; 9: Fotomultiplicadores

unidad puede controlar hasta tres rotores con una carga máxima de 5 kg. sobre el eje de rotación a máxima velocidad ($210 \mu\text{m/s}$) y hasta 7 kg. a mínima velocidad ($0.5 \mu\text{m/s}$).

Detrás de cada elemento del montaje, se han introducido diafragmas para evitar en lo posible el paso de luz parásita. Además, para asegurar la perpendicularidad del haz sobre la muestra y los polarizadores, el sistema cuenta con varias *plataformas móviles* de paso muy fino. Finalmente, todo el sistema se dispone 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.

La principal diferencia de nuestro montaje respecto al propuesto por Uesu y Kobayashi es que se ha sustituido el barrido del polarizador 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 se ha mejorado este aspecto al conseguir diseñar plataformas que controlan los desajustes de la perpendicularidad de los elementos ópticos con el haz incidente.

El objetivo de la técnica HAUP es obtener los valores de la intensidad emergente I en función de los ángulos θ e Y mediante barridos de polarizador y analizador alrededor de la posición de máxima extinción ($\theta, Y \ll 1^\circ$). La colección de datos así recogida, permite la determinación de los coeficientes A, B, C, D, E , y F , mediante un ajuste global por mínimos cuadrados lineal de la ecuación (3.10).

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. El proceso de medida es el siguiente:

1. En primer lugar se determina la posición de polarizadores cruzados.
2. 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, se selecciona un intervalo de barrido de la muestra centrado en dicha posición.
3. A continuación se determina el barrido del analizador para cada posición de la muestra de tal manera que las parábolas que describen los valores de las intensidades en función de las posiciones del analizador (ecuación (3.10)) estén centradas.
4. El programa implementado realiza un barrido bidimensional en ángulos θ e Y tomando medidas de intensidades en las posiciones del analizador (Y) y de la muestra (θ) predeterminadas. El barrido en θ es del orden de 0.5° alrededor de la posición de intensidad mínima, siendo los del analizador de la misma amplitud angular alrededor de cada una de las posiciones de la muestra. El paso, tanto de la muestra como del analizador, es de $5'$, dando lugar a un entramado de puntos (9×9) de intensidad en el plano (θ, Y), centrados en la posición de mínima intensidad (figura 3.3).
5. Los datos así recogidos se ajustan por mínimos cuadrados a la ecuación (3.10), en términos de seis funciones base ($1, \theta, \theta^2, \theta Y, Y, Y^2$), llevado a cabo mediante un programa en *Fortran90*. Este método de ajuste global [29,58], debería ser más

efectivo en relación al empleado por otros autores [67], al tener en cuenta las correlaciones entre distintos coeficientes del ajuste.

Finalmente se varía la temperatura de la muestra y/o la longitud de onda, o se aplican campos eléctricos o magnéticos externos para conseguir la modulación de las diferentes propiedades ópticas de la muestra. y se repite todo el proceso de medida.

Precisión de las medidas

Para encontrar la posición de polarizadores cruzados se rota el analizador alrededor del mínimo de intensidad observado manteniendo el polarizador fijo. De esta forma, se obtiene una parábola cuyo mínimo determina la posición de polarizadores cruzados. Como se comentó anteriormente, la resolución de la rotación de los rotores es de $3.6 \cdot 10^{-6}$ radianes. Teniendo en cuenta los errores en el ajuste de la parábola, la precisión a la hora de encontrar esta posición es de $1 \cdot 10^{-5}$. Análogamente, la posición de mínima intensidad transmitida con la muestra colocada (θ_0) entre polarizadores cruzados, se obtiene a partir de la parábola de intensidades frente a diferentes posiciones de la muestra, con la misma precisión, es decir, $1 \cdot 10^{-5}$.

Para la birrefringencia se parte del coeficiente HAUP C (ecuación (3.27)). Este coeficiente puede determinarse con una precisión de 0.02, que conduce a un desfase de 0.1. Bajo estas condiciones, se pueden medir diferencias de camino óptico de 10 nm. Suponiendo un espesor medio de las muestras entorno a 0.5 mm, la precisión en la obtención de la birrefringencia es del orden de $2 \cdot 10^{-5}$.

El poder rotatorio óptico en direcciones birrefringentes, se determina a partir del coeficiente D' (ecuación (3.28)). Teniendo en cuenta la precisión en la determinación de la posición de intensidad mínima transmitida, así como la presencia de los errores sistemáticos, la elipticidad k puede determinarse con una precisión de $1 \cdot 10^{-4}$. Por supuesto, el poder rotatorio óptico depende de la birrefringencia. A partir de las ecuaciones (3.1-3.4) se llega a

$$\rho = \frac{360k \Delta n}{\lambda} (\text{°/mm}) \quad (3.35)$$

Para una longitud de onda de 632.8 nm, ρ (°/mm) es aproximadamente igual a $50 \cdot \Delta n$. De este modo, para la mínima birrefringencia medida, pueden llegarse a medir rotaciones ópticas del orden de 0.001 (°/mm).

Calidad de la muestra

La calidad óptica de la muestra es fundamental para la determinación de las propiedades ópticas de la misma. Es importante que la muestra tenga una superficie muy bien pulida puesto que si las rugosidades son de gran tamaño, la superficie sobre la que incide la luz no estará perpendicular al haz. De este modo, habrá una diferencia de fase

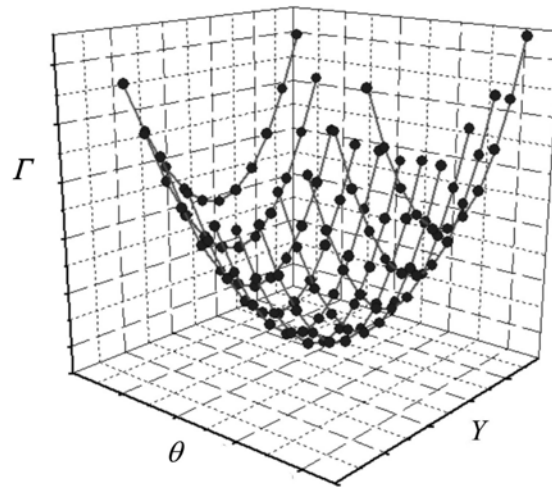


Figura 3.3 *Paraboloide tridimensional de intensidades cuando para cada posición de la muestra θ , se rota el analizador Y alrededor del mínimo de intensidad*

para las diferentes posiciones equivalentes de la muestra, es decir, posiciones que difieren por rotaciones de 90° alrededor del haz incidente. En casos más extremos, cuando la superficie ha sido químicamente dañada, hay valores aleatorios de los parámetros δY y γ en diferentes cuadrantes de una misma muestra, presumiblemente causado por una suma sobre un conjunto de superficies microscópicas ligeramente inclinadas respecto al haz incidente.

Por otro lado, el espesor de la muestra debe ser homogéneo en todo el campo iluminado. En caso contrario, el valor del desfase no es igual en todos los puntos y el resultado que obtenemos para este valor es un promedio de los distintos desfases. Por tanto, el coeficiente $C = 4 \sin^2 (\Delta / 2)$ no alcanzará sus máximos y sus mínimos, introduciéndose un error a la hora de calcular Δ y, por consiguiente, φ . Este efecto es más importante en cristales muy birrefringentes [58].

Una forma sencilla de comprobar la calidad de una muestra que no presenta absorción a una determinada longitud de onda, consiste en verificar que el dicroísmo lineal es nulo. El dicroísmo lineal que aparece en la ecuación (3.15) puede considerarse como la suma de un dicroísmo lineal real y uno “efectivo”, proveniente de las inhomogeneidades de las superficies de la muestra [68].

Capítulo 4

Aplicación de la técnica HAUP a un cristal uniáxico: Iodato de litio

La simetría de los cristales pertenecientes a la clase óptica uniáxica simplifica las expresiones de los tensores dieléctrico y de actividad óptica, y exige que los ejes de la indicatriz óptica sean paralelos a los ejes cristalográficos. Esto los convierte en candidatos adecuados para estudiar sus propiedades de anisotropía óptica. De este modo, la actividad óptica de los cristales uniáxicos se ha estudiado en buena medida, incluso en la presencia de birrefringencia lineal.

En este capítulo se estudia la anisotropía óptica del iodato de litio (uniáxico) en un rango de temperaturas entre 293 K y 483 K, y a una longitud de onda de 632.8 nm. Para incidencia alejada del eje óptico del cristal se usó la técnica HAUP, determinando la dependencia de la birrefringencia con la temperatura y la actividad óptica. Para incidencia en la dirección del eje óptico (birrefringencia nula) se usó el HAUP como un polarímetro convencional. En este último caso, se observó una modulación de la actividad óptica explicada mediante las múltiples reflexiones que se producen en el interior de una lámina cuyas caras presentan un alto grado de paralelismo [69, 70].

Con los datos así obtenidos para los diferentes planos del iodato de litio, se determina el tensor de actividad óptica del cristal y se calculan las direcciones libres de rotación óptica. Finalmente, en la última sección de este capítulo se utiliza el programa WinOPTAC desarrollado por Glazer y col. [71,72] para predecir teóricamente la actividad óptica a partir de las polarizabilidades atómicas del iodato de litio.

4.1 Propiedades del iodato de litio

El iodato de litio (LiIO_3) es un cristal altamente birrefringente con muchas aplicaciones tecnológicas. El cristal puede crearse por solución [73] y su interés tecnológico radica en sus propiedades no lineales, presentando una alta eficiencia de

conversión en la generación de segundos armónicos [74-76]. Otra característica importante es que presenta una fase destructiva a una temperatura de 529 K [75].

La simetría del LiIO_3 es hexagonal, perteneciendo al grupo puntual 6 y al grupo espacial $P6_3$ [77]. Las medidas realizadas de rotación óptica de este material son varias: Vlokh y col. [78] obtuvieron el poder rotatorio en la dirección [001] en función de la longitud de onda; Stadnicka y col. [79] determinaron la quiralidad absoluta del iodato de litio y obtuvieron la dispersión del poder rotatorio óptico; finalmente, Tebbut [80] estudió la actividad óptica del LiIO_3 en función de la longitud de onda.

Desde un punto de vista óptico, el LiIO_3 es un cristal uniáxico negativo. Es decir, posee dos índices principales de refracción, siendo el índice ordinario n_o mayor que el extraordinario n_e . El eje óptico del material, coincide con el eje cristalográfico c , dirección [001] para la que la birrefringencia es nula y el cristal se comporta como si fuera isótropo. Debido a la simetría cristalina, el tensor de girotropía tiene la forma siguiente (ver tabla 1.2 del capítulo 1)

$$[G] = \begin{pmatrix} g_{11} & 0 & 0 \\ 0 & g_{22} = g_{11} & 0 \\ 0 & 0 & g_{33} \end{pmatrix} \quad (4.1)$$

De este modo se hace necesaria la realización de al menos dos medidas con orientaciones independientes, con el fin de poder caracterizar completamente este tensor. Para realizar las medidas de anisotropía, se utilizaron tres láminas plano paralelas (adquiridas a Casix, Inc.) de espesores 0.585 mm, 0.522 mm y 0.576 mm (con una incertidumbre de 5×10^{-4} mm), planos (100), (010) y (001), respectivamente. Las medidas de la rotación óptica y de la birrefringencia para los planos (100) y (010) deberían dar los mismos resultados, teniendo en cuenta la diferencia en espesores de las muestras, al tratarse de direcciones equivalentes. Por tanto, de la medida conjunta de los planos (100) y (001) o (010) y (001), se obtiene la información necesaria para caracterizar el tensor de girotropía.

4.2 Dependencia de la birrefringencia con la temperatura

A la hora de obtener la actividad óptica a partir de la técnica HAUP, se debe hallar en primer lugar la birrefringencia de la muestra y, más concretamente, el desfase que sufre la onda tras su paso por el cristal.

Las medidas fueron realizadas desde temperatura ambiente hasta una temperatura de 570 K, en dos intervalos diferentes: hasta 503 K en pasos de 5 en 5 K y desde 503 K hasta 560 K en pasos de 1 K para el plano (100). Los datos recogidos a cada temperatura fueron ajustados a la ecuación (3.10). Los resultados obtenidos muestran la ausencia de

absorción a la longitud de onda estudiada, de modo que los distintos coeficientes HAUP pueden ser ajustados a las expresiones (3.27)-(3.31).

En la figura 4.1 se presenta la variación del coeficiente C con la temperatura para el plano (100). A partir de 522 K se observa claramente que el desfase es igual a cero, confirmándose la existencia de una fase destructiva a una temperatura de 529 K, por lo que el dispositivo HAUP se presenta como un método eficiente para el estudio de transiciones de fase. Para temperaturas inferiores a 522 K, el coeficiente C presenta la dependencia sinusoidal esperada dada por la ecuación (3.27).

Para el plano (010), se alcanzó una temperatura de 493 K en pasos de 5 en 5 K desde temperatura ambiente. Los valores del coeficiente C se presentan en la figura 4.2. Los círculos blancos representan los valores de C obtenidos del ajuste a la función (3.10) cuando el eje rápido de la muestra es paralela al eje de transmisión del polarizador, mientras que los círculos negros representan otra medida pero cuando la muestra ha sido rotada 90° , usando una plataforma móvil para conseguir la mejor perpendicularidad posible del cristal respecto del haz incidente [29,54]. Las líneas continuas se obtienen del ajuste a la función (3.27), considerando que el desfase Δ varía linealmente con la temperatura.

Se observa que hay una cierta diferencia entre ambos conjuntos de medidas en el coeficiente C , debido a que no se consiguió la perfecta perpendicularidad del haz sobre la lámina cristalina. A partir del estudio de Holmes [81] se puede obtener una expresión para el cambio de fase experimentado por el haz transmitido cuando la lámina cristalina plano-paralela no está orientada perfectamente perpendicular al haz incidente. Dicha expresión viene dada por

$$\Delta_{exp}(\theta_i) = \Delta \left(1 + \frac{\text{sen}^2 \theta_i}{2\bar{n}^2} \right) \quad (4.2)$$

donde θ_i es el ángulo de incidencia y Δ es el desfase para incidencia normal. Los ajustes a las curvas de la figura 4.2 permitieron determinar una diferencia de 3° entre los ángulos de incidencia para ambos conjuntos de medidas. Esta diferencia se tuvo en cuenta en los cálculos posteriores.

La birrefringencia de la lámina cristalina puede obtenerse a partir de la ecuación (1.62)

$$\Delta = \sqrt{\delta^2 + (2\varphi)^2} \quad (4.3)$$

teniendo en cuenta que φ es usualmente tres órdenes de magnitud más pequeño que δ y, por tanto,

$$\Delta \cong \delta \quad (4.4)$$

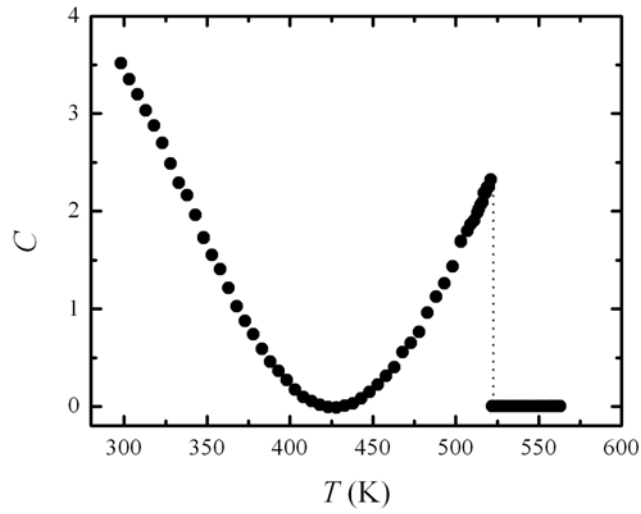


Figura 4.1 Variación del coeficiente C con la temperatura para el plano (100). Obsérvese la existencia de una fase destructiva a una temperatura aproximada de 522 K

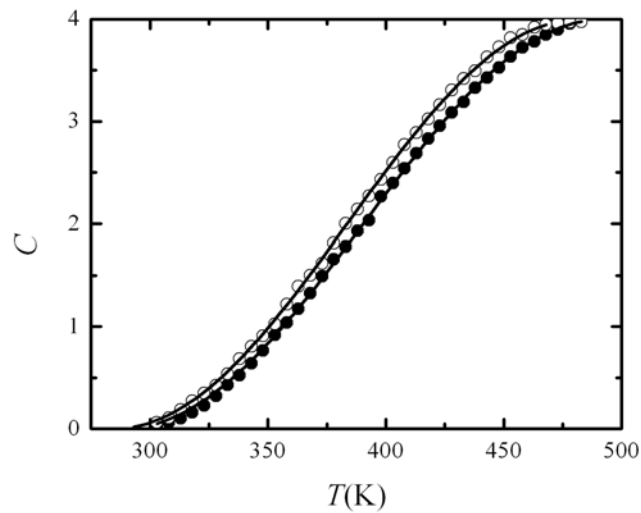


Figura 4.2 Variación del coeficiente C con la temperatura para el plano (010). Círculos blancos y negros corresponden a las dos medidas para dos posiciones consecutivas de extinción de la luz en la muestra. Las líneas representan el ajuste a la ecuación (3.27)

A partir de la ecuación (3.2), se obtiene

$$\Delta n = \frac{\lambda}{2\pi d} \delta \quad (4.5)$$

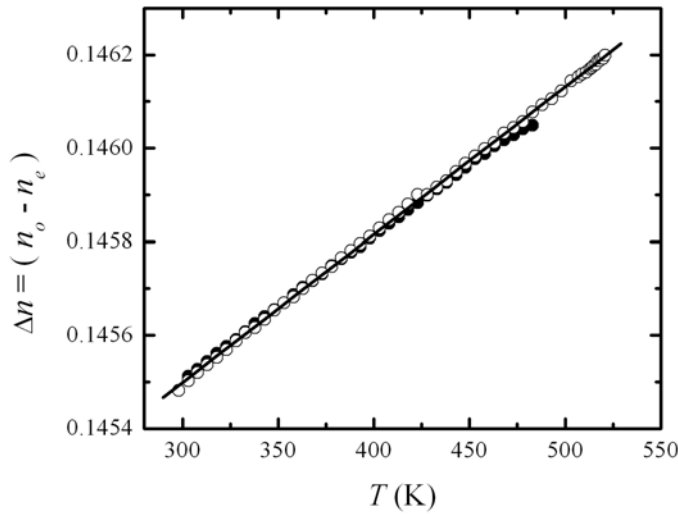


Figura 4.3 Variación de la birrefringencia con la temperatura. Los círculos blancos y negros representan las medidas para los planos (100) y (010) respectivamente. La curva representa un ajuste lineal de la birrefringencia media con la temperatura

donde d es el espesor de la lámina, λ es la longitud de onda de la luz en el vacío, y Δn es la birrefringencia lineal. El método HAUP es capaz de medir sólo desfases relativos, puesto que el desfase se obtiene a partir del argumento de una función sinusoidal (ecuación (3.27)). El desfase absoluto es un múltiplo de 2π

$$\delta = 2\pi(m + e) \quad (4.6)$$

donde m es un número entero y e es un número fraccionario, siendo $2\pi e$ el desfase obtenido a partir del coeficiente C . Sin embargo, es posible obtener el valor absoluto de la birrefringencia si se conoce su valor aproximado para una determinada temperatura. En general, este valor puede obtenerse por algún otro método o tomarlo directamente de la literatura. Para el iodato de litio, se tiene que $n_o = 1.8815$ y $n_e = 1.7351$ a temperatura ambiente y a una longitud de onda de 632.8 nm [7], siendo la birrefringencia, $\Delta n = n_o - n_e = 0.1464$. Introduciendo (4.6) en la expresión (4.5), se obtiene $m = 135$ y $m = 120$, para los planos (100) y (010) respectivamente.

En la figura 4.3 se presenta la dependencia con la temperatura de la birrefringencia para ambos planos, a una longitud de onda de 632.8 nm, donde se ha tomado la birrefringencia media de los dos grupos de medida realizados para el plano (010). Las medidas coinciden para ambos planos, existiendo una dependencia lineal de la birrefringencia con la temperatura en el rango de temperaturas estudiado. Del ajuste llevado a cabo, podemos extraer el coeficiente de variación térmica de la birrefringencia

media, que resultó $(\partial\Delta n/\partial T)=(3.03\pm 0.05)\times 10^{-6}\text{K}^{-1}$. Finalmente, para el plano (001) puesto que la dirección del haz incidente coincide con el eje óptico del cristal, la birrefringencia es nula.

4.3 Actividad óptica del iodato de litio

4.3.1 Actividad óptica en una sección birrefringente

Una vez determinado el desfase Δ , el siguiente paso es eliminar los errores sistemáticos del método. Como ejemplo se muestra el proceso para el plano (010). Como se observa en la figura 4.4, existe una diferencia entre los datos experimentales para los coeficientes D' en las dos medidas para dos posiciones consecutivas de extinción de la muestra. Si se comparan las ecuaciones para ambos términos ((3.28) y (3.32)), se deduce que las diferencias tienen su origen en los parásitos p, q ($\gamma = p - q$) y δY . Aquí radica una de las principales dificultades técnicas del método HAUP, es decir, la existencia de estos errores sistemáticos que pueden enmascarar los resultados. Además, el comportamiento y el origen de alguno de estos términos y, siendo más concretos, del parásito p , han sido durante muchos años y continúan siendo, tema de controversia [54, 62-66, 68].

En la figura 4.5 se representa $D' + D'_{(90^\circ)}$ frente a la temperatura para el plano (010), donde se ha considerado que el desfase varía linealmente con la misma. Los círculos representan la suma de los coeficientes D' y $D'_{(90^\circ)}$ mientras que la línea continua es el ajuste a la expresión (3.33), de donde se puede obtener la elipticidad k , cuyo valor resultó ser $k \cong -(6.6 \pm 0.7)\times 10^{-4}$ y $[\delta Y + \delta Y_{(90^\circ)}] \cong -(3.0 \pm 0.1)\times 10^{-4}$. Este último parámetro se consideró constante en el rango de temperaturas estudiado debido a la alta precisión en la repetitividad de los rotores. En cuanto a la elipticidad, su variación con la temperatura es inferior a la precisión de las medidas.

Una vez hallada la elipticidad y conocida la variación de la birrefringencia con la temperatura, se puede obtener la componente $g_{22} = g_{11}$ del tensor de actividad óptica a partir de la ecuación que relaciona la elipticidad con la actividad óptica o girotropía (G) (ver expresiones (3.3) y (3.4)),

$$G = 2k\bar{n}\Delta n \quad (4.7)$$

Sustituyendo valores, se obtiene $g_{22} = (-3.5 \pm 0.4)\times 10^{-4}$, donde la variación con la temperatura es inferior a la resolución de la medida. Este valor se aproxima bastante al resultado encontrado por Tebbut [80], -4×10^{-4} para una longitud de onda de 600 nm, si se tiene en cuenta que la actividad óptica es inversamente proporcional al cuadrado de la longitud de onda.

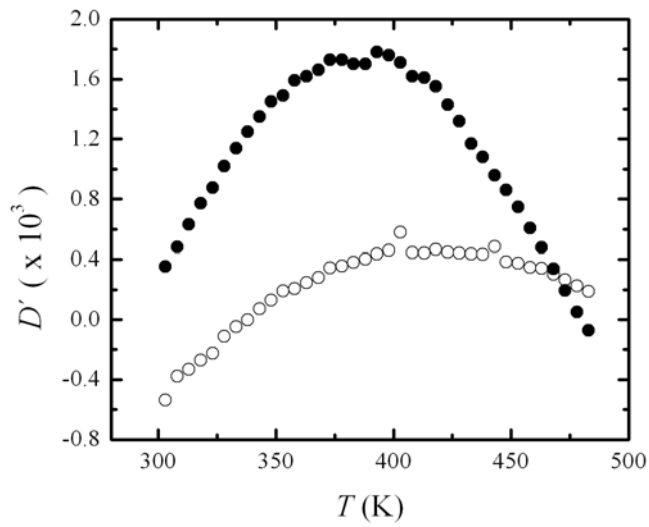


Figura 4.4 Variación del coeficiente D' con la temperatura para el plano (010) en dos posiciones consecutivas de extinción de la luz en la muestra

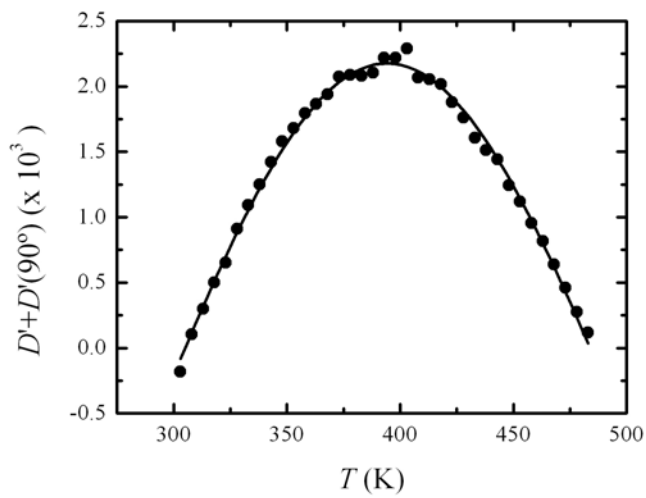


Figura 4.5 Suma de los coeficientes D' en dos medidas para dos posiciones de extinción consecutivas para el plano (010). La línea representa el ajuste a la ecuación (3.33)

4.3.2 Actividad óptica en una sección no birrefringente

Para el plano (001) no hay birrefringencia lineal al incidir en la dirección del eje óptico (eje cristalográfico c). En este caso, carece de sentido rotar muestra y analizador,

por lo que se utilizó el dispositivo HAUP como un polarímetro convencional, colocándose la muestra entre los polarizadores cruzados y rotándose el analizador hasta que se consigue la extinción de la luz. El proceso de búsqueda de la posición de mínima intensidad transmitida se realizó automáticamente mediante un programa implementado al efecto. Las medidas se llevaron a cabo desde temperatura ambiente hasta 483 K en pasos de 2 K.

A partir del ángulo de rotación del analizador se obtiene directamente la actividad óptica del plano (001) usando de nuevo la expresión (3.3) en la forma

$$g_{33} = \frac{\bar{n}\lambda}{\pi} \left(\frac{\varphi}{d} \right) \quad (4.8)$$

donde en este caso $\bar{n} = n_o = 1.8815$ que es el índice de refracción correspondiente a la velocidad de propagación de la onda que incide según el eje óptico. La figura 4.6 representa la variación de la actividad óptica con la temperatura para el plano (001) observándose una cierta modulación en la misma. Por la experiencia de nuestro grupo de investigación, se propuso un modelo basado en las múltiples reflexiones en el interior de una lámina de caras plano-paralelas [69, 70].

Reflexiones múltiples en una sección no birrefringente

Para elaborar este modelo se recurre de nuevo al formalismo matricial de Jones. La amplitud $[J]$ de la luz tras su paso por el polarizador, muestra y analizador en el dispositivo HAUP viene dada por (ver ecuación (3.5))

$$[J] = [\bar{R}_q][R'_{(-Y)}] \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} [R_{(-Y)}][\bar{R}_q][M'] [\bar{R}_p] \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix} \quad (4.9)$$

Aquí las matrices de rotación se definen de la misma forma que en las ecuaciones (3.6) y (3.7), donde se ha tenido en cuenta que el polarizador y la muestra permanecen fijos mientras que el analizador puede ser rotado un ángulo Y , y se considera el factor de transmisión prácticamente igual a la unidad. La matriz $[M']$ corresponde al paso múltiple de la luz a través del material y puede obtenerse como sigue.

La matriz de Jones para la onda transmitida parcialmente en una lámina no birrefringente y con actividad óptica φ se escribe [30]

$$[M] = e^{-i\phi} \begin{bmatrix} \cos \varphi & \text{sen} \varphi \\ -\text{sen} \varphi & \cos \varphi \end{bmatrix} \quad (4.10)$$

siendo ϕ el camino óptico de la luz en el interior del cristal para una longitud de onda

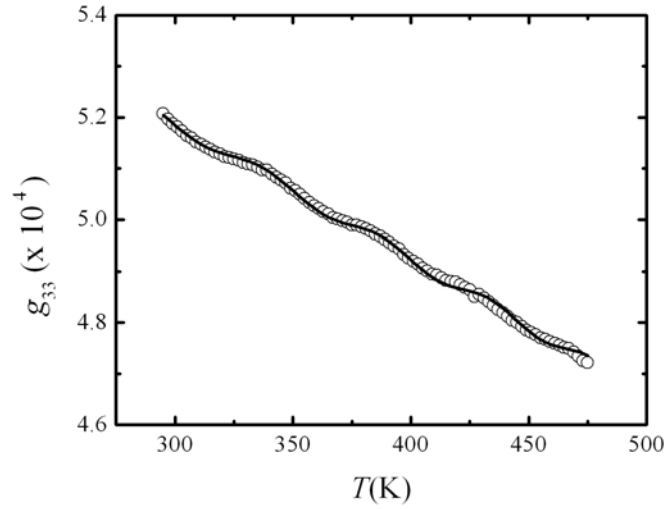


Figura 4.6 Variación con la temperatura de la actividad óptica experimental para el plano (001) del LiIO_3 a una longitud de onda de 632.8 nm. La línea representa el ajuste a la función (4.31)

constante,

$$\phi = \frac{\pi n_o d}{\lambda} \quad (4.11)$$

La siguiente onda que abandona el cristal, se habrá reflejado una vez en la cara de salida y otra en la entrada, quedando el paso de las dos ondas descrito como (ver figura 4.7) [82]

$$[N] \times [M] \quad (4.12)$$

con $[N]$ dada por

$$[N] = [M] \times [R] \times [M] \times [R] \quad (4.13)$$

siendo $[R]$ la matriz de reflexión para incidencia aproximadamente normal

$$[R] = \begin{bmatrix} r_o & 0 \\ 0 & -r_o \end{bmatrix} \quad (4.14)$$

suponiendo una reflectancia r_o media obtenida de la fórmula de Fresnel [60]

$$r_o = \frac{n_o - 1}{n_o + 1} \quad (4.15)$$

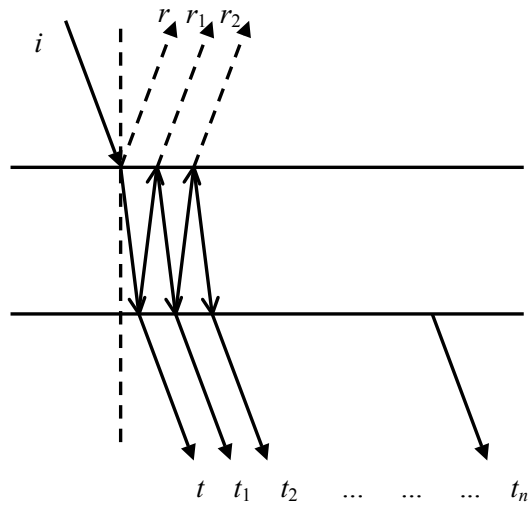


Figura 4.7 Geometría de las múltiples reflexiones en una lámina cristalina para incidencia aproximadamente normal. i , r , y t , representan la onda incidente, primera onda reflejada y primera onda transmitida, respectivamente, mientras que r_i y t_i representan las sucesivas ondas reflejadas y transmitidas

Para una tercera onda parcial reflejada una vez más en la cara de salida y de entrada se tiene,

$$[N]^2 \times [M] \quad (4.16)$$

y por analogía, para m ondas parciales

$$[N]^{m-1} \times [M] \quad (4.17)$$

En el caso de radiación coherente, la luz total transmitida es la suma de las infinitas ondas parciales

$$\left(\sum_{m=1}^{\infty} [N]^{m-1} \right) \times [M] = [S] \times [M] = [M'] \quad (4.18)$$

Multiplicando por la matriz $[N]$ a ambos lados de la expresión para $[S]$

$$[N] \times [S] = \left(\sum_{m=1}^{\infty} [N]^m \right) \quad (4.19)$$

y realizando la resta

$$[S] - [N] \times [S] = \left(\sum_{m=1}^{\infty} [N]^{m-1} \right) - \left(\sum_{m=1}^{\infty} [N]^m \right) \quad (4.20)$$

se obtiene

$$([E] - [N]) \times [S] = [E] \quad (4.21)$$

con $[E]$ la matriz identidad, de donde se puede derivar una expresión para la matriz $[S]$. Finalmente la matriz $[M']$ que representa la matriz de Jones de una lámina ópticamente activa en presencia de múltiples reflexiones puede expresarse como [29, 69]

$$[M'] = (1 - r_o^2 e^{-i2\phi}) \begin{bmatrix} \cos \phi & \text{sen} \phi \\ -\text{sen} \phi & \cos \phi \end{bmatrix} \quad (4.22)$$

Introduciendo esta expresión en la ecuación (4.9) y desarrollando, se obtiene la razón de la intensidad transmitida dividida por la intensidad incidente,

$$\Gamma = I / I_0 = 4(1 - 2r_o^2 \cos \phi) \text{sen}^2 [2(Y + \phi)] \quad (4.23)$$

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 que

$$\frac{\partial \Gamma}{\partial Y} = 0 \Rightarrow (1 - 2r_o^2 \cos \phi) \text{sen} [4(Y + \phi)] = 0 \quad (4.24)$$

donde $Y + \phi$ debe ser un ángulo pequeño puesto que nos movemos entorno a la posición de máxima extinción. Por consiguiente,

$$Y_{\text{exp}} = Y(1 - 2r^2) = -\phi_{\text{exp}} = -\phi(1 - 2r^2) \quad (4.25)$$

Variaciones pequeñas en ϕ vendrán moduladas por variaciones sinusoidales debidas al término $r^2 = r_o^2 \cos \phi$, a través de la función

$$\phi_{\text{exp}} = \phi(1 - 2r_o^2 \cos \phi) \quad (4.26)$$

Multiplicando por el factor (ver ecuación (4.8))

$$\left(\frac{n_o \lambda}{\pi d} \right) \quad (4.27)$$

se llega a la siguiente expresión para la actividad óptica observada que da cuenta de las reflexiones múltiples

$$G_{\text{exp}} = G(1 - 2r_o^2 \cos \phi) \quad (4.28)$$

Para tener en cuenta la dependencia con la temperatura, se supone que la actividad óptica varía linealmente con la misma, es decir,

$$G = G_0 + G_1 T \quad (4.29)$$

y que ϕ presenta una dependencia cuadrática

$$\phi = \phi_0 + \phi_1 T + \phi_2 T^2 \quad (4.30)$$

pudiéndose rescribir la ecuación (4.28) como

$$G = (G_0 + G_1 T) \{1 - 2r_o^2 \cos(\phi_0 + \phi_1 T + \phi_2 T^2)\} \quad (4.31)$$

Como se puede ver en la figura 4.6, una función de este tipo es capaz de describir perfectamente el comportamiento de la actividad óptica experimental, quedando explicada la modulación existente por el conocido fenómeno de las reflexiones múltiples. En la tabla 4.1 se recogen los valores de los diferentes parámetros del ajuste a la expresión (4.31) y en la figura 4.8 se representa la dependencia con la temperatura de la actividad óptica del plano (001) del iodato de litio una vez eliminado el efecto de las reflexiones múltiples.

Si se compara la variación con la temperatura de la actividad óptica para las diferentes planos, vemos que la variación es más acusada en la dirección del eje óptico, cuyo valor en módulo también es mayor que en una dirección perpendicular.

Por otra parte, los resultados obtenidos son próximos a los valores obtenidos por otros autores [79, 80], como se observa en las figura (4.8) a temperatura ambiente y a una longitud de onda de 632.8 nm, si bien, no es posible realizar comparaciones a diferentes temperaturas por la ausencia de dichas medidas en la literatura.

4.3.3 Tensor de actividad óptica

Los resultados obtenidos en las secciones 4.3.1 y 4.3.2 en términos del poder rotatorio óptico fueron

$$\rho_{11} = \rho_{22} = (-55 \pm 6) \text{ (°/mm)}; \quad \rho_{33} = (82.0 \pm 0.1) \text{ (°/mm)}$$

a temperatura ambiente y de,

$$\rho_{11} = \rho_{22} = (-55 \pm 6) \text{ (°/mm)}; \quad \rho_{33} = (74.3 \pm 0.1) \text{ (°/mm)}$$

Tabla 4.1 Parámetros ajustados a la ecuación (4.31) para el plano (001) del LiIO_3

| | |
|--------------------------------|-----------------------------------|
| G_0 (rad) | 5.984 ± 0.004 |
| G_1 (rad) K^{-1} | $(-2.65 \pm 0.01) \times 10^{-3}$ |
| ϕ_0 (rad) | 10330 ± 14 |
| ϕ_1 (rad) K^{-1} | $(4.71 \pm 0.14) \times 10^{-2}$ |
| ϕ_2 (rad) K^{-2} | $(1.09 \pm 0.37) \times 10^{-4}$ |

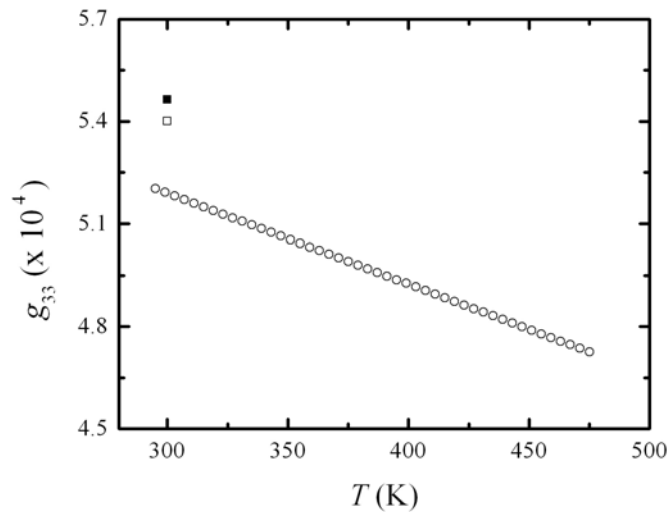


Figura 4.8 Variación con la temperatura de la actividad óptica para el plano (001) del LiIO_3 una vez corregido el efecto de las reflexiones múltiples. Los puntos representados por un cuadrado blanco y uno negro son los valores obtenidos por Tebbut (1991) y Stadnicka et al. (1985) respectivamente, a una longitud de onda de 632.8 nm

a una temperatura de 483 K. Como se comentó anteriormente, la variación con la temperatura del coeficiente ρ_{11} está más allá de la resolución experimental del dispositivo HAUP. El hecho de que la resolución de la medida del coeficiente ρ_{33} sea al menos un orden de magnitud mayor que para el ρ_{11} se debe a la presencia en este último caso de la birrefringencia lineal, que obscurece el efecto circular. Esto implica que hagan falta una serie de ecuaciones matemáticas para derivar el poder rotatorio, con los correspondientes errores de propagación, mientras que en el caso de la sección no birrefringente se trata de una medida directa.

Puesto que la rotación es positiva en la dirección del eje óptico para este cristal uniáxico, podemos concluir que la muestra disponible es dextrógira. A partir de los valores obtenidos anteriormente y de la forma del tensor de actividad óptica (ecuación (4.1)) podemos representar su superficie, que da una idea de la rotación óptica en función de la dirección de la luz incidente. Esta superficie tensorial del iodato de litio se dibujó con la ayuda del programa *Wintensor* [83] y se recoge en la figura 4.9 para las temperaturas mínima (297 K) (a) y máxima (483 K) (b) medidas. La rotación disminuye con la temperatura (hasta 4.2 (°/mm) por 100 K) en las regiones próximas al eje óptico. Además, la rotación disminuye rápidamente conforme nos alejamos del eje óptico, como se observa en la figura 4.10 [84].

Determinación de la dirección libre de rotación óptica

A partir de las componentes del tensor, se puede calcular el ángulo de incidencia para el cual, la rotación óptica llega a ser nula, como sigue. A partir de la ecuación (1.67) y teniendo en cuenta que las únicas componentes no nulas del tensor de actividad óptica son $\rho_{11} = \rho_{22}$ y ρ_{33} , el poder rotatorio óptico para una determinada dirección de propagación \mathbf{s} se escribe

$$\rho = \rho_{11} \sin^2 \phi + \rho_{33} \cos^2 \phi \quad (4.32)$$

con ϕ el ángulo entre \mathbf{s} y el eje óptico (\mathbf{z}) (ver figura 4.10). Igualando a cero, se obtiene

$$\phi_o = \arctg\left(-\frac{\rho_{33}}{\rho_{11}}\right)^{1/2} \quad (4.33)$$

Los resultados obtenidos dejan un ángulo de 50° aproximadamente con el eje óptico, a temperatura ambiente y a una longitud de onda de 632.8 nm. Para esta dirección, el cristal se comporta como si fuera ópticamente inactivo.

Predicción teórica del poder rotatorio óptico a partir de las polarizabilidades electrónicas

Como se vio en la sección 1.2.2, en la mayoría de los cristales no centrosimétricos la constante dieléctrica depende de la dirección del vector de onda de la luz incidente. Así, de la dispersión espacial para un medio ópticamente activo no absorbente

$$\varepsilon_{ij}(\omega, \mathbf{k}) = \varepsilon_{ij}(\omega) + ie_{ijl}(\omega)G_l \quad (4.34)$$

se deduce que el problema de la determinación de la actividad óptica queda reducido al cálculo de la constante dieléctrica cuya parte imaginaria contribuye a la actividad óptica.

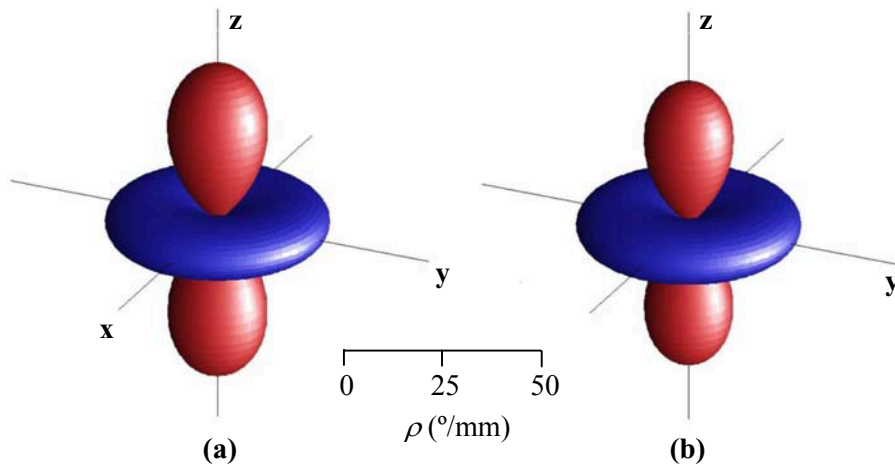


Figura 4.9 Tensor de actividad óptica ($^{\circ}/\text{mm}$) a temperatura ambiente (a) y a $T = 483 \text{ K}$ (b), y a una longitud de onda de 632.8 nm para el iodato de litio. Las superficies roja y azul representan rotaciones positiva y negativa, respectivamente

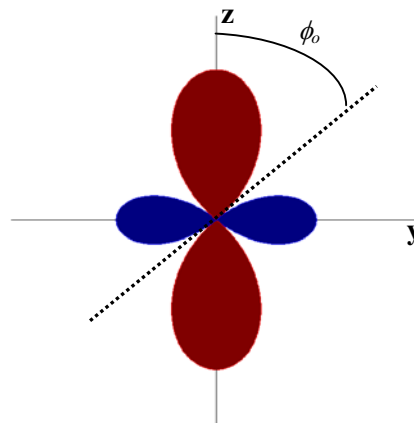


Figura 4.10 Sección del tensor de actividad óptica ($^{\circ}/\text{mm}$) sobre el plano (yz) para el LiIO_3 . ϕ_0 representa el ángulo de incidencia para el que la rotación óptica es nula. Las superficies roja y azul representan rotaciones positiva y negativa, respectivamente

El cálculo elaborado se basa en un modelo microscópico clásico propuesto por Born y Huang (1954) [85] y por Reijnhart (1970) [86]. Se considera que los átomos responden al campo electromagnético como átomos libres, es decir, la respuesta de un átomo s al campo puede ser descrita mediante un dipolo puntual centrado en el átomo s y cuyo momento dipolar inducido es

$$\mathbf{p}_s = \alpha_s \mathbf{E}(\mathbf{r}_s) \quad (4.35)$$

Aquí α_s es el tensor de polarizabilidad del átomo s mientras que $\mathbf{E}(\mathbf{r}_s)$ es el campo eléctrico en el átomo s y que tiene su origen en las ondas dipolares provenientes del resto de átomos (dipolos puntuales) del cristal. Consecuentemente, $\mathbf{E}(\mathbf{r}_s)$ está íntimamente relacionado con la estructura cristalina.

La forma de abordar el problema es la siguiente. Se considera el cristal formado por un número infinito de celdas unidad, de modo que una onda electromagnética que se propaga en la dirección del vector de onda \mathbf{k} queda descrita añadiendo un factor de fase $\exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_s)$ a los dipolos (\mathbf{p}_s) de los diferentes átomos en la celda unidad. Si nos restringimos a la parte electrónica de la polarizabilidad atómica y, por tanto, a la parte visible del espectro electromagnético, la onda electromagnética creada existirá sólo si la vibración de cada dipolo se mantiene por el campo creado por el resto de los dipolos actuando en conjunto.

Teniendo en cuenta los principios de este modelo, Devarajan y Glazer [23] llegaron a la siguiente expresión para las componentes del tensor de permitividad dieléctrica relativa

$$\varepsilon_r^{ij} = \delta_{ij} + (1/v) \sum_{s's} C_{s's}^{ij} \quad (4.36)$$

donde δ_{ij} es la delta de Kroenecker, v es el volumen de la celda unidad y $C_{s's}$ es un tensor 3×3 . De la parte imaginaria del tensor de permitividad se obtiene el tensor $[G]$ y de éste, el poder rotatorio óptico, mientras que los índices de refracción pueden derivarse de las expresiones

$$n_x = \varepsilon_{xx}^{1/2}, \quad n_y = \varepsilon_{yy}^{1/2}, \quad n_z = \varepsilon_{zz}^{1/2} \quad (4.37)$$

Para el cálculo del tensor $C_{s's}$ son necesarias las posiciones atómicas de los elementos y las componentes de los tensores atómicos de polarizabilidades. Normalmente, para un átomo en una posición general en un cristal, hay 6 componentes independientes del tensor de polarizabilidad. Sin embargo, para minimizar el número de parámetros desconocidos, se eligen tensores isotropos de polarizabilidades (todos los elementos diagonales iguales y nulos los elementos no diagonales), reduciendo el número de variables a una por átomo.

Tabla 4.2 Índices de refracción y poder rotatorio óptico teóricos obtenidos con el programa WinOPTAC y experimentales obtenidos con la técnica HAUP

| | n_o | n_e | ρ_{11} (°/mm) | ρ_{33} (°/mm) |
|-----------------------|-------|-------|--------------------|--------------------|
| Calculados | 1.83 | 1.55 | -61.6 | 79.4 |
| Experimentales | 1.88 | 1.73 | -55 | 82.0 |

Tabla 4.3 Posiciones atómicas del iodato de litio

| | x | y | z |
|-----------|----------|----------|----------|
| Li | 0 | 0 | 0.0822 |
| I | 1/3 | 2/3 | 0 |
| O | 0.2479 | 0.3426 | -0.1618 |

Los cálculos fueron realizados con el programa WinOPTAC creado por Glazer y col. Puesto que las polarizabilidades atómicas dependen de la estructura cristalina y de la coordinación, pueden variarse sobre un amplio rango de valores aunque mantenidas dentro de límites aceptables, tales como los expuestos por Tessman y col. [88]. Las polarizabilidades fueron elegidas de modo que se alcanzara un compromiso entre el poder rotatorio óptico y los índices de refracción experimentales.

Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 4.2, donde se han tomado como polarizabilidades por volumen ($\alpha' = \alpha/4\pi\epsilon_0$) $\alpha'_{Li} = 0.05$, $\alpha'_{I^{5+}} = 1.43$, y $\alpha'_{O} = 1.36$, y las posiciones atómicas presentadas en la tabla 4.3.

A pesar de que el índice extraordinario se aleja bastante del valor esperado, el modelo propuesto predice con buen acierto la magnitud y el signo del poder rotatorio óptico. Siguiendo el conjunto de principios propuestos por Glazer y Stadnicka [22] (ver sección 1.2.3), según los cuales los átomos con mayor polarizabilidad contribuirán en mayor medida a la rotación óptica, se sigue directamente que el litio juega un papel menor en cuanto a la rotación óptica se refiere del material.

Capítulo 5

Aplicación de la técnica HAUP a cristales biáxicos: Fosfato de L-arginina y Fosfato de L-arginina deuterado

Los cristales biáxicos presentan propiedades de anisotropía óptica cuya dependencia con la dirección de la luz resulta, en general, más compleja que en los cristales uniáxicos. En concreto, en los cristales triclinicos y monoclinicos la presencia de dos ejes ópticos, la variación de la dirección de los mismos y de los ejes de la indicatriz óptica con la longitud de onda y/o la temperatura, el hecho de que los ejes de la indicatriz no sean paralelos a los ejes cristalográficos, ..., dificultan enormemente la determinación de los tensores de actividad óptica de los cristales pertenecientes a este grupo. De hecho, sólo se conocen dichos tensores para unos pocos cristales de este tipo.

En este capítulo se obtuvieron los tensores de actividad óptica de cristales monoclinicos de LAP y su forma deuterada (d-LAP) usando el dispositivo HAUP en un rango de temperaturas entre 297 y 369 K, y a una longitud de onda de 632.8 nm. Se propuso un método para obtener la birrefringencia en una dirección determinada a partir de las birrefringencias principales. Se realizó un estudio de las formas de los tensores, encontrándose ecuaciones generales para la determinación de las direcciones y valores de los máximos y mínimos de rotación óptica para cristales monoclinicos.

5.1 Propiedades del LAP

El monohidrato de fosfato L-arginina (formalmente $(\text{H}_2\text{N})_2^+\text{CNH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{NH}_3^+)\text{COO}^- \cdot \text{H}_2\text{PO}_4^- \cdot \text{H}_2\text{O}$) es uno de los aminoácidos más distribuidos en sustancias biológicas. Se presenta mayormente como un constituyente de las proteínas, especialmente en la protamina, aunque en algunos materiales aparece como un

aminoácido libre [88].

Las propiedades del LAP y su forma deuterada d-LAP fueron presentadas por primera vez por Xu y col. [89], presentando características muy atractivas desde un punto de vista tecnológico. Por comparación con uno de los cristales más importantes para la óptica no lineal como es el KDP, el LAP es tres veces más no lineal, y su umbral de *daño óptico* es del orden de dos a tres veces mayor que para el KDP. Además, es menos higroscópico y presenta una alta eficiencia en la conversión de frecuencia. Todas estas características hacen del LAP un cristal orgánico muy prometedor para la óptica no lineal [90-93].

Los cristales LAP y d-LAP pueden crecerse mediante solución acuosa obteniéndose cristales de gran calidad óptica. Para crecer la forma deuterada, el material no deuterado se disuelve en agua deuterada (D_2O) siendo los protones de NH y OH los únicos reemplazados por el deuterio mientras que los de CH_2 permanecen inalterados. Las dos formas presentan un amplio rango de transparencia, aunque el LAP tiene absorciones significativas en el infrarrojo cercano que son prácticamente despreciables en el d-LAP [90-92].

La estructura a temperatura ambiente del LAP fue resuelta por primera vez por Aoki y col. [88] y más tarde fue mejorada por Saenger y Wagner [94]. El cristal es monoclinico perteneciendo al grupo puntual 2 y grupo espacial $P2_1$. Las dimensiones de la celda del LAP son: $a = 1.085$ nm, $b = 0.791$ nm, $c = 0.732$ nm, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, y $\beta = 82^\circ$, a una temperatura de 298 K. La expansión térmica es bastante anisótropa y las constantes dieléctricas y la resistividad exhiben una dependencia con la temperatura similar a la de un cristal iónico. Además, no presenta transiciones de fase entre 283 K y la temperatura a la cual la descomposición química tiene lugar, alrededor de 403 K, empezando el cristal a ablandecerse a temperaturas superiores a 373 K y entonces se licua en el rango de 393 K a 413 K [90, 95].

Desde un punto de vista óptico, el LAP es un cristal biáxico negativo, con tres índices principales de refracción denotados por $n_x < n_y < n_z$. Los valores de estos índices a cualquier longitud de onda pueden calcularse a partir de la fórmula de Sellmeier [96]

$$n^2 = a + b/(\lambda^2 + c) + d\lambda^2 \quad (5.1)$$

donde los coeficientes a , b , c , d se muestran en la tabla 5.1 [90]. Debido a la simetría cristalina, el tensor de girotropía tiene la siguiente forma (ver tabla 1.2)

$$[G] = \begin{bmatrix} g_{11} & 0 & g_{13} \\ 0 & g_{22} & 0 \\ g_{13} & 0 & g_{33} \end{bmatrix} \quad (5.2)$$

Existen por tanto cuatro componentes distintas no nulas de dicho tensor, por lo que

Tabla 5.1 Coeficientes de Sellmeier (ecuación 5.1) para cristales de LAP y d-LAP, donde la longitud de onda se expresa en micras

| LAP | | | | |
|--------------|----------|----------|----------|----------|
| | <i>a</i> | <i>b</i> | <i>c</i> | <i>d</i> |
| n_α | 2.2439 | 0.0117 | -0.0179 | -0.0111 |
| n_β | 2.4400 | 0.0158 | -0.0191 | -0.0212 |
| n_γ | 2.4590 | 0.0177 | -0.0226 | -0.0162 |
| d-LAP | | | | |
| | <i>a</i> | <i>b</i> | <i>c</i> | <i>d</i> |
| n_α | 2.2352 | 0.0118 | -0.0146 | -0.0068 |
| n_β | 2.4313 | 0.0151 | -0.0214 | -0.0143 |
| n_γ | 2.4484 | 0.0172 | -0.0229 | -0.0115 |

Tabla 5.2 Índices de Miller y espesores de los planos del LAP y del d-LAP utilizados en los experimentos HAUP

| | <i>Planos</i> | (100) | (010) | (101) | (-201) |
|--------------|---------------|-------|-------|-------|--------|
| LAP | <i>d</i> (mm) | 0.719 | 0.479 | 0.563 | 0.671 |
| d-LAP | <i>d</i> (mm) | 0.438 | 0.435 | 0.745 | 0.555 |

resulta necesario realizar medidas sobre al menos cuatro planos diferentes de cada uno de los cristales. Las muestras disponibles se muestran en la tabla 5.2, donde los espesores presentan una incertidumbre de 5×10^{-4} mm (adquiridos a Molecular Technology GmbH).

5.2 Sistemas de referencia

Para estudiar diferentes propiedades ópticas en un cristal biáxico, como es el caso del LAP, resulta necesario definir un sistema de referencia ortonormal $\mathbf{E} = (\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \mathbf{e}_3)$ puesto que los ejes cristalográficos (\mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c}) no son mutuamente ortogonales en el sistema de referencia monoclinico. Para el LAP, el sistema se eligió siguiendo el convenio internacional para especificar el sistema de referencia físico como base de los tensores [95, 97]: \mathbf{e}_2 paralelo a \mathbf{b}^* , \mathbf{e}_3 paralelo a \mathbf{c} y $\mathbf{e}_1 = \mathbf{e}_2 \times \mathbf{e}_3$, donde \mathbf{b}^* es el vector recíproco. Si se elige por convenio el eje binario del sistema monoclinico paralelo a \mathbf{b} , entonces éste es

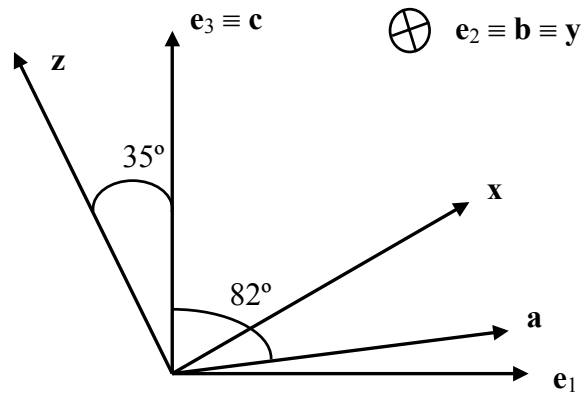


Figura 5.1 Relación entre los ejes de referencia (e_1, e_2, e_3), los ejes cristalográficos (a, b, c), y los ejes principales de la indicatriz (x, y, z). El eje b (paralelo al eje e_2 y al eje y) es perpendicular al plano del dibujo y hacia adentro

Tabla 5.3 Coordenadas esféricas en el sistema de referencia E para las muestras disponibles de Lap y d-LAP

| Planos | (100) | (101) | (010) | (-201) |
|----------|------------|--------------|------------|---------------|
| θ | 0° | 0° | 90° | 0° |
| ϕ | 90° | 28.6° | 90° | 123.2° |

paralelo a \mathbf{b}^* y resulta que \mathbf{e}_2 y \mathbf{e}_3 son paralelos a \mathbf{b} y \mathbf{c} respectivamente y que $\mathbf{e}_1 = \mathbf{b} \times \mathbf{c}$, como puede observarse en la figura 5.1.

Se definen los ejes principales de la indicatriz óptica como $(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z})$, siendo los índices de refracción asociados n_x, n_y , y n_z . En los cristales monoclinicos, la simetría cristalina requiere que el eje binario (\mathbf{b}) sea además un eje principal de la indicatriz (\mathbf{y}). Eirmerl y col. [90, 98] definieron la orientación y sentido de los ejes dieléctricos, con el eje \mathbf{y} paralelo al eje cristalográfico \mathbf{b} y con el eje \mathbf{z} formando un ángulo de 35° con el eje \mathbf{c} en el plano (\mathbf{a}, \mathbf{c}) . Los dos ejes ópticos del cristal están contenidos en el plano (\mathbf{x}, \mathbf{z}) perpendicular a \mathbf{y} . En la figura 5.1 se muestra la relación entre el sistema de referencia E , los ejes cristalográficos $(\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c})$ y los ejes principales de la indicatriz $(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z})$.

Para determinar la dirección de propagación de la onda respecto al sistema de referencia ortogonal E , se sigue el método propuesto en el apéndice C [99]. La dirección de la normal de onda para incidencia normal de cada plano cristalino en función de las coordenadas esféricas (θ, ϕ) (ver figura 1.9) en el sistema de referencia E se recoge en la tabla 5.3.

5.3 Dependencia con la temperatura de la birrefringencia del LAP y del d-LAP

Con el método HAUP es posible medir directamente las variaciones de la birrefringencia con la temperatura y/o la longitud de onda de una muestra en la dirección de incidencia, obteniendo en nuestro caso $\Delta n_{(100)}$, $\Delta n_{(010)}$, $\Delta n_{(-201)}$, y $\Delta n_{(101)}$. No obstante, es posible determinar las variaciones de las birrefringencias principales, $\Delta n_x = n_z - n_y$, $\Delta n_y = n_z - n_x$, y $\Delta n_z = n_y - n_x$, de una forma aproximada a partir de estas medidas.

Usando la muestra (010), si la luz incide perpendicularmente a este plano, se tiene una de las tres birrefringencias principales, Δn_y . Para el resto de los planos disponibles, es necesario seguir el método propuesto por Kobayashi y col. [63]. Considérese el plano (-201), por ejemplo. Su birrefringencia puede ser escrita como

$$\Delta n_{(-201)} = n_y - n \quad (5.3)$$

donde n es uno de los índices en la dirección de propagación \mathbf{s} (ver figura 5.2).

El corte de un plano perpendicular a \mathbf{s} y que pasa por el origen del tensor de impermeabilidades dieléctricas relativas con éste, lleva a la ecuación para n

$$\frac{\text{sen}^2 \sigma}{n_x^2} + \frac{\text{cos}^2 \sigma}{n_z^2} = \frac{1}{n^2} \quad (5.4)$$

donde σ es el ángulo que forma la dirección de propagación \mathbf{s} con el eje \mathbf{x} en el plano (010). Despejando n ,

$$n = \frac{n_x n_z}{(n_x^2 \text{cos}^2 \sigma + n_z^2 \text{sen}^2 \sigma)^{1/2}} \quad (5.5)$$

Sustituyendo n_x por $n_z - \Delta n_y$ y dividiendo el numerador y el denominador por n_z

$$n = \frac{n_z (1 - \Delta n_y / n_z)}{\left\{ \left[1 - 2(\Delta n_y / n_z) + (\Delta n_y / n_z)^2 \right] \text{cos}^2 \sigma + \text{sen}^2 \sigma \right\}^{1/2}} \quad (5.6)$$

Introduciendo la variable u definida como $\Delta n_y / n_z$, la ecuación anterior se describe

$$n = n_z (1 - u) (1 - 2u \text{cos}^2 \sigma + u^2 \text{cos}^2 \sigma)^{-1/2} \quad (5.7)$$

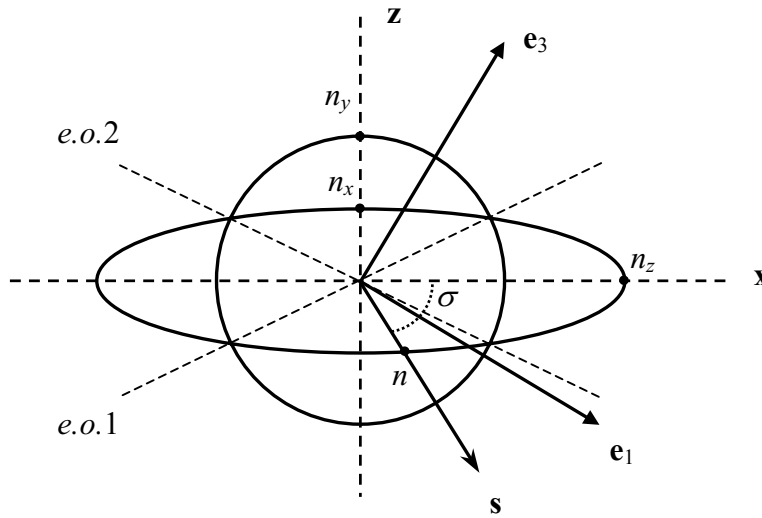


Figura 5.2 Intersección de la superficie normal con el plano xz , siendo la dirección de propagación s la correspondiente al plano (-201) del LAP. Los ejes ópticos $e.o.1$ y $e.o.2$ forman ángulos de 34° y 16° respecto a los ejes e_3 y e_1 , respectivamente. Para la dirección s existen dos índices de refracción que corresponden a n y n_y .

Para birrefringencia pequeñas, se cumple que $|-2u \cos^2 \sigma + u^2 \cos^2 \sigma| \ll 1$, y usando la aproximación

$$(1 + \alpha)^{-1/2} \approx 1 - \frac{1}{2} \alpha \quad (5.8)$$

la ecuación (5.7) se reduce a

$$n \approx n_z (1 - u) \left(1 + u \cos^2 \sigma - \frac{1}{2} u^2 \cos^2 \sigma \right) \quad (5.9)$$

Una vez más, $u \ll 1$ y los términos cuadráticos y superiores en u son despreciables, quedando

$$n \approx n_z (1 - u \sin^2 \sigma) = n_z \cos^2 \sigma + n_x \sin^2 \sigma \quad (5.10)$$

siendo la birrefringencia para el plano (-201)

$$\Delta n_{(-201)} = n_y - n = \Delta n_z \sin^2 \sigma - \Delta n_x \cos^2 \sigma \quad (5.11)$$

En el caso específico del LAP, para hallar el ángulo σ hay que tener en cuenta que el

Tabla 5.4 Birrefringencias para los distintos planos del LAP en función de las birrefringencias principales, con σ el ángulo que forma la dirección de propagación s con el eje x en el plano (010)

| Planos | σ (°) | Δn |
|--------|--------------|--------------------------------------|
| (010) | ----- | Δn_y |
| (100) | 35 | $0.329\Delta n_z - 0.671 \Delta n_x$ |
| (101) | 26.4 | $0.198\Delta n_z - 0.802 \Delta n_x$ |
| (-201) | 68.2 | $0.862\Delta n_z - 0.138 \Delta n_x$ |

eje x de la indicatriz forma un ángulo de 35° con el eje e_1 , y que para el plano (-201) se tiene que $\theta = 0^\circ$ y $\phi = 123.2^\circ$ (ver tabla 5.3 y figura 5.2), siendo $\sigma = 123.2 + 35 - 90 = 68.2^\circ$. Igualmente se puede proceder para los restantes planos, mostrándose los resultados en la tabla 5.4.

5.3.1 Resultados experimentales

Desde un punto de vista experimental, la birrefringencia puede obtenerse a través del coeficiente HAUP C (ecuación (3.27)),

$$C = 4 \text{sen}^2 \Delta / 2 \quad (5.12)$$

Para cada espécimen, se realizaron dos medidas en dos posiciones consecutivas de extinción de la muestra. La variación con la temperatura del parámetro C se muestra en la figura 5.3 para el LAP (a) y el d-LAP (b). El desplazamiento observado entre las curvas C y $C_{(90^\circ)}$ para el LAP se debe a un pequeño error en la dirección de incidencia para ambas posiciones. Esta diferencia entre los ángulos de incidencia en ambos conjuntos de medidas, fue determinada a partir de la fórmula de Holmes (ecuación (4.2)), resultando inferior a 3° para todas las medidas realizadas. Esta desviación se consideró en el ajuste de los restantes coeficientes HAUP. Obsérvese (figura 5.3b) que este efecto prácticamente desaparece cuando la muestra se rota 90° respecto a un eje perfectamente perpendicular al plano de la muestra.

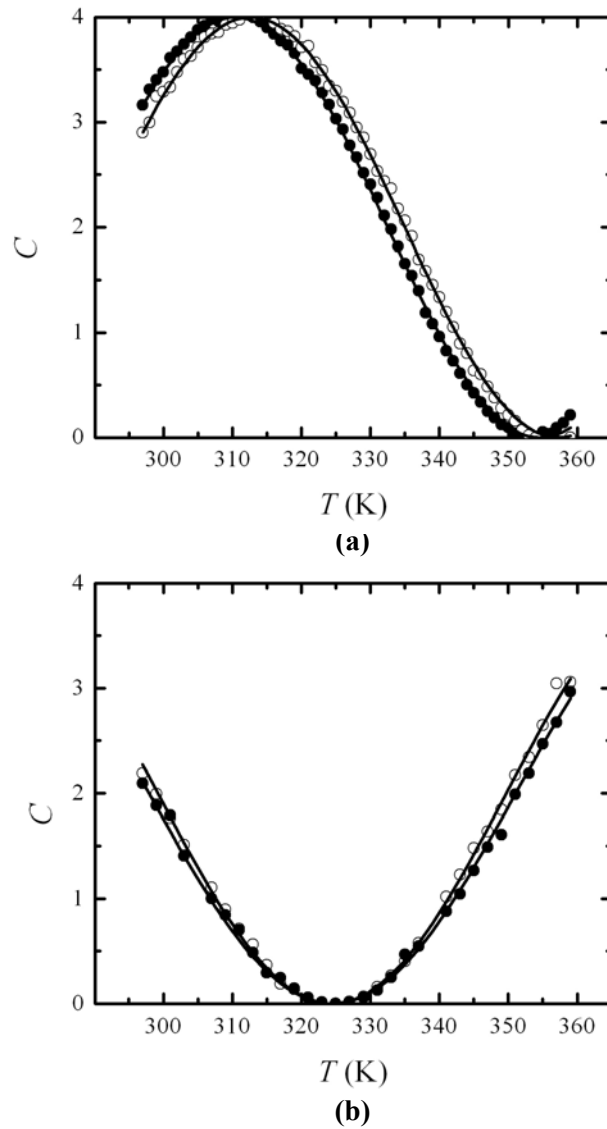


Figura 5.3 Dependencia con la temperatura del parámetro C para el plano (-201) del LAP (a) y del d-LAP (b). Los puntos blancos y negros representan los dos conjuntos de medidas en dos posiciones consecutivas de extinción de la muestra. Las líneas representan los ajustes a la ecuación (5.12)

Como se comentó en el capítulo 4, puesto que el coeficiente C depende de una función sinusoidal, sólo puede obtenerse un desfase relativo Δ entre 0 y π , por lo que se hace necesario conocer un valor aproximado de la birrefringencia a la longitud de onda de la fuente utilizada, del que deducir el valor de m que satisfaga $\Delta_{abs} = 2\pi m + \Delta$, siendo Δ_{abs} el

desfase absoluto y Δ el extraído de la técnica HAUP. A partir de la fórmula de Sellmeier (ecuación (5.1)) se pueden calcular los índices de refracción principales a una longitud de onda de 632.8 nm ($n_x = 1.5067$, $n_y = 1.5726$, y $n_z = 1.5809$, para el LAP y $n_x = 1.5043$, $n_y = 1.5702$, y $n_z = 1.5778$, para el d-LAP), de donde las birrefringencias principales resultan $\Delta n_x = 8.3 \cdot 10^{-3}$, $\Delta n_y = 7.42 \cdot 10^{-2}$, y $\Delta n_z = 6.59 \cdot 10^{-2}$, para el LAP, y de $\Delta n_x = 7.6 \cdot 10^{-3}$, $\Delta n_y = 7.35 \cdot 10^{-2}$, y $\Delta n_z = 6.58 \cdot 10^{-2}$, para el d-LAP. Teniendo en cuenta el espesor de cada lámina y las relaciones de la tabla 5.4, se determinan los valores del número entero m : 59, 5, 18, 56 para las muestras con índices de Miller (-201), (101), (100) y (010), respectivamente, del LAP, y de 49, 8, 11 y 50 para el d-LAP.

Del ajuste a la ecuación (5.12) (líneas continuas en la figura 5.3) se obtuvo el desfase de la onda y junto con los valores del entero m , se calculó el desfase absoluto. En la figura 5.4 se muestra la dependencia con la temperatura de este desfase por unidad de longitud (Δ / d) para los diferentes planos del LAP y del d-LAP. $\partial(\Delta/d)/\partial T$ varía entre 0.05 ($\text{radmm}^{-1}\text{K}^{-1}$) y 0.25 ($\text{radmm}^{-1}\text{K}^{-1}$) sin cambios sustanciales para ambos tipos de cristales, lo que da cuenta de la buena estabilidad térmica de los mismos.

Mediante la ecuación (4.5), se determina la variación térmica de la birrefringencia, que es lineal en el rango de temperaturas estudiado para las diferentes muestras. Por tanto, se puede escribir

$$\Delta n = \Delta n(T_i) + \frac{\partial \Delta n}{\partial T} (T - T_i) \quad (5.13)$$

donde T_i es la temperatura inicial y $(\partial \Delta n / \partial T)$ es el coeficiente de variación térmica de la birrefringencia que se presenta en la tabla 5.5, para los planos cristalinos del LAP.

Por otra parte, de las relaciones teóricas encontradas en la sección 5.3 se pueden determinar las birrefringencias principales a través del sistema sobredeterminado de tres ecuaciones con dos incógnitas. Los resultados teóricos obtenidos a partir de los planos (100) y (-201) se recogen en la tabla 5.5 para el LAP, mientras que las relaciones obtenidas entre los resultados teóricos y experimentales se muestran en la figura 5.5. Como se observa, los cálculos son satisfactorios reforzando las aproximaciones realizadas a la hora de obtener las ecuaciones (5.10) y (5.11).

Estudio de la rotación de la indicatriz óptica

En el método teórico propuesto al inicio de la sección 5.3, se supuso que el ángulo σ entre la dirección de la normal de onda s y uno de los ejes principales dieléctricos permanece constante en el rango de temperaturas considerado. Sin embargo, si el efecto denominado *dispersión de ejes* tiene lugar, este ángulo variará con la temperatura. Para comprobar si las muestras estudiadas mostraban este efecto, se consideró la posibilidad de la existencia de la rotación de la indicatriz óptica (Ψ), que puede obtenerse a partir del

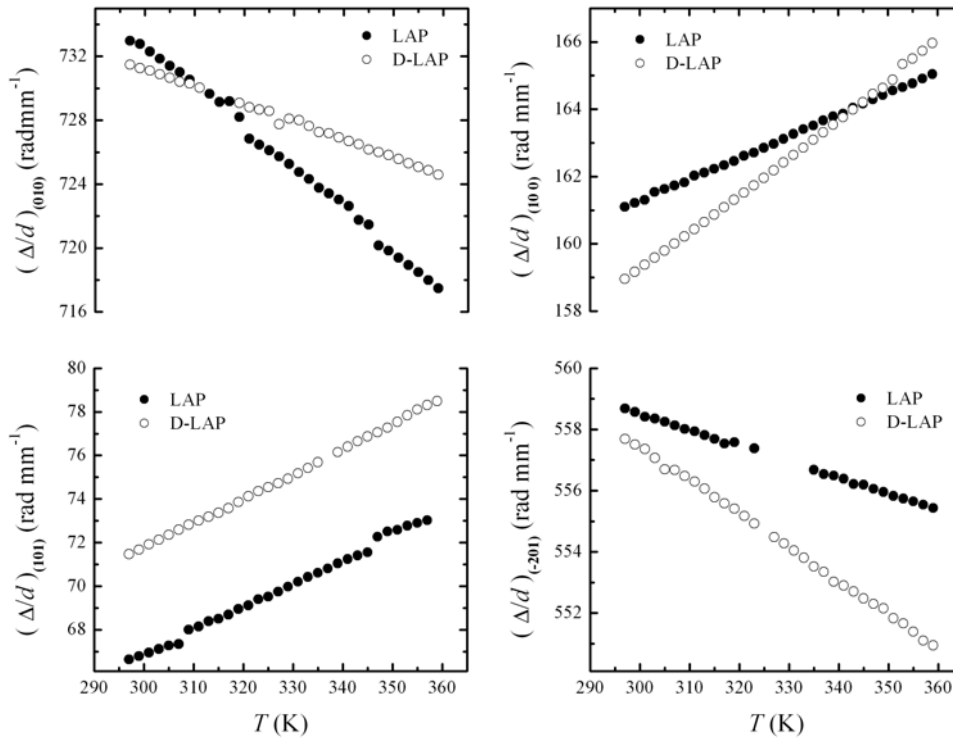


Figura 5.4 Variación con la temperatura del desfase por unidad de camino en el medio para las diferentes muestras estudiadas. Puntos negros y blancos corresponden a las muestras de LAP y D-LAP, respectivamente

Tabla 5.5 Coeficientes de variación térmica de la birrefringencia del LAP

| i | (010) $\equiv y$ | (100) | (101) | (-201) | x | z |
|-----------------------------------|------------------|---------------|------------------|-----------------|-------------------|---------------|
| $\partial(\Delta n_i)/\partial T$ | -25.9 ± 0.3 | 6.4 ± 0.2 | 11.1 ± 0.3 | -10.7 ± 0.6 | -16.9 ± 0.7^a | -15 ± 2^a |
| $\times 10^{-6} (\text{K}^{-1})$ | -32 ± 3^a | | 10.6 ± 0.9^a | | | |

^a Calculados teóricamente a partir de los planos (100) y (-201)

ángulo de mínima transmisión θ_0 (ecuación (3.31)). Sólo las variaciones de estos ángulos tienen significado físico debido al hecho de que ambos están referenciados respecto al origen de ángulos del sistema experimental, los cuales son arbitrarios.

En la figura 5.6 se muestra las variaciones con la temperatura del ángulo θ_0 de las diferentes muestras del LAP. La variación con la temperatura puede deberse a la contribución de los parásitos a través de la función (3.31) y, por tanto, la rotación de la indicatriz óptica es nula. Para el plano (010), el ángulo θ_0 es apreciablemente mayor que

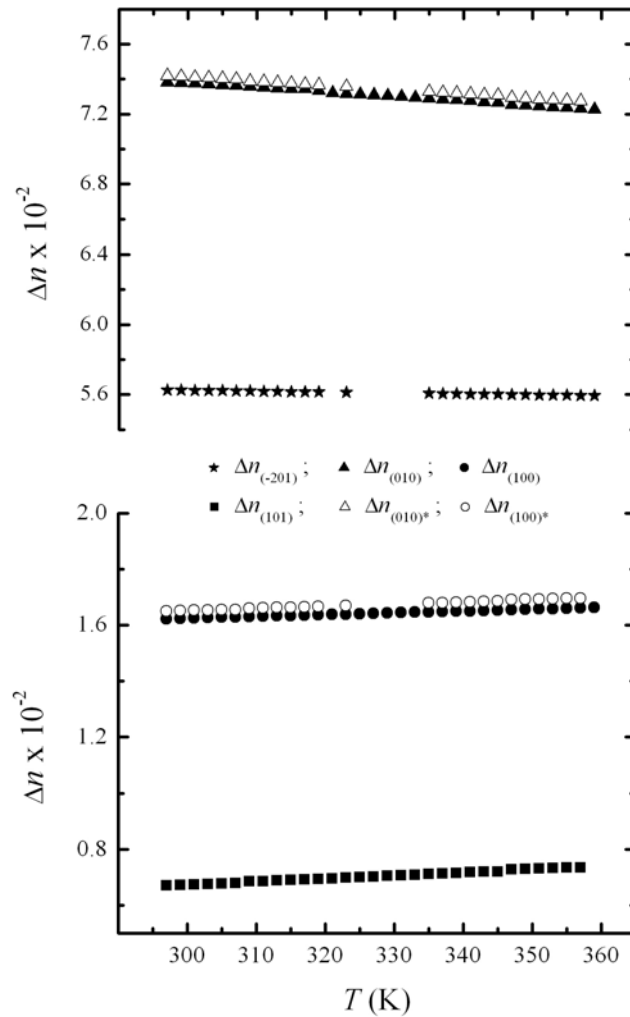


Figura 5.5 Dependencia con la temperatura de la birrefringencia media. Los triángulos, círculos, cuadrados y estrellas negras representan la birrefringencia experimental para los planos (010), (100), (101) y (-201) del LAP, respectivamente. Los triángulos y círculos blancos corresponden a los valores teóricos obtenidos para los planos (010) y (100), respectivamente

para el resto de los planos, probablemente porque alrededor de la temperatura de 342 K la diferencia de fase es $\Delta \cong 2 m \pi$ (m entero), alcanzando la $\cotg(\Delta/2)$ una singularidad en la ecuación (3.31). El método HAUP presenta esta desventaja pero, en general, los puntos conflictivos pueden ser ignorados [54]. Por tanto, para los cristales de LAP, en el rango de temperaturas considerado en el que no existe ninguna transición de fase, la rotación de los ejes dieléctricos es nula, y el ángulo σ permanece constante.

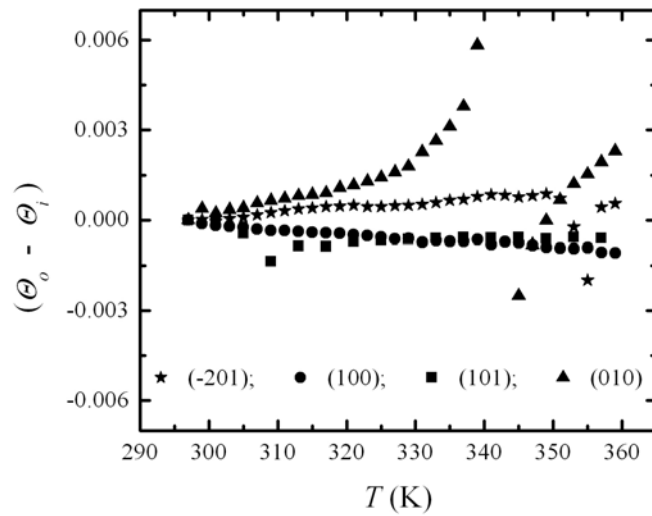


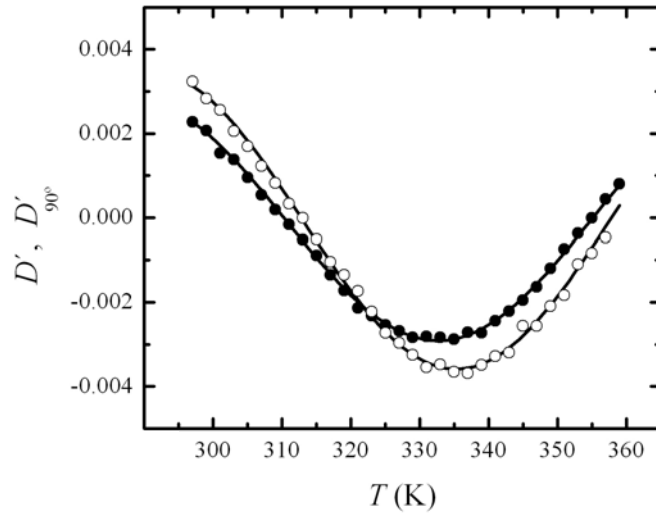
Figura 5.6 Dependencia con la temperatura del ángulo de mínima transmisión para el LAP, donde triángulos, círculos, estrellas y cuadrados, corresponden a los planos (010), (100), (-201), y (101), respectivamente

5.4 Obtención del tensor de actividad óptica del LAP y del d-LAP

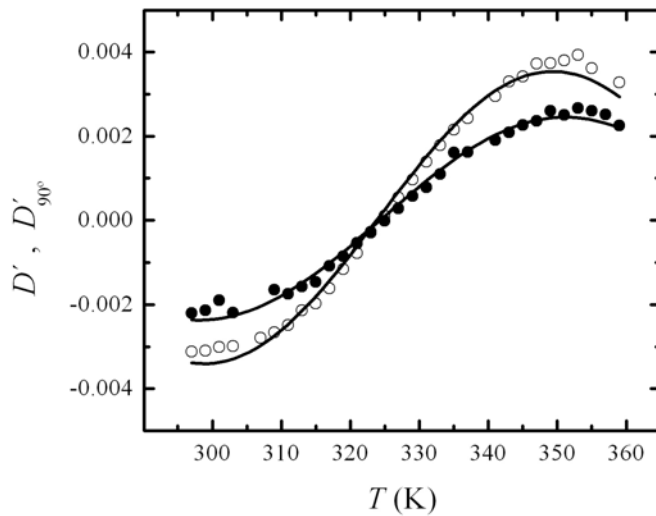
Una vez determinado el desfase que sufre la luz en su paso por el cristal, se puede hacer uso del coeficiente HAUP D' (ecuación (3.28)) para calcular la elipticidad (k) de los modos principales de propagación

$$D' = (\gamma - 2k) \sin \Delta + 2\delta Y \cos^2(\Delta/2) \quad (5.14)$$

En la figura 5.7 se representa la dependencia de este coeficiente con la temperatura así como los ajustes (líneas continuas) a la ecuación anterior para el LAP (a) y d-LAP (b). La rotación de la muestra 90° alrededor de un eje



(a)



(b)

Figura 5.7 Dependencia con la temperatura del parámetro D' para el plano (-201) del LAP (a) y del d-LAP (b). Los puntos blancos y negros representan los dos conjuntos de medidas en dos posiciones consecutivas de extinción de la luz en la muestra. Las líneas representan los ajustes a la ecuación (5.14)

Tabla 5.6 Elipticidad (k) y poder rotatorio óptico en la dirección de incidencia para los planos disponibles de los cristales de LAP y d-LAP

| | Planos | (010) | (100) | (101) | (-201) |
|--------------|----------------------|---------------|------------------|------------------|----------------|
| LAP | $ k \times 10^{-4}$ | 4.7 ± 0.4 | 7.1 ± 0.2 | 0.2 ± 0.1 | 15.9 ± 0.1 |
| | ρ (°/mm) | 19 ± 2 | -6.6 ± 0.3 | -0.07 ± 0.04 | 50.5 ± 0.5 |
| d-LAP | $ k \times 10^{-4}$ | 1.2 ± 0.1 | 1.27 ± 0.06 | 1.1 ± 0.1 | 14.7 ± 0.2 |
| | ρ (°/mm) | 5.0 ± 0.4 | -1.16 ± 0.07 | -0.43 ± 0.05 | 46.7 ± 0.2 |

perpendicular a la muestra se hace necesaria para poder eliminar los parásitos de la técnica. La eliminación de los parásitos para ambos tipos de cristales resultó satisfactoria, ajustándose los datos experimentales para los coeficientes D' a la ecuación anterior (5.14) con precisión.

Como se vio en la sección 4.3.1, a partir de la elipticidad (k) se puede obtener la girotropía en la dirección de incidencia y, de ésta, el poder rotatorio óptico. Los valores para estas cantidades para cada plano cristalino disponible del LAP y d-LAP se detallan en la tabla 5.6, donde se tuvo en cuenta que las variaciones con la temperatura de la actividad óptica se encuentran más allá de la resolución experimental de las medidas. Para el plano (101) del LAP, la elipticidad estimada es inferior a la precisión de la medida ($1 \cdot 10^{-4}$), por lo que la rotación óptica en la dirección [101] puede considerarse nula.

A partir de la actividad óptica se pueden obtener los coeficientes del tensor de actividad óptica del LAP (d-LAP), cuyos únicos coeficientes no nulos son ρ_{11} , ρ_{22} , ρ_{33} , y ρ_{13} . Para una dirección determinada, la actividad óptica puede expresarse en coordenadas esféricas (θ , ϕ), como (ver ecuación (1.67))

$$\rho = (\rho_{11} \cos^2 \theta + \rho_{22} \sin^2 \theta) \sin^2 \phi + \rho_{33} \cos^2 \phi + \rho_{13} \cos \theta \sin 2\phi \quad (5.15)$$

Usando los valores de la tabla 5.3, la actividad óptica para cada plano queda

$$\begin{aligned} \rho_{(100)} &= \rho_{11} \\ \rho_{(010)} &= \rho_{22} \\ \rho_{(101)} &= 0.226\rho_{11} + 0.774\rho_{33} + 0.837\rho_{13} \\ \rho_{(-201)} &= 0.693\rho_{11} + 0.306\rho_{33} - 0.922\rho_{13} \end{aligned} \quad (5.16)$$

Tabla 5.7 Coeficientes del tensor de actividad óptica en ($^{\circ}/\text{mm}$) para los cristales de LAP y d-LAP a una longitud de onda de 632.8 nm

| | ρ_{11} | ρ_{22} | ρ_{33} | ρ_{13} |
|--------------|----------------|---------------|----------------|-----------------|
| LAP | -6.6 ± 0.3 | 19 ± 2 | 49.7 ± 0.7 | -43.7 ± 0.8 |
| d-LAP | -1.2 ± 0.1 | 5.0 ± 0.4 | 41.4 ± 0.3 | -38.0 ± 0.4 |

Resolviendo este sistema de cuatro ecuaciones se calculan los coeficientes para el LAP, así como para el d-LAP, cuyos resultados se presentan en la tabla 5.7, mientras que la forma del tensor de actividad óptica a una longitud de onda de 632.8 nm, se muestra en la figura 5.8. Las áreas rojas representan una rotación positiva mientras que las azules negativa [100, 101].

5.4.1 Diagonalización del tensor de actividad óptica y determinación de las direcciones libres de rotación

Como se observa en la figura 5.9, el tensor de actividad óptica no es diagonal en el sistema de referencia utilizado. Sin embargo, es posible encontrar los ejes principales del tensor (denotados por (ρ_1, ρ_2, ρ_3)), que corresponden a las direcciones de rotación óptica máxima (en valor absoluto). Por la forma del tensor (ecuación (5.2)), el eje \mathbf{e}_2 es un eje principal del tensor (ρ_2), por lo que el problema se reduce a diagonalizar la siguiente matriz 2×2

$$[\rho_s] = \begin{pmatrix} \rho_{11} & \rho_{13} \\ \rho_{13} & \rho_{33} \end{pmatrix} \quad (5.17)$$

Los valores propios de la matriz $[\rho_s]$, que se corresponden con los valores máximos y mínimos del tensor de actividad óptica en el plano $(\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_3)$ vendrían dados por

$$\rho_{1,3} = \frac{1}{2}(\rho_{11} + \rho_{33}) \mp \frac{1}{2}\sqrt{(\rho_{11} - \rho_{33})^2 + 4\rho_{13}^2} \quad (5.18)$$

y los vectores propios normalizados correspondientes $\rho_{1,3}$ por

$$\begin{aligned} \rho_1 &= \cos \alpha \mathbf{e}_1 + \text{sen } \alpha \mathbf{e}_3 \\ \rho_3 &= -\text{sen } \alpha \mathbf{e}_1 + \cos \alpha \mathbf{e}_3 \end{aligned} \quad (5.19)$$

siendo α el ángulo definido como

$$\operatorname{tg} 2\alpha = \frac{2\rho_{13}}{\rho_{11} - \rho_{33}}, \quad \text{con } 0 \leq \alpha < \pi \quad (5.20)$$

Estas direcciones principales del tensor de actividad óptica y sus magnitudes correspondientes se muestran, para el LAP y el d-LAP, en la tabla 5.8.

Para encontrar las direcciones libres de actividad óptica, se buscan las intersecciones del tensor con los planos $(\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2)$, $(\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_3)$, y $(\mathbf{e}_2, \mathbf{e}_3)$. Para el plano $(\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2)$, de la ecuación (5.15) se obtiene

$$\rho = \rho_{11} \cos^2 \theta + \rho_{22} \sin^2 \theta \quad (5.21)$$

e igualando a cero, se determina el ángulo (respecto al eje \mathbf{e}_1) para el que la rotación óptica es nula en este plano,

$$\theta = \operatorname{arctg} \left(-\frac{\rho_{11}}{\rho_{22}} \right)^{1/2} \quad (5.22)$$

Similarmente, para el plano $(\mathbf{e}_2, \mathbf{e}_3)$

$$\phi = \operatorname{arctg} \left(-\frac{\rho_{22}}{\rho_{33}} \right)^{1/2} \quad (5.23)$$

En este caso, no existe ninguna dirección en este plano libre de actividad óptica para el LAP y el d-LAP, puesto que según los valores de la tabla 5.7 el signo del coeficiente ρ_{22} es el mismo que el del ρ_{33} . Finalmente, en el plano $(\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_3)$ se tiene

$$\rho = \rho_{11} \sin^2 \phi + \rho_{33} \cos^2 \phi + \rho_{13} \sin 2\phi \quad (5.24)$$

de donde se obtiene el ángulo respecto al eje \mathbf{e}_3 para el que la rotación óptica es nula

$$\phi = \operatorname{arctg} \left[\frac{-\rho_{13} \pm (\rho_{13}^2 - \rho_{11}\rho_{33})^{1/2}}{2\rho_{11}} \right]^{1/2} \quad (5.25)$$

Los resultados para estas direcciones para las cuales no hay rotación óptica se recogen en la tabla 5.8, tanto para el LAP como para el d-LAP.

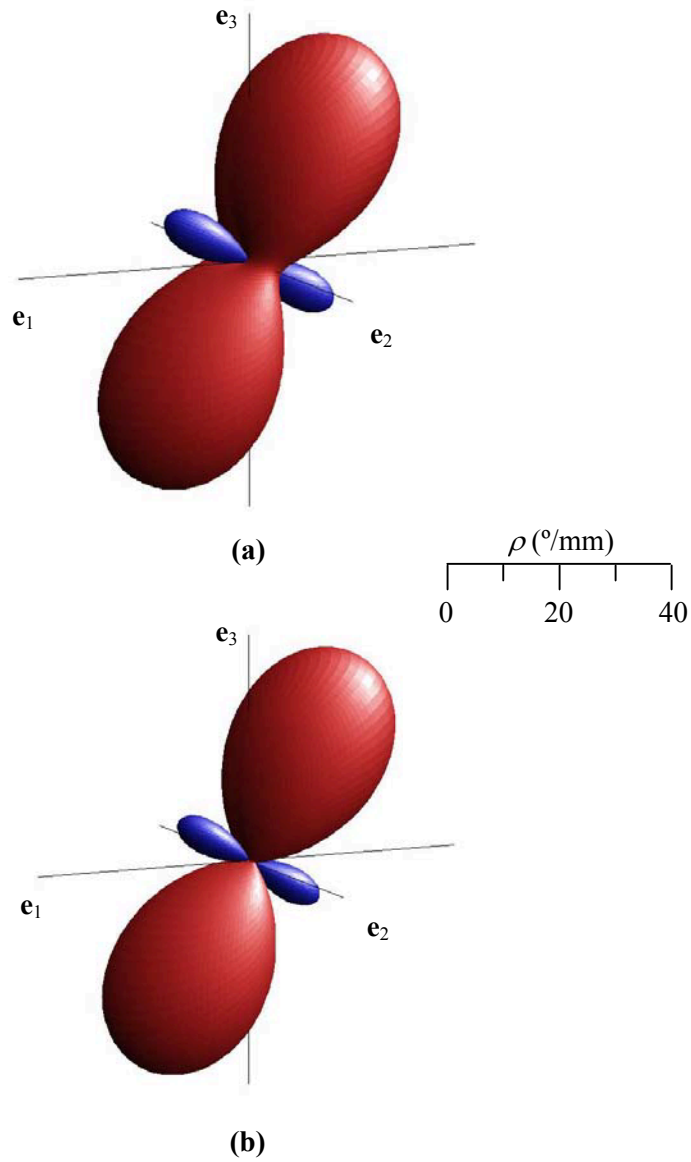


Figura 5.8 Tensores de actividad óptica para el LAP (a) y d-LAP (b) a una longitud de onda de 632.8 nm y a temperatura ambiente. Las áreas rojas (azules) representan una rotación positiva (negativa)

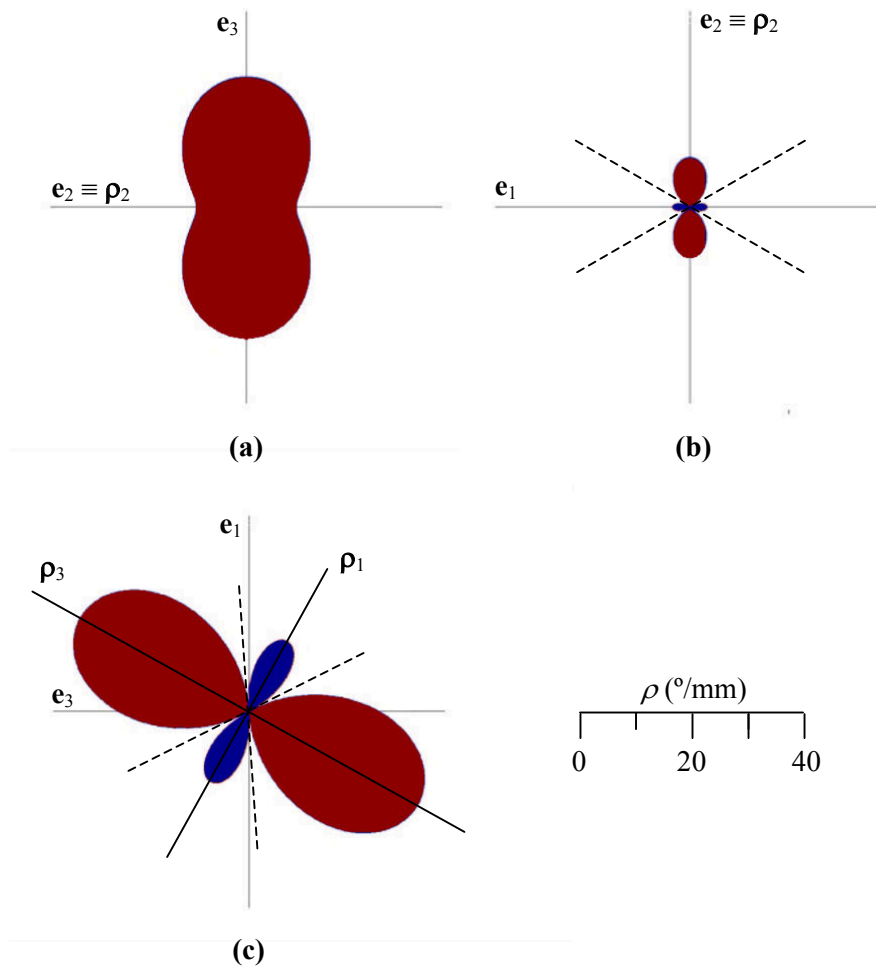


Figura 5.9 Secciones del tensor de actividad óptica del LAP. Las áreas rojas (azules) representan una rotación positiva (negativa). Los ejes principales del tensor se indican mediante ρ_1 , ρ_2 , y ρ_3 . Las líneas discontinuas indican las direcciones libres de actividad óptica

Tabla 5.8 Direcciones principales del tensor de actividad óptica y magnitudes correspondientes para cristales de LAP y d-LAP a una longitud de onda de 632.8 nm, junto con las direcciones libres de rotación óptica. El eje principal ρ_2 coincide con el eje de referencia e_2

| | | ρ_1 | ρ_2 | ρ_3 | $\rho = 0^a$ | $\rho = 0^b$ |
|--------------|-------------------------------|-------------------|----------|--------------------|--|-------------------|
| LAP | Ángulo ($^\circ$) | 61.4 ^c | --- | -28.6 ^c | 28.6 ^c / 94.1 ^c | 30.5 ^d |
| | ρ ($^\circ/\text{mm}$) | -30.4 | 19 | 73.5 | 0 | 0 |
| d-LAP | Ángulo ($^\circ$) | 59.6 ^c | --- | -30.4 ^c | 28.4 ^c / 90.9 ^c | 26.1 ^d |
| | ρ ($^\circ/\text{mm}$) | -23.5 | 5.0 | 63.7 | 0 | 0 |

^a Plano (e_1, e_3) ^b Plano (e_1, e_2) ^c Ángulo medido respecto al eje e_3 en el plano (e_1, e_3)

^d Ángulo medido respecto al eje e_1 en el plano (e_1, e_2)

Capítulo 6

Sistema TILTER: Aplicación a un borato de litio y cesio

Entre los métodos existentes más eficaces destinados a la obtención de la actividad óptica en muestras birrefringentes, se encuentra el dispositivo TILTER, desarrollado por Kaminsky y Glazer en 1996 [56]. Éste es una modificación del dispositivo HAUP, donde la principal diferencia radica en la inclinación de la muestra respecto al haz incidente, de manera que se considera incidencia oblicua. De esta manera, se consigue una modulación de la anisotropía óptica en función del ángulo de inclinación.

En este capítulo se explica en detalle el método TILTER y se aplica a un cristal uniaxial recientemente aparecido en la literatura, y con prominentes aplicaciones tecnológicas, el borato de litio y cesio, denotado por CLBO ($\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$). Con el objetivo de comparar este método con el HAUP, se presentan asimismo las medidas realizadas en el CLBO con este último método.

6.1 Ecuaciones fundamentales del método TILTER

En el método TILTER la muestra de caras plano paralelas se coloca entre polarizadores cruzados, inicialmente perpendicular al haz incidente. Como en el método HAUP, se mide la intensidad emergente en función de los ángulos de rotación de polarizador (Ω) y del analizador (Y), los cuales se consideran muy pequeños ($\Omega, Y \ll 1^\circ$). En estas condiciones, y tal como se hizo en la sección 3.1, la intensidad de la luz tras su paso por los diferentes elementos ópticos representados en la figura 6.1, se puede escribir como un polinomio bicuadrático normalizado a las amplitudes de Ω^2 e Y^2 [97, 102]

$$\Gamma = a_0 + a_1 Y + a_2 \Omega + a_3 \Omega Y + \Omega^2 + Y^2 \quad (6.1)$$

Los coeficientes a_i vienen dados por

$$a_1 = 2(-k + p) \operatorname{sen} \Delta - 2\theta_o (1 - \cos \Delta) + 2\delta Y \quad (6.2)$$

$$a_2 = -2(k + q) \operatorname{sen} \Delta + 2\theta_o (1 - \cos \Delta) + 2\delta Y \cos \Delta \quad (6.3)$$

$$a_3 = 2 \cos \Delta \quad (6.4)$$

donde k es la elipticidad de los modos normales de propagación, p y q las elipticidades residuales de polarizador y analizador, respectivamente, θ_o es el ángulo entre el eje lento de la muestra y el eje de transmisión del polarizador, Δ es el desfase que sufre la onda en su paso por la muestra (considerada birrefringente, ópticamente activa y no absorbente) y δY es el error en la determinación experimental de la posición de polarizadores cruzados.

En el método TILTER, la modulación de la birrefringencia lineal y la actividad óptica se consigue con la inclinación de la muestra, mediante una rotación de un ángulo α (a partir de ahora denominado *ángulo de inclinación*) de la muestra respecto a un eje perpendicular al haz incidente, eje \mathbf{t} del dispositivo TILTER. Puesto que la elipticidad k varía con la inclinación de la muestra, es recomendable sustituirla en los coeficientes a_i por $\rho d / \delta$ (ecuación (3.4)). Además, se definen unos nuevos coeficientes y_i tal que

$$y_1 = \frac{1}{4}(a_1 + a_2) = \left(-\frac{\rho d}{\delta} + \frac{1}{2}(p - q) \right) \operatorname{sen} \Delta + \delta Y \cos^2 \frac{\Delta}{2} \quad (6.5)$$

$$y_2 = \frac{1}{4}(a_1 - a_2) = \frac{1}{2}(p + q) \operatorname{sen} \Delta + \theta_o (\cos \Delta - 1) + \delta Y \operatorname{sen}^2 \frac{\Delta}{2} \quad (6.6)$$

$$y_3 = \frac{1}{2} a_3 = \cos \Delta \quad (6.7)$$

Variación del desfase con la inclinación de la muestra

Considérese el caso general de una onda plana que incide con un ángulo α sobre la superficie plana de cristal biáxico, tal como se muestra en la figura 6.2. La onda refractada será, en general, una mezcla de los dos modos normales de propagación [57]. El camino óptico para la onda (1) viene dado por

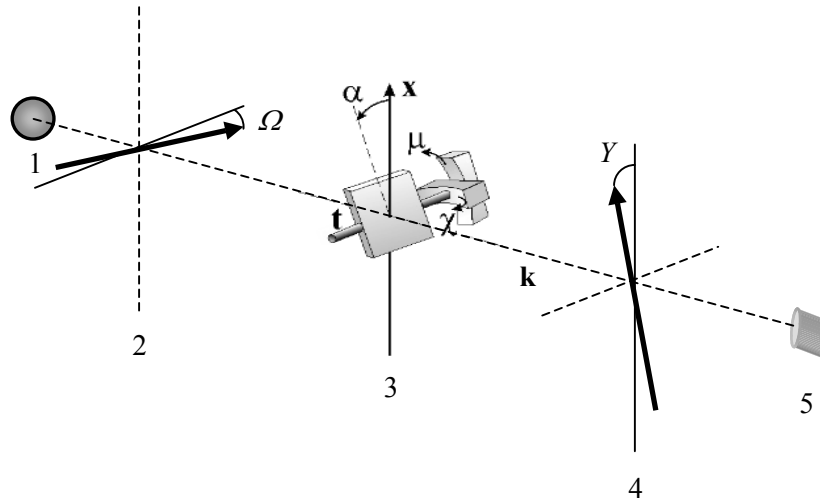


Figura 6.1 Esquema del dispositivo TILTER. (1) Fuente; (2) polarizador con su eje de transmisión formando un ángulo Ω con el eje t ; (3) muestra inclinada un ángulo α respecto al eje x . La muestra puede ser orientada gracias a dos goniómetros (rotaciones μ , χ). k es el tercer eje del sistema ortogonal del TILTER (t , k , x); (4) analizador con su eje de transmisión formando un ángulo Y con el eje x ; (5) detector

$$n_1 d / \cos \beta_1 \quad (6.8)$$

y para la onda (2)

$$n_2 d / \cos \beta_2 + nx \quad (6.9)$$

donde n_1 y n_2 son los índices de refracción de las dos ondas, n es el índice del medio que rodea la lámina, β_1 y β_2 son las correspondientes direcciones de los vectores de onda refractados, y d es el espesor de la lámina cristalina. La cantidad x puede obtenerse a través de relaciones trigonométricas (ver figura 6.2), resultando

$$x = d \operatorname{sen} \alpha (\operatorname{tg} \beta_1 - \operatorname{tg} \beta_2) \quad (6.10)$$

Por tanto, el desfase a la salida de la lámina entre las dos ondas vendrá dado por

$$\delta = \frac{2\pi}{\lambda} d \left[\frac{n_2}{\cos \beta_2} - \frac{n_1}{\cos \beta_1} + n \operatorname{sen} \alpha (\operatorname{tg} \beta_1 - \operatorname{tg} \beta_2) \right] \quad (6.11)$$

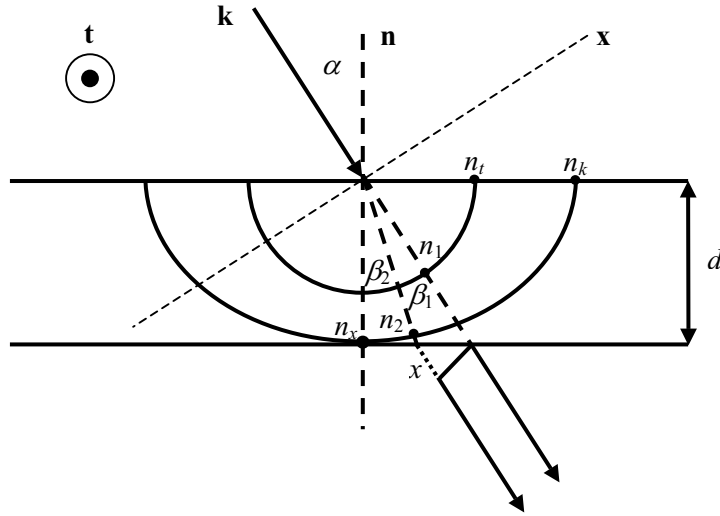


Figura 6.2 Incidencia de una onda en la dirección \mathbf{k} , formando un ángulo α con la normal (\mathbf{n}) a la lámina cristalina de espesor d . n_1 , n_2 y β_1 , β_2 , son los índices y direcciones de las dos ondas que se propagan en la muestra biáxica de índices principales n_t , n_k , n_x . \mathbf{k} , \mathbf{x} , \mathbf{t} , son los ejes de referencia del sistema TILTER

Los ángulos β_1 y β_2 pueden determinarse aplicando las condiciones de frontera, es decir, todos los vectores de onda descansan en el plano de incidencia, y sus componentes tangenciales a lo largo de la frontera son iguales [12, 103]. Así,

$$n \sin \alpha = n_1 \sin \beta_1 \quad (6.12)$$

$$n \sin \alpha = n_2 \sin \beta_2 \quad (6.13)$$

Introduciendo estas expresiones en la ecuación (6.11) y operando

$$\delta = \frac{2\pi}{\lambda} d \left[\sqrt{n_2^2 - n^2 \sin^2 \alpha} - \sqrt{n_1^2 - n^2 \sin^2 \alpha} \right] \quad (6.14)$$

Para conocer el cambio de n_1 y n_2 con α , supóngase que los ejes principales del elipsoide de índices (\mathbf{x}_1 , \mathbf{x}_2 , \mathbf{x}_3) son paralelos a los ejes del tilter \mathbf{t} , \mathbf{k} , \mathbf{x} (para $\alpha = 0$), denotando por n_t , n_k , n_x , los índices de refracción correspondientes. Para $\alpha \neq 0$, la dirección de propagación \mathbf{s} forma un ángulo β con la normal \mathbf{n} a la lámina cristalina. Los índices de refracción correspondientes a una dirección dada \mathbf{s} se pueden obtener a partir de la ecuación de Fresnel (1.18). El vector \mathbf{s} siempre va a estar contenido en el plano

$(\mathbf{x}_2\mathbf{x}_3)$, es decir $\mathbf{s} = (0, \cos \beta, \sin \beta)$ por lo que el determinante dado por la ecuación (1.17) puede escribirse, en el sistema de ejes principales,

$$\begin{vmatrix} n^2 - n_t^2 & 0 & 0 \\ 0 & n^2 \sin^2 \beta - n_k^2 & n^2 \cos \beta \sin \beta \\ 0 & n^2 \cos \beta \sin \beta & n^2 \cos^2 \beta - n_x^2 \end{vmatrix} = 0 \quad (6.15)$$

de donde, un índice correspondería a $n_1 = n_t$, y el otro vendría dado por

$$\frac{1}{n_2^2} = \frac{\cos^2 \beta_2}{n_x^2} + \frac{\sin^2 \beta_2}{n_k^2} \quad (6.16)$$

Para $\alpha = 0$ ($\beta_2 = 0$) se obtiene que $n_2 = n_x$ recuperándose la birrefringencia ‘ordinaria’ del método HAUP. Una manera alternativa de escribir la ecuación anterior es

$$n_2^2 = n_x^2 + \left(1 - \frac{n_x^2}{n_k^2}\right) n^2 \sin^2 \alpha \quad (6.17)$$

Introduciendo la expresión anterior en la ecuación (6.14), se obtiene la variación del desfase con el ángulo de inclinación α en el método TILTER,

$$\delta = \frac{2\pi}{\lambda} d \left[\left(n_x^2 - \frac{n_x^2}{n_k^2} n^2 \sin^2 \alpha \right)^{1/2} - \left(n_t^2 - n^2 \sin^2 \alpha \right)^{1/2} \right] \quad (6.18)$$

Variación de la actividad óptica con la inclinación de la muestra

En el método TILTER la dirección de propagación de la luz (\mathbf{s}) respecto a la muestra depende de la variación del ángulo de inclinación α . Puesto que el vector de girotropía es paralelo a \mathbf{s} , la girotropía de la muestra variará con el ángulo α .

Si se tiene en cuenta el carácter tensorial de la actividad óptica, es posible definir un tensor reducido de actividad óptica en un plano perpendicular a \mathbf{t} y que contenga la dirección de propagación \mathbf{s} en la forma

$$\begin{bmatrix} \rho_n & \rho_{n//} \\ \rho_{n//} & \rho_{//} \end{bmatrix} \quad (6.19)$$

de modo que la actividad óptica puede escribirse como

$$\rho = \rho_n \cos^2 \beta + \rho_{//} \sin^2 \beta + \rho_{n//} \sin 2\beta \quad (6.20)$$

con ρ el poder rotatorio óptico en la dirección \mathbf{s} , ρ_n paralelo a la dirección \mathbf{n}

(perpendicular a la lámina cristalina) y $\rho_{||}$ paralelo a el eje resultante del producto vectorial $\mathbf{t} \times \mathbf{n}$. Así para $\alpha = 0$, se tiene $\rho = \rho_n$, es decir, la actividad óptica perpendicular a la lámina cristalina tal como ocurre en el método HAUP.

6.2 Desarrollo experimental de la técnica TILTER

En la figura 6.3 se muestra el dispositivo experimental disponible en el departamento de Química de la Universidad de Whashington (EE.UU.) [97, 102, 104-106]. Las componentes principales del dispositivo son (figura 6.1): (1) láser de diodo; (2) polarizador; (3) muestra colocada con su eje lento formando un ángulo θ_0 con el eje del tilter \mathbf{t} ; (4) analizador; (5) fotodiodo.

El polarizador puede rotarse un ángulo de $\pm 10^\circ$, en pasos de 0.1° con una resolución de 0.014° . El analizador, a su vez, puede rotarse 360° en pasos de 0.1° y una resolución de 0.005° . La muestra puede inclinarse un ángulo $\pm 30^\circ$ con una resolución de 0.1° respecto al eje \mathbf{t} . Además, la muestra puede montarse sobre dos goniómetros perpendiculares que permiten controlar la orientación de la muestra.

El sistema de tres motores (polarizador, muestra y analizador) está controlado automáticamente por un ordenador, así como todo el proceso de medida. El sistema de medida es análogo al seguido en el método HAUP, con la diferencia de que el barrido en ángulos de la muestra es sustituido por el del polarizador. Además, para cada ángulo de inclinación α de la muestra se toman medidas de intensidades en función de los ángulos Ω e Y (polarizador y analizador, respectivamente). Los datos así recogidos para cada α , se ajustan por mínimos cuadrados a la ecuación (6.1). El rango de variación del ángulo de inclinación de la muestra suele ser de $\pm 15^\circ$, en pasos de 1° .

Del ajuste a las expresiones (6.5-6.7), se obtienen la birrefringencia lineal y la actividad óptica. La eliminación de los errores parásitos de la técnica se hace siguiendo el método propuesto por Moxon y Renshaw [29], rotando la muestra 90° alrededor de un eje paralelo al haz incidente para $\alpha = 0$. Por tanto, el sistema es equivalente al HAUP, con la sustitución del barrido en temperaturas en éste último por el barrido en α de la muestra en el TILTER. Es decir, el método TILTER puede considerarse como un conjunto de experimentos HAUP individuales en los que la muestra va pasando por diferentes posiciones respecto a la dirección del haz incidente.

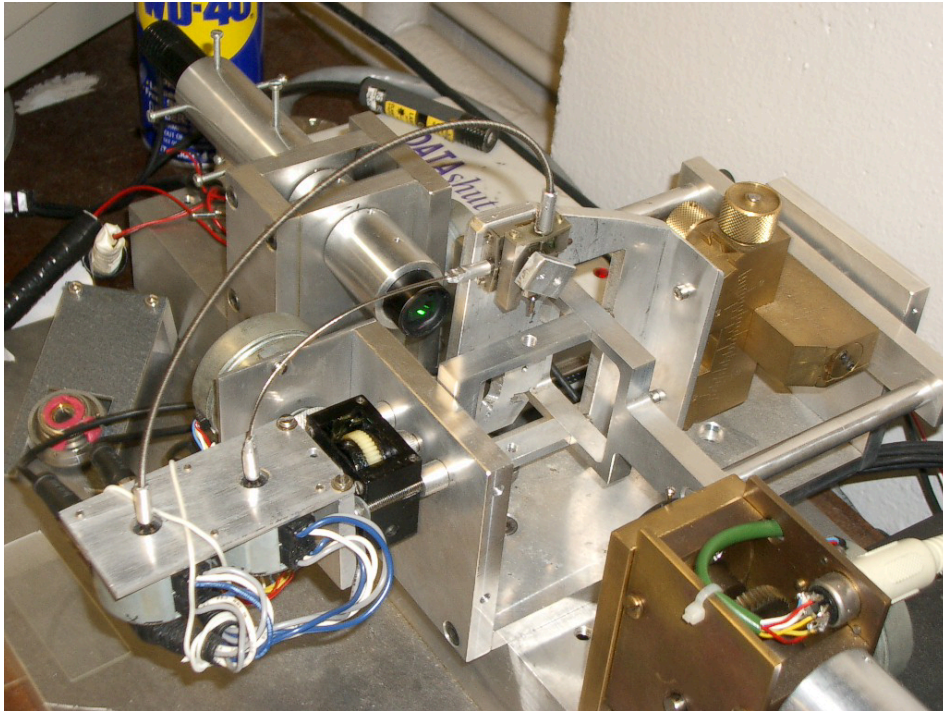


Figure 6.3 Fotografía del dispositivo TILTER ubicado en el Laboratorio de rayos-X del Departamento de Química de la Universidad de Washington

6.3 Aplicación al borato de cesio y litio

En la actualidad hay un gran interés en cristales de borato para aplicaciones no lineales en la región ultravioleta (UV) [107]. En 1995 [108], se descubrió un nuevo cristal, el CLBO ($\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$), muy atractivo desde un punto de vista tecnológico debido a sus excelentes propiedades no lineales y su simplicidad en crecimiento.

El CLBO no presenta transiciones de fase desde temperatura ambiente hasta 800°C , y su rango de transparencia va desde 180 nm hasta 2750 nm. Entre sus propiedades destacan presentar un borde de absorción corto (180 nm), una alta eficiencia en la generación de armónicos y una gran resistencia al daño óptico. En particular, se ha empleado en la generación del cuarto (266 nm) y quinto (213 nm) armónicos de un láser de Nd:YAG [109]. Desafortunadamente, el CLBO tiende a agrietarse cuando se deja en ambiente atmosférico, debido a que es altamente higroscópico [110, 111]. Aunque monocristales de gran calidad pueden crearse a partir de solución, los cristales de CLBO son de menor calidad en términos de propiedades mecánicas que el resto de los boratos.

La simetría del CLBO es tetragonal, perteneciendo al grupo $I \bar{4} 2d$ [112]. El cristal es uniaxial negativo, teniendo por lo tanto dos índices principales de refracción n_o y n_e . Mori y col. [108] estudiaron la variación de estos índices de refracción con la longitud de onda, presentando las ecuaciones de Sellmeier

$$n_o^2 = 2.208964 + \frac{1.0493 \times 10^{-2}}{\lambda^2 - 1.2865 \times 10^{-2}} - 1.1306 \times 10^{-2} \lambda^2 \quad (6.21)$$

$$n_e^2 = 2.058791 + \frac{8.711 \times 10^{-3}}{\lambda^2 - 1.1393 \times 10^{-2}} - 6.069 \times 10^{-3} \lambda^2 \quad (6.22)$$

con λ en μm .

La rotación óptica se describe mediante un tensor axial simétrico con dos componentes no nulas (ver tabla 1.2), ρ_{11} y $\rho_{22} = -\rho_{11}$. Los valores máximos (en valor absoluto) se encuentran en direcciones paralelas a los ejes cristalográficos **a** y **b**, siendo nula en la dirección del eje **c**.

6.3.1 Descripción experimental

Las medidas experimentales (HAUP y TILTER) se realizaron sobre una lámina (100) de 0.615 ± 0.005 mm de espesor (adquirida a Molecular Technology GmbH). En el sistema HAUP se midió la actividad óptica en el rango de temperaturas de 293 a 423 K (en pasos de 5 K), a una longitud de onda de 632.8 nm, mientras que en el TILTER se midió a temperatura ambiente, variando el ángulo de inclinación α de $+15^\circ$ a -15° (en pasos de 1°) a 532 y 650 nm. En la tabla 6.1 se muestran los índices de refracción calculados a partir de las ecuaciones (6.21) y (6.22), así como la birrefringencia a estas longitudes de onda.

Como se comentó anteriormente, la eliminación de los errores sistemáticos implica la realización de medidas en dos posiciones consecutivas de extinción de la luz en la muestra. En el método HAUP, ambas posiciones son equivalentes (teniendo en cuenta el cambio de signo del desfase) puesto que la dirección de incidencia se mantiene siempre en la dirección [100] para la muestra de CLBO disponible. En cambio, en la técnica TILTER, las dos posiciones no son equivalentes. En una posición el eje óptico de la muestra estará perpendicular al eje del TILTER **t**, eje alrededor del que se produce la inclinación de la muestra un ángulo α . La dirección de incidencia variará desde la inicial [100] hacia la dirección [001]. En la siguiente posición de extinción, el eje óptico será paralelo al eje **t**, y la dirección de incidencia pasará de la [100] hacia la [010]. Puesto que las propiedades ópticas de la lámina cristalina están directamente relacionadas con la dirección de incidencia, dependerán de en cuál de las dos posiciones se encuentre la muestra.

Tabla 6.1 Índices de refracción y birrefringencia para el CLBO a las diferentes longitudes de onda utilizadas

| λ (nm) | n_o | n_e | Δn |
|----------------|--------|--------|------------|
| 532 | 1.4982 | 1.4454 | 0.0528 |
| 632.8 | 1.4938 | 1.4418 | 0.0520 |
| 650 | 1.4934 | 1.4414 | 0.0520 |

6.3.2 Variación del desfase con la temperatura y con α

Las dos posiciones posibles para el plano (100) en el sistema TILTER son:

i) Eje óptico perpendicular al eje del TILTER \mathbf{t} (figura 6.4a). En este caso, $n_x = n_e$, $n_t = n_k = n_o$. Sustituyendo en la expresión (6.18) teniendo en cuenta que incidimos desde el aire ($n = 1$) y que el CLBO es uniaxial negativo ($n_e < n_o$) el desfase queda

$$\delta = \frac{2\pi}{\lambda} d \left[\left(n_o^2 - \sin^2 \alpha \right)^{1/2} - \left(n_e^2 - \frac{n_e^2}{n_o^2} \sin^2 \alpha \right)^{1/2} \right] \quad (6.23)$$

ii) Eje óptico paralelo al eje del TILTER \mathbf{t} (figura 6.4b). En este caso, $n_x = n_k = n_o$, $n_t = n_e$, por lo que la ecuación (6.18) resulta

$$\delta = \frac{2\pi}{\lambda} d \left[\left(n_o^2 - \sin^2 \alpha \right)^{1/2} - \left(n_e^2 - \sin^2 \alpha \right)^{1/2} \right] \quad (6.24)$$

La modulación del desfase en esta situación depende de la variación de la longitud recorrida por la onda en el interior de la lámina cristalina, puesto que la birrefringencia lineal permanece constante con la inclinación de la muestra, como se observa en la figura 6.4(b).

Las ecuaciones (6.23) y (6.24) representan el valor absoluto del desfase, teniendo en cuenta el cambio de signo a la hora de evaluar los coeficientes TILTER. La variación del coeficiente y_3 en función del ángulo de inclinación α a una longitud de onda de 650 nm, se representa en la figura 6.5 para ambos casos. Los puntos representan los datos experimentales obtenidos en un experimento TILTER completo, mientras que la línea es el ajuste a la expresión $\cos \Delta \cong \cos \delta$ (ecuación (6.7)), donde sus variaciones vienen dadas por la ecuaciones (6.23) y (6.24).

Finalmente, en la figura 6.6 se representa la variación de δ con α para las dos posiciones de la lámina cristalina de CLBO. Como se observa, la modulación del desfase depende directamente de la posición inicial de la muestra, variando de manera diferente según en la posición de extinción de la luz que se encuentre.

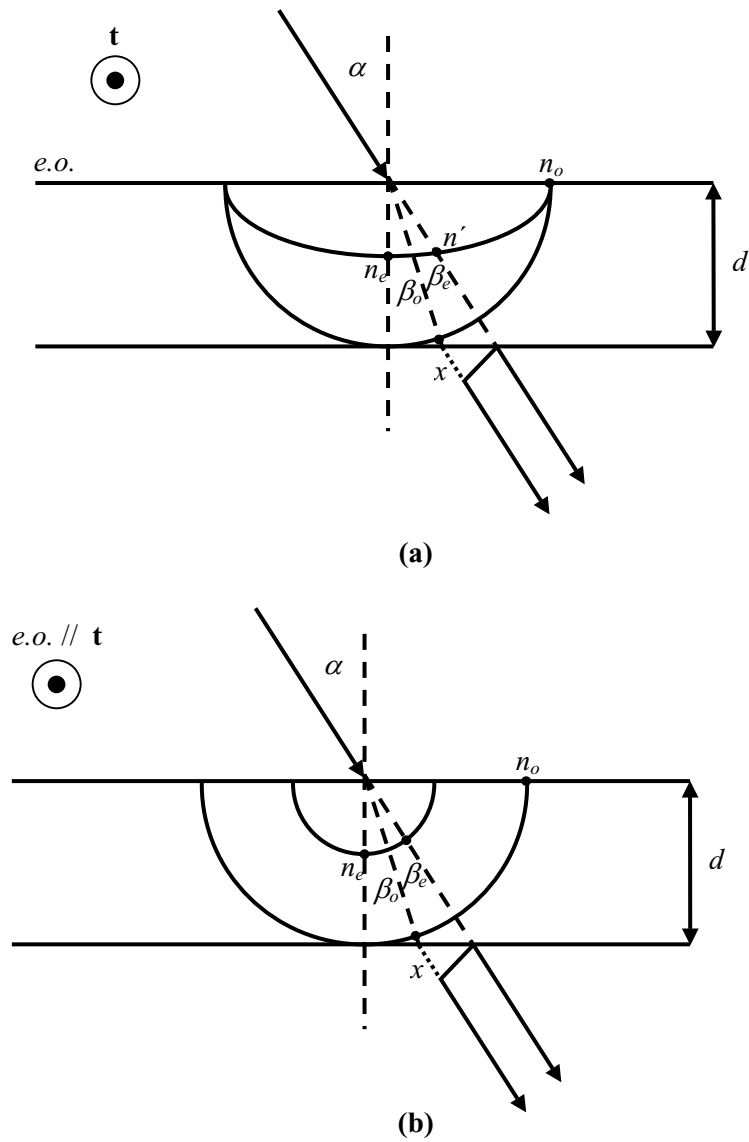


Figura 6.4 Muestra con el eje óptico perpendicular (a) y paralelo (b) al eje del tilter t . En (a) uno de los índices de refracción (n') varía con el ángulo α , y el otro permanece constante; en (b) ambos índices no cambian con el ángulo de inclinación

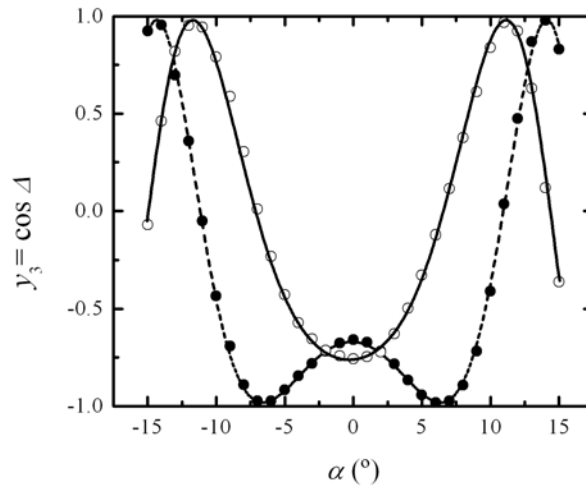


Figura 6.5 Modulación del coeficiente y_3 con el ángulo de inclinación α ($\lambda = 650$ nm). Los círculos blancos y negros representan las posiciones de la muestra con el eje óptico perpendicular y paralelo al eje del TILTER t , respectivamente

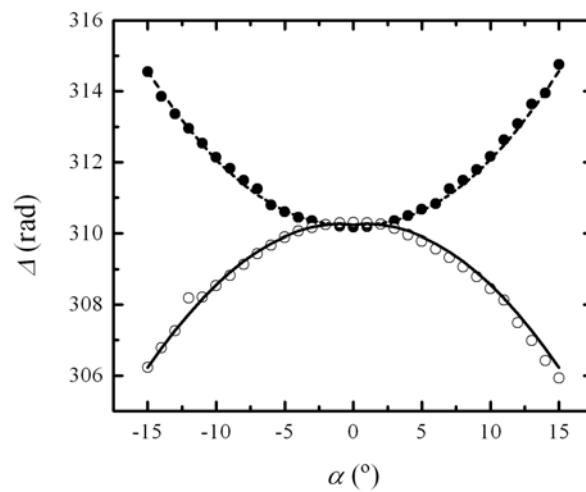


Figura 6.6 Variación del desfase absoluto con el ángulo de inclinación α ($\lambda = 650$ nm). Los círculos blancos y negros representan las posiciones de la muestra con el eje óptico perpendicular y paralelo al eje del TILTER t , respectivamente. Las líneas continua y discontinua representan los ajustes a las ecuaciones (6.23) y (6.24), respectivamente

En la figura 6.7 se representa la dependencia con la temperatura del valor medio del coeficiente HAUP C obtenido en dos posiciones consecutivas de extinción de la luz en la muestra. En este caso, la rotación de la muestra 90° en torno a un eje paralelo a la dirección de incidencia, simplemente provoca un cambio de signo del desfase puesto que el eje óptico se mantiene siempre perpendicular a la dirección de incidencia. La línea representa el ajuste a la ecuación (3.27) suponiendo que el desfase varía linealmente en el rango de temperaturas considerado. Esta suposición es correcta como se muestra en la figura 6.8, donde se representa el desfase medio. A partir del desfase se puede determinar la birrefringencia,

$$\Delta \cong \delta = \frac{2\pi d}{\lambda} \Delta n = \frac{2\pi d}{\lambda} (n_e - n_o) \quad (6.25)$$

y analizando su dependencia con la temperatura, el coeficiente de variación térmica de la birrefringencia, que resultó ser $(2.4 \pm 0.3) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Este valor concuerda con los encontrados por otros autores como Ryu y col. [113] $((dn_e/dT) = -0.5 \cdot 10^{-6}$ y $(dn_o/dT) = -1.9 \cdot 10^{-6})$ o Unemura y Kato [114] $((dn_e/dT) = -8.6 \cdot 10^{-6}$ y $(dn_o/dT) = -13.1 \cdot 10^{-6})$.

6.3.3 Determinación de la girotropía

En el sistema TILTER, se tiene:

i) Eje óptico perpendicular al eje t . En esta situación, el poder rotatorio varía desde ρ_{11} cuando la inclinación es nula (propagación en la dirección [100]) hasta 0 para el caso extremo de $\alpha = 90^\circ$ (propagación en la dirección del eje óptico). Por tanto, $\rho_n = \rho_{11}$, $\rho_{//} = 0$, y $\rho_{n//} = 0$, y sustituyendo en la ecuación (6.20) se obtiene

$$\rho = \rho_{11} \cos^2 \beta \quad (6.26)$$

En la ecuación anterior, la función

$$\cos^2 \beta = (\cos^2 \beta_e \cos^2 \beta_o)^{1/2} \quad (6.27)$$

representa la media geométrica, donde e y o denotan la onda extraordinaria y la ordinaria. Esta aproximación es válida siempre que sus valores no difieran substancialmente. Para un ángulo de incidencia de 15° , de las expresiones (6.12), (6.13) y (6.17) y de los valores de la tabla 6.1, la diferencia se estima del orden de $2 \cdot 10^{-3}$ ($\beta_e = 10.33^\circ$ y $\beta_o = 9.98^\circ$, a una longitud de onda de 650 nm).

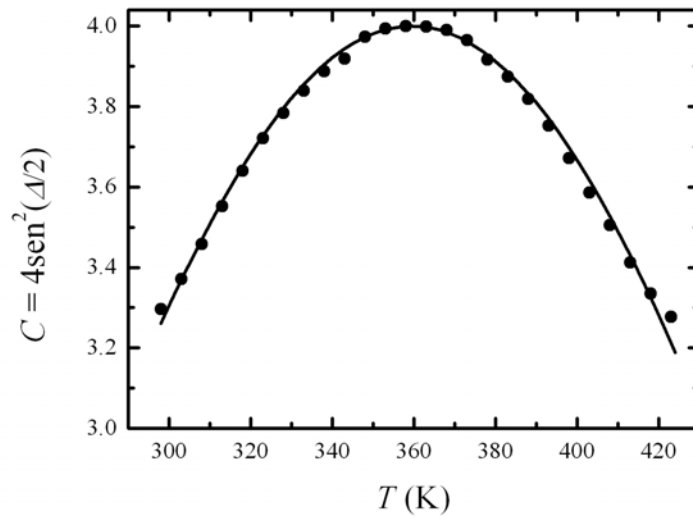


Figura 6.7 Variación del coeficiente medio HAUP C con la temperatura para el plano (100) del CLBO ($\lambda = 632.8 \text{ nm}$)

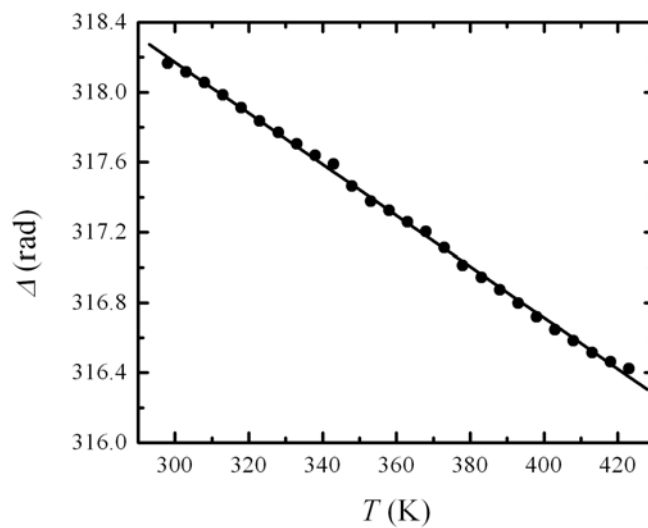


Figura 6.8 Modulación con la temperatura del desfase medio absoluto obtenido mediante el dispositivo HAUP ($\lambda = 632.8 \text{ nm}$)

ii) Eje óptico paralelo al eje t . En este caso, el poder rotatorio varía desde ρ_{11} para inclinación nula hasta $-\rho_{11} = \rho_{22}$ para el caso extremo de $\alpha = 90^\circ$, es decir, propagación en la dirección [010], por lo que $\rho_n = \rho_{11}$, $\rho_{//} = \rho_{22}$, y $\rho_{n//} = 0$. La actividad óptica en función del ángulo de inclinación puede escribirse como

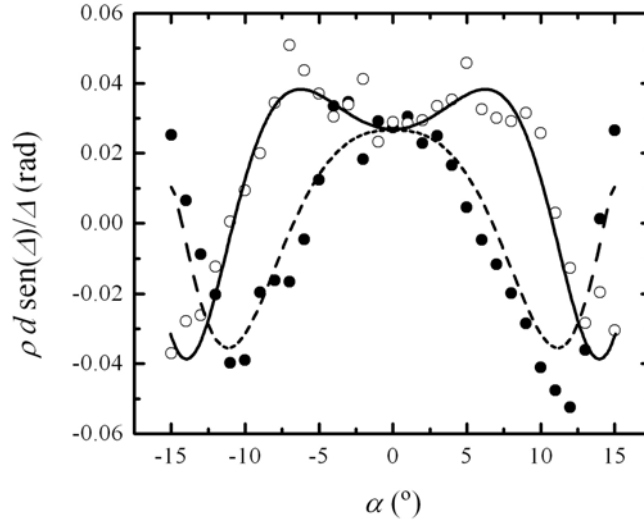


Figura 6.9 Dependencia del coeficiente y_4 con α . Los círculos blancos y negros muestran los datos experimentales para las posiciones de la muestra con el eje óptico perpendicular y paralelo al eje del TILTER t , respectivamente. Las líneas continua y discontinua representan los ajustes a la ecuación (6.31)

$$\rho = \rho_{11} \cos^2 \beta + \rho_{22} \sin^2 \beta \quad (6.28)$$

y puesto que $\rho_{11} = -\rho_{22}$, la ecuación se reduce a

$$\rho = \rho_{11} \cos 2\beta \quad (6.29)$$

Análogamente,

$$\cos 2\beta = (\cos 2\beta_e \cos 2\beta_o)^{1/2} \quad (6.30)$$

diferenciando los dos términos en $4 \cdot 10^{-3}$.

Para observar con claridad la modulación de la actividad óptica con el ángulo de inclinación, en la figura 6.9 se ha representado la función

$$y_4 = \frac{\rho d}{\delta} \text{sen} \Delta \quad (6.31)$$

obtenida a partir de la ecuación (6.5) una vez eliminado el error sistemático δY , para el plano (100) del CLBO a una longitud de onda de 650 nm. Los círculos blancos y negros representan los datos experimentales para la posición de la muestra tal que el eje óptico es perpendicular y paralelo al eje del TILTER, respectivamente. La línea es el ajuste a la ecuación (6.31), donde se ha tenido en cuenta la variación de la actividad

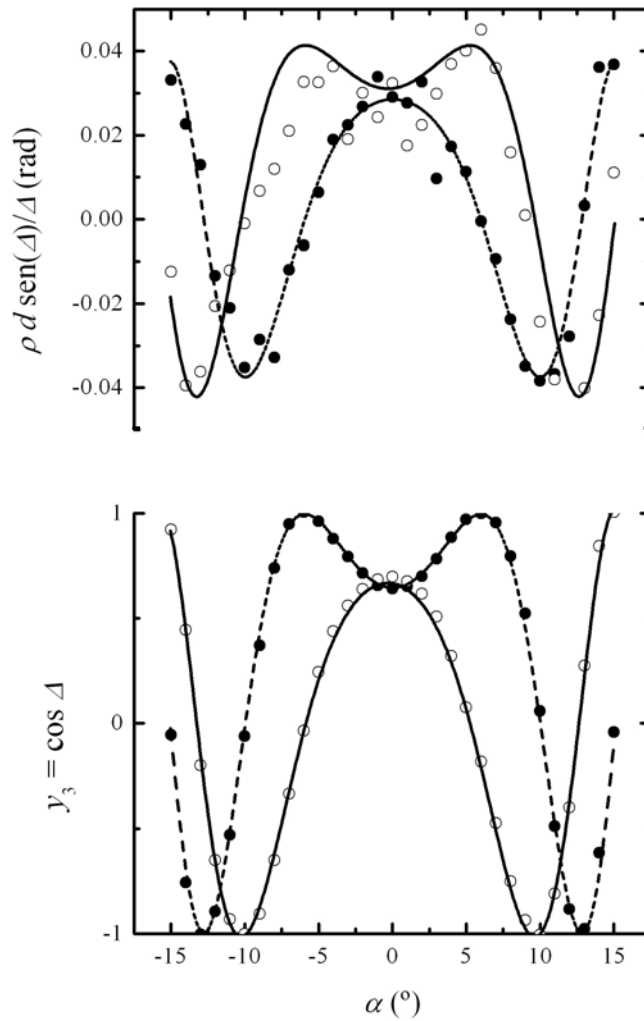


Figura 6.10 Modulación de la elipticidad y del desfase con la inclinación de la muestra para el plano (100) del CLBO con el método TILTER operando a una longitud de onda de 532 nm. Los círculos blancos y negros muestran los datos experimentales para las posiciones de la muestra con el eje óptico perpendicular y paralelo al eje del TILTER t , respectivamente

óptica para las dos posibles posiciones de la muestra (ecuaciones (6.26) y (6.29)). De los distintos ajustes realizados, se obtuvo un poder rotatorio óptico de 19 ± 2 °/mm.

En la figura 6.10 se muestra la variación con la inclinación de la muestra del desfase (b) y de la actividad óptica (a), para el plano (100) a una longitud de onda de 532 nm, obtenidas con el eje óptico perpendicular (círculos blancos) y paralelo (círculos negros) al eje del TILTER. En esta caso, el poder rotatorio resultó ser 24 ± 2 °/mm.

En las medidas HAUP realizadas, la dirección de incidencia es perpendicular al plano (100) por lo que de la medida de la actividad óptica, se obtiene directamente el coeficiente ρ_{11} . Para derivar el poder rotatorio se usó la ecuación (3.33), en la forma

$$D' + D'(90^\circ) = -4 \frac{\rho d}{\delta} \sin \Delta + 2(\delta Y + \delta Y_{(90^\circ)}) \cos^2(\Delta/2) \quad (6.32)$$

Análogamente a como se procede en la técnica TILTER, a partir de esta ecuación es posible representar únicamente el coeficiente y_4 (ecuación (6.31)), que físicamente se interpreta como la elipticidad de la onda que abandona el cristal (la cual en general está elípticamente polarizada), si se prescinde de los errores sistemáticos de las técnicas utilizadas.

La variación del coeficiente y_4 obtenido a partir de la técnica HAUP en función de la temperatura se muestra en la figura 6.11. Del ajuste a la expresión (6.31) con δ dado por (6.25), se determinó el poder rotatorio óptico $\rho = \rho_{11} = 17 \pm 1$ %/mm, cuya variación con la temperatura resultó ser inferior a la resolución experimental de la técnica.

6.3.4 Discusión de los resultados

En la tabla 6.2, se resumen los resultados obtenidos a temperatura ambiente y diferentes longitudes de onda usando las diferentes técnicas, para el plano (100) del CLBO.

Los valores del desfase concuerdan correctamente si se tiene en cuenta su dependencia inversamente proporcional con la longitud de onda. Para el poder rotatorio, que en general es inversamente proporcional al cuadrado de la longitud de onda, se tiene inesperadamente un valor mayor a 650 nm que a 632.8 nm. No obstante, estos valores se encuentran dentro del rango de incertidumbre de los resultados experimentales, por lo que la concordancia de los mismos es alta.

La modulación del desfase con la inclinación de la muestra es mayor que con la temperatura (ver figuras 6.6 y 6.8). Esto se debe principalmente al bajo valor del coeficiente de variación térmica de la birrefringencia $(2.4 \pm 0.3) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, mientras que con el simple cambio de longitud recorrida por la onda al ir inclinando la muestra, se consigue una modulación notable.

La modulación de la señal de elipticidad (y_4) en el método TILTER es igualmente mayor que en el HAUP, como era de esperar, debido a la modulación del desfase. La variación del poder rotatorio óptico es inapreciable en ambas técnicas: para el HAUP su dependencia con la temperatura es inferior a la resolución experimental; en el TILTER, para el mayor ángulo de inclinación usado (15°), de las ecuaciones (6.26) y (6.29), se tiene que $\rho = 0.97 \rho_{11}$ y $\rho = 0.94 \rho_{11}$, o lo que es lo mismo, se pasa de una rotación de 19 %/mm (a 650 nm) a una de 18.4 y 17.9 %/mm, respectivamente, que es inferior a la incertidumbre experimental (± 2 %/mm).

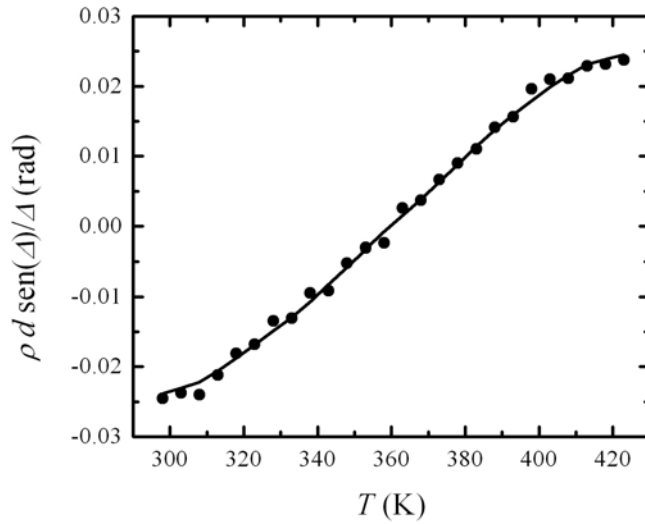


Figura 6.11 Variación de la señal de elipticidad con la temperatura en la técnica HAUP

Tabla 6.2 Resultados obtenidos a temperatura ambiente y diferentes longitudes de onda usando las diferentes técnicas, para el plano (100) del CLBO

| Técnica | λ (nm) | Δ (rad) | ρ (°/mm) |
|---------|----------------|-----------------|---------------|
| TILTER | 532 | 384.1 ± 0.1 | 24 ± 2 |
| HAUP | 632.8 | 318.2 ± 0.1 | 17 ± 1 |
| TILTER | 650 | 310.2 ± 0.1 | 19 ± 2 |

A partir de los resultados experimentales es posible calcular el tensor de actividad óptica del CLBO, en términos del poder rotatorio óptico (ver tabla 1.2),

$$\rho = \begin{bmatrix} \rho_{11} & 0 & 0 \\ 0 & -\rho_{11} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \tag{6.33}$$

Su representación gráfica a temperatura ambiente y a una longitud de onda de 632.8 nm, se indica en la figura 6.12. Las direcciones libres de actividad óptica se obtienen a partir de la ecuación (1.67),

$$\rho = \rho_{11} \text{sen}^2 \phi \cos^2 \theta + \rho_{22} \text{sen}^2 \phi \text{sen}^2 \theta = \rho_{11} \text{sen}^2 \phi \cos 2\theta \tag{6.34}$$

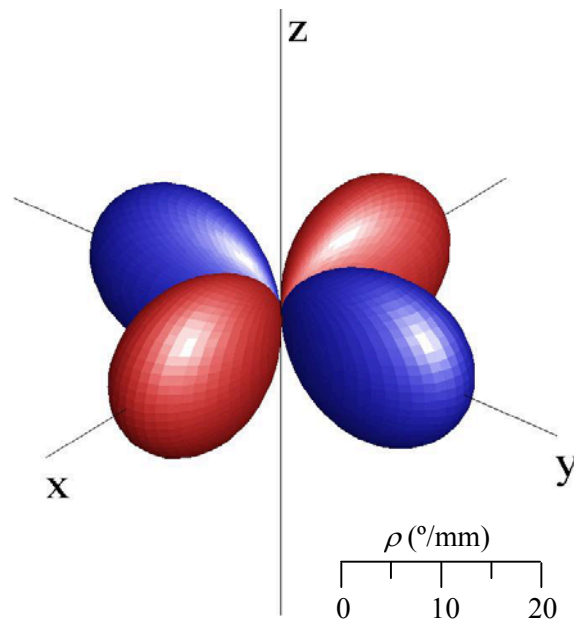


Figura 6.12 Tensor de actividad óptica para el $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$ a temperatura ambiente y a una longitud de onda de 632.8 nm. Las áreas rojas y azules representan rotaciones positivas y negativas, respectivamente

Por tanto, se concluye que las direcciones en las que la rotación óptica es nula son independientes de los coeficientes del tensor, y corresponden a un ángulo de 45° respecto al eje x en el plano (xy) y a la dirección del eje z (eje óptico).

Cálculo del poder rotatorio óptico

Se utilizó el programa WinOPTAC (ver sección 4.3.3) [71, 72] para determinar teóricamente la rotación óptica a partir de las polarizabilidades atómicas y de la estructura cristalina del CLBO. La estructura del CLBO consta de enlaces iónicos y enlaces fuertemente covalentes. Debido a esta circunstancia, puesto que el programa WinOPTAC está diseñado para determinar la rotación óptica en cristales iónicos, se propusieron dos modelos para calcular el poder rotatorio:

- i) En general, las polarizabilidades electrónicas deben ser proporcionales a las densidades electrónicas atómicas. Igualmente se cumple para los factores de *scattering* de rayos-X. De este modo, se usaron polarizabilidades atómicas por volumen isotropas proporcionales a los picos de Fourier [115, 116] F_x correspondientes a los x átomos, con un único parámetro libre S para reproducir el índice de refracción medio experimental: $\alpha_x = SF_x$. Desde un punto de vista de la

Tabla 6.3 Coordenadas atómicas del $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$, máximo de los picos de Fourier (F) obtenidos mediante experimentos de rayos-x, número de electrones de cada átomo y polarizabilidades por volumen (\AA^3) usadas en los dos modelos propuestos para el cálculo del poder rotatorio óptico a una longitud de onda de 632.8 nm

| | x / a | y / b | z / c | F (u.a) | Z_i | $i) \langle \alpha \rangle$ | $ii) \langle \alpha \rangle$ |
|------------------|---------|---------|---------|-----------|-------|-----------------------------|------------------------------|
| Li^+ | 0.0000 | 0.0000 | 0.5000 | 123 | 2 | 0.18 | 0.2 |
| B1^{3+} | 0.2326 | 0.1484 | 0.5601 | 218 | 2 | 0.31 | 0.441 |
| B2^{3+} | 0.2500 | -0.0244 | 0.3750 | 189 | 2 | 0.27 | 0.441 |
| O1^{2-} | 0.1022 | 0.1444 | 0.5703 | 424 | 10 | 0.62 | 0.441 |
| O2^{2-} | 0.2994 | 0.2500 | 0.6250 | 399 | 10 | 0.58 | 0.441 |
| O3^{2-} | 0.3020 | 0.0575 | 0.4948 | 485 | 10 | 0.71 | 0.441 |
| Cs^+ | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 4503 | 54 | 6.59 | 7.987 |

teoría de la polarizabilidad electrónica clásica, esta aproximación refleja que la polarizabilidad es proporcional al número de electrones (Z_i) del átomo i -ésimo

$$\langle \alpha \rangle = \frac{Z_i e^2}{m \omega_o^2} \quad (6.35)$$

donde e es la carga del electrón, m su masa, y ω_o es la frecuencia de vibración de la capa electrónica la cual difiere entre átomos.

- ii) Debido al carácter covalente de los enlaces B-O, la distribución electrónica no puede aproximarse de manera adecuada por dipolos puntuales. De esta manera se trataron dichos enlaces de manera equivalente. Fijando la polarizabilidad por volumen del ión de litio (cuyo valor sólo modifica ligeramente el sistema), las polarizabilidades por volumen de los enlaces B-O y del ión de Cs puede encontrarse mediante un ajuste por mínimos cuadrados para obtener los índices de refracción experimentales.

Los datos utilizados para cada modelo se presentan en la tabla 6.3. Los experimentos de rayos-x fueron realizados por el Dr. Werner Kaminsky en el laboratorio de Rayos-x del Departamento de Química de la Universidad de Washington [117]. Los resultados obtenidos (ver tabla 6.4) reproducen correctamente los índices de refracción experimentales y el signo del poder rotatorio óptico, aunque su magnitud se aleja bastante del valor encontrado experimentalmente. Esto probablemente sea consecuencia del carácter covalente de los enlaces B-O del CLBO.

Tabla 6.4 Índices de refracción y poder rotatorio óptico calculados usando el programa WinOPTAC con los dos modelos presentados, a una longitud de onda de 632.8 nm

| | n_o | n_e | ρ (°/mm) |
|-----------------------|--------|--------|---------------|
| <i>i)</i> | 1.4988 | 1.4417 | 4.9 (1) |
| <i>ii)</i> | 1.4980 | 1.4292 | 9.8 (1) |
| <i>experimentales</i> | 1.4938 | 1.4418 | 17 (1) |

6.4 Comparación de los métodos TILTER y HAUP

Como se ha visto en la descripción del método TILTER, la principal diferencia con el método HAUP es la modulación de las propiedades de anisotropía óptica con la inclinación de la muestra respecto al haz incidente en el primer método, mientras que en la técnica HAUP la modulación se consigue variando la temperatura o la longitud de onda. Las principales ventajas y desventajas se resumen a continuación:

1. En el TILTER se tiene la posibilidad de trabajar a una única longitud de onda, y no se requiere la variación de la temperatura de la muestra.
2. Puesto que en el método TILTER se trabaja a temperatura constante (temperatura ambiente usualmente) la rapidez de este método se incrementa enormemente al no ser necesaria una estabilización térmica de la muestra para cada medida realizada, como ocurre en el HAUP.
3. En el caso que se necesite estudiar la dependencia con la longitud de onda y/o la temperatura de las distintas propiedades ópticas de una muestra cristalina, siempre es posible realizarlo con el TILTER. De este modo, se tendría para cada longitud de onda (temperatura), una modulación adicional de los parámetros de anisotropía óptica con la inclinación de la muestra, consiguiéndose una mayor eficacia en su estudio.
4. Con el TILTER se puede obtener la girotropía en una dirección perpendicular al plano de la muestra (como en el HAUP) y en la dirección contenida en el plano de la muestra y perpendicular al eje t del TILTER. Esto permite el estudio de la girotropía en planos (001) de muestras cristalinas pertenecientes a las clases $2mm$, $\bar{4}2m$, y $\bar{4}$, lo cual es imposible con el método HAUP al presentar girotropía nula en la dirección perpendicular al plano.

5. El TILTER está especialmente indicado para cristales uniáxicos. En este método, la alineación de los ejes de la indicatriz óptica con los ejes del TILTER es imprescindible. Para los cristales uniáxicos, en los que los ejes cristalográficos coinciden con los ejes de la indicatriz, la alineación necesaria se consigue fácilmente en general. Para los cristales biáxicos, en particular los pertenecientes a las clases monoclinicas y triclinicas, esta alineación no es sencilla debido a las complicadas características ópticas de este tipo de cristales.
6. La eliminación de los errores sistemáticos inherentes a ambas técnicas, es más eficaz en el método HAUP. Aunque en ambos métodos la eliminación se realiza rotando la muestra 90° alrededor del haz incidente, en el HAUP estas dos posiciones se mantienen en todo el barrido de temperaturas realizado, mientras que en el TILTER, estas dos posiciones sólo coinciden cuando el ángulo de inclinación de la muestra es nulo, por lo que la eliminación de los parásitos se realiza en un rango reducido de medidas.
7. Aunque como se indica en el punto 4, con el TILTER se puede medir la girotropía en una dirección contenida en el plano de la muestra ($\rho_{//}$), en la práctica esto sólo es posible en determinadas condiciones. El ángulo de inclinación α alcanza un máximo de 30° y si se supone un índice de refracción del orden de 1.5, la ecuación (6.13) deja un ángulo β de 20° . Así, en la ecuación (6.20) la girotropía $\rho_{//}$ queda escalada por un factor de ~ 0.1 frente al factor de ~ 0.9 por el que queda multiplicada la girotropía en la dirección normal al plano ρ_n . De esta forma, sólo cuando $\rho_{//}$ tiene un valor considerable frente al valor de ρ_n , será apreciable.
8. En la técnica HAUP, la rotación de la muestra 90° en torno a la dirección del haz incidente permite realizar medidas en dos posiciones equivalentes de la muestra. Por tanto, a la vez que se eliminan los errores sistemáticos de esta forma, se comprueba experimentalmente la repetitividad de las medidas. En la técnica TILTER, la rotación de 90° implica realizar dos medidas casi completamente diferentes, con una modulación diferente tanto del desfase como de la actividad óptica. Así, para tener la misma fiabilidad de las medidas de ambas técnicas es necesario realizar al menos el doble de experimentos TILTER que HAUP.
9. Finalmente, analizando los resultados experimentales obtenidos con ambos dispositivos, ubicados en laboratorios físicamente separados miles de kilómetros, los valores obtenidos para el poder rotatorio óptico de las medidas realizadas sobre la misma muestra cristalina (CLBO) concuerdan casi perfectamente, dentro de la incertidumbre experimental de las mismas.

Capítulo 7

Rotación azimutal y elipticidad anómalas

Se encontraron dos efectos ópticos que simulan la rotación óptica y el dicroísmo circular mediante la rotación del azimut y el incremento de la elipticidad de la luz polarizada al atravesar cristales dopados con colorantes. Sin embargo, estos efectos a los que se les dio el nombre de *Rotación Azimutal Anómala* (AAR) y *Elipticidad Anómala* (AE) no se transforman bajo la rotación de la muestra como la rotación óptica intrínseca y el dicroísmo circular intrínseco, respectivamente. Este comportamiento se asignó a la dispersión, absorción y refracción de la luz por parte de las moléculas individuales de colorante dispuestas en cristales de sulfato de potasio y sulfato de potasio y litio. El requisito para esta aparente rotación óptica y dicroísmo circular es una predisposición en la inclinación de estas moléculas de colorante con respecto a los modos principales de propagación del medio. Esta situación única es consecuencia de la anisotropía de crecimiento que es improbable que ocurra en otros sistemas dopados con colorantes, tales como polímeros o cristales líquidos.

7.1 Introducción

El objetivo inicial del trabajo de este capítulo fue el desarrollo de nuevos métodos para la medida de la rotación óptica (OR) en medios anisótropos con el objetivo de evaluar la estructura de diversos cristales dopados [2]. Específicamente, se trató de obtener imágenes de OR en cristales centrosimétricos que habían absorbido ordenadamente, moléculas de colorantes quirales. En el caso de que mezclas racémicas (contienen igual número de moléculas de dos enantiomorfos, es decir, de dos isómeros ópticos) del colorante en equilibrio, selectivamente reconocieran sectores quirales de cristales aquirales desde un punto de vista cristalográfico, se esperaría encontrar efectos

quiroópticos tales como OR y dicroísmo circular (CD).

Diversos científicos han conseguido obtener diferentes mecanismos de discriminación quiral de moléculas por superficies cristalinas [118-122]. Estos estudios han envuelto las interacciones de mezclas racémicas de enantiómeros de configuraciones fijas con cristales homquirales o, resuelto componentes quirales de configuraciones fijas con imágenes especulares de sectores cristalinos. En la figura 7.1 se representan tres mecanismos de discriminación quiral de moléculas: (a) La resolución de un racemato con configuraciones fijas por un cristal quiral. Un ejemplo típico sería la absorción selectiva de aminoácidos racémicos por el cuarzo [123, 124]; (b) La asignación absoluta de la configuración de caras enantiomorfas usando una molécula quiral resuelta. Como ejemplo, una molécula quiral resuelta de configuración fija como la *d*-alanina afecta de manera diferente a caras con simetría especular de la glicina [119]; (c) El sistema de Buckley, K_2SO_4 /Brilliant Congo R (ver figura 7.2) es una convolución de (a) y (b) donde ambos enantiómeros y caras enantiomorfas están presentes, un escenario complicado por el hecho de que los enantiómeros se encuentran en rápido equilibrio [125]. La enantioselectividad no ha sido observada sino sólo presumida.

Encontrar mecanismos de asociación requiere establecer primero si las absorciones fueron efectivamente enantioselectivas y, posteriormente, determinar las configuraciones absolutas de sectores quirales y sus correspondientes colorantes absorbidos. Los ejemplos usados en este trabajo fueron inspirados por Buckley quién describió en 1934 un cristal de sulfato de potasio (K_2SO_4) que había crecido en presencia del colorante Brilliant Congo R (Índice del color (IC) [126] n° 23570). A temperatura ambiente el sulfato de potasio cristaliza en el grupo espacial ortorrómbico $Pnma$ con $a = 7.483 \text{ \AA}$, $b = 5.772 \text{ \AA}$, $c = 10.072 \text{ \AA}$ [127-128]. El colorante selectivamente debería reconocer los sectores $\{111\}$ de K_2SO_4 con simetría mmm (D_{2h}). Cualquier sector con índice 0 debe contener un plano especular y es aquiral. Los ocho sectores $\{111\}$ son quirales y están relacionados enantiomórficamente por pares, mediante reflexiones a través de tres planos especulares ortogonales (figura 7.3). Brilliant Congo R es un colorante quiral en su estado fundamental aunque existe como una mezcla racémica en equilibrio de enantiómeros que se interconvierten rápidamente en solución, siendo probable que las superficies quirales absorbieran los enantiómeros selectivamente. De este modo, se intentó determinar si esta enantioselección podría por sí misma ser medida.

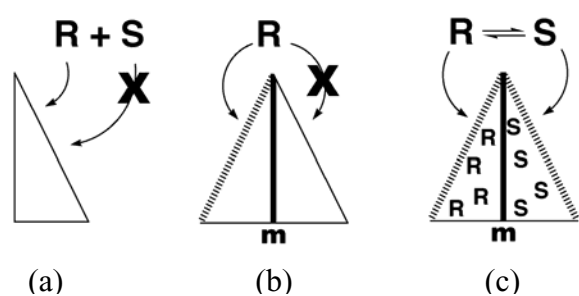


Figura 7.1 Representación esquemática de tres ejemplos de discriminación quiral de moléculas mediante la absorción de las mismas por los cristales. *R* y *S* representan las dos configuraciones posibles de un racemato determinado, mientras que *m* representa un plano especular

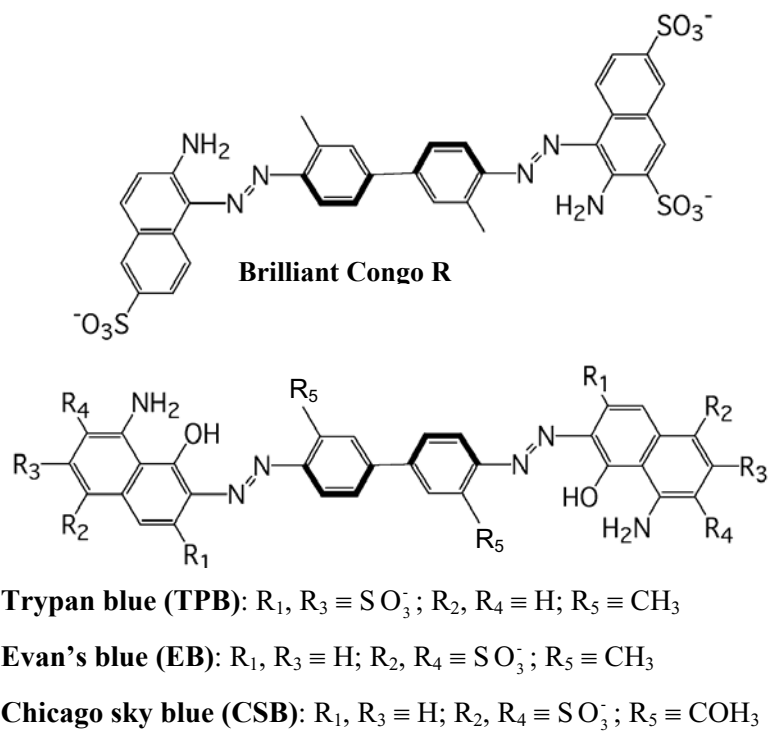


Figura 7.2 Colorantes usados para la preparación de las muestras

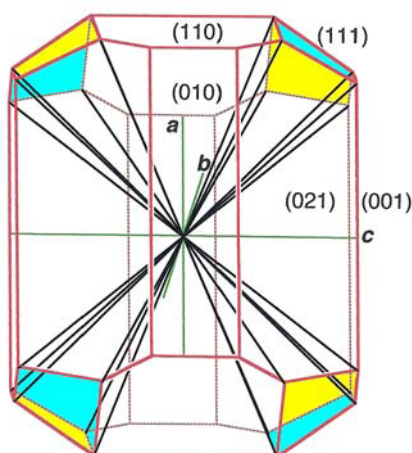


Figura 7.3 Representación idealizada del hábito de crecimiento del K_2SO_4 (rojo). Las líneas negras señalan los sectores de crecimiento $\{111\}$ cuyas caras enantiomorfas se distinguen como azul y amarilla, respectivamente. Las líneas verdes son los ejes cristalográficos que definen además las direcciones principales de la indicatriz óptica

Para demostrar la enantioselectividad se necesitaba determinar si los colorantes absorbidos mostraban una propiedad quiroóptica tal como OR o CD dentro del cristal, puesto que la disolución instantáneamente reestablecería el equilibrio en solución de la mezcla racémica. Este plan era complicado por la dificultad de medir propiedades quiroópticas en materiales anisótropos que exhiben birrefringencia lineal (LB) y dicroísmo lineal (LD). El cristal de Buckley resultó más complicado de estudiar por la necesidad de medir una respuesta quiroóptica de una componente cristalina menor; la concentración de colorante fue estimada en 1 mol de colorante por 10^4 moles de sal en una de las regiones coloreadas del cristal [129].

Se crecieron cristales de sulfato de potasio y de sulfato de potasio y litio ($KLiSO_4$) dopados con los colorantes trypan blue (TPB; IC n° 23850), Evan's blue (EB; IC n° 23860) y Chicago sky blue (CSB, IC n° 24410), los cuales comparten muchas de las características estructurales de Brilliant Congo R (ver figura 7.2). Los cristales de K_2SO_4 /TPB mostraron un efecto destacable porque entre polarizadores cruzados, pequeñas rotaciones desde la posición de extinción causaron que los sectores púrpuras $\{111\}$ de la lámina mostraran colores rojos y verdes alternativamente (figura 7.4). Provisionalmente se asignó este efecto a la dispersión de la rotación óptica. Para pequeñas rotaciones respecto a la posición de extinción, parte del espectro permanecería extinguido si la OR tuviera una fuerte dependencia con la longitud de onda. Asimismo,

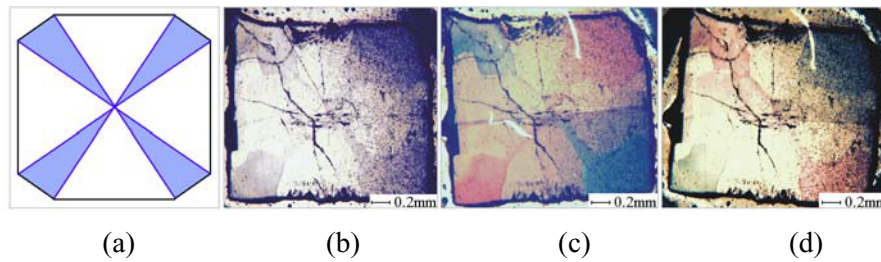


Figura 7.4 (a) Representación idealizada de la muestra **1**, donde los sectores $\{111\}$ dopados con colorante se representan por la cruz púrpura. (b) Una lámina del cristal **1** preparada a partir de un cristal como el de la figura 7.3. Este cristal no presenta un eje de simetría de cuarto orden. La lámina procede de cristales cuya morfología se inhibió en la dirección $[100]$ dando una sección cuadrada. (c, d) Muestra entre polarizadores cruzados rotada ligeramente respecto de la posición de extinción en contra y a favor de las agujas del reloj, respectivamente. Planos especulares dividen la lámina en cuatro sectores de crecimiento enantiomorfos $\{111\}$

se detectaron señales polarimétricas (ver sección 7.2) que eran consistentes con la OR y el CD y que parecían confirmar nuestras observaciones cualitativas, pero sorprendentemente no se transformaban como la OR y el CD. Mientras que la simetría requiere de señales opuestas en signo de osciladores absorbidos a través de sectores relacionados especularmente desde un punto de vista cristalográfico, sugiriendo por tanto un proceso de crecimiento enantioselectivo, las señales además cambiaban de signo con la rotación de la muestra a través de un ángulo de 90° alrededor de un eje paralelo a la dirección de propagación de la onda incidente o con la inversión de la dirección de propagación de la onda. Este comportamiento es inconsistente con la OR y el CD intrínsecos. A estos dos efectos ópticos se les dio el nombre de Rotación Azimutal Anómala (AAR) y Elipticidad Anómala (AE). Posiblemente, estos efectos son nuevos por las especiales características de los cristales dopados estudiados que no tienen lugar en otros materiales.

7.2 Procedimiento experimental

7.2.1 Preparación de las muestras

Se crecieron cristales de K_2SO_4 conteniendo Evan's blue y trypan blue mediante evaporación de soluciones acuosas a temperatura ambiente. Se dispuso de 17.6 g de K_2SO_4 y 5 ml de una solución 1 mg/ml de TPB o EB en una cubeta de 250 ml que contenía 100 ml de agua destilada. Se calentó la solución hasta que todo el sulfato de potasio se disolvió y entonces se filtró. Se colocó la disolución filtrada en un recipiente de cristalización, se tapó con un vidrio reloj y se dejó enfriar hasta temperatura ambiente durante una noche, tiempo durante el cual hubo una considerable precipitación de microcristales de K_2SO_4 y agregados coloidales del colorante. Las sustancias precipitadas se eliminaron mediante filtración gravitacional. La solución transparente resultante se dejó a temperatura ambiente durante otro día. Además se realizaron filtraciones adicionales de los precipitados. Finalmente, después de aproximadamente dos días, se obtuvieron cristales relativamente grandes de K_2SO_4 ($\sim 5 \times 5 \times 2 \text{ mm}^3$) que contenían colorante en los sectores $\{111\}$. Igualmente, algunas veces sectores $\{110\}$ y $\{010\}$ aparecieron débilmente coloreados. Habitualmente, los sectores $\{111\}$ contenían 10^{-4} moles de TPB y de EB por mol de K_2SO_4 . Previamente se midieron los radios dicróicos usando un microscopio de polarización basado en un espectrofotómetro [128]. En el plano (010), los dipolos de TPB y EB estaban inclinados $57 \pm 2^\circ$ y $54 \pm 2^\circ$ respectivamente respecto del eje cristalográfico *a*.

De manera análoga se obtuvieron cristales de $KLiSO_4$ a partir de soluciones acuosas conteniendo cantidades equimolares de sulfato de litio (Li_2SO_4) y de K_2SO_4 . El sulfato de potasio y litio cristaliza en el grupo espacial hexagonal $P6_3$ con $a = 5.143 \text{ \AA}$ y $c = 8.634 \text{ \AA}$ [130]. Los cristales resultantes crecieron con sus ejes [001] paralelos o perpendiculares al fondo de los recipientes de cristalización. Los sectores $\{001\}$ aparecieron fuertemente coloreados mientras que los sectores $\{011\}$ crecieron ópticamente menos densos por un factor de 4. Los cristales contenían una media de 8×10^{-6} moles de CSB por mol de $KLiSO_4$.

Los cristales fueron cortados, modelados y pulidos con una cuerda de sierra, papel de lija, y polvo de aluminio, respectivamente. En la tabla 7.1 se resumen las muestras disponibles con sus principales características.

Tabla 7.1 Muestras disponibles, con su orientación y espesores correspondientes

| No. | Cristal | Colorante | Orientación | Espesor |
|-----|--------------------------------|------------------|-------------|----------|
| 1 | K ₂ SO ₄ | Trypan blue | (010) | ~ 90 μm |
| 2 | K ₂ SO ₄ | Evan's blue | (010) | ~ 100 μm |
| 3 | KLiSO ₄ | Chicago sky blue | (100) | ~ 0.5 mm |

7.2.2 Medidas S-HAUP

Para medir la rotación óptica en una dirección arbitraria en un cristal, uno tiene que poder separar la influencia de la birrefringencia lineal y del dicroísmo lineal (LD). El LD fue comprobado mediante el dispositivo METRIPOL (ver sección 2.1.2), resultando insignificante para las muestras **1** y **2** debido al escaso espesor de las muestras analizadas y muy débil para los sectores {011} del **3**.

Las medidas fueron realizadas con el dispositivo experimental TILTER disponible en la Universidad de Washington (UW). No obstante, en el caso de las muestras estudiadas, se usó en su configuración HAUP, es decir, sin llevar a cabo una rotación de la muestra en torno a un eje perpendicular a la dirección de propagación. Además se empleó una modificación del sistema consistente en una plataforma de translación que permite desplazar la muestra en direcciones perpendiculares al haz incidente, a lo largo de los ejes **t** y **x** (ver figura 6.1). Se focaliza así la luz incidente en cada punto de la muestra, consiguiendo realizar una topografía óptica de la misma. De esta forma, se obtuvieron mapas de la muestra de 100 × 100 píxeles con una resolución alrededor de 30 micras por píxel [102, 104, 131]. A esta modificación de la técnica HAUP se la denominó S-HAUP (*scanning* HAUP).

Si se considera una muestra birrefringente, ópticamente activa y con dicroísmo circular (η), la matriz de Jones que describe a la misma se representa por (ver ecuación 3.9)

$$M = \begin{bmatrix} e^{i\Delta/2} & 2(\varphi + i\eta) \frac{\text{sen } \Delta/2}{\delta} \\ -2(\varphi + i\eta) \frac{\text{sen } \Delta/2}{\delta} & e^{-i\Delta/2} \end{bmatrix} \quad (7.1)$$

Los coeficientes a_i del ajuste de la intensidad transmitida (ecuaciones 6.2-6.4) vienen dados por

$$a_1 = 2(\theta_0 - \frac{\eta}{\delta})(\cos \Delta - 1) + 2\frac{\varphi}{\delta} \text{sen } \Delta \quad (7.2)$$

$$a_2 = 2(\theta_0 - \frac{\eta}{\delta})(1 - \cos \Delta) + 2\frac{\varphi}{\delta} \text{sen } \Delta \quad (7.3)$$

$$a_3 = 2 \cos \Delta \quad (7.4)$$

y, combinando estos coeficientes, se obtienen los coeficientes y_i a partir de los cuales se determinan los distintos parámetros ópticos

$$y_1 = \frac{\varphi}{\delta} \text{sen } \Delta \quad (7.5)$$

$$y_2 = (\theta_0 - \frac{\eta}{\delta})(\cos \Delta - 1) \quad (7.6)$$

$$y_3 = \cos \Delta \quad (7.7)$$

Las elipticidades parásitas del polarizador y del analizador, no contempladas en las ecuaciones anteriores para clarificar las mismas, fueron corregidas calibrando los resultados finales a cristales ópticamente inactivos, es decir, a las regiones centrosimétricas de los cristales **1** y **2**, y a los sectores $\{110\}$ del **3**, que no muestran colorante [50-51].

En la figura 7.5 se muestran topografías de un plano (010) del cristal **1** en cuatro posiciones diferentes del mismo, donde las regiones en las que existe colorante exhiben un efecto similar al de OR y CD (comparar con la figura 7.4). La primera fila de la figura 7.5 representa el desfase $\Delta \cong \delta$. El signo de δ cambia cuando los ejes rápido y lento del cristal son intercambiados. En la fila intermedia, el signo de φ cambia (fijarse en el cuadrante superior izquierdo, por ejemplo) con la reorientación de la muestra. La tercera fila de imágenes en la figura 7.5 muestra la extinción aparente $\theta = (\theta_0 - \eta / \delta)$. A partir del signo observado de esta expresión en las regiones dopadas, se puede derivar el signo de η .

Tras la reorientación del plano de la muestra, φ no se comporta como es de esperar; su signo cambia cuando se rota la muestra 90° respecto a la dirección del vector de onda o cuando se rota 180° respecto a un eje horizontal o vertical perpendicular al vector de onda. La OR y el CD intrínsecos deben permanecer invariantes bajo estas transformaciones. A este nuevo efecto se le asignó el nombre de rotación azimutal anómala (AAR).

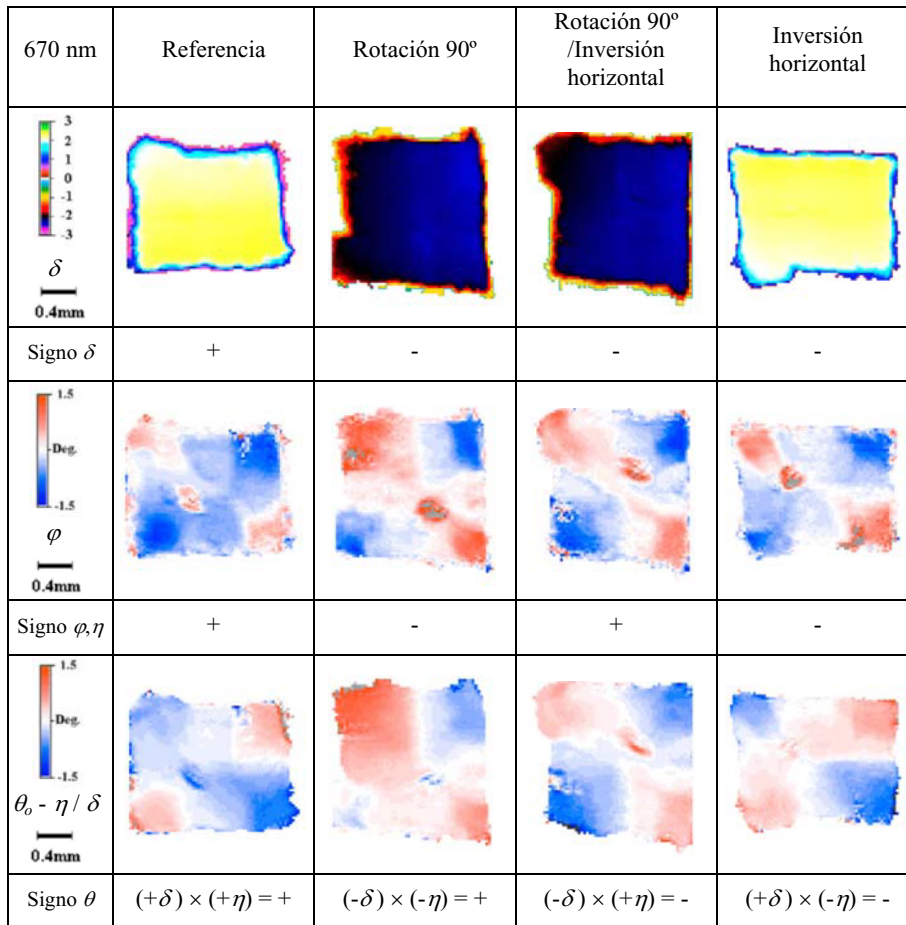


Figura 7.5 Topografías ópticas de la muestra 1 mostrada en la figura 7.4 para $\lambda = 670$ nm. Fila superior: desfase δ , para varias orientaciones del cristal. La forma de la muestra vista en esta fila sirve como guía visual cuando la muestra es reorientada en las sucesivas columnas. Fila intermedia: rotación óptica aparente φ . Fila inferior: extinción aparente θ la cual es una función de la extinción (θ_0) y del dicroísmo circular (η). Los signos de las cantidades se refieren al cuadrante superior izquierdo en la primera imagen. Rotación 90° significa una rotación de 90° alrededor de un eje paralelo al vector de onda. Inversión horizontal es una rotación alrededor de un eje horizontal o vertical contenido en la lámina cristalina (perpendicular al vector de onda)

Por otra parte, una rotación de 90° no cambia el signo de θ como se observa en la última fila de la figura 7.5. Puesto que δ cambia de signo con una rotación de 90°, se concluye que η debe haber cambiado de signo. Cuando se gira la muestra 180°, θ cambia de signo. Esto indica una vez más un cambio de signo de η ya que δ permanece

invariante bajo tal operación. A este efecto se le denominó elipticidad anómala (AE). Los colores mostrados por los sectores dopados de la figura 7.4(c y d) pueden explicarse como sigue. Cuando se rota la muestra ligeramente respecto de la posición de extinción, se observa una fuerte dispersión del efecto de rotación. Parte del espectro se extingue para pequeñas rotaciones ($2-5^\circ$). Para compensar una rotación positiva se tiene que rotar la muestra en contra de las agujas del reloj o el analizador en sentido contrario. Al haber medido una rotación positiva a una longitud de onda de 670 nm, el color aparente de la muestra carece de la componente roja del espectro y el cuadrante con una rotación positiva φ en la primera imagen de la figura 7.5, aparece verde. El color rojizo observado en las regiones dopadas adyacentes sugiere que el espectro carece de la componente azul, siendo la rotación de dichos sectores negativa.

Como un segundo ejemplo, se estudió el efecto del colorante EB sobre las propiedades ópticas del K_2SO_4 (figura 7.6). En esta muestra, el colorante EB se situó en una cara aquiral (010) como se puede observar en la figura 7.6 (a), donde dicho sector estaría representado por el rectángulo central que une los sectores $\{111\}$ (uno de los cuales, el inferior izquierdo, resultó atrofiado). Otra vez se observaron señales que simulan la OR y el CD en los sectores $\{111\}$, pero no en el sector (010). Por tanto, como se anticipó y se requiere por la simetría, sólo se observa φ y θ cuando el colorante interactúa con una cara quiral. Además, se observa la misma dependencia en el signo de θ y φ con las rotaciones de la muestra que la observada en la muestra 1. La graduación del desfase (figura 7.6 (d)), es una mera consecuencia de la imposición de la forma de cuña de la muestra desarrollada durante el pulimento a mano de la misma.

Finalmente, un tercer ejemplo es el $KLiSO_4$ dopado con CSB. Este cristal resulta más complicado de estudiar debido a la OR intrínseca del $KLiSO_4$. Las propiedades ópticas del cristal sin dopar fueron estudiadas por Ortega y col. [130], encontrándose que su poder rotatorio específico en la dirección $[100]$ es del orden de $1^\circ/\text{mm}$ a una longitud de onda de 632.8 nm. A pesar de la presencia de esta OR intrínseca, se vuelven a reproducir los efectos anteriormente mencionados, como se muestra en la figura 7.7.

En la tabla 7.2 se muestran los valores (en valor absoluto) de los efectos encontrados en las diferentes muestras, correspondiendo a las medias aproximadas de los cuatro sectores que muestran AAR y AE en cada muestra. El error en la determinación de los mismos es del orden de 20%, siendo un poco mayor para la muestra 3, para la que la AAR fue corregida de la rotación óptica intrínseca del $KLiSO_4$. Esto puede realizarse de forma aproximada si se tiene en cuenta que la OR cambia de signo con una rotación de 180° de la muestra alrededor de un eje perpendicular al haz incidente.

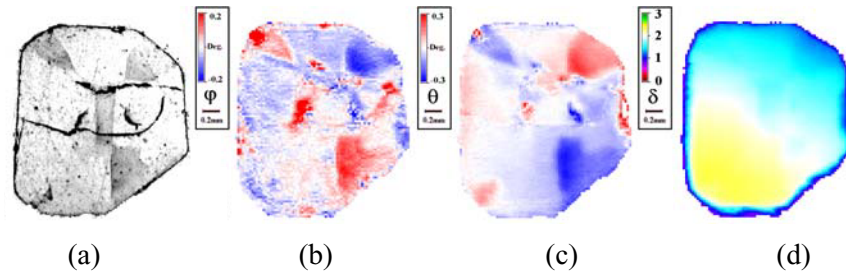


Figura 7.6 Sección (010) de la muestra 2 a una longitud de onda de 670 nm. El colorante se observó y creció en los sectores de crecimiento $\{010\}$ y $\{111\}$. (a) Fotografía. Las regiones coloreadas triangulares son los sectores $\{111\}$; el rectángulo central es el sector $\{010\}$. (b) Rotación óptica aparente. (c) Extinción aparente. (d) desfase δ , longitud de onda 670 nm

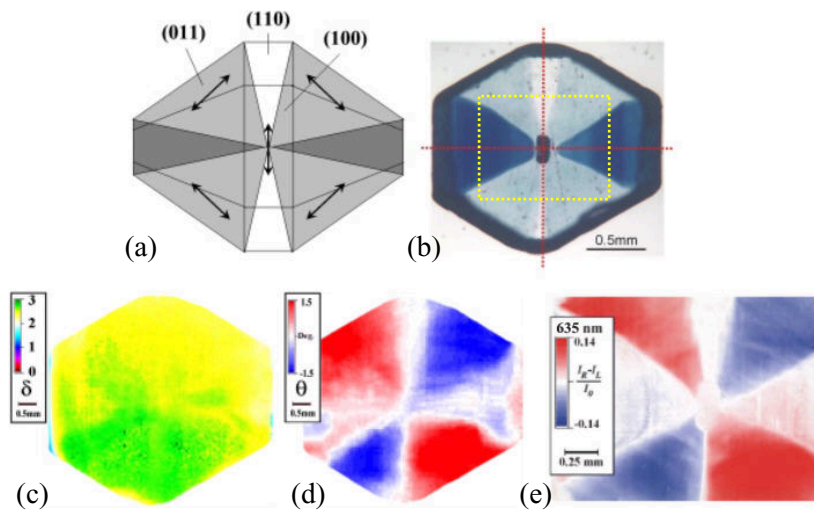


Figura 7.7 (a) Representación del hábito de crecimiento del KLiSO_4 dopado con CSB (muestra 3). Las flechas representan la orientación de los dipolos de CSB en cada sector $\{001\}$, excepto la central que representa la dirección de uno de los modos propios de propagación. (b) Lámina de KLiSO_4 dopado con CSB, dirección $[100]$. Las líneas rojas representan los modos principales de propagación. (c, d) Desfase relativo δ y extinción aparente θ medidos con el HAUP ($\lambda = 635$ nm). (e) Topografía CEIM de la región interior del cuadro amarillo en (b)

Tabla 7.2 Valores absolutos de la AAR y del AE en función de la longitud de onda para las muestras de K_2SO_4 dopadas con trypan blue (1) y Evans' blue (2) y de $KLiSO_4$ dopada con Chicago sky blue (3)

| | λ (nm) | AAR (°) | AAR (°/mm) | AE (°) |
|----------|----------------|---------|------------|--------|
| 1 | 532 | 0.92 | 10.2 | 0.10 |
| | 635 | 0.77 | 8.5 | 0.30 |
| | 670 | 0.60 | 6.7 | 0.24 |
| 2 | 532 | 0.23 | 2.3 | 0 |
| | 635 | 0.14 | 1.4 | 0.17 |
| | 670 | 0.07 | 0.7 | 0.11 |
| 3 | 635 | 2.38 | 4.8 | 0.8 |
| | 670 | 1.60 | 3.2 | 1.0 |

7.2.3 Medidas CEIM

Con el objetivo de clarificar la veracidad de los efectos anteriormente descritos, se realizaron medidas sobre las mismas muestras con el dispositivo CEIM (*circular extinction imaging microscope*) [132, 133]. El CEIM es un microscopio diseñado por el Dr. Werner Kaminsky para la obtención de imágenes de extinción circular, es decir, de la diferencia de transmisión de la luz circularmente polarizada a izquierda y a derecha que resulta del CD en medios anisótropos.

La principal aportación del dispositivo CEIM (figura 7.8) consiste en el uso de una modulación mecánica de la luz para conseguir luz circularmente polarizada, obviando las imperfecciones de la misma causada por la modulación electrónica de la luz en los dispositivos convencionales. Un esquema del dispositivo se muestra en la misma figura 7.8. La luz (1) pasa a través de un filtro espectral variable (2) (380 nm – 700 nm), es despolarizada (3) y entonces pasa a través de un polarizador lineal (4) montado sobre un rotor que permite su rotación alrededor del eje vertical del microscopio. A esta parte le sigue una lámina birrefringente (5) $\lambda / 4$ que es inclinada en función de la longitud de onda de la luz, para conseguir luz circularmente polarizada para cada longitud de onda. Esta luz incide sobre la muestra colocada sobre una plataforma (6). El objetivo del microscopio (7) focaliza la luz a través del sistema de lentes (8) sobre una cámara CCD (10).

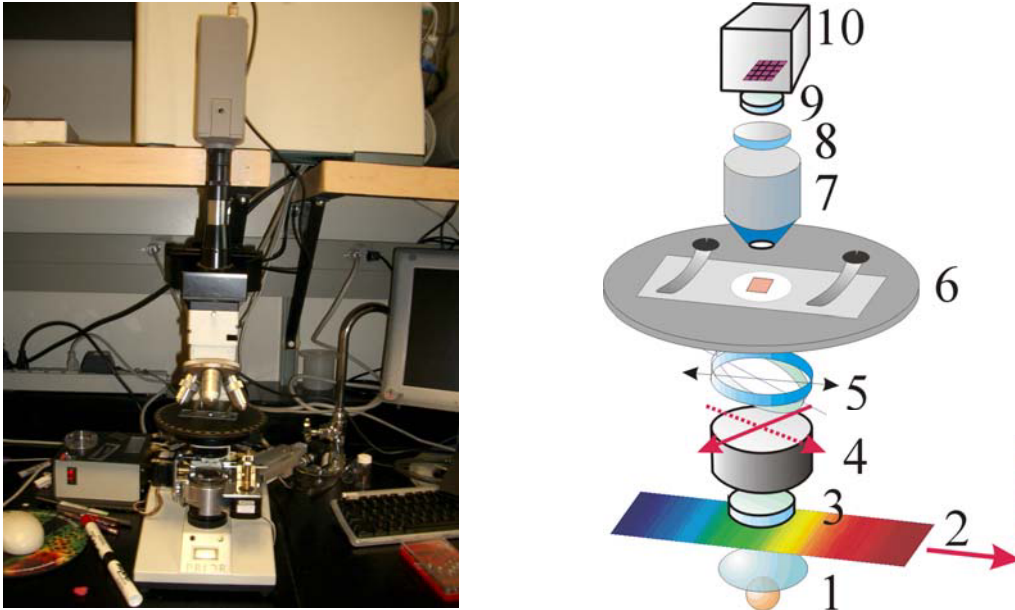


Figura 7.8 Microscopio CEIM (izquierda) y su representación esquemática (derecha) sin motores. (1) Fuente (2) Filtro interferencial variable (3) Depolarizador (4) Polarizador rotante (5) Compensador $\lambda/4$ (6) Plataforma (7) Objetivo (8) Lente (9) Depolarizador (10) Cámara CCD

Las medidas se realizan rotando el polarizador lineal a posiciones de $+45^\circ$ y -45° con respecto a las posiciones de extinción de la lámina $\lambda / 4$. La diferencia de las dos imágenes, normalizada mediante la absorción regular de la muestra, da la extinción circular sin corregir por píxel en términos de $2(I_{+45^\circ} - I_{-45^\circ}) / (I_{+45^\circ} + I_{-45^\circ})$. Después de recoger los datos, el filtro interferencial se mueve a otra longitud de onda, siendo la lámina $\lambda / 4$ ajustada convenientemente. Para obtener la dependencia con la longitud de onda de la extinción circular, se compara una región heterogénea tan pequeña como unos pocos píxeles de una imagen de 640×480 píxeles con un área de referencia que no muestra extinción. De esta forma, se cancela cualquier señal adicional procedente de fluctuaciones de la fuente de luz. Además, de forma rutinaria se integran muchas imágenes antes de calcular la diferencia para reducir el nivel de ruido. Finalmente, la región de la muestra, normalizada al número de píxeles, se representa frente a la longitud de onda.

Una medida estándar del CD se describe a continuación, donde se hace uso del formalismo matricial de Jones y se considera de nuevo una muestra birrefringente, ópticamente activa y que presenta CD (ecuación 7.1). Las amplitudes de las ondas

circularmente polarizadas pueden escribirse como

$$\mathbf{E}_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 \\ \pm i \end{bmatrix} E_0 \quad (7.8)$$

Así, la amplitud emergente puede obtenerse a través del producto matricial

$$\mathbf{J}_{\pm} = [M]\mathbf{E}_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}} E_0^2 \begin{bmatrix} \left(\cos \frac{\delta}{2} \mp \frac{2\eta}{\delta} \sin \frac{\delta}{2} \right) + i \left(\sin \frac{\delta}{2} \pm \frac{2\varphi}{\delta} \sin \frac{\delta}{2} \right) \\ \left(-\frac{2\varphi}{\delta} \sin \frac{\delta}{2} \pm \sin \frac{\delta}{2} \right) + i \left(\pm \cos \frac{\delta}{2} - \frac{2\eta}{\delta} \sin \frac{\delta}{2} \right) \end{bmatrix} \quad (7.9)$$

La intensidad emergente se calcula del producto escalar de \mathbf{J}_{\pm} con su complejo conjugado \mathbf{J}_{\pm}^*

$$I_{\pm} = \mathbf{J}_{\pm}^* \mathbf{J}_{\pm} = E_0^2 \left[\left(\frac{2\eta}{\delta} \sin \frac{\delta}{2} \right)^2 + \left(\frac{2\varphi}{\delta} \sin \frac{\delta}{2} \right)^2 \mp 2 \frac{2\eta}{\delta} \sin \frac{\delta}{2} \cos \frac{\delta}{2} + 1 \right] \quad (7.10)$$

Finalmente, la diferencia entre las intensidades transmitidas para la luz circularmente polarizada a derechas (+) y a izquierdas (-), normalizada a la absorción regular de la muestra viene dada por

$$\frac{I_+ - I_-}{I_0} = -4\eta \frac{\sin \delta}{\delta} \quad (7.11)$$

con $I_0 = (I_+ + I_-)/2$, y donde se han despreciado los términos cuadráticos en (φ/δ) y en (η/δ) . Por consiguiente, una medida de este tipo da cuenta del CD de la muestra.

En la figura 7.9 se presentan las medidas realizadas sobre la muestra **1** (compárese con la figura 7.5) con el dispositivo CEIM a una longitud de onda de 600 nm. Como se aprecia, una rotación de 180° de la muestra alrededor de un eje perpendicular al eje del microscopio, cambia el signo de la señal observada, siendo por tanto inconsistente con el CD intrínseco.

7.3 Modelos teóricos propuestos

En esta sección se describen dos modelos diferentes, basados en la dispersión y en la absorción de la luz por parte de las moléculas de colorante, que intentan describir las medidas experimentales presentadas. Inicialmente, se consideró que los efectos encontrados se debían únicamente a la dispersión [134]. Sin embargo, se demostró que la absorción (como se verá posteriormente) es la causa principal para la aparición

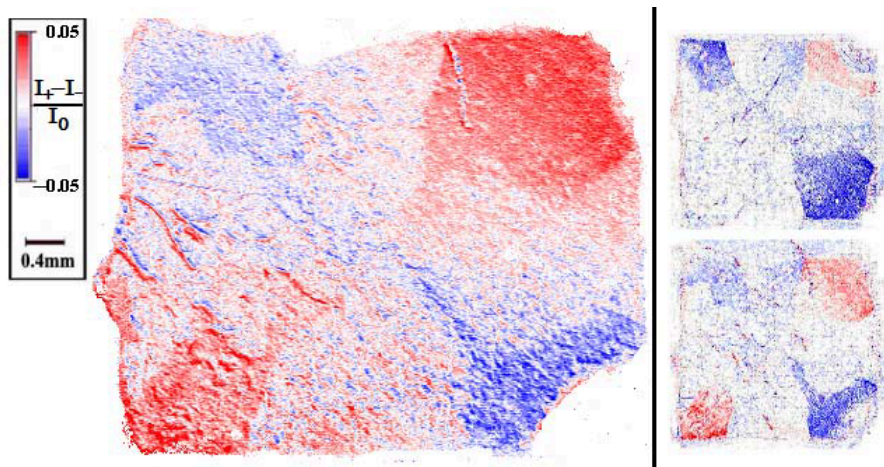


Figura 7.9 Imágenes de extinción circular obtenidas con el dispositivo CEIM de la muestra de K_2SO_4 dopada con trypan blue a una longitud de 600 nm. La figura de la derecha muestra como la señal de extinción circular cambia cuando se rota 180° la muestra alrededor de un eje horizontal contenido en un plano de la misma

de la AAR y del AE [135], aunque es probable que ambos efectos se manifiesten en nuestros sistemas. En los dos primeros apartados se presentan ambos efectos, mientras que en la última parte se muestra cómo dichos efectos se manifiestan en las medidas experimentales realizadas (S-HAUP y CEIM)

7.3.1 Modelo basado en la dispersión de la luz por las moléculas de colorante

La luz dispersada (scattering Rayleigh) depende del tamaño del objeto dispersor relativo a la longitud de onda de la luz incidente y a la disposición relativa entre los centros de dispersión [136]. Ya Busch y Verreault en 1971 reconocieron que centros de dispersión no isótopos pueden afectar al estado de polarización de la luz [137]. Las moléculas de TPB, EB y CSB (~ 2 nm de longitud) son mucho más pequeñas que la longitud de onda de la luz visible (300-700 nm). Para una concentración de 10^{-4} , la distancia entre las moléculas de colorante es de aproximadamente 10-100 nm. Con tales concentraciones, no siempre habrán pares de moléculas cuyas ondas dispersadas interfieran destructivamente.

El dipolo inducido \mathbf{p} de las moléculas se relaciona con el campo eléctrico \mathbf{E} de la onda incidente a través del tensor de polarización α_{ij}

$$\mathbf{p}_i = \alpha_{ij} \mathbf{E}_j \quad (7.12)$$

Si se supone una dirección privilegiada en la orientación de los dipolos, el tensor de polarización se puede representar de la siguiente forma en el sistema de referencia de la molécula (se simplifica el tensor suponiendo que esta dirección se encuentra en un plano perpendicular a la onda y que la longitud de onda es grande comparada con la longitud de onda de resonancia de los colorantes)

$$[\alpha] = \alpha_0 \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (7.13)$$

Si la molécula está inclinada respecto a un modo principal de propagación de la matriz (del K_2SO_4 o del KLiSO_4), que sirve como sistema de referencia Cartesiano, es necesario rotar α_{ij} un ángulo σ a través de la matriz de rotación $[R_\sigma]$

$$[\alpha'] = [R_\sigma]' [\alpha] [R_\sigma] = \alpha_0 \begin{bmatrix} \cos^2 \sigma & \cos \sigma \sin \sigma \\ \cos \sigma \sin \sigma & \sin^2 \sigma \end{bmatrix} \quad (7.14)$$

Usando esta matriz ($[\alpha']$) se puede calcular \mathbf{p} . La onda del dipolo resultante se añade a la onda inicial formando un cierto ángulo respecto al campo eléctrico de la onda \mathbf{E} simulando una rotación óptica (OR) del plano de polarización de la luz; la polarización de la onda electromagnética parece estar girada respecto a la dirección del vector de onda (ver figura 7.10).

Para una polarización en la dirección \mathbf{y} del sistema de referencia Cartesiano definido anteriormente ($\mathbf{E} = [0, E_0]$) la componente p_x de \mathbf{p} en la dirección del eje \mathbf{x} , normalizada a la amplitud de la onda inicial, E_0 , es proporcional aproximadamente a la rotación φ de la polarización incidente

$$\text{tg } \varphi \approx \varphi = p_x/E_0 \approx \alpha_0 \cos(\sigma) \sin(\sigma) \quad (7.15)$$

Este término cambia de signo si el ángulo σ con el eje \mathbf{y} , se sustituye por $\sigma + 90^\circ$. Desde un punto de vista macroscópico, la suma de todas las ondas de los dipolos inducidos se transmite a lo largo del camino de la onda en el cristal. Esto resulta en un campo eléctrico local con polarización paralela a la dirección promedia de los dipolos inducidos de las moléculas de colorantes, $\langle \mathbf{p} \rangle$, normalizado a la amplitud del campo incidente. El tamaño de tal componente y , por tanto, la rotación del plano de polarización de la luz, dependerá fuertemente de la concentración de las moléculas en la matriz del cristal.

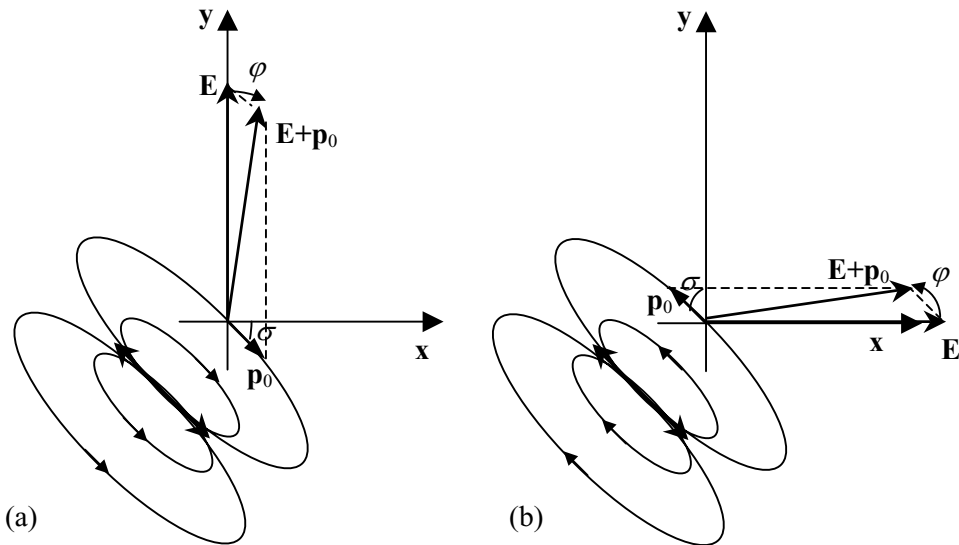


Figura 7.10 Modelo basado en la dispersión de la luz por las moléculas de colorante. En el límite de $\lambda > \lambda_0$ el dipolo inducido está en fase con el campo E de la onda incidente, dando lugar a un giro dextrógiro (a) de la polarización de la luz. Si la polarización incidente es paralela al eje x , la rotación será levógira (b)

En principio se ha supuesto que la longitud de onda de la luz incidente está lejos de la banda de absorción del colorante (λ_0), pero este no tiene por qué ser necesariamente el caso. Se pueden distinguir tres situaciones: (i) $\lambda > \lambda_0$, (ii) $\lambda < \lambda_0$, (iii) $\lambda = \lambda_0$. Mientras la AAR presentaría diferentes signos para longitudes de onda mayores y menores que el máximo de absorción (figura 7.10) con E y p en fase y fuera de fase respectivamente (suponiendo una dispersión del tipo S), la AE sería mayor cuando la AAR se desvanece. En la región próxima a la resonancia, la onda dispersada y la onda inicial están desfasadas 90° . La superposición de la onda inicial y de la dispersada da lugar a una onda elípticamente polarizada, simulando por tanto CD intrínseco.

Una onda linealmente polarizada en la dirección y y que pasa a través de un sector dopado del cristal, induce componentes de polarización $\langle p_x \rangle x$ y $\langle p_y \rangle y$. Como consecuencia, la luz llega a estar elípticamente polarizada. La componente $\langle p_y \rangle y$ sólo afecta ligeramente la relación de fase entre la polarización incidente y $\langle p_x \rangle x$ ($\langle p_x \rangle \equiv p$, de aquí en adelante), pudiendo ser despreciada. La matriz de Jones que describe la componente p puede escribirse como

$$[M_s] = \begin{bmatrix} 1 & p \\ p & 1 \end{bmatrix} \quad (7.16)$$

Esta componente p tiene una parte real y una parte imaginaria

$$p = p_r + ip_{im} \quad (7.17)$$

consecuencia de una componente en fase (0° o 180°) y desfasada 90° respectivamente. En este caso, p_r y ip_{im} representan la rotación del plano de polarización y la elipticidad de la luz, respectivamente, después de su paso por el cristal. Para valores pequeños del momento dipolar, la matriz anterior puede expresarse como el producto de matrices $[M_{AE}] \times [M_{AAR}]$, donde

$$[M_{AAR}] = \begin{bmatrix} 1 & p_r \\ p_r & 1 \end{bmatrix} \quad (7.18)$$

$$[M_{AE}] = \begin{bmatrix} 1 & ip_{im} \\ ip_{im} & 1 \end{bmatrix} \quad (7.19)$$

7.3.2 Modelo basado en la absorción de la luz por las moléculas de colorante

Las moléculas de colorante distribuidas en los sistemas cristalinos absorben la luz de forma anisótropa. En un medio isótropo o en la dirección de un eje óptico en un medio anisótropo, la absorbancia α del dipolo inducido afecta a la componente del campo eléctrico paralela al mismo en un factor $10^{-\alpha/2}$. La matriz que describe la absorción de un dipolo en su propio sistema de referencia, con la dirección de máxima absorción paralela a y , y nula en la dirección x de un sistema de referencia Cartesiano se puede escribir

$$[M_{abs}] = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 10^{-\alpha/2} \end{bmatrix} \approx \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 - 2x \end{bmatrix} \quad (7.20)$$

con $x = \ln(10)\alpha/4$, y donde se ha considerado una absorbancia pequeña ($\alpha \ll 1$).

En un medio anisótropo, la absorción sólo puede medirse en las direcciones de los modos propios e' y e'' . Si las moléculas de colorante están inclinadas un ángulo β respecto a uno de los modos propios del sistema, la matriz que describe el paso de la luz a través del sistema podría obtenerse considerando una rotación β de la matriz (7.20)

$$[M'_{abs}] = [R]^t [M_{abs}] [R] \approx \begin{bmatrix} 1 & x \operatorname{sen} 2\beta \\ x \operatorname{sen} 2\beta & 1 \end{bmatrix} \quad (7.21)$$

donde

$$[R] = \begin{bmatrix} \cos \beta & \operatorname{sen} \beta \\ -\operatorname{sen} \beta & \cos \beta \end{bmatrix} \quad (7.22)$$

El efecto de la absorción de los dipolos puede describirse mediante la proyección del campo eléctrico de la onda incidente en la dirección del dipolo inducido y en una dirección perpendicular a él (ver figura 7.11). La absorbancia en la dirección del dipolo puede obtenerse a partir de las proyecciones de la misma, α' y α'' , sobre las direcciones de los modos propios, $\alpha = \alpha'' / \cos^2 \beta$, por ejemplo. Naturalmente, no hay absorción en una dirección perpendicular al dipolo. La suma de las componentes de la luz tras su paso por el dipolo, provocan una rotación de la polarización de la luz por un ángulo $\varphi = \beta' - \beta$.

El ángulo φ cambia de signo tras una rotación de 180° de la muestra alrededor de un eje paralelo a los modos propios del sistema y por rotaciones de 90° de la muestra alrededor de un eje paralelo al vector de onda de la luz incidente, de manera análoga al modelo basado en dispersión presentado en la sección anterior. De este modo, la matriz de Jones que describe la rotación azimutal anómala como resultado de la absorción del dipolo viene dada por

$$[M_{AAR}] = \begin{bmatrix} 1 & \varphi \\ \varphi & 1 \end{bmatrix}, \quad \varphi = \alpha'' \operatorname{tg}(\beta) \ln(10) / 2 \quad (7.23)$$

La forma más fácil de entender el efecto de la elipticidad anómala es considerar que los dipolos crean un subsistema birrefringente, representado por la matriz

$$[M_{AE}] = [R]^t \begin{bmatrix} e^{i\Delta_S/2} & 0 \\ 0 & e^{-i\Delta_S/2} \end{bmatrix} [R] \approx \begin{bmatrix} 1 & i(\Delta_S/2) \operatorname{sen} 2\beta \\ i(\Delta_S/2) \operatorname{sen} 2\beta & 1 \end{bmatrix} \quad (7.24)$$

siendo $\Delta_S (\ll 1)$ el factor de fase debido al subsistema birrefringente.

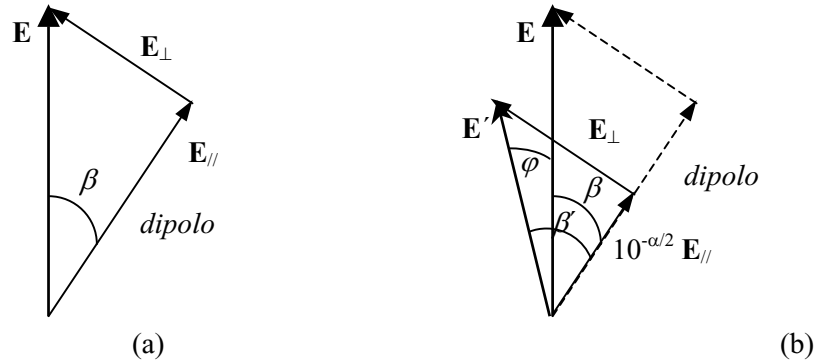


Figura 7.11 Modelo para la rotación azimutal anómala (φ) basado en la absorción de la luz por las moléculas de colorante

7.4 Ecuaciones HAUP y CEIM en presencia de AAR y AE

Matriz de Jones de un sistema birrefringente en presencia de AAR y AE

Para poder seguir utilizando el formalismo matricial de Jones es necesario encontrar la matriz que representa un cristal birrefringente dopado con moléculas de colorante. En los modelos teóricos propuestos en la sección 7.3, las matrices de Jones que representan los efectos de AAR y AE tienen la misma forma (comparar ecuaciones (7.18), (7.19), (7.23) y (7.24)). Por consiguiente el análisis que sigue a continuación es válido para ambos modelos propuestos. De este modo, se puede introducir la siguiente notación conjunta para las matrices de AAR y AE

$$[M_{AAR}] = \begin{bmatrix} 1 & \varphi_{AAR} \\ \varphi_{AAR} & 1 \end{bmatrix} \quad (7.25)$$

$$[M_{AE}] = \begin{bmatrix} 1 & i\eta_{AE} \\ i\eta_{AE} & 1 \end{bmatrix} \quad (7.26)$$

donde φ_{AAR} y η_{AE} representan la onda de dipolo en fase y desfasada 90° , respectivamente, respecto a la onda incidente debido a la molécula de colorante en el primer modelo, o la absorción y refracción, respectivamente de la luz incidente por parte del dipolo en el segundo modelo.

Las propiedades ópticas de una lámina cristalina se pueden interpretar como consecuencia del producto de distintos operadores actuando sobre las N capas

infinitesimales que componen la muestra. Así, para una lámina birrefringente y en presencia de AAR y AE, la matriz de una capa se obtiene a través del producto de matrices $[M_{capa}] = [M_{LB}][M_{AE}][M_{AAR}]$, donde los elementos no diagonales de las matrices (7.25) y (7.26) estarían divididos por N , y donde

$$[M_{LB}] = \begin{bmatrix} e^{i\delta/2N} & 0 \\ 0 & e^{-i\delta/2N} \end{bmatrix} \approx \begin{bmatrix} 1+i\delta/2N & 0 \\ 0 & 1-i\delta/2N \end{bmatrix} \quad (7.27)$$

Así, la matriz para una capa se escribe

$$[M_{capa}] \approx \begin{bmatrix} 1+i\delta/2N & (\varphi_{AAR} + i\eta_{AE})/N \\ (\varphi_{AAR} + i\eta_{AE})/N & 1-i\delta/2N \end{bmatrix} \quad (7.28)$$

De acuerdo a Shellman y Jensen [138], el producto de matrices puede expresarse a través de las matrices

$$[\sigma_0] = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}, \quad [\sigma_1] = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}, \quad [\sigma_2] = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} \quad (7.29)$$

Así

$$[M_{capa}] = \left(1, i\frac{\delta}{2N}, \frac{\varphi_{AAR} + i\eta_{AE}}{N} \right) ([\sigma_0], [\sigma_1], [\sigma_2]) = [\sigma_0] - \frac{i}{N} \mathbf{T} \cdot \boldsymbol{\sigma} \quad (7.30)$$

donde

$$\mathbf{T} = (-\delta/2, i\varphi_{AAR} - \eta_{AE}) \quad (7.31)$$

$$\boldsymbol{\sigma} = ([\sigma_1], [\sigma_2]) \quad (7.32)$$

De este modo, la matriz de Jones de la lámina cristalina se obtiene del producto de las N capas infinitesimales

$$[M_{cristal}] = ([\sigma_0] - \frac{i}{N} \mathbf{T} \cdot \boldsymbol{\sigma})^N = e^{-i\mathbf{T} \cdot \boldsymbol{\sigma}} \approx e^{\frac{\delta}{2} \mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\sigma}} \quad (7.33)$$

donde se ha definido el vector unitario \mathbf{n} tal que

$$\mathbf{n} = \frac{-\mathbf{T}}{|\mathbf{T}|}; \quad |\mathbf{T}| \xrightarrow{\varphi, \eta \ll \delta} \delta/2 \quad (7.34)$$

Realizando el desarrollo en serie de la exponencial

$$[M_{cristal}] = e^{i\frac{\delta}{2}\mathbf{n}\cdot\boldsymbol{\sigma}} = \sigma_0 + i\frac{\delta}{2}\mathbf{n}\cdot\boldsymbol{\sigma} - \frac{1}{2!}\left(\frac{\delta}{2}\mathbf{n}\cdot\boldsymbol{\sigma}\right)^2 - \frac{i}{3!}\left(\frac{\delta}{2}\mathbf{n}\cdot\boldsymbol{\sigma}\right)^3 + \dots \quad (7.35)$$

Si se tiene en cuenta las relaciones matriciales

$$[\sigma_1]^2 = [\sigma_2]^2 = [\sigma_0] \quad (7.36)$$

$$[\sigma_1][\sigma_2] = -[\sigma_2][\sigma_1] \quad (7.37)$$

se puede comprobar que

$$(\mathbf{n}\cdot\boldsymbol{\sigma})^{2j} = [\sigma_0], \quad j = 1, 2, 3, \dots \quad (7.38)$$

Con la relación (7.38) y los desarrollos en series de potencias de las funciones seno y coseno, la ecuación (7.35) se reduce a

$$\begin{aligned} [M_{cristal}] &= [\sigma_0] \left[1 - \frac{1}{2!}\left(\frac{\delta}{2}\right)^2 + \frac{1}{4!}\left(\frac{\delta}{2}\right)^4 - \dots \right] + \\ &+ i\mathbf{n}\cdot\boldsymbol{\sigma} \left[\left(\frac{\delta}{2}\right) - \frac{1}{3!}\left(\frac{\delta}{2}\right)^3 + \dots \right] = [\sigma_0] \cos \frac{\delta}{2} + i\mathbf{n}\cdot\boldsymbol{\sigma} \sin \frac{\delta}{2} \end{aligned} \quad (7.39)$$

Finalmente, la matriz de Jones de una muestra birrefringente, con AAR y AE, se escribe

$$[M_{cristal}] = \begin{bmatrix} e^{i\delta/2} & \frac{2(\varphi_{AAR} + i\eta_{AE})}{\delta} \sin \frac{\delta}{2} \\ \frac{2(\varphi_{AAR} + i\eta_{AE})}{\delta} \sin \frac{\delta}{2} & e^{-i\delta/2} \end{bmatrix} \quad (7.40)$$

De este modo se obtiene una matriz similar a la que describe una lámina birrefringente, ópticamente activa y con dicroísmo circular (ecuación (7.1)), con la diferencia de que los elementos no diagonales poseen el mismo signo.

Ecuaciones HAUP en presencia de AAR y de AE

Cuando se utiliza la matriz dada por la expresión (7.40) para obtener la intensidad de la luz tras su paso por el dispositivo HAUP (ecuación (6.1)), no se encuentran diferencias en las expresiones para los coeficientes HAUP. Las desviaciones ocurren en órdenes superiores en Y y Ω los cuales son insignificantes si Y y Ω son pequeños ($\ll 1^\circ$) (ver Apéndice D). Por tanto, las ecuaciones (7.2-7.4) continúan permaneciendo válidas sin más que sustituir φ y η , por φ_{AAR} y η_{AE} , respectivamente. Aunque, la AAR y el AE tienen

el mismo efecto en las medidas HAUP que la OR y el CD intrínsecos, tanto φ_{AAR} como η_{AE} cambian de signo cuando se rota la muestra 90° respecto a un eje paralelo al haz incidente o se rota 180° respecto a un eje perpendicular al haz incidente (ver figura 7.5).

Ecuaciones CEIM en presencia de AAR y de AE

Si se introduce la matriz (7.40) en la ecuación (7.9), la intensidad emergente de la luz tras su paso por el sistema CEIM, viene dada por

$$I_{\pm} = E_0^2 \left[\left(\frac{2\eta_{AE}}{\delta} \sin \frac{\delta}{2} \right)^2 \pm 4 \frac{\varphi_{AAR}}{\delta} \sin^2 \frac{\delta}{2} + 1 \right] \quad (7.41)$$

Finalmente, la diferencia entre las intensidades transmitidas para la luz circularmente polarizada a derechas (+) y a izquierdas (-), normalizada a la absorción regular de la muestra viene dada por

$$\frac{I_+ - I_-}{I_0} = 4\varphi_{AAR} \frac{\sin^2 \delta/2}{\delta/2} \quad (7.42)$$

De esta ecuación se concluye que una medida CEIM da cuenta de la rotación azimutal anómala, mientras que la elipticidad anómala no es detectable a través de una medida de este tipo. Por consiguiente las medidas realizadas con el CEIM y presentadas en las figuras 7.7(e) y 7.9 representan la AAR.

7.5 Dependencia con la longitud de onda de la AAR y de la AE

Para complementar las medidas realizadas a diferentes longitudes de onda con el HAUP, se realizaron barridos en longitudes de onda para la muestra **1** con el CEIM. Las medidas fueron hechas desde 400 nm hasta 700 nm, en pasos de 1 nm. Los resultados para φ_{AAR} se presentan en la figura 7.12, cuyos valores obtenidos a partir de la ecuación (7.42) fueron corregidos del factor $\delta/2\sin^2(\delta/2)$, el cual no varía de manera significativa en el rango de longitudes de onda estudiado. Además se presentan los resultados obtenidos a determinadas longitudes de onda con el sistema HAUP. Finalmente, se añade el espectro de absorción de las moléculas de TPB dispuestas en el sulfato de potasio (muestra **1**), como ayuda a las discusiones posteriores.

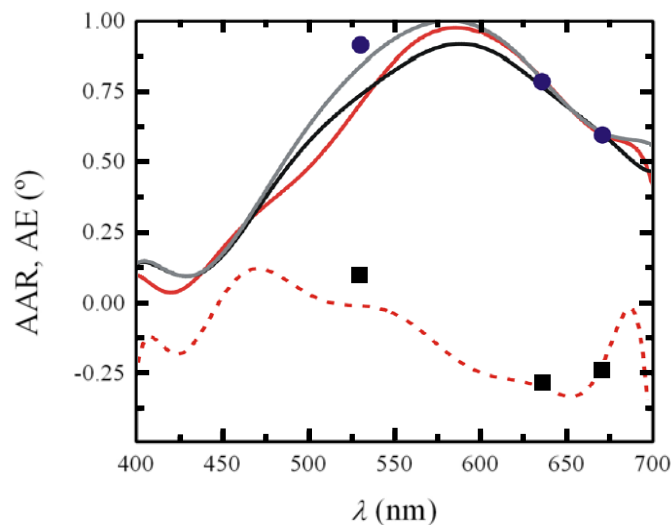


Figura 7.12 Dispersión con la longitud de onda de la AAR y de la AE para la muestra I. Las medidas discretas se obtuvieron con el S-HAUP (círculos: AAR; cuadrados: AE). La señal de AAR (línea continua roja) se obtuvo con el sistema CEIM. Las líneas negra y gris representan la absorbancia (α' y α'' , respectivamente) de la muestra (multiplicada por un factor de 10). Finalmente la línea discontinua es una estimación de la dispersión de la AE

La dependencia con la longitud de onda de la AAR contradice la predicción establecida mediante el modelo basado en la dispersión de la luz por parte de las moléculas de colorante (sección 7.3.1). En este modelo, φ_{AAR} debería presentar un mínimo en el máximo de absorción de las moléculas de colorante (a esta longitud de onda, la onda de dipolo de la molécula y la onda incidente están desfasadas aproximadamente 90°), así como seguir una dispersión de tipo S.

Por otro lado, la dispersión de la AAR sigue la dispersión de la absorción de las moléculas de colorante, como predice el modelo presentado en la sección 7.3.2. De este modo se puede concluir que, aunque la dispersión Rayleigh ciertamente tiene lugar, parece jugar un papel menor en cuanto a la señal de AAR se refiere.

Como se puede observar, existe una gran coincidencia entre los resultados obtenidos para la AAR con dos equipos experimentales completamente independientes, lo que confirma la validez de las ecuaciones (7.2-7.4) (con $\varphi = \varphi_{AAR}$), la (7.40) y la (7.42). Sin embargo, cuando se intenta comparar la absorbancia con la señal de la AAR, se encuentra que las magnitudes predichas por las ecuaciones no coinciden: en el máximo de

absorción ($\lambda \sim 580$ nm) de aproximadamente 0.1, de la ecuación (7.23) se obtiene $\varphi_{AAR} \approx 0.1 \operatorname{tg} 33^\circ (180/\pi)\ln(10)/2 \approx 4.3^\circ$ (donde se ha tenido en cuenta que las moléculas de colorante forman un ángulo de 33° con uno de los modos principales de propagación). Este valor es significativamente más pequeño que el encontrado experimentalmente. Posiblemente esto se deba a que la asunción inicial de que todas las moléculas de colorante están alineadas formando el mismo ángulo respecto a uno de los modos principales de propagación en el cristal, no es válida. Para ser consistente con el modelo presentado, sólo sería necesario que aproximadamente el 31% de las moléculas estén alineadas; la distribución aleatoria del resto de las moléculas cancelaría el efecto de la AAR proveniente de estas moléculas.

En la figura 7.12 se presentan asimismo los valores de la elipticidad anómala para la muestra **1** encontrados con el sistema S-HAUP, junto con la derivada de la absorción escalada para ajustarse a los resultados de la AE anteriores [135]. La derivada es simplemente una aproximación de las relaciones de Kramers-Kroning [13, 103] (modelo de absorción propuesto en 7.3.2). Un tratamiento cuantitativo de la AE no ha sido llevado a cabo debido a que el colorante Trypan Blue presenta al menos dos bandas de absorción.

7.6 Discusión

La rotación azimutal y la elipticidad anómalas a diferencia de la OR y el CD, dependen de la dirección de polarización de la luz incidente. El ángulo efectivo de la superposición de la onda inicial y de las ondas dispersadas, cambia de signo para polarizaciones de incidencia ortogonales o vectores de onda antiparalelos.

Las observaciones de la AAR y el AE no requieren de un centro dispersor quiral y podrían observarse con osciladores rígidos, aquirales, siempre y cuando estén inclinados en el mismo sentido respecto a la polarización inicial. Sin embargo, la AAR y el AE podrían ser llamados coherentemente efectos quiroópticos, porque son una consecuencia de la rotura de la simetría especular por los centros dispersores similarmente inclinados respecto a los planos de reflexión cristalográficos. Las consecuencias de la AAR y del AR son las mismas que las de la OR y del CD con la excepción de la dependencia con la polarización de la luz incidente.

Requerimientos para la observación de la AAR y de la AE

Las observaciones de la AAR o de la AE requieren de la combinación de un número especial de circunstancias:

1. El efecto es visible en las longitudes de onda donde las moléculas de colorante absorben.

2. El cristal a dopar, debe presentar rotación óptica y/o dicroísmo circular débil (o nulo).
3. Una parte significativa de las moléculas deben estar inclinadas de la misma manera formando un cierto ángulo respecto a un modo principal de propagación de la luz en el cristal a dopar.
4. Finalmente, un análisis polarimétrico minucioso debe realizarse para detectar lo que, sin ninguna duda, son pequeñas perturbaciones de los estados de polarización de la luz incidente.

Presumiblemente, la improbable coincidencia de todas estas condiciones explican por qué estos efectos, para nuestro conocimiento, no han sido hasta la fecha conocidos.

Perspectivas

La rotación azimutal anómala y la elipticidad anómala serían importantes en cualquier medida polarimétrica en medios anisótropos que contengan fuertes osciladores los cuales estén orientados unos con respecto a otros, e inclinados, aunque no simétricamente, respecto a los modos principales de vibración. Por ejemplo, colorantes disueltos en un polímero y orientados por una extensión uniaxial, posteriormente polarizados por un campo eléctrico paralelo o perpendicular a las direcciones de vibración fijadas mediante la extensión, podrían servir para producir medidas de AAR o AE. A pesar del hecho de que la orientación de los cromóforos en polietilenos sometidos a una extensión es un método conocido para estudiar las propiedades fotofísicas de los solutos [139], no conocemos ninguna ocasión en la que hubiera sido beneficioso ‘inclinarse’ cromóforos orientados de manera similar en el sentido de las agujas del reloj (o contrario) con respecto a la dirección de extensión. Además, los polímeros a los que se les aplica una extensión tienden a tener una birrefringencia lineal grande. Como la AAR y la AE varían con $1/\delta$ (en los experimentos HAUP y CEIM), la dispersión habría sido difícil de observar incluso aunque tales materiales hubieran sido estudiados en el pasado con un polarímetro.

La AAR y el AE podrían ser importantes en células quirales con colorantes. La histología está llena de estructuras biológicas teñidas. Si las estructuras son anisótropas los colorantes formarán gases orientados diluidos. Si las estructuras son además quirales, no se espera que los colorantes se orienten con las direcciones de vibración del medio. Sin embargo, en medio quiral la OR y el CD intrínsecos podrían ser dominantes impidiendo por tanto la posibilidad de observar los nuevos efectos.

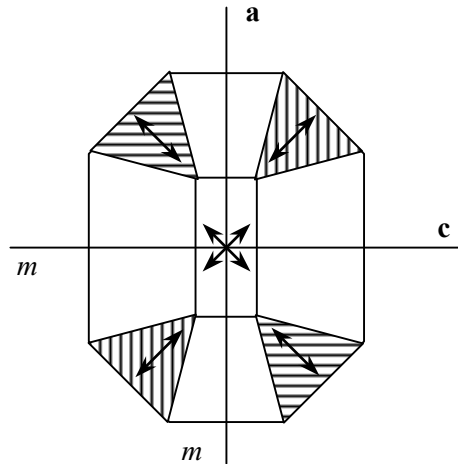


Figura 7.13 Representación esquemática de una lámina de la muestra K_2SO_4 dopada con EB con simetría mm y sectores coloreados $\{111\}$ y $\{010\}$. Los vectores indican la orientación absoluta de los dipolos. Los sectores rayados horizontalmente y verticalmente indican rotaciones dextrógira y levógira respectivamente

Las medidas de rotación óptica han estado oscurecidas en el pasado por la presencia de las llamadas elipticidades parásitas que se consideraban estar relacionadas con los componentes ópticos de los dispositivos experimentales con los que las medidas eran realizadas. Una estrategia para minimizar las elipticidades parásitas ha sido realizar medidas en dos posiciones consecutivas de extinción de la muestra. De aquí se deduce que la dispersión de defectos que dan lugar a la AAR y al AE podrían contribuir a los efectos parásitos.

La AAR y la AE podrían usarse como pruebas únicas de la estructura de la muestra. En el pasado, se han estudiado cristales dopados realizando medidas de dicroísmo lineal (LD) [140]. Sin embargo, tales medidas están limitadas por la simetría del cristal. Por ejemplo, para luz incidente perpendicular a una lámina del cristal ortorrómbico K_2SO_4 no se puede saber si los momentos de transición de las moléculas de colorante incluidas en el cristal están inclinadas hacia la izquierda, la derecha o en ambas direcciones (ver figura 7.13). Esta limitación es una consecuencia del hecho de que en un cristal ortorrómbico los modos de propagación de la luz son paralelos a los ejes cristalográficos. El campo eléctrico afectará al cristal de la misma forma independientemente de la dirección de inclinación de la polarización incidente respecto de las direcciones de vibración; las componentes de la radiación incidente, separadas como rayos ordinario y extraordinario, serán idénticas en cualquier caso. Esta limitación es una manifestación del principio de

Neumann-Curie [141]; no se puede modificar la simetría del cristal. Sin embargo, la dispersión es una consecuencia de las interacciones de la luz con moléculas aisladas que no manifiestan la simetría del cristal. Por tanto, ahora se puede determinar absolutamente la dirección de la inclinación de los osciladores, añadiendo una prueba estructural de los materiales que se propusieron estudiar al comienzo de este capítulo.

Conclusiones y futuras líneas de trabajo

A continuación se enumeran las principales conclusiones de este trabajo:

- Se revisaron las ecuaciones del método HAUP, mejorándose la reducción de los datos experimentales. Los ajustes por mínimos cuadrados de la intensidad transmitida fueron llevados a cabo en función de seis funciones base ($1, \theta, Y, \theta^2, \theta Y, Y^2$) en lugar de las cinco funciones habituales ($1, \theta, Y, \theta^2 + \theta Y, Y^2$). Este ajuste global da cuenta del posible dicroísmo lineal, tanto real como efectivo, existente en las muestras. En la mayor parte de los cristales estudiados en este trabajo, el dicroísmo lineal fue inapreciable, confirmando la calidad de los mismos.
- Se determinó la dependencia con la temperatura de la birrefringencia y actividad óptica del iodato de litio (cristal uniáxico). La actividad óptica se obtuvo tanto en una sección birrefringente como en una no birrefringente, encontrándose en ésta última una modulación de la rotación óptica explicada mediante el efecto de las reflexiones múltiples en el interior de la lámina cristalina. Los resultados experimentales obtenidos a temperatura ambiente coincidieron en gran medida con los obtenidos por otros autores, confirmando la precisión del sistema HAUP ubicado en el Laboratorio de Óptica del Departamento de Física Básica de la ULL.
- Los coeficientes del tensor de actividad óptica del iodato de litio a temperatura ambiente y a una longitud de onda de 632.8 nm resultaron: $\rho_{11} = \rho_{22} = (-55 \pm 6)$ ($^\circ/\text{mm}$), y $\rho_{33} = (82.0 \pm 0.1)$ ($^\circ/\text{mm}$).
- Se obtuvieron los tensores de actividad óptica de dos cristales biáxicos, el fosfato de L-arginina (LAP) y el fosfato de L-arginina deuterado (d-LAP). Se describió detalladamente la caracterización de dichos tensores, prestando especial atención a las direcciones de propagación de la luz en estas muestras. Asimismo, se propuso un método para comprobar la precisión de los resultados experimentales de la birrefringencia, permitiendo determinar la birrefringencia teórica en cualquier dirección de propagación a

partir de los resultados experimentales. Este método sólo puede aplicarse a materiales de birrefringencia moderada (inferior a $5 \cdot 10^{-2}$).

- Los coeficientes del tensor de actividad óptica a temperatura ambiente y a una longitud de onda de 632.8 nm resultaron ser $\rho_{11} = (-6.6 \pm 0.3)$, $\rho_{22} = (19 \pm 2)$, $\rho_{33} = (49.7 \pm 0.7)$, y $\rho_{13} = (-43.7 \pm 0.8)$ ($^{\circ}/\text{mm}$), para el LAP, y $\rho_{11} = (-1.2 \pm 0.1)$, $\rho_{22} = (5.0 \pm 0.4)$, $\rho_{33} = (41.4 \pm 0.3)$, y $\rho_{13} = (-38.0 \pm 0.4)$ ($^{\circ}/\text{mm}$), para el d-LAP.
- La forma similar de los tensores de actividad óptica del LAP y del d-LAP demuestra que no hay cambios significativos en la estructura de la forma deuterada respecto a la no deuterada. Los resultados experimentales demuestran que la rotación óptica (en valor absoluto) para el d-LAP es inferior que para el LAP, que junto con la mayor eficiencia del primero en el infrarrojo cercano, lo convierten en un material más óptimo que el LAP, para aplicaciones tecnológicas en las que la rotación óptica disminuya la eficiencia de las mismas.
- La actividad óptica del borato de litio y cesio (CLBO) fue determinada mediante las técnicas HAUP (Laboratorio de Óptica del Departamento de Física Básica de la ULL), y TILTER (Laboratorio de Rayos-X del Departamento de Química de la Universidad de Washington). La concordancia en los resultados obtenidos ($\rho_{11} = -\rho_{22} = (17 \pm 1)$ ($^{\circ}/\text{mm}$) a temperatura ambiente y una longitud de onda de 632.8 nm) por ambos métodos confirman la precisión de los mismos, incrementada por el hecho de que ambos sistemas se encuentran ubicados a kilómetros de distancia uno del otro.
- La comparación de las técnicas HAUP y TILTER demuestra que son complementarios y que deben ser utilizados en función de la simetría cristalina de las muestras bajo estudio. La técnica HAUP es inaplicable a cristales pertenecientes a las clases $2mm$, $\bar{4}2m$, y $\bar{4}$, mientras que el TILTER no deja resultados fiables con muestras biáxicas (a excepción de la $2mm$). No obstante, debido a que se trata de determinar una componente menor (la actividad óptica está en general oscurecida por la presencia de la birrefringencia y del dicroísmo lineal que son de tres a cuatro órdenes de magnitud superior), un análisis minucioso de cada técnica y, por consiguiente, de la eliminación de los errores sistemáticos de las mismas, debe llevarse a cabo.
- Se usó el programa WinOPTAC para la estimación teórica de la actividad óptica en cristales iónicos a partir de las polarizabilidades electrónicas de los átomos del cristal, de su estructura cristalina y de los índices de refracción experimentales del mismo. Se aplicó

al iodato de litio comprobándose su eficacia y al borato de litio y cesio (CLBO), en el que el método diverge al presentar el CLBO una estructura con enlaces iónicos y enlaces fuertemente covalentes, proponiéndose estrategias alternativas para intentar estimar la rotación óptica teóricamente.

- Se encontraron dos efectos ópticos a los que se les dio el nombre de rotación azimutal anómala (AAR) y elipticidad anómalas (AE). Estos efectos simulan la rotación óptica y el dicroísmo circular normales pero no se transforman como los mismos bajo rotaciones de la muestra e inversión de la dirección de propagación de la luz. Estos efectos se observaron experimentalmente en muestras de sulfato de potasio y sulfato de potasio y litio dopados con diversos colorantes.
- Para describir los efectos de AAR y AE observados experimentalmente se propusieron dos modelos teóricos basados en la dispersión y absorción de la luz por parte de las moléculas de colorante. Aunque es probable que ambos efectos sean una consecuencia de la presencia de la absorción y de la dispersión, la dependencia con la longitud de onda de la AAR y de la AE demostró que la absorción es la principal causante de la aparición de dichos efectos.

A continuación se enumeran algunas de las posibles líneas de investigación que dan continuidad a las presentadas en este trabajo:

- Caracterizar completamente el tensor de actividad óptica de un cristal perteneciente a la clase cristalina triclinica. Los cristales pertenecientes a este grupo presentan la dificultad de que los ejes cristalográficos no son mutuamente ortogonales, y que no coinciden con los ejes principales dieléctricos.
- Profundizar en el estudio de materiales que presenten dicroísmo lineal y circular moderados, con el fin de mejorar la caracterización de la anisotropía óptica de los mismos mediante las técnicas HAUP y TILTER.
- Encontrar evidencias experimentales de la rotación azimutal y elipticidad anómalas en muestras dopadas con colorantes aquirales, lo que corroboraría las presunciones realizadas en este trabajo. Profundizar, asimismo, en la dependencia con la longitud de onda de la AE.

Bibliografía

- [1] M.V. Klein, and T.E. Furtak. *Optics*. 2nd ed. Wiley & Sons. New York (1986)
- [2] W. Kaminsky. *Rep. Prog. Phys.* **63**, 1575-1640 (2000)
- [3] J. Casas. *Óptica*. 7^a ed. Librería Pons (1994)
- [4] M. Born, and E. Wolf. *Principles of optics*. 7th ed. Cambridge University Press (1999)
- [5] J. B. Fraleigh, and R.A. Bearegard. *Linear Algebra*. 2nd ed. Addison -Wesley, Reading, MA (1990)
- [6] S. Bhagavantam. *Crystal symmetry and physical properties*. London, New York, Academic P. (1966)
- [7] A. Yariv, and P. Yeh. *Optical waves in crystals*. New York: Wiley (1984)
- [8] E. Walstrom. *Optical Crystallography*. 3rd ed. John Wiley & Sons, New York (1965)
- [9] L. D. Barron. *Molecular light scattering and optical activity*. Cambridge University Press (1982)
- [10] S.F. Mason. *Molecular optical activity and the chiral discriminations*. Cambridge University Press (1982)
- [11] L. Velluz. *Optical circular dichroism*. Academic Press INC. New York and London (1965)
- [12] J. M. Cabrera, F. A. López, and F. J. López. *Óptica Electromagnética. Vol. II: Materiales y aplicaciones*. Addison-Wesley/Universidad Autónoma de Madrid (2000)
- [13] L.D. Landau, and E.M. Lifshitz. *Física Teórica. Vol. 8: Electrodinámica de los medios continuos*. Ed. Reverté (1981)
- [14] M. Alonso, and E. J. Finn. *Física. Vol. II: Campos y Ondas*. Addison-Wesley Iberoamericana (1987)
- [15] R.P. Feynman, R. B. Leighton, and M. Sands. *Física. Vol. I: Mecánica, radiación y calor*. Addison-Wesley Iberoamericana (1971)

- [16] W. Kauzmann. *Quantum chemistry*. Academic Press Inc. (1957)
- [17] F. Gray. *Phys. Rev.* **7**, 472-488 (1916)
- [18] J. G. Kirkwood. *J. Chem. Phys.* **5**, 479-491 (1937)
- [19] G.N. Ramachandran. *Proc. Indian Acad. Sci.* **33**, 217-227 (1951)
- [20] G.N. Ramachandran. *Proc. Indian Acad. Sci.* **33**, 309-315 (1951)
- [21] G.N. Ramachandran. *Proc. Indian Acad. Sci.* **34**, 127-135 (1951)
- [22] A.M. Glazer, and K. Stadnicka. *J. Appl. Cryst.* **19**, 108-122 (1986)
- [23] V. Devarajan, and A. M. Glazer. *Acta Cryst. A***42**, 560-569 (1986)
- [24] J.L. Amorós. *Cristalofísica. Vol. I*. Ed. Aguilar (1958)
- [25] F. Arago. *Memoires de la Classe des Sciences Mathematiques et Physiques de l'Institut Imperial de France.* **1**, 93-134 (1811)
- [26] J. B. Biot. *Memoires de la Classe des Sciences Mathematiques et Physiques de l'Institut Imperial de France.* **1**, 1-372 (1812)
- [27] G. Bruhat and P. Grivet. *J. Physique Radium.* **6**, 12-26 (1935)
- [28] J. Applequist. *Am. Sci.* **75**, 59-68 (1987)
- [29] J.R.L. Moxon, and A.R. Renshaw. *J.Phys.: Condens. Matter.* **2**, 6807-6836 (1990)
- [30] R.M.A. Azzam, and N.M. Bashara. *Ellipsometry and Polarized Light*. North-Holland, Amsterdam (1989)
- [31] R.T. Harley, and R.M. Macfarlane. *J.Phys. C.* **8**, 451- 455 (1975)
- [32] N. H. Hartshorne, and A. Stuart *Crystals and the polarising microscope*. 4^oEd. London: Edward Arnold (1969)
- [33] R.S. Longhurst. *Geometrical and Physical Optics*. Longman (1986)
- [34] F.D.Bloss. *Introducción a los métodos de Cristalografía óptica*. Omega (1970)
- [35] E. Courtens. *Phys. Rev Lett* **29**, 1380-1383 (1972)
- [36] P.S. Theocaris, and E.E. Gdoutos. *Matrix Theory of Photoelasticity*. Springer-Verlag Berlin (1979)
- [37] V.S. Chudakov, B.N. Grechushnikov, and G.G. Prave. *Sov. Phys. Crystallogr.* **16**, 813-816 (1972)
- [38] F.A. Modine, R.W. Mayor, and E.Sonder. *Appl. Opt.* **14**, 757-760 (1975)
- [39] M.A. Geday. *Ph.D. Thesis*. Oxford University, England (2001)

- [40] M. Geday, J. Kreisel, A.M. Glazer, and K. Roleder. *J. Appl. Cryst* **33**, 909-914 (2000)
- [41] M. A. Geday, W. Kaminsky, J. G. Lewis, A.M. Glazer. *J. Micr.* **198**, 1-9 (2000)
- [42] J.R. Partington. *An advance treatise on Physical Chemistry.* **4**, 354-381 (1981)
- [43] G. Szivessy, and C. Münster. *Ann. Phys. Lpz.* **20**, 703-736 (1934)
- [44] G.N. Ramachandran, and S. Ramaseshan. *Handbuch der Physik.* **25**, Berlin Springer (1961)
- [45] A.F. Konstantinova N. R. Ivanov, and B.N. Grechushnikov. *Kristallografiya.* **14**, 283-292 (1969)
- [46] W. J. Anderson, Phil Won Yu, and Y. S. Park. *Opt. Commun.* **11**, 392-405 (1974)
- [47] J. Kobayashi, T. Takahashi, T. Hosokawa, and Y. Uesu. *J. Appl. Phys.* **49**, 809-815 (1978)
- [48] H. Horinaka, H. Sonomura, and T. Miyauchi. *Jap. J. Appl. Phys. Suppl.* **19**, 111-115 (1980)
- [49] H. Horinaka, K. Tomii, H. Sonomura, and T. Miyauchi. *Jap. J. Appl. Phys. Suppl.* **24**, 755-760 (1985)
- [50] J. Kobayashi, and Y. Uesu. *J. Appl. Cryst.* **16**, 204-211 (1983)
- [51] J. Kobayashi, Y. Uesu, and H. Takehara. *J. Appl. Cryst.* **16**, 212-219 (1983)
- [52] J. Ortega, J. Etxebarria, C. L. Folcia and T. Brezewski. *J. Phys.: Condes. Matter.* **7**, 421-431 (1995)
- [53] M. Kremers and H. Meekes. *Phys. Rev. B.* **54**, 3136-3141 (1996)
- [54] C. Hernández-Rodríguez, P. Gómez-Garrido, and S. Veintemillas. *J. Appl. Cryst.* **33**, 938-946 (2000)
- [55] O.G. Vlokh, O.S. Kushnir, and Y.I. Shopa. *Acta Physica Pol. A,* **81**, 571-578 (1992)
- [56] W. Kaminsky, and A.M. Glazer. *Ferroelectrics.* **183**, 133-141 (1996)
- [57] J.F. Nye. *Physical Properties of Crystals.* 2nd ed. Oxford: Clarendon Press (1985)
- [58] J.R.L. Moxon. *Ph.D. Thesis.* Oxford University (1990)
- [59] R.C. Jones. *J. Opt. Soc. Am.* **38**, 671 (1948)
- [60] G.R. Fowles. *Introduction to Modern Optics.* New York (1975)

- [61] J. Kobayashi, H. Kumoni, and K. Saito. *J. Appl. Cryst.* **19**, 377-381 (1986)
- [62] J. Kobayashi, T. Asahi, S. Takahashi, and A.M. Glazer *J. Appl. Cryst.* **21**, 479-484 (1988)
- [63] J. Kobayashi, K. Saito, N. Takahashi, and I. Kamiya. *Phys. Rev. B.* **48** 10038-10048 (1993)
- [64] T. Asahi, M. Takahashi, and J. Kobayashi. *Acta Cryst.* **A53**, 763-771 (1997)
- [65] T. Asahi, T. Osaka, J. Kobayashi, S.C. Abrahams, S. Nanamatsu, and M. Kimura. *Phys. Rev. B.* **63** (094104), 1-13 (2001)
- [66] M. Kremers, and H. Meekes. *J. Phys. D.: Appl. Phys.* **28**, 1195-1211 (1995)
- [67] H. Meekes, and A. Janner. *Phys. Rev. B.* **38**, 8075 (1988)
- [68] C. L. Folcia, J. Ortega, and J. Etxebarria. *J. Phys. D.: Appl. Phys.* **32**, 2666-2277 (1999)
- [69] P. Gómez, and C. Hernández *J. Opt. Soc. Am. B.* **15**, 1147-1154 (1998)
- [70] C. Hernández-Rodríguez, and P. Gómez-Garrido. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **33**, 2985-2994 (2000)
- [71] D. Mucha, K. Stadnicka, A. M. Glazer, and V. Devarajan. *J. Appl. Cryst.* **29**, 304-305 (1996)
- [72] A. M. Glazer. *J. Appl. Cryst.* **35**, 652 (2002)
- [73] H.G. Yang, D.-F. Zhang, W.-C. Chen, and Y.-Y. Lin. *J. Appl. Cryst.* **22**, 144-149 (1989)
- [74] S.K. Kurtz, T.T. Perry, and J.G. Bergman. *J. Appl. Phys. Lett.* **12**, 186 (1968)
- [75] F.R. Nash, J.G. Bergman, G.D. Boyd, and E.H. Turner. *J. Appl. Phys.* **40**, 5201-5206 (1969)
- [76] S.K. Kurtz, and T.T. Perry. *J. Appl. Phys.* **39**, 3798 (1968)
- [77] A. Rosenzweig, and B. Morosin. *Acta Cryst.* **20**, 758-761 (1966)
- [78] O.G. Vlokh, L.A. Laz'ko, and I.S. Zheludev. *Sov. Phys. Cryst.* **20**, 401-402 (1975)
- [79] K. Stadnicka K, A.M. Glazer, and J.R.L. Moxon. *J. Appl. Cryst.* **18**, 237-240 (1985)
- [80] I.J. Tebbutt. *Ph.D. Thesis.* Trinity University (1991)
- [81] D. A. Holmes. *J. Optical Society of America.* **54**, 115-1120 (1964)

- [82] H. Melle. *Optik*. **72**, 157-164 (1986)
- [83] W. Kaminsky. WINTENSOR. *Z. Kristallogr. Suppl.* **17**, DGK-meeting Aachen, Germany (2000)
- [84] J. Herreros-Cedrés, C. Hernández-Rodríguez, and R. Guerrero-Lemus. *J. Appl. Crystal.* **35**, 228-232 (2002)
- [85] M. Born and K. Huang. *Dynamical Theory of Crystal Lattices*. Oxford: Clarendon Press (1954)
- [86] R. Reijnhart. *Ph.D.Thesis*. Delft (1970)
- [87] J. R. Tessmann, A. H. Kahn, and W. Shockley. *Phys.Rev.* **92**, 891-895 (1953)
- [88] K. Aoki, K. Nagano, and Y. Iitaka. *Acta. Cryst.* **B27**, 11 (1971)
- [89] D. Xu, M. Jiang, and Z. Tan. *Acta. Chim. Sin.* **41**, 570-573 (1983)
- [90] D. Eimerl, S. Velsko, L. Davis, F. Wang, G. Loiacono, and G. Kennedy. *IEEE J. Quantum Electron.* **25**, 179-193 (1989)
- [91] A. Yokotani, T. Sasaki, K. Yoshida, and S. Nakai. *Appl. Phys. Lett.* **55**, 2692-2693 (1989)
- [92] G. Dhanaraj, M.R. Srinivasan, and H.L. Bhat. *J. Raman Spectrosc.* **22**, 177-181 (1991)
- [93] A.M. Petrosyan, R.P. Sukiasyan, H.A. Karapetyan, S.S. Terzyan, and R.S. Feigelson. *J. Cryst. Growth.* **213**, 103-111 (2000)
- [94] W.Saenger, and K.G. Wagner. *Acta. Cryst.* **B28**, 2237 (1972)
- [95] B. A. Fuchs, C.K. Syn, and S.P. Velsko. *Appl. Opt.* **28**, 4465-4472 (1989)
- [96] E. Hecht. *Óptica*. Addison Wesley Iberoamericana. 3ªed. (2000)
- [97] D.Mucha, K. Stadnicka, W. Kaminsky, and A.M. Glazer. *J. Phys.: Condens. Matter.* **9**, 10829-10842 (1997)
- [98] D. Eimerl, J. Marion, E.K. Graham, H.A. McKinstry, and S. Haussühl. *IEEE J. Quantum Electron.* **27**, 142-145 (1991)
- [99] C. Giacovazzo, H. L. Monaco, D. Viterbo, F. Scordari, G. Gilli, G. Zanotti, and M. Catti. *Fundamentals of Crystallography*. International Union of Crystallography. Oxford University Press. (1992)
- [100] J. Herreros-Cedrés, C. Hernández-Rodríguez, B. González-Díaz, and R. Guerrero-Lemus. *Appl. Phys. B.* **77**, 607-612 (2003)

- [101] J. Herreros-Cedrés, C. Hernández-Rodríguez, and R. Guerrero-Lemus. *Mat. Sc. Forum.* **480-481**, 43-52 (2005)
- [102] W. Kaminsky. *Ferroelectrics.* **204**, 233-246 (1997)
- [103] J. M. Cabrera, F. A. López, y F. J. López. *Óptica Electromagnética. Vol. I: Fundamentos.* Addison-Wesley/Universidad Autónoma de Madrid (2000)
- [104] W. Kaminsky. *Phase Transitions.* **59**, 121-133 (1996)
- [105] D-Y Kim, W. Kaminsky, and A. M. Glazer. *Phase Transitions.* **73**, 533-563 (2001)
- [106] W. Kaminsky, P.A. Thomas and A. M. Glazer. *Z. Kristallogr.* **217**, 1-7 (2002)
- [107] A. Sifi, R.S. Klein, A. Maillard, G.E. Kugel, A. Péter, and K. Polgár. *Optical Mat.* **24**, 431-435 (2003)
- [108] Y. Mori, I. Kuroda, S. Nakajima, T. Sasaki and S. Nakai. *Appl. Phys. Lett.* **67**, 1818-1820 (1995)
- [109] H. Takei, T. Susuki, M. Mamiya, F. Sakai, M. Koike, Y. Mori, and T. Sasaki. *Jpn. J. Appl. Phys.* **36**, 126-128 (1997)
- [110] F. Pang, X. Wang, G. Shen, and D. Shen. *J. Cryst. Growth.* **241**, 129-134 (2002)
- [111] T. Sasaki, Y. Mori, M. Yoshimura, Y. K. Yap, and T. Kamimura. *Mat. Science and Eng.* **30**, 1-54 (2000)
- [112] T. Sasaki, Y. Mori, M. Yoshimura, I. M. Kuroda, S. Nakajima, K. Yamaguchi, and S. Watanabe. *Acta Cryst.* **C51**, 2222-2224 (1995)
- [113] G. Ryu, C.S. Yoon, T.P.J. Han, and H.G. Gallagher. *J. Cryst. Growth.* **191**, 492-500 (1998)
- [114] N. Unemura, and K. Kato. *Appl. Optics.* **36**, 6794-6796 (1997)
- [115] H. W. Newkirk. *J. Organomet. Chem.* **44**, 263 (1972)
- [116] K. Claborn, B. Kahr, and W. Kaminsky. *Cryst. Eng. Comm.* **4**, 252-256 (2002)
- [117] J. Herreros-Cedrés, C. Hernández-Rodríguez, and W. Kaminsky. *J. Appl. Crystal.* Aceptada, (2005)
- [118] L. Addadi, Z. Berkovitch-Yellin, I. Weissbuch, M. Lahav, and L. Leiserowitz. *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 2075-2077 (1982)
- [119] L. Addadi, Z. Berkovitch-Yellin, I. Weissbuch, M. Lahav, and L. Leiserowitz. *Topics in Stereochemistry* (E.L. Eliel, S.H. Willen, N.L. Allinger, eds.) John Wiley and Sons, Inc.: New York, p. 1-85 (1991)

- [120] M. Vaida, L.J.W. Shimon, Y. Weisinger-Lewin, F. Frolow, L. Lahav, L. Leiserowitz, and R.K. McMullan. *Science*. **241**, 1475-1479 (1988)
- [121] S.C. Bondy, and M.E. Harrington. *Science*. **23**, 1243-1244 (1979)
- [122] A.M. Cody, and R.D. Cody. *J. Cryst. Growth*. **113**, 508-519 (1991)
- [123] W. A. Bonner, P.R. Kavasmaneck, F.S. Martin, and J.J. Flores. *Origins of Life*. **6**, 367-376 (1975)
- [124] P.R. Kavasmaneck, and W. A. Bonner. *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 44-50 (1977)
- [125] H.E. Buckley. *Z. Kristallogr.* **88**, 248-255 (1934)
- [126] Colour Index, 1st ed. *Soc. of Dyers and Colourists*. Bradford, 1924; 2nd ed. 1956; 3rd ed. (1984)
- [127] R.W.G. Wyckoff. *Crystal Structures*. v.3. Wiley Interscience: New York, Vol. 3, pp. 95-97 (1965)
- [128] K. Ojima, Y. Nishihata, and A. Sawada. *Acta Cryst. Sect. B*. **B51**, 287-293 (1995)
- [129] L. Bastin, and B. Kahr. *Tetrahedron*. **56**, 6633-6643 (2000)
- [130] J. Ortega, and J. Etxebarria. *J. Appl. Cryst.* **26**, 549-554 (1993)
- [131] W. Kaminsky, and A.M. Glazer. *Phase Transitions*. **66**, 1-21 (1998)
- [132] K. Claborn, E. Puklin-Faucher, M. Kurimoto, W. Kaminsky, and B. Kahr. *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 14825-14831 (2003)
- [133] K. Claborn, S-H. Jang, F. Su, W. Kaminsky, and B. Kahr. *J. Phys. Chem.* En revisión, (2004)
- [134] W. Kaminsky, M. A. Geday, J. Herreros-Cedrés, and B. Kahr. *J. Phys. Chem. A*. **107**, 2800-2807 (2003)
- [135] W. Kaminsky, J. Herreros-Cedrés, M. A. Geday, and B. Kahr. *Chirality*. **16**, S55-S61 (2004)
- [136] H-C. van der Hulst. *Light scattering by small particles*, Dover, NY (1981)
- [137] G. Busch, and R. Verreault. *Acta Cryst.* **A27**, 680-681 (1971)
- [138] J. Schellman, and H.P. Jensen. *Chem. Rev.* **87**, 1359-1399 (1987)
- [139] J. Michl, and E.W. Thulstrup. *Spectroscopy with Polarized Light: Solute Alignment by Photoselection.*, in *Liquid Crystals, Polymers, and Membranes*, VCH. p 33 (1995)
- [140] B. Kahr, and R. W. Gurney. *Chem. Rev.* **101**, 893-951 (2001)
- [141] W. Kaminsky, and B. Kahr. *Symmetry 2000*. Wenner-Gren Foundation, Stockholm. 309-316 (2001)

A. Propiedades del tensor $\varepsilon_{ij}(\omega)$

El tensor $\varepsilon_{ij}(\omega)$ presenta las siguientes propiedades:

i) Es simétrico $\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ji}$.

Considérese un medio anisótropo no disipativo. La densidad de energía debida al campo eléctrico de la luz se escribe

$$U_E = \frac{1}{8\pi} \mathbf{E}_R \mathbf{D}_R = \frac{1}{8\pi} E_{Ri} \varepsilon_{ij} E_{Rj} \quad (\text{A.1})$$

donde el subíndice R indica el valor real de los campos, porque el producto que se realiza es una operación no lineal. La variación temporal de esta magnitud resulta

$$\frac{\partial U_E}{\partial t} = \frac{1}{4\pi} \mathbf{E}_R \frac{\partial \mathbf{D}_R}{\partial t} \quad (\text{A.2})$$

Derivando (A.1) y usando (A.2), se tiene

$$\frac{1}{8\pi} \left(\mathbf{E}_R \frac{\partial \mathbf{D}_R}{\partial t} + \frac{\partial \mathbf{E}_R}{\partial t} \mathbf{D}_R \right) = \frac{1}{4\pi} \mathbf{E}_R \frac{\partial \mathbf{D}_R}{\partial t} \quad (\text{A.3})$$

de donde

$$\mathbf{E}_R \frac{\partial \mathbf{D}_R}{\partial t} - \frac{\partial \mathbf{E}_R}{\partial t} \mathbf{D}_R = \left(E_{Ri} \varepsilon_{ij} \frac{\partial E_{Rj}}{\partial t} - \frac{\partial E_{Ri}}{\partial t} \varepsilon_{ij} E_{Rj} \right) = 0 \quad (\text{A.4})$$

Puesto que los índices i y j son mudos, pueden intercambiarse en el último término de (A.4), de modo que

$$E_{Ri} \frac{\partial E_{Rj}}{\partial t} (\varepsilon_{ij} - \varepsilon_{ji}) = 0 \quad (\text{A.5})$$

y puesto que esta expresión debe ser válida para cualquier valor del campo \mathbf{E} , se debe cumplir que

$$\varepsilon_{ij}(\omega) = \varepsilon_{ji}(\omega) \quad (\text{A.6})$$

ii) Es real en medio transparente

Considérese una onda monocromática $\mathbf{E} = \mathbf{E}_\omega e^{-i\omega t}$ y el promedio temporal de la expresión (A.2)

$$\begin{aligned} \left\langle E_R \frac{\partial D_R}{\partial t} \right\rangle &= \frac{1}{16\pi} \left\langle (\mathbf{E} + \mathbf{E}^*) \frac{\partial}{\partial t} (\mathbf{D} + \mathbf{D}^*) \right\rangle = \\ &= \frac{i\omega}{16\pi} \left\langle -\mathbf{E}_\omega \mathbf{D}_\omega e^{-2i\omega t} + \mathbf{E}_\omega \mathbf{D}_\omega^* - \mathbf{E}_\omega^* \mathbf{D}_\omega + \mathbf{E}_\omega^* \mathbf{D}_\omega^* e^{2i\omega t} \right\rangle \end{aligned} \quad (\text{A.7})$$

Efectuando el promedio teniendo en cuenta que $D_{\omega k} = \varepsilon_{kj}(\omega) E_{\omega j}$, se obtiene

$$\left\langle E_R \frac{\partial D_R}{\partial t} \right\rangle = \frac{i\omega}{16\pi} (E_{\omega k} \varepsilon_{kj}^* E_{\omega j}^* - E_{\omega k}^* \varepsilon_{kj} E_{\omega j}) = \frac{i\omega}{16\pi} E_{\omega k} E_{\omega j}^* (\varepsilon_{kj}^* - \varepsilon_{kj}) \quad (\text{A.8})$$

Esta expresión permite calcular las pérdidas dieléctricas en un medio anisótropo disipativo. Si el medio es transparente, las pérdidas son nulas y se debe verificar que

$$\varepsilon_{kj} = \varepsilon_{jk}^* \quad (\text{A.9})$$

que es la denominada *condición de hermiticidad*. Esta expresión combinada con la (A.6) demuestra que el tensor de permitividad es real en los medios transparentes.

B. Propiedades del tensor $\gamma_{ijk}(\omega)$

El tensor $\gamma_{ijk}(\omega)$ presenta las siguientes propiedades:

i) Es antisimétrico $\gamma_{jk} = -\gamma_{kj}$.

Sean E_i , y E_i' dos conjuntos de valores diferentes de las componentes del campo eléctrico en cada punto de un cuerpo y sean D_i , y D_i' las correspondientes magnitudes del desplazamiento eléctrico. En virtud de la simetría del tensor ε_{ij} se tiene

$$E_i D_i' = E_i' D_i \quad (\text{B.1})$$

Esta igualdad toma la forma

$$\int E_i D_i' dV = \int E_i' D_i dV \quad (\text{B.2})$$

Introduciendo la expresión

$$D_i = \varepsilon_{ij} E_j + \gamma_{ijk} \frac{\partial E_j}{\partial x_k} \quad (\text{B.3})$$

y teniendo en cuenta la simetría de ε_{ij} se llega a

$$\int \gamma_{ijk} E_i \frac{\partial E_j'}{\partial x_k} dV = \int \gamma_{ijk} E_i' \frac{\partial E_j}{\partial x_k} dV \quad (\text{B.4})$$

Integrando por partes ambos miembros de la igualdad

$$\int \gamma_{ijk} E_i \frac{\partial E_j'}{\partial x_k} dV = - \int \gamma_{ijk} E_j \frac{\partial E_i'}{\partial x_k} dV = - \int \gamma_{jik} E_i \frac{\partial E_j'}{\partial x_k} dV \quad (\text{B.5})$$

Dado el carácter arbitrario de \mathbf{E} y \mathbf{E}' , se deduce que

$$\gamma_{ijk} = -\gamma_{jik} \quad (\text{B.6})$$

ii) Es real en un medio transparente

La disipación de energía viene dada por el promedio respecto del tiempo de la integral

$$-\frac{\partial U}{\partial t} = -\frac{1}{4\pi} \int \mathbf{E}_R \frac{\partial \mathbf{D}_R}{\partial t} dV \quad (\text{B.7})$$

o en representación compleja

$$-\frac{\partial U}{\partial t} = -\frac{1}{16\pi} \int \left(\mathbf{E} \frac{\partial \mathbf{D}^*}{\partial t} + \mathbf{E}^* \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} \right) dV = -\frac{i\omega}{16\pi} \int (\mathbf{E} \mathbf{D}^* - \mathbf{E}^* \mathbf{D}) dV \quad (\text{B.8})$$

Sustituyendo (B.3) en (B.8) teniendo en cuenta que ε_{ij} es real en un medio no absorbente, se llega a

$$-\frac{\partial U}{\partial t} = -\frac{i\omega}{16\pi} \int (\gamma_{jkl}^* + \gamma_{kjl}) E_j \frac{\partial E_k^*}{\partial x_l} dV \quad (\text{B.9})$$

Para que se anule la expresión anterior (disipación de energía nula en un medio transparente), se debe cumplir la condición

$$\gamma_{ijk}^* = -\gamma_{jik} \quad (\text{B.10})$$

que junto con la expresión (B.6) establece que el tensor γ_{ijk} es real en ausencia de absorción.

C. Determinación de la dirección de propagación de la onda respecto a un sistema de ejes octogonales

Dado un plano con índices de Miller (h, k, l) de una muestra perteneciente a una clase con ejes cristalográficos no ortogonales, si se desea conocer la dirección de propagación de una onda incidente perpendicularmente a dicho plano respecto a un sistema de ejes ortogonales, es necesario seguir el método siguiente. Elegido un sistema de ejes ortogonales \mathbf{E} , la relación entre este sistema y el sistema de ejes cristalográficos ($\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$) (con los correspondientes ángulos (α, β, γ)) en el sistema triclinico (más general) viene dada por

$$\mathbf{A} = [M] \times \mathbf{E} \Rightarrow \begin{pmatrix} \mathbf{a} \\ \mathbf{b} \\ \mathbf{c} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} p_1 & p_2 & p_3 \\ q_1 & q_2 & q_3 \\ r_1 & r_2 & r_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{e}_1 \\ \mathbf{e}_2 \\ \mathbf{e}_3 \end{pmatrix} \quad (\text{C.1})$$

donde (p_1, p_2, p_3) , (q_1, q_2, q_3) , y (r_1, r_2, r_3) , son los cosenos directores de los vectores $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$, en el sistema \mathbf{E} . Por tanto cumplen la relación

$$\sum_{i=1}^3 p_i^2 = \sum_{i=1}^3 q_i^2 = \sum_{i=1}^3 r_i^2 = 1 \quad (\text{C.2})$$

Si se elige el sistema de ejes \mathbf{E} de forma que \mathbf{e}_2 es paralelo a \mathbf{b} , y \mathbf{e}_3 esté contenido en el plano (\mathbf{bc}) , se tiene que $q_1 = 0, q_2 = 1, q_3 = 0, r_1 = 0, r_2 = \cos \alpha, r_3 = \sin \alpha, p_2 = \cos \gamma$. Por otro lado, se cumple

$$\cos \beta = r_1 p_1 = \cos \alpha \cos \gamma + \sin \alpha p_3 \quad (\text{C.3})$$

De esta expresión se obtiene p_3 y junto con la condición dada por (C.1) se obtiene el último coeficiente indeterminado p_1

$$p_1^2 = \sin^2 \gamma - \frac{(\cos \beta - \cos \alpha \cos \gamma)^2}{\sin^2 \alpha} \quad (\text{C.4})$$

Un punto en el sistema de ejes cristalográficos (\mathbf{A}) puede transformarse al sistema de ejes ortogonales \mathbf{E} mediante la transpuesta de la matriz $[M]$

$$\begin{pmatrix} x_e \\ y_e \\ z_e \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} p_1 & q_1 & r_1 \\ p_2 & q_2 & r_2 \\ p_3 & q_3 & r_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_a \\ y_a \\ z_a \end{pmatrix} \quad (\text{C.5})$$

Para un plano de índices de Miller (h, k, l), los puntos de corte con los ejes

cristalográficos se escriben

$$\begin{aligned}(x_{1a}, y_{1a}, z_{1a}) &= (a/h, 0, 0) \\ (x_{2a}, y_{2a}, z_{2a}) &= (0, b/k, 0) \\ (x_{3a}, y_{3a}, z_{3a}) &= (0, 0, c/l)\end{aligned}\tag{C.6}$$

De modo que los puntos de corte con los ejes ortogonales del sistema **E** se obtendrían a partir de (C.5). El plano que pasa por estos tres puntos (en el sistema **E**) se escribe

$$A(x_e - x_{1e}) + B(y_e - y_{1e}) + C(z_e - z_{1e}) = 0\tag{C.7}$$

de donde el vector normal al plano es (A, B, C) , siendo los coeficientes

$$\begin{aligned}A &= \begin{vmatrix} y_{2e} - y_{1e} & z_{2e} - z_{1e} \\ y_{3e} - y_{1e} & z_{3e} - z_{1e} \end{vmatrix} \\ B &= \begin{vmatrix} z_{2e} - z_{1e} & x_{2e} - x_{1e} \\ z_{3e} - z_{1e} & x_{3e} - x_{1e} \end{vmatrix} \\ C &= \begin{vmatrix} x_{2e} - x_{1e} & y_{2e} - y_{1e} \\ x_{3e} - x_{1e} & y_{3e} - y_{1e} \end{vmatrix}\end{aligned}\tag{C.8}$$

Este vector es paralelo a la dirección de propagación de la onda en incidencia perpendicular al plano, quedando determinada su dirección de propagación en el sistema de ejes ortogonales **E**.

D. Desarrollo de la ecuación HAUP hasta el tercer orden en los ángulos Y y Ω , para una muestra birrefringente en presencia de rotación óptica y dicroísmo circular o rotación azimutal y elipticidad anómalas

En este apéndice se demuestra como las primeras diferencias en las ecuaciones HAUP introducidas por los efectos de la rotación azimutal y la elipticidad anómalas, en relación con la rotación óptica y el dicroísmo circular, aparecen en el desarrollo hasta tercer orden en los ángulos Ω e Y .

En un experimento HAUP, la muestra se coloca entre dos polarizadores ortogonales los cuales se rotan pequeños ángulos Ω e Y ($\ll 1^\circ$), para polarizador y analizador, respectivamente. El paso de la luz a través de los diferentes elementos ópticos se puede representar por el producto de matrices siguiente

$$\mathbf{J} = [\bar{R}_q][R'_Y] \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} [R_Y][\bar{R}_q][R'_\theta][M][R_\theta][R_\Omega][\bar{R}_p] \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix} \quad (\text{D.1})$$

donde las matrices de rotación se definen como

$$[R_\alpha] = \begin{bmatrix} \cos \alpha & -\text{sen } \alpha \\ \text{sen } \alpha & \cos \alpha \end{bmatrix} \quad (\text{D.2})$$

y las correspondientes a las elipticidades de los polarizadores (p y q) como

$$[\bar{R}_\alpha] = \begin{bmatrix} \cos \alpha & -i \text{sen } \alpha \\ i \text{sen } \alpha & \cos \alpha \end{bmatrix} \quad (\text{D.3})$$

$[M]$ es la matriz de la muestra cuyo eje lento forma un ángulo θ con el eje de transmisión del polarizador. La intensidad transmitida puede escribirse mediante el siguiente polinomio de orden 3 en Ω e Y ,

$$\begin{aligned} \Gamma = a_0 + a_1 Y + a_2 \Omega + a_3 \Omega Y + a_4 Y^2 + a_5 \Omega^2 + \\ + a_6 \Omega Y^2 + a_7 \Omega^2 Y + a_8 Y^3 + a_9 \Omega^3 \end{aligned} \quad (\text{D.4})$$

Para una muestra birrefringente (δ), en presencia de rotación óptica (φ) y dicroísmo circular (η)

$$[M] = \begin{bmatrix} e^{i\delta/2} & (\varphi + i\eta) \frac{\text{sen } \delta/2}{\delta/2} \\ -(\varphi + i\eta) \frac{\text{sen } \delta/2}{\delta/2} & e^{-i\delta/2} \end{bmatrix} \quad (\text{D.5})$$

los diferentes coeficientes HAUP se escriben

$$a_1 = 2 \left[\left(\frac{\varphi}{\delta} + p \right) \text{sen } \delta + \left(\frac{\eta}{\delta} - \theta \right) (1 - \cos \delta) \right] \quad (\text{D.6})$$

$$a_2 = 2 \left[\left(\frac{\varphi}{\delta} - q \right) \text{sen } \delta + \left(\frac{\eta}{\delta} - \theta \right) (\cos \delta - 1) \right] \quad (\text{D.7})$$

$$a_3 = 2 \cos \delta \quad (\text{D.8})$$

$$a_4 = a_5 = 1 \quad (\text{D.9})$$

$$a_6 = -4 \left[\frac{\varphi}{\delta} \text{sen } \delta + \theta (1 - \cos \delta) \right] \quad (\text{D.10})$$

$$a_7 = -4 \left[\frac{\varphi}{\delta} \text{sen } \delta + \theta (\cos \delta - 1) \right] \quad (\text{D.11})$$

$$a_8 = -\frac{4}{3} \left[\left(\frac{\varphi}{\delta} + p \right) \text{sen } \delta + \left(\frac{\eta}{\delta} - \theta \right) (1 - \cos \delta) \right] \quad (\text{D.12})$$

$$a_9 = -\frac{4}{3} \left[\left(\frac{\varphi}{\delta} - q \right) \text{sen } \delta + \left(\frac{\eta}{\delta} - \theta \right) (\cos \delta - 1) \right] \quad (\text{D.13})$$

En el caso de considerar una muestra birrefringente, en presencia de rotación azimutal y elipticidad anómalos,

$$[M] = \begin{bmatrix} e^{i\delta/2} & \frac{2(\varphi_{AAR} + i\eta_{AE})}{\delta} \text{sen } \frac{\delta}{2} \\ \frac{2(\varphi_{AAR} + i\eta_{AE})}{\delta} \text{sen } \frac{\delta}{2} & e^{-i\delta/2} \end{bmatrix} \quad (\text{D.14})$$

los únicos coeficientes HAUP que cambian son los términos cúbicos a_6 y a_7 que presentan las expresiones

$$a_6 = 4 \left(\frac{\eta}{\delta} - \theta \right) (1 - \cos \delta) \quad (\text{D.15})$$

$$a_7 = 4 \left(\frac{\eta}{\delta} - \theta \right) (\cos \delta - 1) \quad (\text{D.16})$$

Si se introduce un error en la determinación de polarizadores cruzados dado por $Y = Y' + (\delta Y)$, la ecuación (D.4) se escribiría

$$\begin{aligned} \Gamma = & b_0 + b_1 Y' + b_2 \Omega + b_3 \Omega Y' + b_4 Y'^2 + b_5 \Omega^2 \\ & + b_6 Y'^2 \Omega + b_7 Y' \Omega^2 + b_8 Y'^3 + b_9 \Omega^3 \end{aligned} \quad (\text{D.17})$$

donde los nuevos coeficientes b_i vendrían relacionados con los anteriores a_i mediante el conjunto de ecuaciones siguientes

$$\begin{aligned} b_1 &= a_1 + 2(\delta Y) a_4; & b_2 &= a_2 + (\delta Y) a_3; & b_3 &= a_3 + 2(\delta Y) a_6 \\ b_4 &= a_4 + 3(\delta Y) a_8; & b_5 &= a_5 + (\delta Y) a_7; & b_6 &= a_6; & b_7 &= a_7 \\ b_8 &= a_8; & b_9 &= a_9 \end{aligned} \quad (\text{D.18})$$