

**Universidad de Nariño**  
**Facultad de Ciencias Exactas y Naturales**  
**Departamento de Física**



**Estudio Computacional de las Propiedades Ópticas No-Lineales de  
Derivados de 1,2,4-Triazoles**

**TRABAJO DE GRADO**

Para optar al título profesional de:

**Físico**

**Christian Camilo Ortega Muñoz**

San Juan de Pasto, Colombia

Febrero 2021

**Universidad de Nariño**  
**Facultad de Ciencias Exactas y Naturales**  
**Departamento de Física**

**Estudio Computacional de las Propiedades Ópticas No-Lineales de  
Derivados de 1,2,4-Triazoles**

**Christian Camilo Ortega Muñoz**

**TRABAJO DE GRADO**

Director:

**Cesar Augusto Mujica Martínez**  
**Doctor en Ciencias Naturales**

San Juan de Pasto, Colombia

Febrero 2021

©2021 - Christian Camilo Ortega Muñoz

“Las ideas y conclusiones aportadas en la tesis de grado son responsabilidad exclusiva de los autores”

Artículo 1. del acuerdo No. 324 del 11 de Octubre de 1966, emanado por el Honorable Consejo Directivo de la Universidad de Nariño.

Todos los derechos reservados.

San Juan de Pasto, Febrero 2021

## Nota de Aceptación

Director: Doctor en Ciencias Naturales Cesar Augusto Mujica Martínez

Jurado: Magíster en Ciencias Alfredo Calderón Cárdenas

Jurado: Magíster en Ciencias Luis Andrés Santacruz Almeida

San Juan de Pasto, Febrero 2021

## **Agradecimientos**

A mis padres: Aura Muñoz y Jorge Ortega, por brindarme su apoyo incondicional y su compañía en cada momento de mi vida.

A toda mi familia, por su valiosa amistad y comprensión, en especial a mis tíos: Elva, Martha.

A mis primos: Kevin, Steban, David, Leydi, Vanessa y Lizzet. Amigos: Edison y Wilmer.

A mis profesores, por su brillante labor académica.

Un agradecimiento especial a mi director Dr. rer. nat. Cesar Augusto Mujica Martínez, a quien admiro inmensamente, por su paciencia y por brindarme desinteresadamente su conocimiento y tiempo durante el desarrollo del presente trabajo.

*A mi madre Aura Eliza Muñoz Bolaños, por quien soy profundamente feliz.*

# **Estudio Computacional de las Propiedades Ópticas No-Lineales de Derivados de 1,2,4-Triazoles**

## **Resumen**

*Dadas las limitaciones físicas en la miniaturización de los componentes de diversos dispositivos electrónicos, actualmente se busca implementar tecnologías ópticas que tienen varias ventajas como la velocidad de procesamiento. Muchos de los componentes requieren la manipulación de fotones que se hace a través de materiales ópticos no lineales. Como alternativa a los materiales inorgánicos, los materiales orgánicos pueden exhibir unas respuestas ópticas no lineales mucho mayores que pueden ser manipuladas a través de la ingeniería molecular. En este trabajo se evalúan computacionalmente las propiedades ópticas no lineales de derivados de 1,2,4-triazoles usando métodos basados en la teoría del funcional de la densidad. Los resultados indican que la respuesta óptica no lineal, cuantificada en términos de la hiperpolarizabilidad de primer orden, depende del estado tautomérico del sistema molecular y se maximiza con la presencia de grupos sustituyentes con fuerte carácter electroatrayente como el grupo nitró.*

# **Computational Study of Non-Linear Optical Properties of Derivatives of 1,2,4-Triazoles**

## **Abstract**

*Given the physical limitations in the miniaturization of the components of various electronic devices, the implementation of optical technologies is currently sought, which have several advantages like processing speed. Many devices require the manipulation of photons, which is done through nonlinear optical materials. As an alternative to inorganic materials, organic materials can exhibit larger nonlinear optical responses that can be manipulated by molecular engineering. In this work, the nonlinear optical properties of 1,2,4-triazole derivatives are computationally evaluated using density functional theory. The results indicates that the nonlinear optical response, quantified in terms of the first-oredr polarizability, depends on the tautomeric state of the molecular system and it is maximized by the presence of substituent groups with strong withdrawing-character as the nitro group.*

# Índice

Aceptación . . . . .	IV
Agradecimientos . . . . .	V
Resumen . . . . .	VII
Abstract . . . . .	VIII
<b>Lista de símbolos</b>	<b>xiv</b>
<b>Glosario</b>	<b>xvi</b>
<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
<b>2. Descripción de fenómenos ópticos</b>	<b>2</b>
2.1. Índice de refracción y ley de Snell . . . . .	2
2.1.1. Birrefringencia . . . . .	4
2.1.2. Efecto Kerr . . . . .	5
2.1.3. Generación de armónicos . . . . .	7
2.2. Polarización lineal . . . . .	8
2.3. Polarización no lineal . . . . .	11
2.3.1. Procesos paramétricos . . . . .	12
2.4. Origen clásico de la no linealidad . . . . .	15
2.4.1. Oscilador armónico unidimensional . . . . .	15
2.4.2. Oscilador anarmónico unidimensional . . . . .	18
2.4.3. Efectos de tercer orden en medios centro-simétricos . . . . .	22
2.5. Análisis de la susceptibilidad no lineal de segundo orden . . . . .	23
2.5.1. Degeneración del campo . . . . .	24
2.5.2. Propiedades tensoriales de la susceptibilidad . . . . .	25
2.5.3. Permutación de los campos eléctricos en la polarización no lineal	26
2.5.4. Simetría completa de permutación en medios sin pérdida . . . . .	27
2.5.5. Simetría de Kleinman . . . . .	27
2.6. Aplicaciones en dispositivos . . . . .	28

---

<b>3. Química computacional</b>	<b>32</b>
3.1. Conjunto de base . . . . .	32
3.2. Procedimiento de campo autoconsistente . . . . .	34
3.3. Métodos computacionales . . . . .	37
3.4. Teoría del funcional de la densidad . . . . .	38
3.5. Metodología computacional y propiedades moleculares . . . . .	41
3.5.1. Polarizabilidades e hiperpolarizabilidades . . . . .	42
3.5.2. Orbitales moleculares de frontera . . . . .	43
3.5.3. Propiedades de reactividad química . . . . .	45
3.5.4. Parámetros de Hammett . . . . .	45
3.5.5. Tautomería . . . . .	46
<b>4. Resultados y análisis</b>	<b>48</b>
4.1. Tautómero <i>1H</i> . . . . .	48
4.2. Tautómero <i>2H</i> . . . . .	53
4.3. Tautómero <i>4H</i> . . . . .	58
4.4. Análisis de resultados . . . . .	64
<b>5. Conclusiones y recomendaciones</b>	<b>66</b>
5.1. Recomendaciones . . . . .	66
<b>Bibliografía</b>	<b>68</b>
<b>A. Anexo: Alineamiento de moléculas polares</b>	<b>72</b>

# Lista de Tablas

- |   |    |
|---|----|
| 4-1. Propiedades calculadas para el tautómero <i>1H</i> . Momento dipolar ( $\mu$ , en $D$ ), polarizabilidad ( $\alpha$ , en <i>u.a.</i> ), hiperpolarizabilidad de primer orden ( $\beta_{tot}$ , en <i>u.a.</i> ), energías HOMO y LUMO (en <i>u.a.</i> ), dureza ( $\eta$ , en <i>u.a.</i> ), diferencia de energías HOMO y LUMO ( $\Delta E_{L-H}$ , en <i>u.a.</i> ), potencial electroquímico ( $\varsigma$ , en <i>u.a.</i> ), electrofilicidad ( $\varpi$ , en <i>u.a.</i> ), longitud de onda de máxima absorción ( $\lambda_{máx}$ , en <i>nm</i> ) y constantes de Hammett ( $\sum \sigma_{tot}$ ).         | 50 |
| 4-2. Propiedades calculadas para el segundo tautómero <i>1H</i> . Momento dipolar ( $\mu$ , en $D$ ), polarizabilidad ( $\alpha$ , en <i>u.a.</i> ), hiperpolarizabilidad de primer orden ( $\beta_{tot}$ , en <i>u.a.</i> ), energías HOMO y LUMO (en <i>u.a.</i> ), dureza ( $\eta$ , en <i>u.a.</i> ), diferencia de energías HOMO y LUMO ( $\Delta E_{L-H}$ , en <i>u.a.</i> ), potencial electroquímico ( $\varsigma$ , en <i>u.a.</i> ), electrofilicidad ( $\varpi$ , en <i>u.a.</i> ), longitud de onda de máxima absorción ( $\lambda_{máx}$ , en <i>nm</i> ) y constantes de Hammett ( $\sum \sigma_{tot}$ ). | 55 |
| 4-3. Propiedades calculadas para el tautómero <i>4H</i> . Momento dipolar ( $\mu$ , en $D$ ), polarizabilidad ( $\alpha$ , en <i>u.a.</i> ), hiperpolarizabilidad de primer orden ( $\beta_{tot}$ , en <i>u.a.</i> ), energías HOMO y LUMO (en <i>u.a.</i> ), dureza ( $\eta$ , en <i>u.a.</i> ), diferencia de energías HOMO y LUMO ( $\Delta E_{L-H}$ , en <i>u.a.</i> ), potencial electroquímico ( $\varsigma$ , en <i>u.a.</i> ), electrofilicidad ( $\varpi$ , en <i>u.a.</i> ), longitud de onda de máxima absorción ( $\lambda_{máx}$ , en <i>nm</i> ) y constantes de Hammett ( $\sum \sigma_{tot}$ ).         | 59 |

# **Lista de Figuras**

<b>2-1.</b> Representación de la ley de Snell. . . . .	3
<b>2-2.</b> Polarización no lineal en su escala de tiempo natural. . . . .	6
<b>3-1.</b> Representación esquemática de la función de onda para $H_2^+$ . . . . .	33
<b>3-2.</b> Formas tautoméricas para los 1,2,4-triazoles. . . . .	47
<b>4-1.</b> Estructura general del tautómero $1H$ -1,2,4-triazol . . . . .	49
<b>4-2.</b> Gráfica de la correlación entre las constantes de Hammett y la energía del HOMO, para el tautómero $1H$ . Cada punto corresponde a un compuesto en particular, que no se indicara en la figura debido a la saturación de texto. . . . .	51
<b>4-3.</b> Gráfica de la correlación entre las constantes de Hammett y la energía del LUMO, para el tautómero $1H$ . . . . .	52
<b>4-4.</b> Gráfica de la correlación entre las constantes de Hammett y la polarizabilidad, para el tautómero $1H$ . . . . .	52
<b>4-5.</b> Gráfica de la correlación entre las constantes de Hammett y la hiperpolarizabilidad, para el tautómero $1H$ . . . . .	53
<b>4-6.</b> Estructura general del segundo tautómero $1H$ -1,2,4-triazol . . . . .	54
<b>4-7.</b> Gráfica de la correlación entre las constantes de Hammett y la energía del HOMO, para el segundo tautómero $1H$ . . . . .	56
<b>4-8.</b> Gráfica de la correlación entre las constantes de Hammett y la energía del LUMO, para el segundo tautómero $1H$ . . . . .	56
<b>4-9.</b> Gráfica de la correlación entre las constantes de Hammett y la polarizabilidad, para el segundo tautómero $1H$ . . . . .	57
<b>4-10.</b> Gráfica de la correlación entre las constantes de Hammett y la hiperpolarizabilidad, para el segundo tautómero $1H$ . . . . .	57
<b>4-11.</b> Estructura general del tautómero $4H$ -1,2,4-triazol . . . . .	58
<b>4-12.</b> Gráfica de la correlación entre las constantes de Hammett y la energía del HOMO, para el tautómero $4H$ . . . . .	60

<b>4-13.</b> Gráfica de la correlación entre las constantes de Hammett y la energía del LUMO, para el tautómero $4H$ . . . . .	61
<b>4-14.</b> Gráfica de la correlación entre las constantes de Hammett y la polarizabilidad, para el tautómero $4H$ . . . . .	61
<b>4-15.</b> Gráfica de la correlación entre las constantes de Hammett y la hiperpolarizabilidad, para el tautómero $4H$ . . . . .	62
<b>4-16.</b> OMs de frontera HOMO (izquierda) y LUMO (derecha). . . . .	63
<b>A-1.</b> Esquema de la molécula del agua y junto a ella un diagrama de fuerzas de la molécula en un campo eléctrico uniforme. . . . .	72

# Listado de símbolos

## Símbolos con letras latinas

Símbolo	Término	Unidad SI	Definición
$D$	Debye	$3,34 \times 10^{-30} C \cdot m$	-
$E$	Campo eléctrico	$V/m$	Ecuación (2 – 7)
$F$	Operador de Fock	-	Ecuación (3 – 8)
$K$	Número de OAs	-	Ecuación (3 – 2)
$k$	Constante de Kerr	$V/m^{-2}$	Ecuación (2 – 4)
$P$	Polarización macroscópica	$C \cdot m$	Ecuación (2 – 9)
$p$	Momento dipolar atómico	$C \cdot m$	Ecuación (2 – 5)
$R$	Grupo sustituyente	-	-
$u.a.$	Unidades atómicas	-	-

## Símbolos con letras griegas

Símbolo	Término	Unidad SI	Definición
$\alpha$	Polarizabilidad	$C^2 \cdot m^2 \cdot J^{-1}$	Ecuación (3 – 32)
$\beta$	Hiperpolarizabilidad	$C^3 \cdot m^3 \cdot J^{-2}$	Ecuación (3 – 34)
$\eta$	Dureza	$J$	Ecuación (3 – 36)
$\kappa$	Constante de equilibrio	-	Ecuación (3 – 39)
$\mu$	Momento dipolar	$C \cdot m$	Ecuación (3 – 31)

Símbolo	Término	Unidad SI	Definición
$\sigma$	Constantes de Hammett	-	Ecuación (3 – 39)
$\varsigma$	Potencial electroquímico	$J$	Ecuación (3 – 37)
$\chi$	Susceptibilidad	-	Ecuación (2 – 10)
$\varpi$	Electrofilicidad	$J$	Ecuación (3 – 38)

## Subíndices

Subíndice	Término
H	HOMO
L	LUMO
tot	Total
max	Máxima

## Abreviaturas

Abreviatura	Término
<i>CR</i>	Coeficiente de correlación
<i>DFG</i>	Difference-frequency generation (generación de la diferencia de frecuencias)
<i>IUPAC</i>	Unión internacional de Química Pura Aplicada
<i>OA</i>	Atomic orbital (orbital atómico)
<i>OM</i>	Molecular orbital (orbital molecular)
<i>ONL</i>	Óptica no lineal
<i>pNA</i>	<i>p</i> -nitroanilina (sistema de referencia)
<i>SFG</i>	Sum-frequency genera (generación de suma de frecuencias)
<i>SHG</i>	Second-harmonic generation (generación del segundo armónico)
<i>RS</i>	R-cuadrado

# Glosario

**Biáxico:** En los cristales biáxicos existen dos direcciones en las cuales la luz se propaga sin birrefringencia, dos ejes ópticos, donde se verá extinción. En las demás direcciones, la luz viaja como dos rayos con vibraciones mutuamente perpendiculares que difieren al cambiar la dirección cristalográfica<sup>1</sup>.

**Cromóforos:** Conjunto de átomos de una molécula responsable de su color. También se puede definir como una sustancia que tiene muchos electrones capaces de absorber energía o luz visible, y excitarse para así emitir diversos colores, dependiendo de las longitudes de onda de la energía emitida por el cambio de nivel energético de los electrones, de estado excitado a estado basal<sup>2</sup>.

**Lasér de cristal dopado con neodimio:** El medio activo o medio láser se compone de un material cristalino sintético (granate de itrio y aluminio, YAG) dopado con un elemento químico (neodimio, Nd), de ahí el acrónimo del nombre. La cantidad de dopante de neodimio en el material varía según el uso. Los electro-

---

<sup>1</sup>Los cristales y la luz, Fuente [https://www2.uned.es/cristamine/crist\\_opt/cropt\\_luz\\_crist.htm](https://www2.uned.es/cristamine/crist_opt/cropt_luz_crist.htm)

<sup>2</sup>Química.Es, Fuente <https://www.quimica.es/enciclopedia/Cromóforo.html>

nes en estado de menor energía entre los iones del neodimio se excitan para proveer acción láser al medio activo. El medio activo de este tipo de láser, el cristal Nd: YAG, se coloca entre dos espejos recubiertos ópticamente o plateados. Uno de ellos debe ser totalmente plateado y el otro sólo parcialmente. El espejo totalmente plateado refleja por completo la luz y se conoce como espejo completamente reflectante. Por su parte, el espejo parcialmente plateado refleja la mayor parte de la luz pero permite que una pequeña porción de luz a través de él y así produzca el rayo láser<sup>3</sup>.

**Efecto de resonancia:** Este efecto refleja la capacidad de un átomo o grupo de átomos para retirar o donar electrones a través de enlaces. Este efecto es únicamente un concepto de enlace de valencia que describe la estructura electrónica de una molécula cuando se puede dibujar más de una estructura canónica de una molécula. Los efectos de resonancia pueden ser importantes para comprender las distribuciones de carga en las moléculas que resultan de cambios de sustitución bastante alejados del lugar de reacción<sup>4</sup>.

**Efecto inductivo:** Es el resultado de la capacidad de un átomo o grupo de átomos para extraer o donar electrones a través de ciertos en-

<sup>3</sup>Planes, Fuente <https://ferrosplanes.com/laser-neodimio-aplicaciones/>

<sup>4</sup>Química inorgánica, Facultad de Ciencias Aplicadas a la Industria, Universidad Nacional de Cuyo, Fuente <http://fciai.uncuyo.edu.ar/catedras/material-teorico-2018-qi1.pdf>

laces. Los átomos o grupos fuertemente electronegativos son mejores para atraer electrones hacia ellos mismos. Por el contrario, un grupo puede donar electrones a través del marco de enlace. Cuanto más lejos esté el grupo del sitio de reacción, menor será su capacidad para afectar la reacción por inducción. Por ejemplo, el ácido cloro acético es sustancialmente más ácido que el ácido acético. Sin embargo, el aumento de acidez inducido por el cloro electronegativo disminuye cuanto más alejado del carboxilo se coloca.

**Energía libre de Gibbs:** Es una propiedad termodinámica que se puede usar para calcular el máximo de trabajo reversible que puede realizarse mediante un sistema termodinámico a una temperatura y presión constantes.

**Teorema de Koopmans:** Establece que en la teoría de Hartree-Fock (HF) de capa cerrada, la primera energía de ionización de un sistema molecular es igual al negativo de la energía orbital del orbital molecular ocupado más alto (HOMO), mientras que la afinidad electrónica es el negativo de la energía del orbital molecular desocupado más bajo (LUMO). Este teorema lleva el nombre de Tjalling Koopmans, quien publicó este resultado en 1934. El teorema de Koopmans es exacto en el contexto de la teoría restringida de Hartree-Fock si se supone que los orbitales del ion son idénticos a los de la molécula neutra.

Las energías de ionización calculadas de esta manera están en concordancia cualitativa con el experimento: la primera energía de ionización de moléculas pequeñas a menudo se calcula con un error de menos de dos electronvoltios. Por lo tanto, la validez del teorema de Koopmans está íntimamente ligada a la precisión de la función de onda subyacente de Hartree-Fock Teorema de Koopmans<sup>5</sup>.

---

<sup>5</sup>Koopmans theorem, Fuente <https://es.qaz.wiki/wiki/Koopmanstheorem>

# 1. Introducción

Los materiales ópticos no lineales hoy en día tienen un gran potencial para su uso en tecnologías ópticas, por ejemplo, computadores ópticos en los cuales se manipulan fotones para llevar a cabo operaciones lógicas, a diferencia de los electrones en los computadores electrónicos tradicionales [1, 2, 3, 4]. Por ello la importancia de esta rama de la física encargada de estudiar los fenómenos que surgen a partir de la interacción entre haces de luz intensos (como los que se obtienen a partir de fuentes láser) y la materia, siendo de particular interés, la conversión de frecuencias de luz. En general, cuando un material es sometido a campos electromagnéticos intensos (pero por fuera de resonancia de cualquier transición electrónica), el material trasmisirá la misma frecuencia con la que es iluminado, y a su vez generará nuevas frecuencias (también llamadas armónicos), que corresponden a múltiplos enteros de la frecuencia inicial [5].

Por otro lado, es posible usar las herramientas de la síntesis química para desarrollar materiales orgánicos que presenten mejores propiedades ópticas no lineales, que los materiales inorgánicos, en particular, para la generación de armónicos superiores como el segundo [1, 4]. Los materiales orgánicos por excelencia para este tipo de aplicaciones son las moléculas orgánicas con sistemas  $\pi$ -conjugados, ya que exhiben respuestas ópticas no lineales particularmente grandes debido a la alta polarizabilidad de la densidad  $\pi$ -electrónica. Específicamente, en este trabajo se evalúan las propiedades ópticas no lineales (ONL) de derivados de 1,2,4-triazoles. Estos compuestos actualmente están siendo sintetizados en la Universidad de Nariño [6] con el objetivo de evaluar la actividad antifúngica y los resultados de este trabajo exploran una aplicación adicional.

Este trabajo se divide de la siguiente manera: inicialmente se hace un repaso del formalismo físico-matemático que proporciona un entendimiento de los efectos ópticos tanto lineales como no lineales. Posteriormente, se discuten las generalidades de la química computacional y los diferentes parámetros evaluados en este trabajo. En el capítulo 4 se presentan los resultados y su análisis, para finalmente dar una serie de conclusiones y recomendaciones.

## 2. Descripción de fenómenos ópticos

Inicialmente se analizan los procesos históricos más importantes que dieron paso a la óptica no lineal en la ciencia, posteriormente se estudian los aspectos más relevantes de la óptica lineal y se da un formalismo para la polarización lineal, a partir de ello, se estudia la óptica no lineal a través de un campo que, como observaremos, es dependiente de la susceptibilidad por medio de la clásica imagen basada en el modelo de un oscilador anarmónico [5]. La relación entre el campo eléctrico incidente y la polarización es expandida para incluir más campos y analizar los efectos de la óptica no lineal con detalle.

Este capítulo se enfoca en el desarrollo de un formalismo para la susceptibilidad no lineal, como para los efectos de segundo orden y posteriormente, se da un análisis sobre las implicaciones e importancia en nuestro medio de las aplicaciones de la electro-óptica.

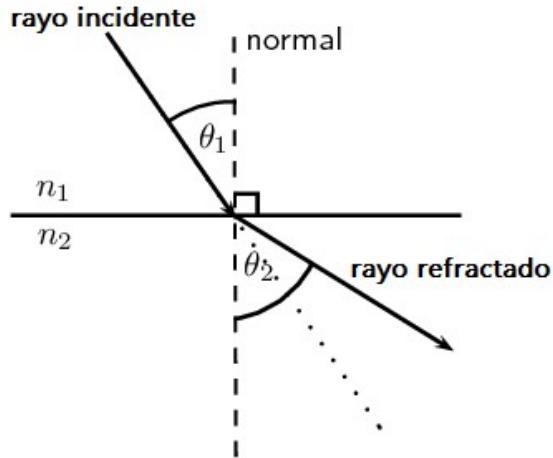
### 2.1. Índice de refracción y ley de Snell

El comportamiento que puede tener la luz al viajar a través de un medio, está controlado, en esencia, por la estructura del material, dicha propiedad se pone en evidencia a través del índice de refracción  $n$ , el cual define una relación entre la velocidad de la luz en el vacío  $c$  y la velocidad de la luz en el medio  $v_m$ :

$$n = \frac{c}{v_m}. \quad (2-1)$$

Se tiene claro que la velocidad de la luz en el vacío es la misma para todas las longitudes de onda, y al encontrarse en un medio, la velocidad es diferente para cada longitud de onda.

Ahora, la relación entre las trayectorias del rayo incidente y del rayo refractado se determinan por la **Ley de Snell**, conocida también como **ley de Snell-Descartes**,



**Figura 2-1.** Representación de la ley de Snell. En general se tiene un rayo de luz que se propaga en un medio  $n_1$  y llega a una superficie de separación con otro medio  $n_2$ , donde una parte se refracta pasando al otro medio, observándose un ángulo diferente en el rayo refractado con respecto a la normal en comparación con el ángulo del rayo incidente. *Fuente: este trabajo.*

descubierta por el matemático holandés Willebroad Snel Van Royen en el año de 1621,

$$n_1 \sin \theta_1 = n_2 \sin \theta_2, \quad (2-2)$$

En la Ecuación 2-2,  $n_1$  y  $n_2$ , representan los índices de refracción de cada medio y  $\sin \theta_1$ ,  $\sin \theta_2$ , representan los senos de los ángulos de incidencia y refracción con la normal, ver Figura 2-1. Pero es de utilidad recalcar para el presente trabajo, que el índice de refracción de un cristal no es el mismo en todas las direcciones, ya que la simetría interna de un cristal es un reflejo de la orientación de los átomos y esto determinará la interacción de la luz con el cristal [7]. De este modo se distinguen dos tipos básicos de comportamiento óptico:

- Isótropo: el cristal presenta el mismo índice de refracción en todas las direcciones. En esta categoría se encuentran los materiales vítreos y los cristales isométricos (granate, fluorita).
- Anisótropo: el cristal presenta diferente índice de refracción en diferentes direcciones cristalográficas. Los cristales de todos los demás sistemas pertenecen a

esta categoría. Los cristales anisótropos son divisibles en dos tipos: Uniáxico, el cual tienen dos índices de refracción (sistema tetragonal y hexagonal) y Biáxico, caracterizado por tres índices de refracción (triclínico, monoclínico y ortorrómbico).

En los cristales anisótropos la luz se descompone en dos rayos de vibración perpendicular y de velocidades diferentes debido a las diferencias en los índices de refracción, que se denominan  $N$  (rayo lento) y  $n$  (rayo rápido). La diferencia entre los índices de refracción extremos ( $N - n$ ) se denomina **Birrefringencia**, que es una propiedad característica de cada cristal.

### 2.1.1. Birrefringencia

Esta propiedad óptica presente en ciertos cuerpos, se conoce también como doble refracción, puesto que, desdobra un rayo de luz incidente en dos rayos linealmente polarizados de manera perpendicular entre sí, como si el material tuviera dos índices de refracción distintos: la primera de las dos direcciones, sigue las leyes normales de la refracción y se conoce como rayo ordinario; la otra tiene una velocidad y un índice de refracción variables y se llama rayo extraordinario. Este fenómeno sólo puede ocurrir si la estructura del material es anisótropa. Este efecto fue descrito por primera vez por el científico danés Rasmus Bartholin en 1669, que lo observó en la calcita, un cristal que tiene una birrefringencia fuerte con un valor de 0,172 el cual se considera extremo. Sin embargo, hasta el siglo *XIX* no se describió correctamente el fenómeno en términos de polarización, con la comprensión de la luz como una onda, cosa que hizo Augustin-Jean Fresnel. La birrefringencia se representa por la relación:

$$\Delta n = N - n \quad (2-3)$$

Donde  $N$  y  $n$  son los índices de refracción para el rayo lento y el rayo rápido, respectivamente. La birrefringencia puede también aparecer en materiales magnéticos, pero variaciones sustanciales en la permeabilidad magnética de materiales son raras a las frecuencias ópticas.

El papel de celofán es un material birrefringente común. En materiales biológicos, indica un ordenamiento de las moléculas, por ejemplo, orientados entre sí, como sucede en un cristal.

Entendida la propiedad de **Birrefringencia** podemos estudiar el **Efecto Kerr**, el cual se considera el inicio del desarrollo de la óptica no lineal [7].

### 2.1.2. Efecto Kerr

Este efecto consiste en una birrefringencia inducida, la cual es causada en un material por un campo eléctrico exterior, fue descubierto en 1875 por el físico escocés John Kerr y, al igual que se explicó en la sección anterior, se caracteriza por la existencia de dos índices de refracción diferentes. Al aplicarse un campo eléctrico en un material, la luz tendrá un índice de refracción diferente según su polarización se presente de forma ortogonal o paralela al campo. La diferencia entre estos índices, se representa de la siguiente forma:

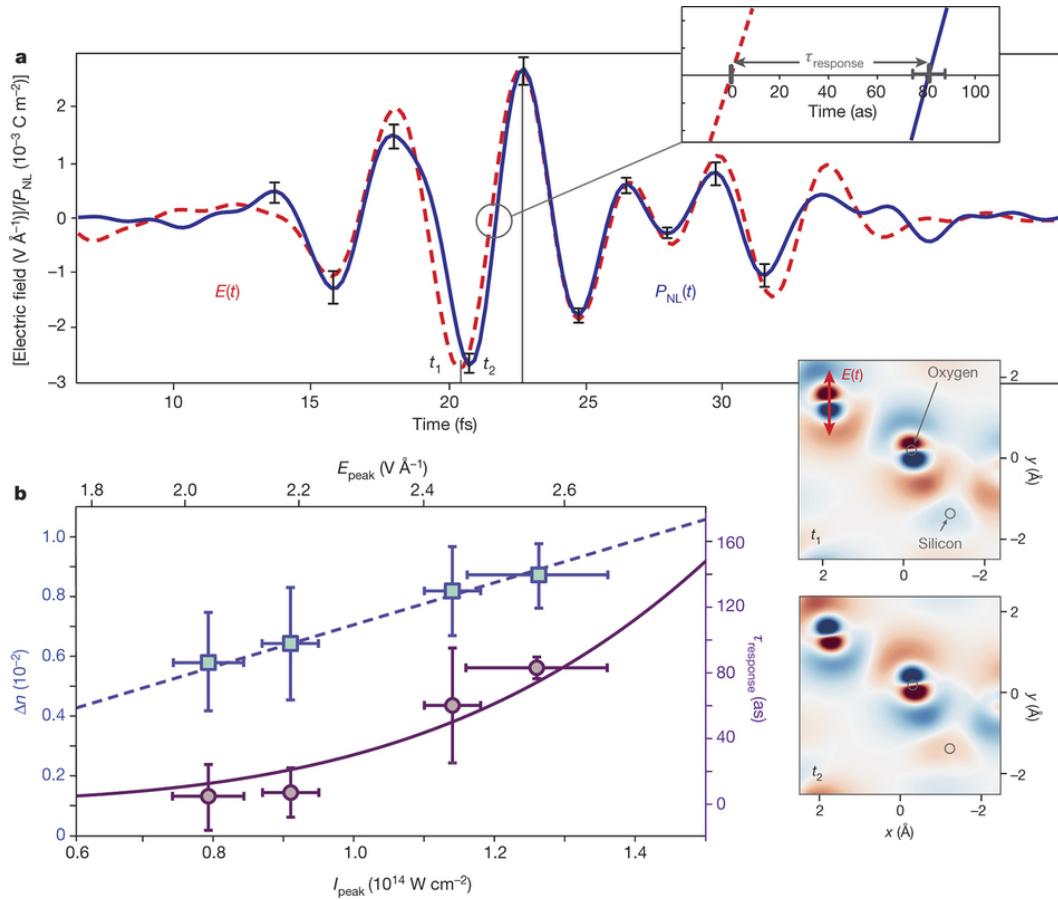
$$\Delta n = \lambda k E^2 \quad (2-4)$$

donde,  $\lambda$  es la longitud de la onda de la luz,  $k$  se conoce como la constante de Kerr y  $E$  es la amplitud del campo eléctrico.

En específico, al paso de un pulso óptico por un material, los átomos que lo constituyen se excitan, pero más tarde pasan a su estado fundamental. Como se sabe, el índice de refracción depende de si los átomos están excitados o si están en su estado fundamental, por lo cual se tendrían dos índices de refracción, uno inicial que sería lineal y, posteriormente, aparecerá un índice de refracción no lineal, el cual, depende de la intensidad del pulso incidente. Se sabe que este efecto no es instantáneo y se observa un retraso que se puede correlacionar con los tiempos de vida media de los estados excitados.

Al observar este efecto en la escala de los attosegundos, como se observa en la Figura 2-2, se confirma un pequeño retraso en cuanto a la respuesta óptica no lineal. Esto se debe a que sólo los electrones fuertemente localizados en los átomos están involucrados en la modificación de la parte real del índice de refracción en el Efecto Kerr. Solo para intensidades elevadas, cercanas a la ruptura del material, se tiene una absorción múltiple de fotones, los cuales modifican la parte imaginaria del índice de refracción.

El Efecto Kerr genera calor en el material. Se observa que tiene dos componentes, una reversible y otra irreversible. La primera asociada a la modificación de la parte real del índice de refracción y la segunda a la parte imaginaria. El calor generado en el proceso puede degradar las futuras aplicaciones electrónicas en la escala de los



**Figura 2-2.** Polarización no lineal en su escala de tiempo natural. (a) Se observa dos pulsos resultantes por el Efecto Kerr y su diferencia en el tiempo. (b) Se enmarca en esta gráfica la medida de la Birrefringencia. *Fuente: tomada de la referencia [8].*

petahercios, por lo que caracterizar en detalle su efecto es de suma importancia. Un resultado sorprendente es que la no linealidad cúbica (tercer orden) asociada al Efecto Kerr no se modifica a altas intensidades, cuando a priori es de esperar que aparecieran términos no lineales de mayor orden [8].

### 2.1.3. Generación de armónicos

Tan solo transcurrió un año desde la invención del primer láser, para obtener un proceso no lineal, denominado *generación de la segunda armónica*, abreviado por sus siglas en inglés como **SHG**, específicamente se utilizó un cristal de cuarzo iluminado con un láser de rubidio operando a 694 nm y obteniendo un nuevo haz a 347 nm [9]. En aquella época no existía una teoría muy detallada, pero solo tardó un año en surgir una teoría que, partiendo del electromagnetismo, explica como se origina el SHG. Se recalca la importancia de las velocidades de fase de las ondas en el material, por lo que, para lograr la máxima eficiencia de doblado en frecuencias, es necesario que las velocidades de fase sean iguales, es decir, que los índices de refracción resulten idénticos a las dos frecuencias ópticas, o que bien, la diferencia de fase posea un valor determinado. Pero un problema latente es que los índices varían con la frecuencia óptica. Pero con cristales birrefringentes se puede ajustar la diferencia de fase de las ondas en dos caminos de propagación en el material, dependiendo de la polarización.

Este fenómeno, que también se conoce como duplicación de frecuencia, es un proceso óptico no lineal en el que dos fotones con la misma frecuencia interactúan con un material no lineal y se “combinan” generando un nuevo fotón con el doble de energía en comparación a los fotones iniciales, o equivalentemente, con el doble de la frecuencia o la mitad de la longitud de onda.

En óptica no lineal, un medio se caracteriza por su tendencia a causar SHG, donde la susceptibilidad de segundo orden es diferente de cero. Se observan casos, en donde casi el 100 % de la energía de la luz, se puede convertir en la frecuencia armónica de orden dos. La aplicación más cotidiana de la SHG es la obtención de luz verde (532 nm) en apuntadores láser. El proceso parte con la emisión de AlGaAs en el IR a 808 nm que se usa para bombar un cristal dopado con Neodimio (Nd:YVO<sub>4</sub> o Nd:YAG) que emite radiación IR a 1064 nm. Esta radiación pasa a través de un cristal no lineal, típicamente KTiOPO<sub>4</sub> (abreviado KTP), que reduce la longitud de onda a 532 nm a través de SHG.

## 2.2. Polarización lineal

Polarización significa “orientación” que proviene de la palabra griega “*Polos*”. Se utiliza con el fin de describir una limitación a una dirección en particular siendo el caso del fenómeno físico a analizar. Para entender mejor el fenómeno de polarización lineal consideramos el ubicar un átomo neutro como un conjunto eléctrico en un campo eléctrico **E**, conjunto constituido por un núcleo cargado positivamente y una nube de electrones con carga negativa. Frente a esta situación el núcleo debido a su carga es empujado en la dirección del campo **E** y los electrones son afectados de manera opuesta. De este modo, si el campo es lo suficientemente grande, podrá separar completamente al átomo<sup>1</sup> y de esta manera ionizarlo, convirtiéndolo en un conductor. Al considerar campos **E** de menor intensidad<sup>2</sup> se establece un equilibrio, perfilando dos regiones en el átomo, una positiva y una negativa, dejando al átomo polarizado.

Ahora el átomo tiene un pequeño momento dipolar **p**, el cual apunta en la misma dirección que **E**, este momento dipolar inducido es directamente proporcional al campo siempre y cuando este último no sea demasiado fuerte, por lo tanto:

$$\mathbf{p} = \alpha \mathbf{E}, \quad (2-5)$$

La constante de proporcionalidad  $\alpha$  se conoce como polarizabilidad atómica y su valor depende de la estructura del átomo en cuestión [10].

Si ahora se considera una molécula, se debe tener en cuenta que la polarización resultante depende de la dirección en la que se aplique el campo eléctrico. Por ejemplo, si consideramos la molécula de dióxido de carbono *CO*<sub>2</sub>, que no tiene un momento dipolar permanente, y ubicamos el eje internuclear a lo largo del eje *x* y aplicamos un campo eléctrico en esta dirección con un valor de 40 *V/nm*, se obtiene una polarizabilidad de 26,024 *u.a.*<sup>3</sup> (unidades atómicas cúbicas) y si aplicamos un campo igual, pero en la dirección perpendicular al eje internuclear, se obtiene una polarizabilidad de 12,750 *u.a.*<sup>3</sup>, de acuerdo a resultados experimentales [11]. Por lo tanto, al aplicar un campo

---

<sup>1</sup>Cuando el campo **E** es muy alto, se arrancan electrones del dieléctrico. Este fenómeno se conoce como ruptura dieléctrica y al máximo campo que el material es capaz de soportar sin romperse se le llama rigidez dieléctrica.

<sup>2</sup>Definidos como campos débiles, los cuales tienen una intensidad mucho menor en comparación a la fuerza de atracción de electrones a los núcleos de las moléculas, que tienen un orden de magnitud entre 10<sup>6</sup> y 10<sup>9</sup> *V/mm*.

para un ángulo arbitrario entre  $0^\circ$  y  $90^\circ$  con respecto al eje  $x$ , se deben encontrar las componentes paralelas y perpendiculares del campo y la polarizabilidad total resultante tiene la forma:

$$\mathbf{p} = \alpha_{\perp} \mathbf{E}_{\perp} + \alpha_{\parallel} \mathbf{E}_{\parallel}, \quad (2-6)$$

Se observa, por lo tanto, que el momento dipolar resultante no tiene la misma dirección que el campo  $\mathbf{E}$  para esta molécula que tiene simetría lineal (en este caso se escogió arbitrariamente el eje  $x$  como eje principal de simetría). Es necesario entonces considerar una ecuación válida para cualquier tipo de simetría molecular, que tiene la forma en general:

$$\left\{ \begin{array}{l} p_x = \alpha_{xx} E_x + \alpha_{xy} E_y + \alpha_{xz} E_z \\ p_y = \alpha_{yx} E_x + \alpha_{yy} E_y + \alpha_{yz} E_z \\ p_z = \alpha_{zx} E_x + \alpha_{zy} E_y + \alpha_{zz} E_z \end{array} \right\}, \quad (2-7)$$

El conjunto de nueve constantes  $\alpha_{ij}$  constituyen el tensor de polarizabilidad para la molécula, cuyo valor depende de la orientación de la molécula respecto al sistema cartesiano de referencia. Sin embargo, siempre es posible escoger los ejes principales, de tal forma que los términos no diagonales ( $\alpha_{yx}, \alpha_{zy}$ , etc.) tengan un valor de cero lo que deja como valores diferentes de cero las tres polarizabilidades:  $\alpha_{xx}, \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$ .

Pero si a diferencia del  $CO_2$ , molécula la cual no tenía un momento dipolar al inicio ya que este fue inducido por el campo aplicado, se tienen moléculas con un momento dipolar permanente tal como la molécula del agua, donde los electrones tienden a agruparse alrededor del átomo de oxígeno, dejando así una carga negativa en el vértice y una carga positiva en el extremo opuesto al vértice, lo que resulta en una polarización permanente, por lo que a este tipo de moléculas se les llama moléculas polares. Al ubicar dicha molécula polar en un campo eléctrico uniforme, experimentará adicionalmente un torque o, en otras palabras, el dipolo molecular permanente experimentará un torque<sup>3</sup> dado por:

$$\mathbf{N} = \mathbf{p} \times \mathbf{E}. \quad (2-8)$$

Ahora se conoce que, en átomos neutros o moléculas no polares, el campo aplicado inducirá en cada uno, un pequeño momento dipolar apuntando en la misma dirección

---

<sup>3</sup>Un diagrama de fuerzas, como el de la molécula misma, se muestra en el **Anexo A**, además se presenta el procedimiento con el cual se obtiene la Ecuación 2-8.

que el campo y, en el caso de una molécula polar, el momento dipolar permanente experimentará un torque, que tiende a alinearla en la dirección del campo [10].

Estos dos mecanismos producen el mismo resultado básico, una gran cantidad de pequeños dipolos apuntando a lo largo de la dirección del campo y, por tanto, el material se polariza. Una medida conveniente de este efecto es la polarización  $\mathbf{P}$ , la cual, en general, se puede definir como el momento dipolar por unidad de volumen.

Los fenómenos ONL surgen de la interacción de la luz con un material. Cuando la luz atraviesa un medio, esta induce un desplazamiento de la distribución de carga debido a las componentes eléctricas de la fuerza de Lorentz<sup>4</sup>. Se sabe bien que para este caso los momentos dipolares eléctricos inducidos, oscilan con la frecuencia del campo aplicado en la aproximación lineal [1]. Como ya se mencionó antes, los momentos dipolares generaran una polarización macroscópica del medio, dada por:

$$\mathbf{P} = \epsilon_0 \chi^{(1)} \mathbf{E}, \quad (2-9)$$

donde el tensor de segundo rango  $\chi^{(1)}$ , es la susceptibilidad macroscópica de primer orden, siendo una característica intrínseca del material y  $\epsilon_0$  se conoce como la permitividad<sup>5</sup> en el vacío [5, 10].

Por tanto, se observa una respuesta del medio al campo aplicado, debido a este efecto el modelo de acoplamiento lineal se mantiene, mientras la amplitud del campo eléctrico es relativamente pequeña en comparación con el campo interno que mantiene los electrones en el átomo o molécula. Si la intensidad del campo aplicado empieza a aumentar, el desplazamiento lineal de la distribución de carga empieza a distorsionarse, siendo necesario llevar a cabo correcciones no lineales al medio polarizado, es así como la polarización puede ser expandida en potencias del campo eléctrico [1].

---

<sup>4</sup>La fuerza de Lorentz se define como:  $F = q \left( \vec{v} \times \vec{B} + \vec{E} \right)$ , donde la contribución de los campos magnéticos débiles es ignorada en la aproximación lineal [10].

<sup>5</sup>Donde  $\epsilon \equiv \epsilon_0 (1 + \chi)$ , donde  $\epsilon$  es llamada la permitividad del material y, si el material no está polarizado, la susceptibilidad es cero y la permitividad es  $\epsilon = \epsilon_0$ .

## 2.3. Polarización no lineal

Inicialmente la susceptibilidad  $\chi$  relaciona la polarización inducida en un medio por un campo incidente. Clásicamente la susceptibilidad se analiza asumiendo que es independiente del campo mientras este sea débil, pero una descripción más compleja de susceptibilidad incluye una dependencia con el campo eléctrico fuerte. En el caso más simple se introduce la dependencia del campo cuando la susceptibilidad y el campo eléctrico son representados por una cantidad escalar real. Esto nos permite enfocarnos en los conceptos no lineales, minimizando la compleja notación, cubriendo los conceptos más generales de la susceptibilidad no lineal [5].

Por ello, considerando un campo eléctrico débil<sup>6</sup>, escribimos la susceptibilidad  $\chi$  como una expansión de la serie de potencias de la siguiente forma:

$$\chi = \chi^{(0)} + \chi^{(1)} \underline{E}(t) + \chi^{(2)} \underline{E}^{(2)}(t) + \dots \quad (2-10)$$

donde,  $\chi^{(0)}$ ,  $\chi^{(1)}$ ,  $\chi^{(2)}$ , ... representan los diferentes ordenes de expansión de la susceptibilidad, indicados como superíndices. La barra bajo el campo eléctrico indica que este representa un campo real en lugar de una amplitud compleja. Las unidades de susceptibilidad de más bajo orden están en  $m/V$ ; para  $\chi^{(2)}$ ,  $m^2/V^2$ , y así sucesivamente, la validez de la Ecuación 2-10 requiere que los órdenes sucesivos en la expansión decrezcan en amplitud rápidamente, del tal manera que:

$$|\chi^{(1)} \underline{E}(t)| \gg |\chi^{(2)} \underline{E}^{(2)}(t)| \gg |\chi^{(3)} \underline{E}^{(3)}(t)| \gg \dots \quad (2-11)$$

Ahora bien, llevando la expansión dada por la Ecuación 2-10 a la Ecuación 2-9, se obtiene:

$$P(t) = \varepsilon_0 \chi^{(0)} + \varepsilon_0 \chi^{(1)} \underline{E}^{(1)}(t) + \varepsilon_0 \chi^{(2)} \underline{E}^{(2)}(t) + \dots \quad (2-12)$$

<sup>6</sup>Estrictamente hablando, la expansión en serie de potencias es una expansión exacta que es válida para cualquier intensidad del campo. Sin embargo, si el campo es débil, solo sobrevive el término lineal, pero cuando la intensidad del campo aumenta, los demás términos empiezan a ser significativos e incluso, pueden llegar a ser más importantes que el término lineal.

Considerando todas las cantidades como reales en la Ecuación 2-12, se debe tener en cuenta que se impone una fase específica que relaciona el campo eléctrico y la polarización total; dicho de otro modo, al escribirse la susceptibilidad  $\chi$  como un número puramente real, indica que se tiene un campo eléctrico que induce una polarización que está en fase con este. Además de ello, se observa en la Ecuación 2-12 que su segundo término muestra una linealidad con una dependencia de  $\chi$  y un campo eléctrico fuerte. Teniendo en cuenta que el primer término representa la susceptibilidad macroscópica debido al momento dipolar permanente que puede tener la molécula. Asumiendo que las posteriores susceptibilidades son reales en la expansión, se tiene que la polarización responde al campo incidente instantáneamente. Esta conclusión es válida para muchas interacciones no lineales tales como, la generación de diferentes frecuencias, la generación de la suma de frecuencias y demás, entre otros [1, 5].

### 2.3.1. Procesos paramétricos

Para los procesos donde la expansión de la Ecuación 2-12 es válida, los efectos no lineales se ilustran considerando un campo incidente constituido por dos ondas planas monocromáticas linealmente polarizadas viajando en la dirección  $z$  [5]. Se representa el campo total incidente como la superposición de dos campos escalares de la siguiente manera:

$$\underline{E} = [E_2 \cos(k_2 z - w_2 t + \phi_2) + E_3 \cos(k_3 z - w_3 t + \phi_3)]. \quad (2-13)$$

Se resalta que por convención se tiene  $w_2 > w_3$ , observando el tercer término de la Ecuación 2-12 y llevando al cuadrado al campo en este término se tiene:

$$\underline{P}^{(2)} = \varepsilon_0 \chi^{(2)} \left[ \begin{array}{l} E_2^2 \cos^2(k_2 z - w_2 t + \phi_2) + E_3^2 \cos^2(k_3 z - w_3 t + \phi_3) \\ + 2E_2 E_3 \cos(k_2 z - w_2 t + \phi_2) \cos(k_3 z - w_3 t + \phi_3) \end{array} \right]. \quad (2-14)$$

La ecuación anterior se puede reescribir en términos de procesos no lineales para ex-

pandirlos con identidades trigonométricas de la siguiente manera:

$$\underline{P}^{(2)} = \varepsilon_0 \chi^{(2)} \begin{bmatrix} \frac{1}{2} E_2^2 \cos [2(k_2 z - w_2 t + \phi_2)] \\ + \frac{1}{2} E_3^2 \cos [2(k_3 z - w_3 t + \phi_3)] \\ + \frac{1}{2} (E_2^2 + E_3^2) \\ + E_2 E_3 \cos ([k_2 + k_3] z - [w_2 + w_3] t + [\phi_2 + \phi_3]) \\ + E_2 E_3 \cos ([k_2 - k_3] z - [w_2 - w_3] t + [\phi_2 - \phi_3]) \end{bmatrix}, \quad (2-15)$$

que físicamente, se puede interpretar como:

$$\underline{P}^{(2)} = \varepsilon_0 \chi^{(2)} \begin{bmatrix} \text{Segundo armónico de } w_2 \\ \text{Segundo armónico de } w_3 \\ \text{Campo rectificado ópticamente} \\ \text{Suma de frecuencias de } w_2 \text{ y } w_3 \\ \text{Diferencia de frecuencias entre } w_2 \text{ y } w_3 \end{bmatrix}.$$

La Ecuación 2-15 muestra que dos ondas planas incidentes generan diversos procesos [5], tales como:

- SFG (sum-frequency generation) por sus siglas en inglés y entendido como la generación de suma de frecuencias. Este proceso consiste en la interacción de dos fotones con un material no lineal para generar un nuevo fotón con una frecuencia, equivalente a la suma de las frecuencias de los fotones iniciales, por lo tanto, se obtiene una señal con frecuencia  $w_2 + w_3 = w_1$ .
- DFG (difference-frequency generation) por sus siglas en inglés, siendo la generación de la diferencia de frecuencias. Este fenómeno se basa en la aniquilación de fotones, los cuales a su vez generan un fotón cuya frecuencia es igual a la diferencia de las frecuencias de los fotones iniciales, por lo tanto, se obtiene una señal con frecuencia  $w_2 - w_3 = w_1$ .
- SHG (Second-Harmonic generation) por sus siglas en inglés, entendido como la generación del segundo armónico. El cual es un caso especial de SFG, donde los fotones incidentes tienen la misma energía, por ello, se obtiene una señal con frecuencia  $2w_2$  o

$2w_3$ .

- Rectificación óptica, que es un caso especial de DFG, donde  $w_2 = w_1$ .

La notación compleja de un campo, es muy eficiente para procesos lineales como para procesos no lineales [5], por lo tanto, utilizaremos dicha notación de la siguiente manera:

$$\underline{P}^2 = \varepsilon_0 \chi^{(2)} \underline{E}_{tot}^2 = \varepsilon_0 \chi^{(2)} \left( \frac{1}{2} \sum_n A(w_n) e^{-iw_n t} + c.c. \right)^2. \quad (2-16)$$

En la Ecuación 2-16 se tiene  $A(w_n)$  como las amplitudes complejas para cada una de las componentes de la frecuencia,  $w_n$ . La posibilidad de más de dos campos es incluida en la sumatoria, sobre el numero total de campos distintos  $n$ , se incluye un factor de  $\frac{1}{2}$ , puesto que:

Inicialmente un campo real se escribe la siguiente forma:

$$\underline{E} = E_0 \cos(kz - wt + \phi), \quad (2-17)$$

el cual, se reescribe de la siguiente manera:

$$\underline{E} = \frac{1}{2} A e^{i(kz - wt)} + c.c., \quad (2-18)$$

donde:

$$A = E_0 e^{i\phi}, \quad (2-19)$$

que, por notación, se puede escribir como:

$$\underline{E} = A e^{i(kz - wt)} + c.c.. \quad (2-20)$$

Es de resaltar la notación a utilizar puesto que como observaremos a continuación, depende de dicha notación la ecuación obtenida para la intensidad. La intensidad usando la notación compleja de la Ecuación 2-18 es:

$$I = \frac{n |A|^2}{2\mu_0 c}, \quad (2-21)$$

A diferencia de utilizar la definición en la Ecuación 2-20 ,dada por:

$$I = \frac{2n |A'|^2}{\mu_0 c}. \quad (2-22)$$

Por lo que cabe resaltar que se utilizara la notación dada por la Ecuación 2-18 y la intensidad dada por la Ecuación 2-21.

## 2.4. Origen clásico de la no linealidad

La mecánica cuántica explica en su totalidad la susceptibilidad no lineal, pero la mecánica clásica nos muestra muchas de sus propiedades cualitativas. En el modelo clásico, se tiene la interacción de un campo incidente con un material siendo en específico, la interacción del campo ya mencionado con los electrones del material [5, 12].

Para un medio dieléctrico en el modelo clásico, los electrones del medio se mantienen en equilibrio por un modelo de pozo de potencial cuadrático. La forma de la pared, para el orden más bajo, es cuadrática. Sin embargo, al aumentar la intensidad del campo incidente, los electrones se alejan del punto de equilibrio, siendo notable dicha desviación con el potencial puramente cuadrático [5, 13]. Clásicamente un electrón en un pozo de potencial experimenta, una fuerza restauradora, dada por:

$$\vec{F} = -\nabla U, \quad (2-23)$$

donde  $U$  es la energía potencial. Esta fuerza restauradora que experimentan los electrones en el pozo de potencial, es la misma para un oscilador armónico masa-resorte, para nuestro caso, consideramos el modelo de una masa con un resorte no lineal, llamado oscilador anarmónico. La respuesta anarmónica clásica es una perturbación de la solución del oscilador armónico lineal.

### 2.4.1. Oscilador armónico unidimensional

En el modelo clásico, un electrón de masa  $m$  y carga  $-e$  se sitúa en un pozo de potencial cuadrático, unidimensional [14], donde solo se consideran interacciones lineales, la

energía potencial del electrón es cuadrática en su desplazamiento, de la forma:

$$\underline{U} = \frac{1}{2} m w_0^2 \underline{X}^2, \quad (2-24)$$

donde  $w_0$  denota una frecuencia angular característica. La fuerza restauradora,  $\underline{F}_r$ , en el electrón viene dada por:

$$\underline{F}_r = -m w_0^2 \underline{X}. \quad (2-25)$$

La anterior ecuación trata la ley de Hooke, con  $m w_0^2$  actuando como la constante del resorte; a su vez, se tiene que  $w_0$  se interpreta como una frecuencia resonante<sup>7</sup>

Por lo tanto, un electrón en el material no está completamente aislado, otras fuerzas actúan sobre este, tales como una fuerza de amortiguación proporcional a su velocidad [5]. Agrupando las fuerzas de amortiguación, se obtiene:

$$\underline{F}_d = -m \Gamma \frac{d \underline{X}}{dt}, \quad (2-26)$$

donde  $\Gamma$  es la taza de amortiguamiento fenomenológico. Además de ello tenemos en cuenta que cuando un campo eléctrico se aplica sobre el sistema, el electrón experimenta una fuerza adicional dada por la siguiente expresión:

$$\underline{F}_e = -e \underline{E}(t). \quad (2-27)$$

Igualando las anteriores fuerzas a la ley de Newton, obtenemos como resultado:

$$m \frac{d^2 \underline{X}}{dt^2} = -m \Gamma \frac{d \underline{X}}{dt} - m w_0^2 \underline{X} - e \underline{E}. \quad (2-28)$$

Se debe recalcar que el campo eléctrico se asume como monocromático y linealmente polarizado y escrito en términos de la amplitud compleja, como indica la siguiente expresión:

$$\underline{E} = \frac{1}{2} A e^{-i \omega t} + c.c. \quad (2-29)$$

---

<sup>7</sup>Todo cuerpo o sistema tiene una, o varias, frecuencias características. Cuando un sistema es excitado a una de sus frecuencias características, su vibración es la máxima posible.

La respuesta lineal al campo es un desplazamiento electrónico que oscila a la misma frecuencia que el campo, pero posiblemente fuera de fase.

$$\underline{X} = \frac{1}{2} x e^{-i\omega t} + c.c. \quad (2-30)$$

El cambio de fase del desplazamiento es incorporado en  $x$ , siendo una amplitud compleja independiente del tiempo. Sustituyendo la Ecuación 2-30 en la Ecuación 2-28 del oscilador armónico, nos permite obtener la siguiente expresión:

$$x = -\frac{eA}{mD(w)}, \quad (2-31)$$

donde:

$$D(w) = w_0^2 - w^2 - i\omega\Gamma. \quad (2-32)$$

La Ecuación 2-31 proporciona el desplazamiento como una respuesta lineal. Suponemos que los electrones en un material son independientes entre sí, de modo que la amplitud compleja de la polarización lineal está relacionada con el desplazamiento por:

$$P = -Nex = \frac{Ne^2A}{mD(w)}, \quad (2-33)$$

Donde  $N$  es la densidad numérica de los electrones oscilando en el medio y donde se ignoraron las correcciones del campo local. La polarización lineal y las amplitudes del campo complejo son relacionadas por la siguiente expresión:

$$P = \epsilon_0\chi^{(1)}A. \quad (2-34)$$

Obteniendo la susceptibilidad de primer orden  $\chi^{(1)}$  (lineal). Igualando la Ecuación 2-34 y la Ecuación 2-33 y resolviendo para la susceptibilidad lineal:

$$\chi^{(1)} = \frac{Ne^2}{\epsilon_0 m D(w)}. \quad (2-35)$$

La Ecuación 2-35 da la forma de dispersión para el índice de refracción:

$$n^2 = 1 + \chi^{(1)}. \quad (2-36)$$

donde suponemos que la frecuencia está lejos de la resonancia, por lo que la parte imaginaria de  $\chi^{(1)}$  es pequeña y, por lo tanto, la absorción es insignificante.

### 2.4.2. Oscilador anarmónico unidimensional

Inicialmente se asumió que el electrón reside en un pozo de potencial cuadrático, el primer cambio que se considera es un potencial con contribuciones de más alto orden [5, 10], de tal forma que el potencial se define como:

$$U = \frac{1}{2}mw_0^2\underline{X}^2 + \frac{1}{3}am\underline{X}^3 + \frac{1}{4}bm\underline{X}^4 + \dots, \quad (2-37)$$

Donde  $a$  y  $b$  son los coeficientes de expansión para el pozo de potencial, en particular, para materiales que exhiben simetría de inversión, llamados materiales centro-simétricos;  $U(x) = U(-x)$ , siendo la corrección de primer orden cero:  $a = \text{cero}$ . En el caso general, se incluyen las dos primeras correcciones del pozo de potencial cuadrático, por lo que la definición de la fuerza restauradora es la siguiente:

$$\underline{F}_r = -mw_0^2\underline{X} - ma\underline{X}^2 - mb\underline{X}^3. \quad (2-38)$$

La segunda ley de Newton es similar a la Ecuación 2-28 pero teniendo en cuenta las correcciones ya mencionadas, se obtiene, por lo tanto:

$$\frac{d^2\underline{X}}{dt^2} + \Gamma \frac{d\underline{X}}{dt} + w_0^2\underline{X} + a\underline{X}^2 + b\underline{X}^3 = -\eta \frac{eE}{m}. \quad (2-39)$$

El parámetro  $\eta$  es un número adimensional igual a 1 y se introduce para identificar el orden de la expansión en cálculos subsiguientes. Para un pequeño desplazamiento, una aproximación de la perturbación es tomar el desplazamiento y escribirlo como una expansión en series de potencias:

$$\underline{X} = \eta\underline{X}^{(1)} + \eta^{(2)}\underline{X}^{(2)} + \eta^{(3)}\underline{X}^{(3)} + \dots, \quad (2-40)$$

Sustituyendo la Ecuación 2-40 en la Ecuación 2-39 se obtiene una ecuación con términos multiplicados por  $\eta$ ,  $\eta^{(2)}$ ,... Separando la expresión en ecuaciones para los órdenes de  $\eta$ , obtenemos:

$$\eta : \frac{d^2 \underline{X}^{(1)}}{dt^2} + \Gamma \frac{d \underline{X}^{(1)}}{dt} + w_0^2 \underline{X}^{(1)} = -\frac{e \underline{E}}{m}, \quad (2-41)$$

$$\eta^2 : \frac{d^2 \underline{X}^{(2)}}{dt^2} + \Gamma \frac{d \underline{X}^{(2)}}{dt} + w_0^2 \underline{X}^{(2)} + a \left( \underline{X}^{(1)} \right)^2 = 0, \quad (2-42)$$

$$\eta^3 : \frac{d^2 \underline{X}^{(3)}}{dt^2} + \Gamma \frac{d \underline{X}^{(3)}}{dt} + w_0^2 \underline{X}^{(3)} + 2a \underline{X}^{(1)} \underline{X}^{(2)} + b \left( \underline{X}^{(1)} \right)^3 = 0. \quad (2-43)$$

Se conoce que en sistemas centro simétricos,  $a = cero$ , para que la fuerza restauradora cuadrática en la Ecuación 2-39 sea cero y la respuesta de segundo orden desaparezca,  $\underline{X}^{(2)} = 0$ . Si las Ecuaciones 2-41 hasta la 2-43 para más alto orden en  $\eta$  son todas satisfechas, se prueba la validez de la Ecuación 2-39 y a su vez la Ecuación 2-40 es válida y así los ordenes sucesivos de  $\eta$  indican sucesivamente contribuciones de decrecimiento para el desplazamiento. En la aproximación de la perturbación, la ecuación de más bajo orden en  $\eta$  es resuelta y dicho resultado es utilizado en la ecuación con el siguiente orden. Por lo tanto la Ecuación 2-41 es utilizada para encontrar  $\underline{X}^{(1)}$ , el cual, se sustituye en la Ecuación 2-42 para encontrar  $\underline{X}^{(2)}$  y así sucesivamente. Se resuelve la ecuación de mas bajo orden, la Ecuación 2-41, con la solución dada por la Ecuación 2-31, antes de pasar a la siguiente solución de orden superior<sup>8</sup>.

Extendemos la solución lineal al caso donde la entrada consiste en una superposición de dos campos en diferentes frecuencias:

$$\underline{E} = \frac{1}{2} A_1 e^{-i w_1 t} + \frac{1}{2} A_2 e^{-i w_2 t} + c.c. \quad (2-44)$$

Este campo impulsa el desplazamiento, y para el primer orden en  $\eta$ , el desplazamiento total lineal se define como:

$$\underline{X}^{(1)} = \frac{1}{2} x_1^{(1)} e^{-i w_1 t} + \frac{1}{2} x_2^{(2)} e^{-i w_2 t} + c.c. \quad (2-45)$$

---

<sup>8</sup>Hasta aquí los resultados corresponden a un campo monocromático, siendo los subsecuentes los correspondientes a un campo policromático.

Donde  $x_1^{(1)}$  y  $x_2^{(2)}$  son amplitudes complejas del desplazamiento lineal, de las cuales su forma viene dada por la Ecuación 2-31, se tiene en cuenta que el desplazamiento lineal aparece como un término en la ecuación de orden  $\eta^2$ , Ecuación 2-42. Para encontrar la corrección de segundo orden al desplazamiento, se sustituye la Ecuación 2-45 en la Ecuación 2-42:

$$\frac{d^2 \underline{X}^{(2)}}{dt^2} + \Gamma \frac{d \underline{X}^{(2)}}{dt} + w_0^2 \underline{X}^{(2)} + a \left( \frac{1}{2} x_1^{(1)} e^{-iw_1 t} + \frac{1}{2} x_2^{(2)} e^{-iw_2 t} + c.c. \right)^2 = 0. \quad (2-46)$$

En el último término, los desplazamientos lineales son cuadrados y no homogéneos, contribuyendo con términos para la suma y diferencia de frecuencias para las frecuencias incidentes. En general, las contribuciones de segundo orden son pequeñas perturbaciones al movimiento lineal, las componentes de las diferentes frecuencias se consideran independientes unas de las otras.

La Ecuación 2-46 es resuelta para una frecuencia en particular del término al cuadrado. Por lo que se toma particularmente la siguiente condición  $w_1 > w_3 = w_1 - w_2$  por lo que el desplazamiento de segundo orden se escribe  $\underline{X}^{(2)}(w_3)$ , teniendo en cuenta la convención de que  $w_1 > w_2 \geq w_3$ .

El desplazamiento de segundo orden para  $w_3$ , se obtiene resolviendo la Ecuación 2-46:

$$\frac{d^2 \underline{X}^{(2)}}{dt^2} + \Gamma \frac{d \underline{X}^{(2)}}{dt} + w_0^2 \underline{X}^{(2)} = - \left( a \frac{1}{2} x_1^{(1)} x_2^{(1)*} e^{-iw_3 t} + c.c. \right). \quad (2-47)$$

La Ecuación 2-47 tiene la forma de un oscilador armónico lineal llevando un término para  $w_3$ . La solución se obtiene con el mismo procedimiento usado para obtener la solución de primer orden. El desplazamiento de segundo orden se define:

$$\underline{X}^{(2)} = \frac{1}{2} x^{(2)} e^{-iw_3 t} + c.c. \quad (2-48)$$

Llevamos la Ecuación 2-48 a la Ecuación 2-47, se evalúa las derivadas con respecto al tiempo y se simplifica, de modo que

$$\left[ -w_3^2 x^{(2)} - iw_3 \Gamma x^{(2)} + w_0 x^{(2)} + a x_1^{(1)} x_2^{(1)*} \right] e^{-iw_3 t} + c.c. = 0. \quad (2-49)$$

Las amplitudes lineales complejas  $x_1^{(1)}$  y  $x_2^{(1)}$  se obtienen de la Ecuación 2-31 para obtener la solución de segundo orden para la amplitud compleja, donde

$$x^{(2)}(w_3) = \frac{-ae^2 A_1 A_2^*}{m^2 D(w_1) D^*(w_2) D(w_3)}. \quad (2-50)$$

Se resuelve para  $\chi^{(2)}$  usando  $x^{(2)}$  de la misma forma que encontramos  $\chi^{(1)}$  usando  $x^{(1)}$ . La amplitud compleja para la polarización no lineal de segundo orden es

$$P^{(2)} = -Nex^{(2)}. \quad (2-51)$$

La amplitud compleja,  $P^{(2)}$ , se encuentra de la Ecuación 2-36, resolviendo solo para el término de diferencia de frecuencias,

$$P^{(2)} = \varepsilon_0 \chi^{(2)} A_1 A_2^*. \quad (2-52)$$

Con la Ecuación 2-52 y 2-51 se encuentra:

$$\chi^{(2)}(w_3; w_1, -w_2) = \frac{Nae^3}{\varepsilon_0 m^2 D(w_1) D^*(w_2) D(w_3)}. \quad (2-53)$$

La notación  $\chi^{(2)}(w_3; w_1, -w_2)$ , indica una dependencia de las tres frecuencias. La primera frecuencia corresponde a la polarización no lineal, la segunda corresponde a las frecuencias incidentes. El signo negativo antes de  $w_2$  indica una dependencia compleja conjugada en la Ecuación 2-53. La susceptibilidad de segundo orden es relacionada a la susceptibilidad de primer orden al observarse que  $D(w)$  es relacionada a  $\chi^{(1)}$ , con la Ecuación 2-35. con esta sustitución, la Ecuación 2-53 se convierte en

$$\chi^{(2)}(w_3; w_1, -w_2) = \frac{am\varepsilon_0^2}{N^2 e^3} \chi^{(1)}(w_1) \chi^{(1)*}(w_2) \chi^{(1)}(w_3). \quad (2-54)$$

Para los casos donde las frecuencias no están cerca de la absorción,  $\chi = \chi^*$ . La Ecuación 2-54, resalta que el modelo del oscilador anarmónico clásico da una conexión entre las susceptibilidades de primer y segundo orden. La Ecuación 2-54 se generaliza para tener en cuenta la naturaleza tensorial de un material,

$$\chi_{ijk}^{(2)}(w_1; w_2, w_3) = \chi_{ii}^{(1)} \chi_{jj}^{(1)} \chi_{kk}^{(1)} \Delta_{ijk}. \quad (2-55)$$

La Ecuación 2-55 se conoce como la regla de Miller (Miller, 1964) [15]. La cantidad  $\Delta$ , es llamada delta de Miller y en muchos casos de un material a otros es casi una constante. Por lo tanto hay una relación entre el índice de refracción y  $\chi^{(1)}$ . La regla de Miller muestra la tendencia general de que los materiales con mayor índice de refracción, también poseen una susceptibilidad de segundo orden mayor. Además, al mantener  $\Delta$  constante, la regla de Miller se usa para estimar las características de dispersión  $\chi^{(2)}$ .

#### 2.4.3. Efectos de tercer orden en medios centro-simétricos

El estudio de,  $\chi^{(3)}$ , es similar al estudio de  $\chi^{(2)}$  tratado anteriormente, el cual consiste en la sustitución de las soluciones de primer y segundo orden en la Ecuación 2-43 y se resuelve para  $\chi^{(3)}$ . En medios no centro-simétricos, el término de desplazamiento de segundo orden en la Ecuación 2-40 domina sobre los términos de tercer orden, se destaca el desplazamiento de tercer orden considerando la centro-simetría del medio, donde el desplazamiento de segundo orden es cero,  $a = \text{cero}$  en la Ecuación 2-39. En este caso, la respuesta del tercer orden,  $\underline{X}^{(3)}$ , es relacionado con  $(\underline{X}^{(1)})^3$ . Se tiene en cuenta que cuando se lleva al cubo el desplazamiento de primer orden, varios acoplamientos posibles de las amplitudes de entrada pueden producir la misma frecuencia de desplazamiento.

Por ejemplo, se tiene el caso para dos frecuencias incidentes  $w_1$  y  $w_2$ , donde se desea estudiar el desplazamiento no lineal para la misma frecuencia de una de las incidentes, se obtiene el producto

$$\begin{aligned} (\underline{X}^{(1)})^3 &= \frac{1}{8} \left( x_1^{(1)} e^{-iw_1 t} + x_2^{(1)} e^{-iw_2 t} + \text{c.c.} \right) \\ &\times (x_1^{(1)*} e^{-i(w_1-w_1)t} + x_2^{(1)*} e^{-i(w_2-w_2)t} + (x_1^{(1)})^2 e^{-i(w_1+w_1)t} \\ &+ (x_2^{(1)})^2 e^{-i(w_2+w_2)t} + 2x_1^{(1)} x_2^{(1)} e^{-i(w_1+w_2)t} + 2x_1^{(1)*} x_2^{(1)*} e^{-i(w_1-w_2)t} + \text{c.c.}) \end{aligned} \quad (2-56)$$

De todas las posibles frecuencias salientes, se considera solo el desplazamiento inducido para  $w_1$ , y solo se estudia

$$(\underline{X}^{(1)})^3|_{w_1} = \frac{1}{8} \left[ 3 (x_1^{(1)})^2 x_1^{(1)*} + 6 x_1^{(1)} x_2^{(1)} x_2^{(1)*} \right] e^{-iw_1 t} + \text{c.c.} \quad (2-57)$$

La Ecuación 2-57 muestra dos tipos de primer orden para acoplamientos de segundo orden que conducen a una frecuencia de  $w_1$  con emparejamientos dados por:

$$w_1 = w_1 + w_1 - w_1, \quad w_1 = w_1 + w_2 - w_2. \quad (2-58)$$

De la Ecuación 2-57 para  $\chi^{(3)}$ , se procede de la misma manera para  $\chi^{(2)}$ , se sustituye la Ecuación 2-57 a la Ecuación 2-43:

$$\frac{d^2 \underline{X}^{(3)}}{dt^2} + \Gamma \frac{d \underline{X}^{(3)}}{dt} + w_0^2 \underline{X}^{(3)} + \left[ \frac{3b}{8} \left( x_1^{(1)} \right)^2 x_1^{(1)*} e^{-iw_1 t} + \frac{3b}{4} x_1^{(1)} x_2^{(1)} x_2^{(1)*} e^{-iw_1 t} + c.c. \right] = 0. \quad (2-59)$$

La solución de tercer orden para un desplazamiento no lineal en  $w_1$  es:

$$x^3(w_1) = -\frac{3be^3}{8m^3} \frac{A_1}{D^2(w_1)} \left[ \frac{|A_1|^2}{D(w_1)D^*(w_1)} + 2 \frac{|A_2|^2}{D(w_2)D^*(w_2)} \right]. \quad (2-60)$$

Por lo tanto, la amplitud compleja de la polarización de tercer orden se define como:

$$P^{(3)}(w_1) = \frac{3Nbe^4}{8m^3} \frac{A_1}{D^2(w_1)} \left[ \frac{|A_1|^2}{D(w_1)D^*(w_1)} + 2 \frac{|A_2|^2}{D(w_2)D^*(w_2)} \right]. \quad (2-61)$$

De esta expresión, se puede observar las contribuciones para las amplitudes complejas de la polarización, y comúnmente una susceptibilidad es utilizada para cada término, por lo que la Ecuación 2-61 es rescrita como:

$$P^{(3)}(w_1) = \frac{3\varepsilon_0}{4} \chi^{(3)}(w_1; w_1, w_1, -w_1) A_1 |A_1|^2 + \frac{3\varepsilon_0}{2} \chi^{(3)}(w_1; w_1, w_2, -w_2) A_1 |A_2|^2. \quad (2-62)$$

## 2.5. Análisis de la susceptibilidad no lineal de segundo orden

Retornando a los procesos  $\chi^{(2)}$ , se realiza la misma derivación de perturbación para incluir todos los componentes de frecuencia posibles para la polarización no lineal, no

solo en la frecuencia de diferencia en  $w_3$ . El resultado de tal procedimiento es una polarización no lineal de segundo orden:

$$\underline{P}^{(2)}(t) = \frac{Nea}{4} \left(\frac{e}{m}\right)^2 \sum_{n,m} \frac{A(w_n) A(w_m)}{D(w_n) D(w_m) D(w_n + w_m)} e^{-i(w_n + w_m)t}. \quad (2-63)$$

La suma es sobre  $m$  y  $n$ , los cuales suman sobre todas las frecuencias en el campo, siendo positivas o negativas. Las frecuencias negativas provienen de los términos complejos conjugados: por ejemplo, cuando dos láseres están presentes, las frecuencias incidentes presentes son  $\pm w_1$  y  $\pm w_2$ . Se resalta que cuando se trabaja con frecuencias negativas, se tiene;  $A(-w) = A^*(w)$ . Por lo tanto, cada término en la suma de la Ecuación 2-63 tiene un conjugado complejo asociado para que la expresión general sea una cantidad real [5].

En esta sección, se combina las cantidades microscópicas dentro de un solo coeficiente de acoplamiento  $\chi^{(2)}(w_m + w_n; w_m, w_n)$ , específico para cada acoplamiento de frecuencia. Debido a esto la Ecuación 2-63 se reescribe

$$\underline{P}^{(2)}(t) = \frac{\varepsilon_0}{4} \sum_{n,m} \chi^{(2)}(w_m + w_n; w_m, w_n) A(w_m) A(w_n) e^{-i(w_n + w_m)t}. \quad (2-64)$$

La dependencia de la frecuencia de  $\chi^{(2)}(w_m + w_n; w_m, w_n)$  refleja la dependencia en tres frecuencias. El modelo clásico para la susceptibilidad no lineal a una dependencia explícita de la frecuencia, como se observa en la Ecuación 2-53. En la Ecuación 2-64 se tiene en primer lugar la frecuencia de la polarización no lineal y posteriormente las de los campos incidentes, un factor de  $\frac{1}{4}$  hace que la polarización no lineal sea consistente con la expansión en serie de potencias, dada por la Ecuación 2-10 y la definición de la amplitud de un campo complejo dado por la Ecuación 2-16.

### 2.5.1. Degeneración del campo

La Ecuación 2-64 provee la polarización no lineal total de segundo orden bajo la asunción que cada campo es distinto, las posteriores ecuaciones también están bajo dicha asunción. Pero para estudiar los resultados de los efectos de la degenerancia, se inicia con un campo eléctrico como en la Ecuación 2-64 y lo llevamos al cuadrado:

$$\underline{E}^2 = \frac{1}{4}(2|A_1|^2 + 2|A_2|^2 + (A_1^2 e^{-i2w_2 t} + 2A_1 A_2^* e^{-i(w_1-w_2)t} + 2A_1 A_2 e^{-i(w_1+w_2)t} + c.c.)). \quad (2-65)$$

Como se observa, esta relación da como resultado todas las sumas y diferencias posibles de las frecuencias de entrada. Si solo se tiene en cuenta el proceso de suma de frecuencias, todos los otros términos de cada una de las frecuencias en la Ecuación 2-65 son ignoradas, incluyendo  $2w_1$  y  $2w_2$ ; sin embargo, en el límite,  $w_2 \rightarrow w_1$ ,  $2w_1, 2w_2$  y  $w_1 + w_2$ , todos tienen la misma frecuencia. Por lo tanto, el caso del límite necesita sea corregido incluyendo todos los términos de la Ecuación 2-65, resultando en el mismo procedimiento de SFG.

### 2.5.2. Propiedades tensoriales de la susceptibilidad

Hasta ahora se tiene la susceptibilidad no lineal como un escalar donde  $\chi^{(2)}(w_m + w_n; w_m, w_n)$  conecta una polarización no lineal en  $w_n + w_m$  para dos frecuencias incidentes  $w_n$  y  $w_m$ . Sin embargo, en óptica lineal, es necesario tener en cuenta acoplamientos más grandes. Una expresión más general que conecte las componentes cartesianas dadas de la polarización no lineal para cada posible combinación en la frecuencia y con cada posible combinación de las direcciones de los campos, está dada por:

$$\underline{P}_i^{(2)}(t) = \frac{\varepsilon_0}{4} \sum_{m,n} \sum_{j,k} \chi_{ijk}^{(2)}(w_m + w_n; w_m, w_n) A_j(w_m) A_k(w_n) e^{-i(w_1-w_2)t}. \quad (2-66)$$

Los índices  $i$ ,  $j$ , y  $k$  corresponden a las componentes cartesianas  $x$ ,  $y$ , y  $z$ . La susceptibilidad de segundo orden en la Ecuación 2-66, corresponde a un tensor de rango 3 que conecta cada componente cartesiana de los campos para las frecuencias incidentes que a su vez nos muestran las componentes cartesianas de la polarización. En efecto se observa que la susceptibilidad se transforma de acuerdo a las reglas tensoriales [5].

La Ecuación 2-66 se simplifica considerablemente, ya que la mayoría de las situaciones involucran campos de entrada polarizados linealmente acoplados a campos de salida

polarizados linealmente. La polarización no lineal se puede expresar como una suma sobre todas las frecuencias con amplitudes de polarización complejas,

$$\underline{P}_i^{(2)}(t) = \sum_{n,m} P_i^{(2)}(w_m + w_n) e^{-i(w_1 - w_2)t}. \quad (2-67)$$

Además, la Ecuación 2-67 incluye cada posible combinación en las frecuencias mientras en la práctica solo un subconjunto de frecuencias es de interés. En situaciones comunes, la amplitud compleja de la polarización no lineal es proporcional al producto de dos amplitudes del campo complejas en las frecuencias de entrada y una sola no linealidad efectiva [5]. Por ejemplo, la expresión para la contribución de la polarización no lineal para el proceso de SFG simplificado es:

$$P^{(2)}(w_{sum} = w_1 + w_2) = \varepsilon_0 \chi_{eff}^{(2)} A(w_1) A(w_2). \quad (2-68)$$

Donde  $\chi_{eff}$  es una función de la dirección de propagación y depende tanto de la polarización como de las direcciones de las dos polarizaciones lineales de los campos incidentes.

### 2.5.3. Permutación de los campos eléctricos en la polarización no lineal

La primera simplificación de la Ecuación 2-67 proviene de observar que el orden de los dos campos  $A_j(w_m)$  y  $A_k(w_n)$  no debe importar, lo que a su vez hace posible intercambiar el primer orden en la Ecuación 2-66 y tener la misma polarización no lineal [5]. Intercambiando los campos se obtiene:

$$\underline{P}_i^{(2)}(t) = \frac{\varepsilon_0}{4} \sum_{\substack{m,n \\ w_q=w_m+w_n}} \sum_{j,k} \chi_{ijk}^{(2)}(w_m + w_n; w_m, w_n) A_k(w_n) A_j(w_m) e^{-i(w_m + w_n)t}. \quad (2-69)$$

Pero  $j$ ,  $k$ ,  $n$  y  $m$  son todas variables ficticias, re etiquetando las variables ficticias, de modo que  $n$  como  $m$ ,  $m$  como  $n$ ,  $j$  como  $k$ , y  $k$  as  $j$ :

$$\underline{P}_i^{(2)}(t) = \frac{\varepsilon_0}{4} \sum_{m,n} \sum_{j,k} \chi_{ijk}^{(2)}(w_m + w_n; w_n, w_m) A_j(w_m) A_k(w_n) e^{-i(w_m + w_n)t}. \quad (2-70)$$

Llevando la Ecuación 2-69 a la Ecuación 2-70

$$\chi_{ijk}^{(2)}(w_m + w_n; w_m, w_n) = \chi_{ijk}^{(2)}(w_m + w_n; w_n, w_m). \quad (2-71)$$

La Ecuación 2-71 muestra una forma de permutación simétrica en  $\chi^{(2)}$  siendo posible permutar  $j$  y  $k$  junto a las permutaciones de las frecuencias respectivamente.

#### 2.5.4. Simetría completa de permutación en medios sin pérdida

Cuando el medio no tiene pérdidas para todas las frecuencias involucradas, es posible permutar libremente todos los índices  $i, j, k$ , mientras los índices de las frecuencias  $m$  y  $n$  son permutados con ellos. Por ejemplo,

$$\chi_{ijk}^{(2)}(w_m + w_n; w_m, w_n) = \chi_{kij}^{(2)}(w_n; w_m + w_n, -w_m), \quad (2-72)$$

El signo menos en frente de  $w_m$  se presenta porque la primera frecuencia es siempre la suma de los segundos dos. El significado de simetría de permutación completa es que esta conecta aparentemente diferentes procesos no lineales, un ejemplo de ello es la suma de frecuencias, donde  $w_1 = w_2 + w_3$  teniendo la misma no linealidad como el proceso de la diferencia de frecuencias  $w_3 = w_1 - w_2$  [5]:

$$\chi_{ijk}^{(2)}(w_2 + w_3; w_2, w_3) = \chi_{kij}^{(2)}(w_3; w_2 + w_3, -w_2). \quad (2-73)$$

La Ecuación 2-72 recalca que se está llevando un proceso no lineal inverso, dada la misma no linealidad. Una consecuencia más de asumir medios sin pérdida es que se supone que  $\chi^{(2)}$  es una cantidad totalmente real. Por lo tanto:

$$\chi_{ijk}^{(2)*}(w_2 + w_3; w_2, w_3) = \chi_{ijk}^{(2)}(-w_2 - w_3; -w_2, -w_3) = \chi_{ijk}^{(2)}(w_2 + w_3; w_2, w_3). \quad (2-74)$$

#### 2.5.5. Simetría de Kleinman

Se tiene otra simetría de permutación, llamada simetría de Kleinman la cual surge al no tener en cuenta la dispersión de  $\chi^{(2)}$ . Pero dicha condición es válida cuando las frecuencias de interés están en la región de transparencia del material y están lejos

de las resonancias de absorción. El descuidar la dispersión es equivalente a asumir lo que se mencionó al inicio de este capítulo; que las interacciones son instantáneas. Bajo la simetría de Kleinman, los índices de la susceptibilidad son permutados libremente sin permutar las correspondientes frecuencias [5], en tal sentido la Ecuación 2-70 simplificada es:

$$\underline{P}_i^{(2)}(t) = \frac{\varepsilon_0}{4} \sum_{n,m} \sum_{j,k} \chi_{ijk}^{(2)} A_j(w_m) A_k(w_n) e^{-i(w_m+w_n)t}. \quad (2-75)$$

Se observa que la susceptibilidad es escrita sin dependencias explícitas de frecuencia. La Ecuación 2-75 incluye la polarización no lineal para todas las posibles frecuencias, incluyendo todos los procesos dados, pero dado que este estudio solo se centra en un proceso, con asunciones como el de considerar interacciones débiles, los procesos se tratan independientes unos de los otros.

Considere el caso cuando dos frecuencias en  $w_1$  y  $w_2$  están presentes inicialmente, de modo que  $m$  y  $n$  en la Ecuación 2-74 van sobre  $-2, -1, 1$  y  $2$ . Sin embargo, solo necesitamos considerar esos emparejamientos de frecuencia que producen la salida frecuencia de interés. Por ejemplo, en el caso de DFG, solo necesitamos retener términos con el factor exponencial  $e^{\pm i(w_1-w_2)t}$ .

Elegir DFG como el único proceso combinado con la simetría de Kleinman simplifica enormemente la Ecuación 2-75. El primer paso en la simplificación es escribir la suma sobre  $m$  y  $n$ , manteniendo solo los términos DFG:

$$\begin{aligned} \underline{P}_{i,DFG}^{(2)}(t) = & \frac{\varepsilon_0}{4} \sum_{j,k} \chi_{ijk}^{(2)} (A_j(-w_2) A_k(w_1) e^{-i(w_1-w_2)t} + A_j(-w_1) A_k(w_2) e^{i(w_1-w_2)t}) \\ & + A_j(w_1) A_k(-w_2) e^{-i(w_1-w_2)t} + A_j(w_2) A_k(-w_1) e^{i(w_1-w_2)t}), \end{aligned} \quad (2-76)$$

Se observa que se tienen los mismos resultados, con  $j$  y  $k$  intercambiados, lo que permite a la polarización no lineal ser reescrita usando otra notación.

## 2.6. Aplicaciones en dispositivos

La óptica no lineal cobra mayor importancia cada día, puesto que empiezan a surgir aplicaciones cotidianas. Por ello las continuas investigaciones en ONL, se encuentran

en un continuo aumento.

Por tanto en esta sección se mencionan algunas de las implicaciones más importantes en las que incide la óptica no lineal cotidianamente. Una de las principales aplicaciones de la óptica no lineal es el cambio de frecuencia de salida para un láser, donde el adicionar un cristal no lineal a un sistema láser, de tal forma que la longitud de onda emitida sea un múltiplo entero de la longitud de onda de emisión natural del medio activo, tal como se mencionó anteriormente para obtener láseres de luz verde.

También vale la pena mencionar que el efecto de acoplamiento entre haces, también permite el desarrollo de aplicaciones en óptica computacional, en especial en el almacenamiento de información, procesado de imágenes, interconexión óptica, redes neuronales, síntesis óptica de circuitos lógicos, acopladores, multiplexado de información, modulares óptico-electrónicos. Siendo hoy en día una de las ventajas más claras el que los medios foto refractivos, respecto a los medios convencionales, tienen alta capacidad de almacenamiento [1, 16].

Además de lo ya mencionado, desde hace mucho tiempo se considera deseable un cambio de conmutación y procesamiento de señales electrónicas a totalmente ópticas en las redes de datos y telecomunicaciones para aumentar las tasas de bits y reducir la latencia, al tiempo que reduce el consumo de energía y simplifica la estructura de la red. De hecho, ahora mismo con materiales ópticos no lineales ya se alcanzan los límites de capacidad fundamental de la infraestructura existente, las arquitecturas futuras requerirán una nueva generación de dispositivos ultrarrápidos altamente integrados capaces de funciones como conmutación totalmente óptica y multiplexación de modo, que a su vez dependerán del desarrollo de materiales avanzados con una gama de propiedades y funcionalidades novedosas [3]. Por ello para el procesamiento fotónico mejorado con ONL es de gran utilidad la dispersión estimulada. Un nuevo tipo de efecto de dispersión estimulado mejorado por resonancia de dos fotones que se denomina dispersión de Rayleigh-Bragg estimulada. La propiedad de conjugación de fase altamente eficiente exhibida puede ser de gran utilidad práctica para aquellas aplicaciones de procesamiento de señales fotónicas no lineales, tales como reflectores de conjugación de fase de alta eficiencia para sistemas de oscilador / amplificador láser de alto brillo, imágenes especiales a través de medio turbio, auto- sensores ópticos remotos adaptativos, telémetros ópticos y sistemas lidar (detección por luz y distancia).

En cuanto a otros campos se presentan las imágenes y detecciones quiro ópticas basadas en metamateriales en aplicaciones biológicas. Se ha demostrado que la detección en el régimen óptico no lineal utilizando la resonancia de plasmón superficial multipolar es más sensible que en el régimen óptico lineal. El modo cuadrupolar domina la sección transversal de dispersión total de SHG para nanopartículas de plata. Debido a su resonancia bastante estrecha, SHG ofrece ventajas para la detección del índice de refracción. También se analiza el impacto del tamaño en la sensibilidad, señalando que la sensibilidad más alta se logra para nanopartículas de plata de 60 a 80 nm. La detección del índice de refracción también se realiza en la nanoestructura plasmónica de resonancia Fano. El espectro estrecho utilizado para la detección se logra mediante el enfoque no lineal basado en SHG y su dependencia de la simetría en la nano escala [2].

En efecto, se sabe que SHG es un proceso de conversión ascendente, al igual que la excitación de dos fotones, y su generación depende cuadráticamente de la intensidad de entrada. Comparado con la excitación de dos fotones, el SHG ofrece algunas ventajas: primero, las imágenes SHG no presentan daño térmico ni foto blanqueo; en segundo lugar, permiten fácilmente discriminar el haz de bombeo y cualquier auto fluorescencia; y tercero, permite trabajar con muestras y tejidos no fluorescentes. Una dirección importante ha sido el uso de SHG en colágenos, un componente biomolecular intrínseco de los tejidos. Otra razón para utilizar técnicas de generación de imágenes de SHG y de SFG en biología es que SHG y SFG pueden sondar de forma selectiva interfaces, sin verse abrumados por especies a granel: estos procesos de segundo orden son dipoles eléctricos en medios a granel centro simétricos, pero esta simetría de inversión, la cual está presente en la mayor parte del medio, se rompe en una interfaz, como las membranas. A este respecto, el SHG y el SFG se analizan en términos de la fuerza de sus señales, lo que proporciona información sobre la población de la interfaz; la dependencia de la frecuencia de las señales ópticas, que proporciona información sobre los niveles de energía vibratoria y electrónica de la molécula en la interfaz; la dirección de polarización del campo de luz generado, que proporciona información sobre la orientación molecular interfacial; la fase del campo de luz generado, que proporciona información sobre la orientación absoluta de la molécula (alineación polar); y el cambio en todas estas cantidades medidas con el tiempo, que proporciona información sobre procesos dinámicos intra e intermoleculares. Se utilizó SHG de cromóforos unidos a la membrana, que es otro tipo de sonda no lineal dirigida a las membranas celulares,

para obtener imágenes del potencial de membrana de las células biológicas, incluidas las neuronas [1, 4].

Un avance importante en la obtención de imágenes ópticas no lineales ha sido proporcionado por el uso de CARS (Coherent Anti-Stokes Raman Scattering), que produce una técnica avanzada no invasiva capaz de obtener imágenes selectivas de los principales tipos de macromoléculas, incluidas proteínas, lípidos, ácidos nucleicos y sacáridos. Para la caracterización estructural de objetos biológicos, CARS permite extraer información detallada sobre las principales composiciones macromoleculares y puede usarse para rastrear cambios bioquímicos locales. La principal ventaja de esta técnica sobre las imágenes de fluorescencia es que CARS se basa en la dispersión Raman de los enlaces moleculares intrínsecos y no emplea una etiqueta fluorescente [1, 17].

Los procesos ópticos no lineales seguirán desempeñando un papel cada vez más importante en la biofotónica y electrónica, desde la obtención de imágenes multimodales hasta las terapias impulsadas por luz. Abordar los problemas de penetración de la luz mediante la conversión de fotones es bastante prometedor. La integración de imágenes ópticas multimodales utilizando fluorescencia excitada por dos fotones, CARS, SHG con diversas micro espectrometrías y técnicas de resolución temporal desempeñarán un papel importante en la imagen funcional. Otras direcciones interesantes son: una combinación de imágenes ópticas no lineales e imágenes de super resolución y el uso de excitación multi fotónica en imágenes foto acústicas. La excitación ONL para terapia local utilizando tanto el efecto fototérmico como la terapia fotodinámica también es atractiva. En opto genética, el enfoque nano biofotónico permitirá el control neurogenético mediante la entrega en el espacio libre de luz infrarroja cercana de penetración de tejido profundo a la neurona objetivo inmediata, o subestructura neuronal, con la posterior conversión ascendente de esta luz a rango UV estimulante de neuronas [1].

# 3. Química computacional

En este capítulo se proporciona una breve introducción a la química computacional, mencionando los aspectos más relevantes considerados en esta investigación.

## 3.1. Conjunto de base

La determinación de las propiedades atómicas o moleculares requiere la solución de la ecuación de Schrödinger para obtener las funciones propias y los valores propios. En el caso de un sistema molecular, los orbitales moleculares (OMs) se pueden escribir como una combinación lineal de orbitales atómicos (OAs) [18, 19]. Por ejemplo, la función de onda de la molécula de  $H_2^+$ , se escribe como la suma de dos funciones 1s centradas en cada núcleo (A y B), como lo sugiere la Figura 3-1:

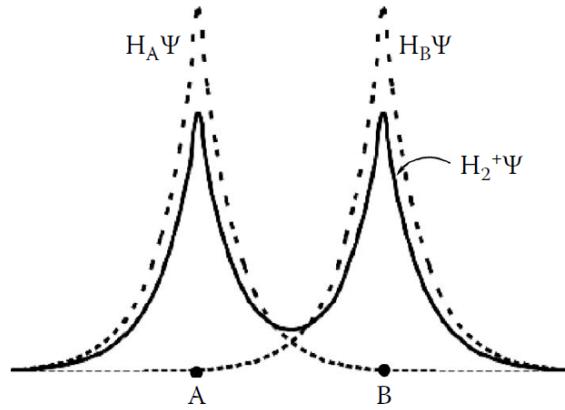
$$\Psi^{H_2^+} \approx \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_{1s}^{HA} + \Psi_{1s}^{HB}), \quad (3-1)$$

Por lo tanto, una forma de construir OMs de manera general es haciendo una combinación lineal de orbitales atómicos,

$$\phi_i = \sum_{\mu=1}^K C_{\mu i} \chi_{\mu}, \quad (3-2)$$

Dicha aproximación se hace cada vez más exacta a medida que  $K$  incrementa, siendo  $\chi_{\mu}$  una función matemática que se parece a un OA y es llamada una función base, a su vez, una colección de funciones base de varios átomos es conocida como un conjunto de base,  $C_{\mu i}$  es un coeficiente que indica como las funciones de base  $\chi_{\mu}$  contribuyen al  $i$ -ésimo OM, y es determinado para cada sistema por el principio variacional de tal forma que se satisfaga la ecuación 3-3. El hecho que los OMs se escriban como combinaciones lineales de funciones de base, implica que se extienden sobre toda la molécula.

$$\frac{\partial E}{\partial C_{\mu i}} = 0, \text{ para todo } i \text{ y } \mu, \quad (3-3)$$



**Figura 3-1.** Representación esquemática de la función de onda para  $H_2^+$ . Se observan dos curvas con líneas punteadas que representan  $H_A\Psi$  y  $H_B\Psi$ , respectivamente, y con una línea continua la función  $H_2^+\Psi$ , que representa a su vez la combinación lineal de las funciones centradas en los núcleos A y B.

*Fuente: tomada de la referencia [19].*

Un problema al construir OMs como una combinación lineal de orbitales atómicos es el costo computacional asociado al número de integrales que deben ser determinadas. Por ejemplo, al utilizar un conjunto de base con  $K = 80$  para una pequeña molécula orgánica como la cafeína ( $C_8H_{10}N_4O_2$ ), resulta en aproximadamente cinco millones de integrales entre las que se cuentan integrales de dos centros, cuatro centros, etc. Por lo que la exactitud de los resultados a obtener incrementan considerablemente el costo computacional.

Las funciones de base  $\chi_\mu$  deben representar los OAs, que son similares a las soluciones de la ecuación de Schrödinger del átomo de hidrógeno. En general, se usan dos tipos de representaciones: los orbitales tipo Slater o las funciones gaussianas. Los primeros se usan en cálculos semiempíricos, mientras que las segundas en cálculos *ab initio*. Sin embargo, debido a que ni las funciones tipo Slater ni las funciones gaussianas reproducen satisfactoriamente el decaimiento exponencial de los OAs del átomo de hidrógeno, los OAs se escriben como una combinación lineal de gaussianas:

$$\sum_i^x a_{i\mu} e^{-\beta_i r_{1A}^2} = \chi_\mu. \quad (3-4)$$

$a_{i\mu}$  conocido como coeficiente de contracción y los exponentes son determinados para cada base particular.

Debido a que el costo computacional incrementa con el tamaño del conjunto de base, en principio, es preferible usar un conjunto de base mínimo para obtener resultados computacionales. Sin embargo, cuando estos resultados se comparan con los resultados experimentales, se encuentran errores bastante considerables. Por lo tanto, teniendo en cuenta que los OMs son funciones de prueba variacionales dados por la Ecuación 3-2 y cada OA por la Ecuación 3-4, un mayor número de coeficientes  $a_{i\mu}$  conlleva minimizar la energía según la Ecuación 3-3, lo que implica usar conjuntos de bases grandes para obtener resultados más exactos. Desde el punto de vista práctico, siempre se escoge un balance entre el tamaño de la base [20, 21], que afecta el tiempo de cómputo, y la exactitud de los resultados.

## 3.2. Procedimiento de campo autoconsistente

Inicialmente se conoce sobre la disponibilidad de varias opciones para los conjuntos de base  $\chi_\mu$  dados por la Ecuación 3-2, pero en esta sección se busca desarrollar la minimización de energía variacional dada por la Ecuación 3-3, para tal efecto imaginamos en realizar un pequeño cambio a un orbital  $i$ , lo que resulta en un pequeño cambio en la energía [19], lo cual debería ser cero si la energía es mínima:

$$\frac{\partial E}{\partial C_{\mu i}} = 0 \implies \phi_i + \delta\phi_i \implies \delta E = 0, \quad (3-5)$$

Sin embargo, solo se pueden realizar cambios al orbital, siempre y cuando mantengan su propiedad ortonormal. Esta propiedad es incluida a través del método de los multiplicadores de Lagrange. La idea es introducir un término adicional a la función de energía que desaparece cuando se cumple la restricción

$$L = E - \sum_i \sum_j^{N/2} \varepsilon_{ij} (\langle \phi_i | \phi_i \rangle - \delta_{ij}), \quad (3-6)$$

El nuevo término incluye nuevos parámetros como  $(\varepsilon_{ij})$ , siendo desconocidos pero elegidos de tal manera que  $L$  es un mínimo cuando se cumple la restricción (el término

$\varepsilon_{ij}$  resulta ser negativo, por ello el signo negativo delante de la suma en la Ecuación 3-6).

Llevando a cabo el cambio al orbital de la Ecuación 3-5 a la Ecuación 3-6 de  $L$  y reuniendo solamente los términos que envuelven un  $\delta\phi_i$  (los términos que envuelven más de un  $\delta\phi_i$  se suponen son insignificantemente pequeños) [19, 18], se obtiene:

$$\begin{aligned}\delta L &= \sum_i^{N/2} \left\langle \delta\phi_i \mid \hat{h} \mid \phi_i \right\rangle + \sum_i^{N/2} \sum_j^{N/2} (2 \langle \delta\phi_i \phi_i \mid \phi_j \phi_j \rangle - \langle \delta\phi_i \phi_j \mid \phi_i \phi_j \rangle) \\ &\quad - \sum_i^{N/2} \sum_j^{N/2} \varepsilon_{ij} (\langle \delta\phi_i \mid \phi_j \rangle - \delta_{ij})\end{aligned}\quad (3-7)$$

$$\delta L = \sum_i^{N/2} \left\langle \delta\phi_i \mid \hat{F} \mid \phi_i \right\rangle - \sum_i^{N/2} \sum_j^{N/2} \varepsilon_{ij} (\langle \delta\phi_i \mid \phi_j \rangle - \delta_{ij}) = 0 \quad (3-8)$$

Es necesario definir un nuevo operador  $F$  llamado; operador de Fock. La Ecuación 3-8 funciona para cualquier cambio orbital, entonces se deduce que los orbitales para los cuales la energía es mínima satisfacen

$$\hat{F}\phi_i = \sum_j^{N/2} \varepsilon_{ij} \phi_j, \quad (3-9)$$

Esta ecuación adicionalmente permite encontrar  $\varepsilon_{ij}$  multiplicando el lado izquierdo e integrando de la siguiente manera:

$$F_{ij} = \left\langle \phi_j \mid \hat{F} \mid \phi_i \right\rangle = \varepsilon_{ij}, \quad (3-10)$$

siendo  $F_{ij}$  un elemento de la matriz de Fock. Rehaciendo la derivación, pero escribiendo  $\varepsilon_{ji}$  como  $\varepsilon_{ij}$  en la Ecuación 3-6, se obtiene que un cambio de índices debe conllevar los mismos valores numéricos, por lo tanto;

$$\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ji} \iff F_{ij} = F_{ji}, \quad (3-11)$$

Teniendo en cuenta lo anterior, se tiene que:

$$F_{ij} = \varepsilon_i \delta_{ij} \implies \hat{F} \phi_i = \varepsilon_i \phi_i, \quad (3-12)$$

que se satisface en los orbitales para los cuales la energía es mínima. Donde  $\varepsilon_i$  es el mismo término que  $\varepsilon_{ij} = F_{ij}$ , y es la energía del orbital  $i$ . De esta forma se encuentran los orbitales con la energía mínima y, a su vez, se satisface la Ecuación 3-12 correspondiendo a la energía mínima variacional, procedimiento conocido como SCF (self-consistent field), el cual tiene los siguientes pasos:

1. Estimación inicial, al igual que para encontrar la geometría de energía más baja, es necesario encontrar los orbitales de energía más baja lo cual requiere una conjectura inicial de los orbitales para comenzar.
2. Usando los orbitales, se calcula la matriz Fock ( $F$ ).

$$F_{ij} = \langle \phi_i | h | \phi_j \rangle + \sum_K^{N/2} (2 \langle \phi_i \phi_j | \phi_k \phi_k \rangle - \langle \phi_i \phi_k | \phi_j \phi_k \rangle). \quad (3-13)$$

3. Se diagonaliza la matriz Fock.

$$\varepsilon = L^t F L. \quad (3-14)$$

4. La matriz  $L$  sugiere cómo cambiar los orbitales estimados para que la matriz Fock sea diagonal.

$$\phi_i = \sum_j^{N/2} L_{ij} \phi_j. \quad (3-15)$$

5. Se comprueba si  $\phi_i = \phi_j$ . Esto se realiza comprobando si el cambio en la densidad de electrones está por debajo de algún umbral de convergencia. Si no, entonces se repite los pasos dos a cinco. En caso afirmativo, significa que la matriz de Fock construida en el paso dos era diagonal, y que el paso tres no hizo algún efecto, y hemos encontrado los orbitales (los coeficientes orbitales  $\{C_{\mu i}\}$ ), y el procedimiento SCF ha convergido.

### 3.3. Métodos computacionales

Las moléculas están formadas por núcleos atómicos y electrones, por lo tanto, se plantea el Hamiltoniano del sistema y se procede a resolver la ecuación de Schrödinger molecular [14]. Dada la imposibilidad de resolver de manera exacta esta ecuación, se usan diferentes aproximaciones lo que resulta en los diferentes métodos computacionales disponibles, cada uno con ventajas y desventajas particulares, por lo que no existe un método universal. Los métodos empleados en química computacional pueden clasificarse en métodos clásicos o de mecánica molecular (MM) y métodos mecano-cuánticos (QM), siendo el primer método un estudio que alcanza el nivel de detalle atómico y el segundo un nivel de detalle electrónico. En otras palabras, para el estudio de propiedades estructurales como la estructura de biomoléculas, donde los efectos electrónicos no son importantes, se usan métodos de mecánica molecular [22]. Sin embargo, el estudio de las propiedades electrónicas, como el que se realiza en este trabajo, requiere usar métodos semiempíricos, que introducen un mayor número de aproximaciones y parámetros, o métodos *ab initio* (de primeros principios), que son mucho más exactos dado el menor número de aproximaciones involucradas.

Para entender las aproximaciones involucradas en los métodos semi-empíricos, se escribe la matriz Fock en términos de las funciones bases en lugar de MOs.

$$\begin{aligned}
 F_{\mu\nu} &= \langle \chi_\mu | h | \chi_\nu \rangle + \sum_{\lambda}^K \sum_{\sigma}^K P_{\lambda\sigma} (2 \langle \chi_\mu \chi_\nu | \chi_\lambda \chi_\sigma \rangle - \langle \chi_\mu \chi_\lambda | \chi_\nu \chi_\sigma \rangle) \quad (3-16) \\
 &= \left\langle \chi_\mu | -\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_A Z_A R_{A1}^{-1} | \chi_\nu \right\rangle + \sum_{\lambda}^K \sum_{\sigma}^K P_{\lambda\sigma} (2 \langle \chi_\mu \chi_\nu | \chi_\lambda \chi_\sigma \rangle - \langle \chi_\mu \chi_\lambda | \chi_\nu \chi_\sigma \rangle)
 \end{aligned}$$

Como puede verse, debe evaluarse un gran número de integrales, que incluyen, por ejemplo, dos centros (primer braket) y cuatro centros (segundo y tercer braket). Los términos del primer braket corresponden a los elementos de una matriz de  $K \times K$ , que los métodos semi-empíricos construyen a partir de datos experimentales para reducir el tiempo de cómputo. De manera similar, se usan varias aproximaciones para evaluar las integrales de cuatro centros. Una de ellas es, por ejemplo, la aproximación NDDO (Neglect of Diatomic Differential Overlap):

$$\langle \chi_\mu^A \chi_\nu^B | \chi_\lambda^C \chi_\sigma^D \rangle \approx \langle \chi_\mu \chi_\nu | \chi_\lambda \chi_\sigma \rangle \delta_{AB} \delta_{CD} \quad (3-17)$$

Los métodos *ab initio* (o de primeros principios), no involucran, en principio, ninguna aproximación. Solo se requiere conocer la naturaleza de los átomos involucrados. El tipo más simple de cálculo de estructura electrónica *ab initio* es el método de Hartree-Fock (HF), que es un método autoconsistente basado en funciones de onda, donde los OMs se construyen como combinaciones lineales de OAs y se incluye de manera exacta el intercambio electrónico, ya que la función de onda se escribe como un determinante de Slater. En general, la exactitud de los resultados obtenidos depende del conjunto de base escogido; sin embargo, estos resultados presentan un error sistemático debido a que la repulsión interelectrónica no se considera de manera instantánea, sino que se incluye de manera promedio, por lo que el método de HF es un caso particular de una teoría de campo medio. Este error sistemático se conoce como energía de correlación  $E_{correlación}$  y se define como  $E_{correlación} = E_{exacta} - E_{HF}$  en donde  $E_{exacta}$  es la energía exacta del sistema y  $E_{HF}$  es la energía que se obtiene a partir del método HF usando una base infinitamente grande.

Los resultados del método HF pueden mejorarse considerablemente usando métodos post-HF, que comienzan con un cálculo HF para corregir sistemáticamente la repulsión electrón-electrón. Ya que estos métodos son llevados al límite, la solución obtenida se aproxima a la solución exacta de la ecuación de Schrödinger no relativista. Con el fin de obtener un total acuerdo con los experimentos, se hace necesario incluir términos relativistas y la interacción espín-orbita, ambos solamente importantes cuando hay átomos pesados en la estructura molecular.

### 3.4. Teoría del funcional de la densidad

La ecuación de Schrödinger provee una manera de calcular la energía una vez que se ha definido el Hamiltoniano ( $\hat{H}$ ), por lo que se puede decir que la energía es un funcional (un funcional es una función de una función) del Hamiltoniano  $E[\hat{H}]$ . El Hamiltoniano depende del número de electrones ( $N$ ) y la posición  $\{\mathbf{R}_A\}$  y las cargas  $Z_A$  de los núcleos, por lo tanto, la energía también depende de estas tres variables [20, 19],  $E(N, \{\mathbf{R}_A\}, \{Z_A\})$ .

Debido a que la densidad electrónica  $\rho(r)$  también depende de las tres variables mencionadas, la energía total se puede expresar como un funcional de la densidad  $E[\rho(r)]$ . Entonces, en la teoría del funcional de la densidad (DFT), la energía total es expresada

como un funcional de la densidad electrónica total en lugar de la función de onda [23]. El hecho de que las posiciones de los núcleos corresponden a picos en la densidad es bien conocido y constituye la base de la cristalográfica de rayos X. Resulta que las pendientes de estos picos en las posiciones nucleares revelan la carga nuclear de los átomos ( $\bar{\rho}$  es la densidad promedio esférica),

$$\left( \frac{\partial \bar{\rho}(R_A)}{\partial R_A} \right)_{R_A=0} = -2Z_A \bar{\rho}(0), \quad (3-18)$$

donde  $N$  se puede obtener integrando la densidad.

La energía como un funcional de la densidad electrónica  $E[\rho(\mathbf{r})]$ , tiene tres importantes propiedades:

1. Es única, lo que significa que no es posible que dos densidades diferentes resulten en la misma energía.

$$E[\rho_1] \neq E[\rho_2] \text{ si } \rho_1 \neq \rho_2, \quad (3-19)$$

Esto es muy importante ya que significa que la densidad exacta proporcionará la energía exacta,

$$E_{exacta} = E[\rho_{exacta}]. \quad (3-20)$$

2. Obedece al principio variacional,

$$E[\rho] \geq E[\rho_{exacta}]. \quad (3-21)$$

3. Se puede obtener a través del funcional

$$E[\rho] = \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}), \text{ donde } v(\mathbf{r}) = \frac{\partial E[\rho(\mathbf{r})]}{\partial \rho(\mathbf{r})}. \quad (3-22)$$

Debido a esto, se obtiene una manera sencilla de encontrar la energía exacta [19]. Las expresiones anteriores se pueden escribir en términos de los orbitales:

$$E[\rho] = \sum_{i=1}^N \langle \phi_i(\mathbf{r}) | v(\mathbf{r}) | \phi_i(\mathbf{r}) \rangle, \quad (3-23)$$

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \langle \phi_i(\mathbf{r}) | \phi_i(\mathbf{r}) \rangle. \quad (3-24)$$

donde los orbitales tienen que obedecer los usuales requerimientos de ortonormalidad y ocupación doble máxima. El método DFT se basa en la existencia de una densidad electrónica del estado fundamental, lo cual se demuestra por el teorema de Hohenberg-Kohn; sin embargo, la versión que se usa actualmente está basada en DFT de Kohn-Sham, el cual proporciona ecuaciones autoconsistentes para el cálculo de la densidad del estado fundamental para un conjunto de orbitales, que requieren definir la energía de intercambio-correlación en términos de la densidad del estado fundamental [24]. Específicamente, se obtiene una ecuación de valores propios que proporciona los orbitales y las energías de Kohn-Sham

$$\hat{F}^{KS} \phi_i^{KS} = \varepsilon_i^{KS} \phi_i^{KS} \quad (3-25)$$

El operador de Kohn-Sham, está dado por:

$$\hat{F}^{KS} = -\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_A Z_A R_{1A}^{-1} + \frac{1}{2} \int d\mathbf{r}_2 \rho(\mathbf{r}_2) \frac{1}{r_{12}} + v^{xc}(\mathbf{r}) \quad (3-26)$$

donde,

$$v^{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\partial E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\partial \rho(\mathbf{r})} \quad (3-27)$$

es el funcional de intercambio-correlación, que se puede aproximar como la suma de un funcional de intercambio y uno de correlación.

$$v^{xc}(\mathbf{r}) = v^x(\mathbf{r}) + v^c(\mathbf{r}) \quad (3-28)$$

El mayor problema del método DFT es que los funcionales exactos de intercambio y correlación son, en general, desconocidos, excepto para un gas de electrones libres. Para sistemas reales, varias aproximaciones suelen hacerse. Por ejemplo, si se asume una densidad constante, se obtiene la aproximación de densidad local (LDA); sin embargo, si se tiene en cuenta la inhomogeneidad en la densidad, se obtiene la aproximación de gradiente generalizado (GGA). La aproximación GGA proporcionó mejoras considerables en la geometría y la energía de sistemas en estado fundamental comparadas con la aproximación LDA. Mejoras subsecuentes de la aproximación GGA conllevan funcionales meta-GGA. Actualmente, los funcionales híbridos son los más usados e incluyen una mezcla de intercambio tipo HF (ya que el término de intercambio se incluye de manera exacta en métodos HF y post-HF dado que la función de onda se escribe como un determinante de Slater) con intercambio-correlación tipo DFT, lo que ha proporcionado métodos mucho más versátiles y eficientes [20].

Los métodos DFT pueden ser muy precisos por un coste computacional mucho más bajo que los métodos HF o post-HF. La razón para ello es que la densidad electrónica en una función de tres coordenadas, independientes de la complejidad molecular, mientras que la función de onda es una función de  $3N$ -coordenadas para un sistema de  $N$  átomos.

### **3.5. Metodología computacional y propiedades moleculares**

En este trabajo se evalúan las propiedades ópticas no lineales de sistemas moleculares derivados de 1,2,4-triazoles usando métodos computacionales basados en la teoría del funcional de la densidad implementados en el programa Gaussian 16 [25]. Específicamente, se usa el funcional híbrido CAM-B3LYP (correlación B3LYP usando el método de atenuación Coulombiano) [20, 24]. Este funcional ha sido usado para predecir de manera precisa las polarizabilidades e hiperpolarizabilidades de segundo orden, cuando se comparan con resultados experimentales en oligómeros de poli-acetileno de diferentes longitudes [26, 27]. El funcional CAM-B3LYP combina las cualidades del funcional B3LYP, que es el funcional híbrido más popular para estudiar sistemas orgánicos [24, 20], con una corrección a grandes distancias, lo que proporciona energías de atomización similares a las de B3LYP, pero predice correctamente las excitaciones con transferencia de carga que son altamente subestimadas por B3LYP.

Por otro lado, en este trabajo se usará el conjunto de base derivado por Sadlej, conocido como base POL, diseñado específicamente para calcular polarizabilidades y propiedades eléctricas [24, 20, 13].

A continuación, se discuten los diferentes parámetros analizados para los sistemas moleculares de estudio.

### 3.5.1. Polarizabilidades e hiperpolarizabilidades

La determinación del momento dipolar, polarizabilidad e hiperpolarizabilidad, permite comprender las propiedades ópticas no lineales y de esta manera predecir la eficiencia de la comunicación electrónica en un sistema entre los grupos aceptores y donantes. Lo cual, es fundamental en la transferencia de carga intramolecular.

Como se mencionó en el inicio del capítulo 2, las propiedades ópticas están estrechamente relacionadas con la polarización molecular, por lo que en presencia de un campo eléctrico externo  $\mathbf{E}$  aplicado, se crea una polarización inducida en el sistema molecular.

La expresión macroscópica de polarización viene dada por:

$$P = \chi^{(1)} E + \chi^{(2)} EE + \chi^{(3)} EEE + \dots, \quad (3-29)$$

Donde  $\chi^{(1)}$  es la susceptibilidad lineal,  $\chi^{(2)}$  y  $\chi^{(3)}$  son la segunda y tercera susceptibilidad no lineal, respectivamente.

A nivel microscópico, el momento dipolar se define como:

$$\mu_i = \mu_i^0 + \sum_j \alpha_{ij} E_j + \frac{1}{2!} \sum_{j,k} \beta_{ijk} E_j E_k + \frac{1}{3!} \sum_{j,k,l} \gamma_{ijkl} E_j E_k E_l + \dots, \quad (3-30)$$

Donde  $\mu_i^0$  es el momento dipolar permanente (en ausencia de un campo eléctrico);  $\alpha_{ij}$  es la polarizabilidad o polarización lineal, mientras que  $\beta_{ijk}$  y  $\gamma_{ijkl}$  son hiperpolarizabilidades de primer y segundo orden, respectivamente. El momento dipolar estático ( $\mu$ ), se calcula a partir de sus componentes de acuerdo a:

$$\mu = (\mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2)^{1/2}, \quad (3-31)$$

mientras que la polarizabilidad se determina como:

$$\langle \alpha \rangle = \frac{(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz})}{3}. \quad (3-32)$$

Esta propiedad proporciona una medida del grado de distorsión de la densidad electrónica y, por lo tanto, se relaciona con la respuesta del sistema bajo un campo eléctrico externo.

La hiperpolarizabilidad de primer orden  $\beta$  es un tensor de rango tres que puede ser descrito como una matriz de  $3 \times 3 \times 3$ . Las 27 componentes de la matriz 3D puede ser reducida a 10 componentes debido a la simetría de Kleinman (ya que  $\beta_{xxy} = \beta_{yxy} = \beta_{yyx}$ ,  $\beta_{yyz} = \beta_{yzy} = \beta_{zyy}$ ,... así como otras permutaciones que tienen el mismo valor).

La hiperpolarizabilidad total de primer orden  $\beta_{tot}$  se calcula de la siguiente manera [16]: las componentes de  $\beta$  pueden ser obtenidas a través de la siguiente ecuación:

$$\beta_i = \beta_{ii} + \frac{1}{3} \sum_{i \neq j} (\beta_{ijj} + \beta_{jij} + \beta_{jji}) \quad (3-33)$$

Usando las componentes  $x$ ,  $y$  y  $z$  de  $\beta$ , la magnitud del tensor de la hiperpolarizabilidad de primer orden puede ser calculada como:

$$\beta_{tot} = (\beta_x^2 + \beta_y^2 + \beta_z^2)^{1/2} \quad (3-34)$$

Un procedimiento análogo se sigue para la determinación de la hiperpolarizabilidad de segundo orden  $\gamma$  [28]. Cabe mencionar que en este trabajo es de gran importancia la hiperpolarizabilidad total de primer orden, ya que es el principal indicador de actividad óptica no lineal, por ello nuestros resultados se compararan con el sistema de referencia de la pNA.

### 3.5.2. Orbitales moleculares de frontera

Un orbital molecular es una función de onda mono-electrónica que describe los electrones de una molécula. El cuadrado de la función de onda proporciona la probabilidad de encontrar un electrón en el espacio. Debido a que los orbitales moleculares, se construyen a partir de la combinación lineal de orbitales atómicos centrados en cada átomo de

la molécula, es posible localizar la densidad de probabilidad sobre un átomo particular o un grupo de átomos, lo que permite hacer predicciones sobre el carácter electrodonante y electroatrayente de dichos átomos o grupos de átomos.

En este trabajo se determinan las energías de los orbitales moleculares de frontera, que son, el orbital molecular ocupado más alto (HOMO) y el orbital molecular vacío más bajo (LUMO), los cuales juegan un papel importante en las propiedades electrónicas, ópticas y espectroscópicas (como los espectros de absorción o emisión). También se determina la diferencia energética entre los OMs HOMO y LUMO ( $\Delta E_{L-H}$ ), que proporciona información sobre la reactividad química, la estabilidad cinética y la dureza química de una molécula y es un parámetro confiable para la determinación de las propiedades de transporte eléctrico molecular, ya que es una medida de la conductividad electrónica [29, 30].

De acuerdo al teorema de Koopmans, el negativo de la energía del HOMO corresponde al potencial de ionización y el negativo de la energía del LUMO corresponde a la afinidad electrónica. Por lo tanto, los OMs HOMO y LUMO se relacionan con el carácter electrodonante y electroaceptor de una molécula, respectivamente. De hecho, teniendo en cuenta la interpretación probabilística de la función de onda, la densidad electrónica del HOMO proporciona información sobre la región molecular que cede electrones, mientras que la densidad del LUMO proporciona información sobre la región molecular que acepta electrones.

En una molécula con una pequeña diferencia energética entre los OMs HOMO y LUMO indica que la misma, es fácilmente polarizable, altamente reactiva y se caracteriza por una baja dureza química. La expresión para la brecha de HOMO y LUMO es:

$$\Delta E_{L-H} = \varepsilon_{LUMO} - \varepsilon_{HOMO}. \quad (3-35)$$

Vale la pena mencionar que el valor de  $\Delta E_{L-H}$  se correlaciona con la longitud de onda de absorción máxima  $\lambda_{max}$ . En este trabajo se determina  $\lambda_{max}$  a partir de la transición de más baja energía en los espectros de absorción de los sistemas moleculares.

Las energías de los OMs de frontera HOMO y LUMO, determinan otras propiedades de reactividad molecular como se especifica a continuación[30].

### 3.5.3. Propiedades de reactividad química

La dureza química ( $\eta$ ) o dureza molecular, puede ser entendida como una resistencia a una transferencia de carga del sistema, esta propiedad se considera muy estable y por lo tanto útil para clasificar las moléculas en función de su reactividad intrínseca, se busca relacionar esta propiedad con la hiperpolarizabilidad  $\beta_{tot}$ . Los valores más pequeños de  $\beta_{tot}$  indicarían que los sistemas o moléculas más suaves serían menos resistentes a la transferencia de carga intramolecular donor-aceptor. La dureza química se determina como:

$$\eta = \frac{1}{2} (\varepsilon_{LUMO} - \varepsilon_{HOMO}). \quad (3-36)$$

El potencial químico electrónico ( $\varsigma$ ) (que es el negativo de la electronegatividad), el cual se define como:

$$\varsigma = \frac{\varepsilon_{LUMO} + \varepsilon_{HOMO}}{2} \quad (3-37)$$

es una medida de la tendencia de los electrones a escapar de la nube electrónica.

Por otro lado, la electrofilicidad ( $\varpi$ ), es una medida de la estabilización energética cuando el sistema adquiere una carga electrónica adicional del entorno. El índice ( $\varpi$ ) engloba tanto la capacidad de adquirir carga electrónica adicional como la resistencia del sistema para intercambiar la carga electrónica con el entorno [29, 30]. Esta propiedad se define como:

$$\varpi = \frac{\varsigma^2}{2\eta}. \quad (3-38)$$

### 3.5.4. Parámetros de Hammett

La ecuación de Hammett (y sus formas extendidas), ha sido uno de los métodos más utilizados para el estudio e interpretación del efecto de grupos funcionales en reacciones químicas y sus mecanismos. Aunque la metodología de Hammett ha sido criticada debido a su fundamento empírico, es sorprendente que las constantes obtenidas ( $\sigma$ ) a través de la ionización de ácidos orgánicos en solución, puedan predecir satisfactoriamente el equilibrio y las constantes de velocidad para una amplia variedad de reacciones. En particular, casi todos los tipos de reacciones orgánicas se han tratado mediante la ecuación de Hammett o su forma extendida [29, 30, 31].

En general, se tiene que, para dos reacciones cualesquiera con dos reactivos aromáticos que solo difieren en el tipo de sustituyente, el cambio en la energía de activación es proporcional al cambio de su energía libre de Gibbs. Esta noción, aunque se puede derivar de la termoquímica, fue introducida por Hammett intuitivamente. La ecuación básica es:

$$\log \frac{\kappa}{\kappa_0} = \sigma \rho \quad (3-39)$$

que relaciona la constante de equilibrio,  $\kappa$ , para una reacción en equilibrio dada con un sustituyente  $R$ , y la constante de referencia  $\kappa_0$  cuando  $R$  es un átomo de hidrógeno, para una constante de sustituyentes  $\sigma$  que solo depende del sustituyente específico  $R$  y de la constante de reacción  $\rho$ , dependiendo esta última del tipo de reacción, pero no del sustituyente utilizado.

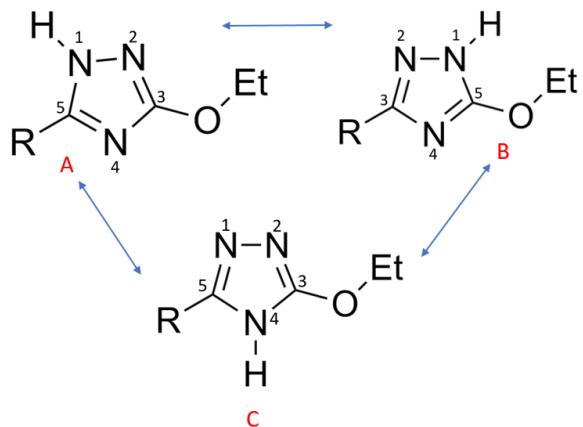
El éxito de Hammett en el tratamiento del efecto electrónico de los sustituyentes sobre las velocidades y los equilibrios de las reacciones orgánicas llevó a Robert W. Taft a aplicar los mismos principios a los efectos estéricos, inductivos y de resonancia. Lo que ha permitido abrir regiones completamente nuevas de reacciones para estudiar mediante las técnicas de la química orgánica física.

Posteriormente Hansch y Leo compilaron y publicaron en 1979 una base de datos completa de constantes sustituyentes. Durante los siguientes años siguientes, se han publicado muchas nuevas constantes de sustituyentes. En 1991 se publicó quizás la base de datos más completa conocida [31] en donde se presentan los valores de las constantes de Hammett para más de 530 sustituyentes diferentes, valores que se utilizan en este trabajo para los 12 sistemas estudiados.

### 3.5.5. Tautomería

La tautomería prototrópica es un tipo especial de isomería, en la que se produce una rápida interconversión de una molécula en sus isómeros, involucrando el movimiento de un átomo de hidrógeno dando como resultado cambios en la estructura molecular.

Como comparación, los isómeros *cis* y *trans* presentan una misma fórmula molecular, al igual que ocurre con los tautómeros. Sin embargo, debido a que su interconversión es difícil, son fáciles de aislar. Los tautómeros por otra parte, son capaces de cambiar de



**Figura 3-2.** Formas tautoméricas para los 1,2,4-triazoles. *Fuente: este trabajo.*

una estructura estable a otra y de nuevo en la original una vez las condiciones iniciales sean reestablecidas, donde la interconversión ocurre de manera muy rápida. Debido a que un cambio estructural implica un cambio en las propiedades, si el tautómero mayoritario tiene actividad biológica, por ejemplo, un cambio en su estructura puede conllevar una pérdida de la misma, por lo que el entendimiento de los diferentes tipos de tautomería es relevante no solo para la química orgánica, sino también para la bioquímica, química farmacéutica, biología molecular, etc. [32].

Las diferentes formas tautoméricas de los 1,2,4-triazoles evaluados en este trabajo se presentan en la Figura 3-2. Debido al tautomerismo prototrópico anular, los 1,2,4-triazoles, pueden existir *a priori* en tres formas, a saber, 1*H*-1,2,4-triazoles (A), 1*H*-1,2,4-triazoles (B) y 4*H*-1,2,4-triazoles (C).

Con respecto a este trabajo, se debe prestar especial atención al tautomerismo ya que se analizara el efecto de las tres formas tautoméricas. El equilibrio tautomérico en sistemas basados en 1,2,4-triazoles, los cuales son los andamios en el diseño de diversos tipos de fármacos [33, 34], ha sido estudiado experimentalmente y computacionalmente en diversos contextos [35], en donde se considera el efecto de los diferentes sustituyentes sobre las diferentes formas tautoméricas. Sin embargo, este trabajo busca dilucidar el efecto del tautomerismo en la óptica no lineal.

## 4. Resultados y análisis

En este capítulo, se reportan los datos obtenidos computacionalmente para los 12 compuestos que se estudian en este trabajo. Cada uno de ellos puede existir en tres formas tautoméricas, lo que resulta en un total de 36 sistemas. Para cada tautómero se presentan datos de sus propiedades ópticas y electrónicas como el momento dipolar estático ( $\mu$ ), la polarizabilidad ( $\alpha$ ), la hiperpolarizabilidad de primer orden ( $\beta_{tot}$ ), las energías HOMO y LUMO y la longitud de onda de máxima absorción ( $\lambda_{máx}$ ). A partir de las energías de los OMs de frontera, se derivan propiedades adicionales como: el potencial electroquímico ( $\varsigma$ ), la electroflicidad ( $\varpi$ ) y la dureza ( $\eta$ ). Los resultados se correlacionan con las constantes de Hammett ( $\sum \sigma$ ) que permiten cuantificar el efecto de los grupos sustituyentes.

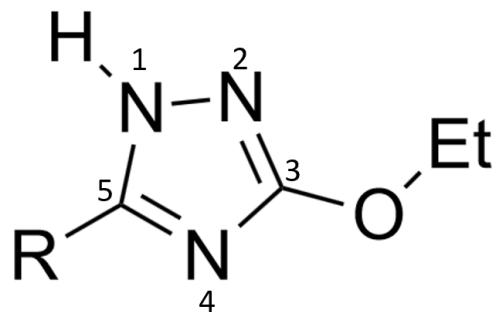
En general se encontró que el tautómero  $4H$  presenta la mejor respuesta óptica no lineal, por lo que para este tautómero se hace un análisis más detallado de sus propiedades.

### 4.1. Tautómero 1H

La estructura general del tautómero se muestra en la Figura 4-1. Para este tautómero se reportan, en la Tabla 4-1, diferentes propiedades como las energías HOMO y LUMO, la dureza ( $\eta$ ) y la diferencia de energías de frontera ( $\Delta E_{L-H}$ ). También se reportan propiedades ópticas como el momento dipolar ( $\mu$ ), la hiperpolarizabilidad ( $\beta_{tot}$ ) y la polarizabilidad ( $\alpha$ ). Así mismo, se reportan propiedades como el potencial electroquímico ( $\varsigma$ ), la electroflicidad ( $\varpi$ ) y la longitud de onda de máxima absorción ( $\lambda_{máx}$ ). Se resalta que se tiene en esta tabla adicionalmente, los datos sobre las constantes de Hammett ( $\sum \sigma_{tot}$ ), datos con los que se busca correlacionar las propiedades ópticas y determinar el efecto de los grupos electro donantes y electro atrayentes.

Al observar la Tabla 4-1, se puede resaltar los resultados de la brecha de energía HOMO - LUMO ( $\Delta E_{L-H}$ ), para los compuestos 4-nitrofenil y 3,5-dinitrofenil presentan

los menores valores en este tautómero por lo que se espera que la estabilidad cinética y la dureza química de estos sistemas compartan un comportamiento similar en cuanto al transporte eléctrico molecular, en tal sentido podemos predecir que existe una mayor movilidad de electrones en estos dos sistemas.



**Figura 4-1.** Estructura general del tautómero 1H-1,2,4-triazol , donde R es un grupo sustituyente y Et es el grupo etilo -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>. El nombre IUPAC de los compuestos es 3-etoxi-5-(R)-1H-1,2,4-triazol, donde el R caracteriza cada compuesto particular. *Fuente: este trabajo.*

Si se detalla nuevamente la Tabla 4-1, podemos comprobar que el sistema 4-nitrofenil y el sistema 3,5-dinitrofenil, dan evidencia de la relación entre la brecha de energía ( $\Delta E_{L-H}$ ) y la hiperpolarizabilidad de primer orden ( $\beta_{tot}$ ), cuando la diferencia de energía es mínima en comparación a las demás y, por lo tanto, la longitud de onda de absorción es máxima, se observa que estos sistemas presentan un valor notablemente más alto con respecto al  $\beta_{tot}$  y en comparación con la pNA, siendo esta molécula una referencia en el estudio de las propiedades ópticas no lineales.

Pero esta es una relación que no se identifica con la polarizabilidad que no muestra una correlación clara por el valor de la brecha de energía ( $\Delta E_{L-H}$ ). En cuanto a la dureza ( $\eta$ ), cabe mencionar que la baja resistencia a la transferencia de carga del sistema tiene una estrecha relación con la hiperpolarizabilidad ( $\beta_{tot}$ ), como se puede observar, más no con los valores de la polarizabilidad.

Para elucidar el efecto de los diferentes grupos sustituyentes, se cuantifica su efecto en términos de las constantes de Hammett ( $\sum \sigma_{tot}$ , última columna de la Tabla 4-1). Los efectos de los grupos sustituyentes sobre la energía del HOMO y del LUMO se puede

**Tabla 4-1.** Propiedades calculadas para el tautómero *1H*. Momento dipolar ( $\mu$ , en  $D$ ), polarizabilidad ( $\alpha$ , en *u.a.*), hiperpolarizabilidad de primer orden ( $\beta_{tot}$ , en *u.a.*), energías HOMO y LUMO (en *u.a.*), dureza ( $\eta$ , en *u.a.*), diferencia de energías HOMO y LUMO ( $\Delta E_{L-H}$ , en *u.a.*), potencial electroquímico ( $\varsigma$ , en *u.a.*), electrofilicidad ( $\varpi$ , en *u.a.*), longitud de onda de máxima absorción ( $\lambda_{máx}$ , en *nm*) y constantes de Hammett ( $(\sum \sigma_{tot})$ ).

R	Tautómero <i>1H</i>											
	$\mu$	$\alpha$	$\beta_{tot}$	LUMO	HOMO	$\eta$	$\Delta E_{L-H}$	$\varsigma$	$\varpi$	$\lambda_{máx}$	$(\sum \sigma_{tot})$	
4-metoxifenil	4,424	170,893	391,385	-0,0037	-0,2692	0,133	0,265	-0,1364	0,0701	264,21	-0,21	
4-metilfenil	3,837	164,278	428,769	-0,0102	-0,2768	0,133	0,267	-0,1435	0,0773	259,42	-0,11	
3,5-dimetilfenil	3,779	176,479	576,667	-0,0094	-0,2776	0,134	0,268	-0,1435	0,0768	257,14	-0,08	
3,4,5-trimetoxifenil	3,471	205,918	80,445	-0,0098	-0,2734	0,132	0,264	-0,1416	0,0760	266,30	0,03	
fenil	3,204	148,805	660,313	-0,0138	-0,2821	0,134	0,268	-0,1479	0,0816	256,75	0,06	
furan-2-il	3,484	129,129	305,001	-0,0061	-0,2758	0,135	0,270	-0,1410	0,0737	258,41	0,02	
tiofen-2-il	3,395	144,170	530,415	-0,0204	-0,2779	0,129	0,257	-0,1492	0,0864	275,64	0,05	
4-clorofenil	1,293	166,896	395,826	-0,0229	-0,2853	0,131	0,262	-0,1541	0,0905	263,49	0,29	
2,4-diclorofenil	2,151	177,056	359,163	-0,0200	-0,2949	0,137	0,275	-0,1574	0,0901	250,63	0,49	
4-fluorofenil	1,605	148,826	190,154	-0,0149	-0,2840	0,135	0,269	-0,1494	0,0830	256,81	0,62	
4-nitrofenil	2,295	172,750	2613,446	-0,0724	-0,3004	0,114	0,228	-0,1864	0,1524	316,88	0,84	
3,5-dinitrofenil	2,276	186,458	1406,070	-0,0890	-0,3105	0,111	0,221	-0,1997	0,1801	315,21	1,48	
pNA*	-	-	1290,703	-	-	-	-	-	-	-	-	

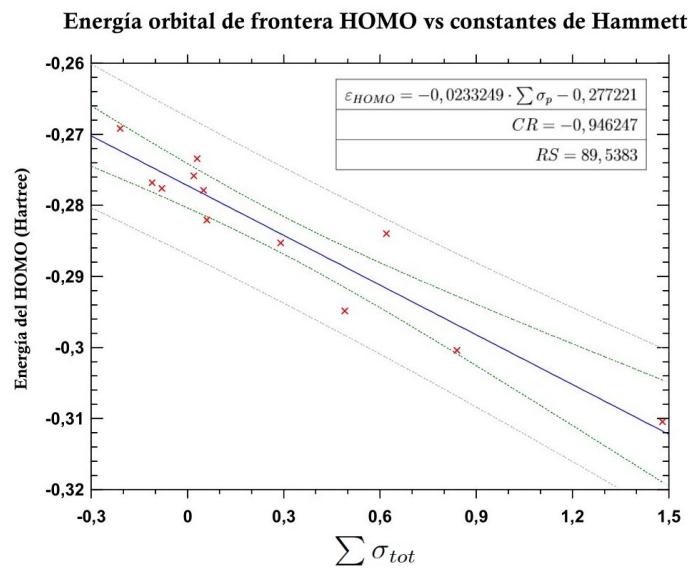
observar en las Figuras 4-2 y 4-3, respectivamente. En ambos casos se observa que la energía de los OMs de frontera se hace más negativa con el aumento de la constante de Hammett

En especial se observa que los compuestos: 4-nitrofenil y 3,5-dinitrofenil, quienes antes presentaron la mejor respuesta en cuanto a la hiperpolarizabilidad de primer orden  $\beta_{tot}$  en la Tabla 4-1, presentan ahora los valores más positivos en la constante de Hammett, lo que indica que son los grupos sustituyentes con el mayor carácter electroatrayente. Vale la pena indicar que aunque el átomo de flúor es un electroatrayente fuerte, el valor

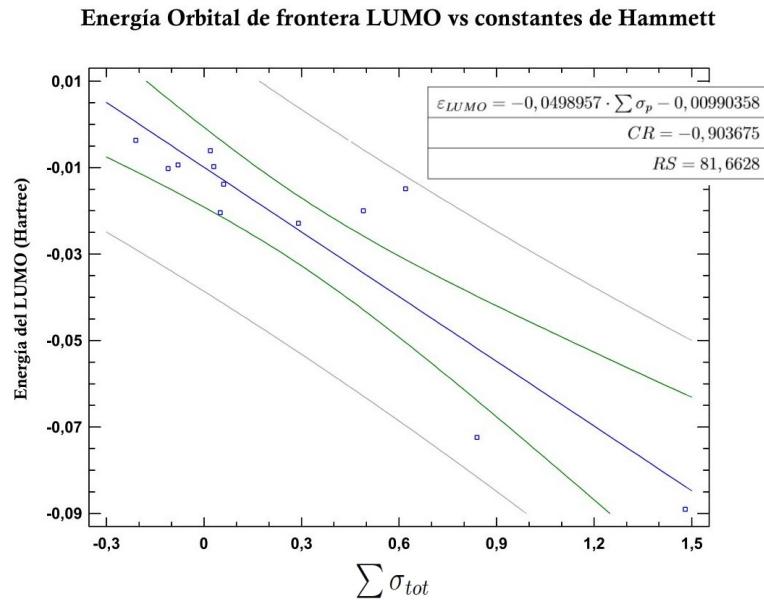
de ( $\beta_{tot}$ ) es un orden de magnitud menor al compararlo con el grupo nitro, lo que indica la importancia de la polarizabilidad del grupo.

Asimismo se tienen propiedades adicionales, de las cuales el potencial químico electrónico ( $\zeta$ ), y la electrofilicidad ( $\varpi$ ), se deducen a través de los valores de las energías del HOMO y LUMO. Se observa que los compuestos que presentan la mayor hiperpolarizabilidad ( $\beta_{tot}$ ), presentan los valores más altos para estas propiedades, lo que indica que estos compuestos presentan una mayor tendencia a que sus electrones escapen de la nube electrónica y una mayor estabilización de la energía cuando el sistema adquiere una carga electrónica adicional del entorno.

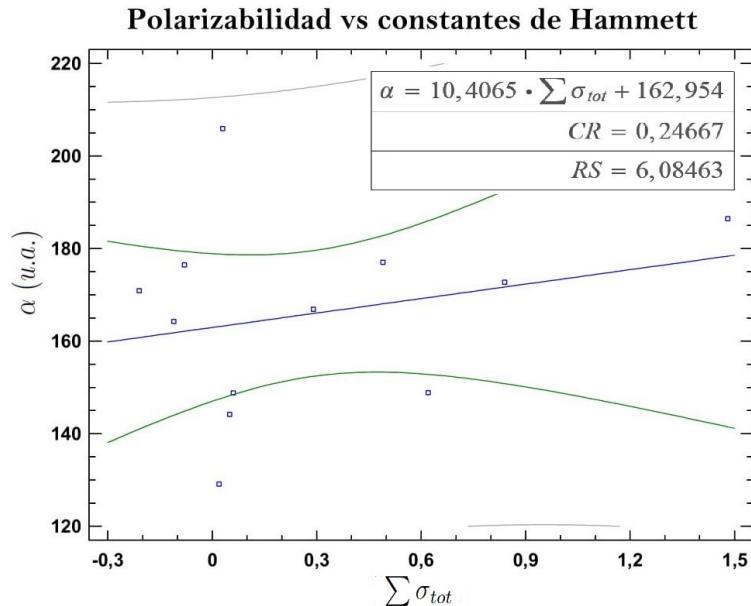
Finalmente, se presenta una correlación entre las constantes de Hammett con la polarizabilidad ( $\alpha$ ), ver Figura 4-4 y con la hiperpolarizabilidad ( $\beta_{tot}$ ), ver Figura 4-5. Claramente, se observa una muy baja correlación entre el efecto de los grupos sustituyentes con la polarizabilidad molecular; sin embargo, en el caso de la hiperpolarizabilidad, la correlación mejora indicando que un aumento en el carácter electroatrayente mejora la respuesta óptica no lineal.



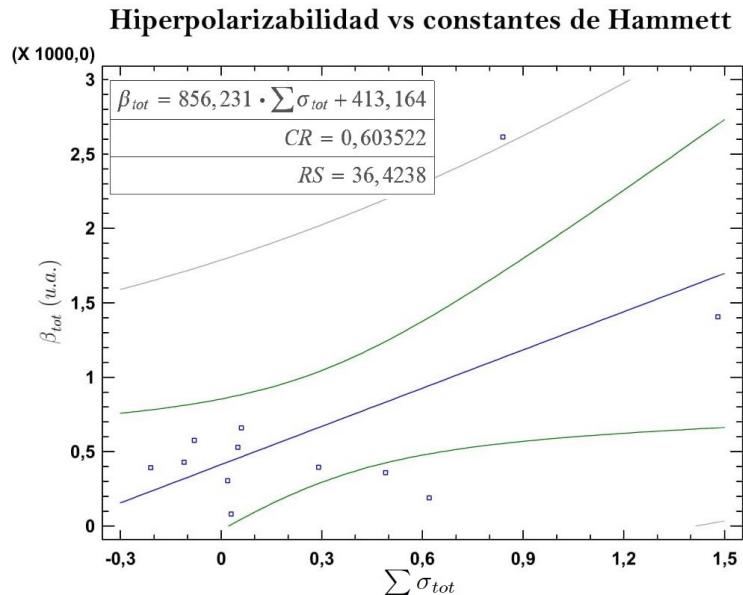
**Figura 4-2.** Gráfica de la correlación entre las constantes de Hammett y la energía del HOMO, para el tautómero 1H. Cada punto corresponde a un compuesto en particular, que no se indicara en la figura debido a la saturación de texto. *Fuente: este trabajo.*



**Figura 4-3.** Gráfica de la correlación entre las constantes de Hammett y la energía del LUMO, para el tautómero 1H. *Fuente: este trabajo*



**Figura 4-4.** Gráfica de la correlación entre las constantes de Hammett y la polarizabilidad, para el tautómero 1H. *Fuente: este trabajo.*



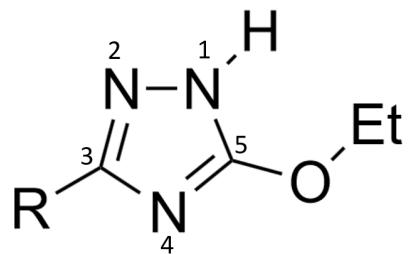
**Figura 4-5.** Gráfica de la correlación entre las constantes de Hammett y la hiperpolarizabilidad, para el tautómero 1H. *Fuente: este trabajo.*

## 4.2. Tautómero 2H

Al igual que en la sección anterior, para este tautómero se presenta inicialmente la estructura general, dada por la Figura 4-6, y los datos con las propiedades electrónicas reportadas en la Tabla 4-2, en cuanto a estas propiedades se observan resultados equivalentes a los del primer tautómero 1H, como lo es la relación de la menor brecha de energía HOMO-LUMO ( $\Delta E_{L-H}$ ), con los valores más altos de hiperpolarizabilidad ( $\beta_{tot}$ ), teniendo el valor más alto de  $\beta_{tot}$ , nuevamente el sistema 4-nitrofenil, seguido del sistema 3,5-dinitrofenil.

Cabe resaltar, que, aunque los datos presentan un comportamiento similar a los del primer tautómero 1H, el valor de la hiperpolarizabilidad para el sistema 4-nitrofenil es menor en un 27 %, mientras que la reducción es del 33 % para el sistema 3,5-dinitrofenil, y, en efecto, solo el compuesto 4-nitrofenil tiene un valor de  $\beta_{tot}$  más alto que pNA.

Es de notar en la Tabla 4-2, que a diferencia del primer tautómero, el valor del momento dipolar ( $\mu$ ), en este grupo, si tiene una incidencia directa en la hiperpolarizabilidad



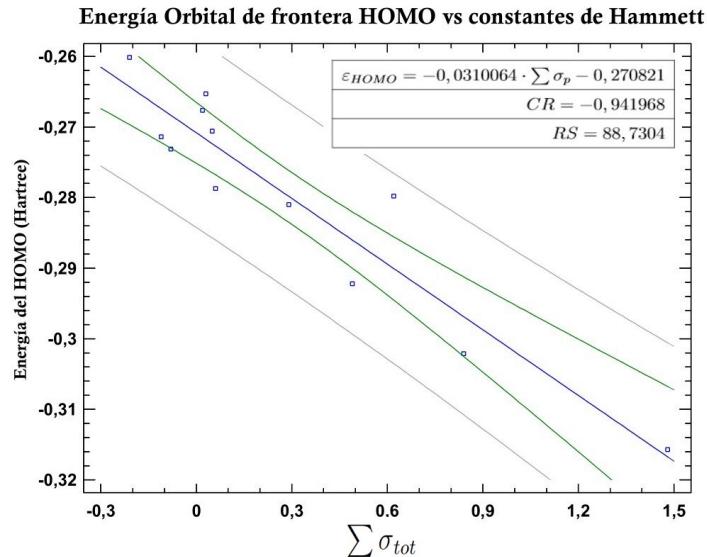
**Figura 4-6.** Estructura general del segundo tautómero  $1H$ -1,2,4-triazol , donde R es un grupo sustituyente y Et es el grupo etilo  $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ . El nombre IUPAC de los compuestos es 3-(R)-5-etoxi- $1H$ -1,2,4-triazol, donde el R caracteriza cada compuesto particular. Se debe tener en cuenta que, por notación, ahora en sentido antihorario, este tautómero también se identifica como  $1H$ ; sin embargo, aunque, tiene el mismo nombre, la posición del hidrógeno es diferente con respecto al tautómero que se muestra en la Figura 4-1. *Fuente: este trabajo.*

( $\beta_{tot}$ ), ya que presenta los valores más altos para los dos compuestos con hiperpolarizabilities más grandes 4-nitrofenil y 3,5-dinitrofenil.

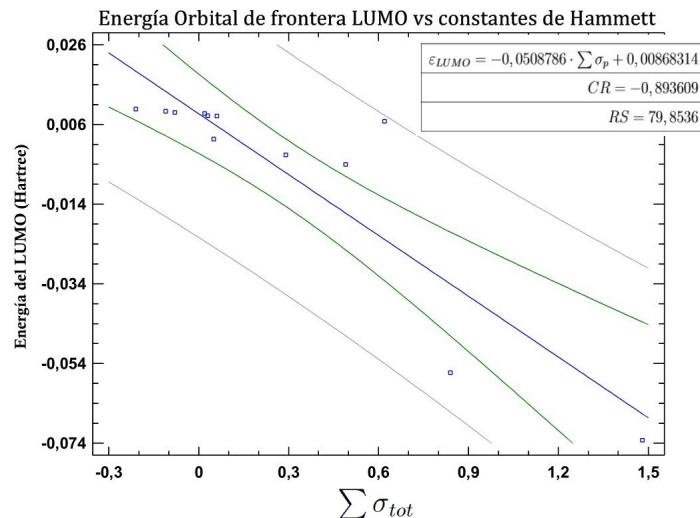
**Tabla 4-2.** Propiedades calculadas para el segundo tautómero *1H*. Momento dipolar ( $\mu$ , en *D*), polarizabilidad ( $\alpha$ , en *u.a.*), hiperpolarizabilidad de primer orden ( $\beta_{tot}$ , en *u.a.*), energías HOMO y LUMO (en *u.a.*), dureza ( $\eta$ , en *u.a.*), diferencia de energías HOMO y LUMO ( $\Delta E_{L-H}$ , en *u.a.*), potencial electroquímico ( $\varsigma$ , en *u.a.*), electrofilicidad ( $\varpi$ , en *u.a.*), longitud de onda de máxima absorción ( $\lambda_{máx}$ , en *nm*) y constantes de Hammett ( $\sum \sigma_{tot}$ ).

R	Tautómero <i>1H</i>										
	$\mu$	$\alpha$	$\beta_{tot}$	LUMO	HOMO	$\eta$	$\Delta E_{L-H}$	$\varsigma$	$\varpi$	$\lambda_{máx}$	$(\sum \sigma_{tot})$
4-metoxifenil	1,630	168,564	335,339	0,0098	-0,2602	0,135	0,270	-0,1252	0,0580	255,32	-0,21
4-metilfenil	2,288	162,256	204,509	0,0093	-0,2714	0,140	0,281	-0,1311	0,0612	245,67	-0,11
3,5-dimetilfenil	2,405	174,617	329,005	0,0090	-0,2731	0,141	0,282	-0,1321	0,0618	251,19	-0,08
3,4,5-trimetoxifenil	3,044	203,500	154,466	0,0082	-0,2653	0,137	0,274	-0,1286	0,0604	258,30	0,03
fenil	3,044	146,981	404,427	0,0081	-0,2787	0,143	0,287	-0,1353	0,0638	242,15	0,06
furan-2-il	2,823	127,141	114,910	0,0088	-0,2676	0,138	0,276	-0,1294	0,0606	242,47	0,02
tiofen-2-il	2,950	142,182	288,221	0,0024	-0,2706	0,136	0,273	-0,1341	0,0659	260,19	0,05
4-clorofenil	4,681	164,465	126,416	-0,0016	-0,2810	0,140	0,279	-0,1413	0,0715	248,33	0,29
2,4-diclorofenil	4,049	176,586	191,224	-0,0041	-0,2922	0,144	0,288	-0,1481	0,0761	248,97	0,49
4-fluorofenil	4,282	146,804	54,624	0,0068	-0,2798	0,143	0,287	-0,1365	0,0650	245,33	0,62
4-nitrofenil	8,146	169,884	1890,952	-0,0563	-0,3021	0,123	0,246	-0,1792	0,1307	316,38	0,84
3,5-dinitrofenil	8,172	183,970	933,899	-0,0733	-0,3157	0,121	0,242	-0,1945	0,1560	314,62	1,48
pNA*	-	-	1290,703	-	-	-	-	-	-	-	-

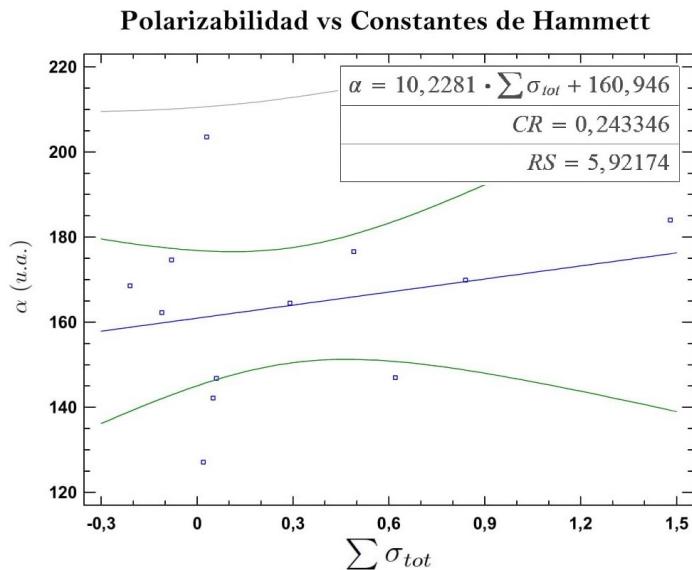
A continuación, se reporta la correlación entre las energías de los OMs frontera HOMO y LUMO con las constantes de Hammett ( $\sum \sigma_{tot}$ ), en la Figura 4-7 y la Figura 4-8, respectivamente. Se observan resultados similares a los del tautómero anterior, en donde un aumento en el carácter electroatravayente disminuye la energía de los OMs de frontera. Igualmente, se observa una poca correlación entre la polarizabilidad ( $\alpha$ ) y las constantes de Hammett ( $\sum \sigma_{tot}$ ), ver Figura 4-9. Similar al caso anterior, también se observa una mayor correlación entre las constantes de Hammett ( $\sum \sigma_{tot}$ ) y la hiperpolarizabilidad ( $\beta_{tot}$ ), ver Figura 4-10; sin embargo, aunque se observa que un aumento en el carácter electroatravayente aumenta el valor de  $\beta_{tot}$ , ahora el efecto es mucho menor como lo indica el menor valor de la pendiente.



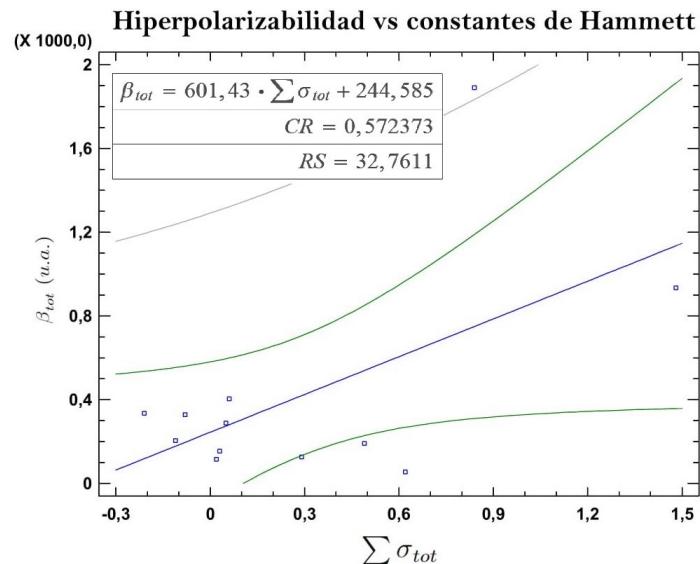
**Figura 4-7.** Gráfica de la correlación entre las constantes de Hammett y la energía del HOMO, para el segundo tautómero 1H. *Fuente: este trabajo.*



**Figura 4-8.** Gráfica de la correlación entre las constantes de Hammett y la energía del LUMO, para el segundo tautómero 1H. *Fuente: este trabajo.*



**Figura 4-9.** Gráfica de la correlación entre las constantes de Hammett y la polarizabilidad, para el segundo tautómero  $1H$ . *Fuente: este trabajo.*

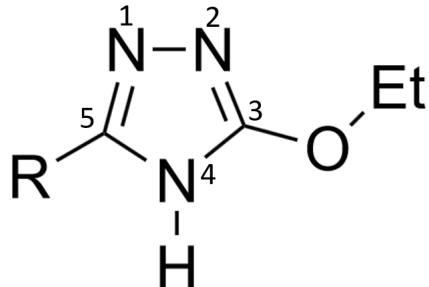


**Figura 4-10.** Gráfica de la correlación entre las constantes de Hammett y la hiperpolarizabilidad, para el segundo tautómero  $1H$ . *Fuente: este trabajo.*

### 4.3. Tautómero 4H

En esta sección inicialmente se presenta un reporte de datos para el tautómero 4H, este reporte de datos es análogo a las dos secciones precedentes para el primer y segundo tautómero 1H. En tal sentido, se tiene la estructura general del tautómero 4H, dada por la Figura 4-11 y los datos para las propiedades como las energías HOMO y LUMO, de las cuales, como ya se mencionó, surgen los parámetros tal como la dureza ( $\eta$ ) y la brecha de energía ( $\Delta E_{L-H}$ ). Se tiene propiedades ópticas no lineales como el momento dipolar ( $\mu$ ), la hiperpolarizabilidad ( $\beta_{tot}$ ) y la polarizabilidad ( $\alpha$ ) y los datos para la molécula de referencia pNA en la Tabla 4-3.

Se observa en la Tabla 4-3, que el sistema 4-nitrofenil, presenta el valor de hiperpolarizabilidad más alto de los 12 compuestos y, de hecho, el valor de  $\beta_{tot}$  triplica al valor de la molécula de referencia pNA, seguido del sistema 3,5-dinitrofenil, indicando, en ambos casos, una alta actividad ONL.



**Figura 4-11.** Estructura general del tautómero 4H-1,2,4-triazol, donde R es un grupo sustituyente y Et es el grupo etilo -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>. El nombre IUPAC de los compuestos es 3-etoxy-5-(R)-4H-1,2,4-triazol, donde el R caracteriza cada compuesto particular. *Fuente: este trabajo*

En este caso se observa una relación del valor de  $\beta_{tot}$  con el valor del momento dipolar estático ( $\mu$ ), ya que, el sistema 4-nitrofenil presenta el valor más alto de  $\mu$ , seguido del sistema 3,5-dinitrofenil. Igualmente, se tiene para estos dos sistemas la menor brecha de energía ( $\Delta E_{L-H}$ ) o, equivalentemente, la mayor longitud de onda de absorción, por lo que se puede mencionar que estos sistemas tienen una mejor movilidad de electrones, facilitando el que sean más fácilmente polarizables.

**Tabla 4-3.** Propiedades calculadas para el tautómero *4H*. Momento dipolar ( $\mu$ , en  $D$ ), polarizabilidad ( $\alpha$ , en  $u.a.$ ), hiperpolarizabilidad de primer orden ( $\beta_{tot}$ , en  $u.a.$ ), energías HOMO y LUMO (en  $u.a.$ ), dureza ( $\eta$ , en  $u.a.$ ), diferencia de energías HOMO y LUMO ( $\Delta E_{L-H}$ , en  $u.a.$ ), potencial electroquímico ( $\varsigma$ , en  $u.a.$ ), electrofilicidad ( $\varpi$ , en  $u.a.$ ), longitud de onda de máxima absorción ( $\lambda_{máx}$ , en  $nm$ ) y constantes de Hammett ( $\sum \sigma_{tot}$ ).

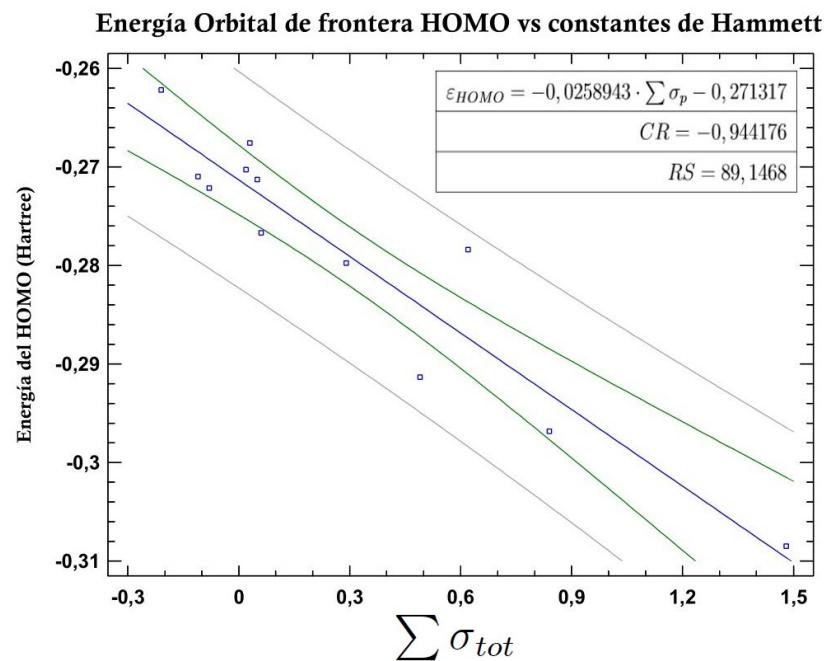
R	Tautómero <i>4H</i>										
	$\mu$	$\alpha$	$\beta_{tot}$	LUMO	HOMO	$\eta$	$\Delta E_{L-H}$	$\varsigma$	$\varpi$	$\lambda_{máx}$	$(\sum \sigma_{tot})$
4-metoxifenil	3,048	171,983	127,095	0,0057	-0,2622	0,134	0,268	-0,1283	0,0614	259,99	-0,21
4-metilfenil	4,029	165,794	714,259	-0,0003	-0,2710	0,135	0,271	-0,1356	0,0680	256,50	-0,11
3,5-dimetilfenil	4,043	178,166	849,196	-0,0002	-0,2721	0,136	0,272	-0,1362	0,0682	257,49	-0,08
3,4,5-trimetoxifenil	2,070	207,350	348,754	0,0004	-0,2676	0,134	0,268	-0,1336	0,0666	260,39	0,03
fenil	3,974	150,316	909,422	-0,0038	-0,2767	0,136	0,273	-0,1402	0,0720	254,02	0,06
furan-2-il	4,791	130,081	466,950	0,0027	-0,2703	0,136	0,273	-0,1338	0,0656	254,84	0,02
tiofen-2-il	4,503	145,428	714,323	-0,0092	-0,2713	0,131	0,262	-0,1402	0,0750	274,10	0,05
4-clorofenil	4,282	168,540	719,257	-0,0132	-0,2798	0,133	0,267	-0,1465	0,0805	260,84	0,29
2,4-diclorofenil	4,976	178,714	503,851	-0,0138	-0,2913	0,139	0,277	-0,1526	0,0839	253,79	0,49
4-fluorofenil	4,158	150,143	399,450	-0,0046	-0,2784	0,137	0,274	-0,1415	0,0731	253,32	0,62
4-nitrofenil	6,640	175,752	3360,730	-0,0660	-0,2968	0,115	0,231	-0,1814	0,1426	298,54	0,84
3,5-dinitrofenil	6,591	188,944	1816,201	-0,0843	-0,3085	0,112	0,224	-0,1964	0,1720	318,14	1,48
pNA*	-	-	1290,703	-	-	-	-	-	-	-	-

Estos resultados en cuanto a  $\beta_{tot}$  son similares a los presentados en los dos tautómeros anteriores ya que los dos sistemas nitro-sustituidos presentan los valores más altos. Cabe resaltar que, en todos los casos, el sistema 4-nitrofenil presenta la mayor respuesta ONL, y el valor de  $\beta_{tot}$  para este sistema exhibe un incremento del 28 % cuando se compara con el primer tautómero y del 77 % cuando se compara con el segundo tautómero, lo que indica la importancia del estado tautomérico de un sistema sobre su respuesta ONL.

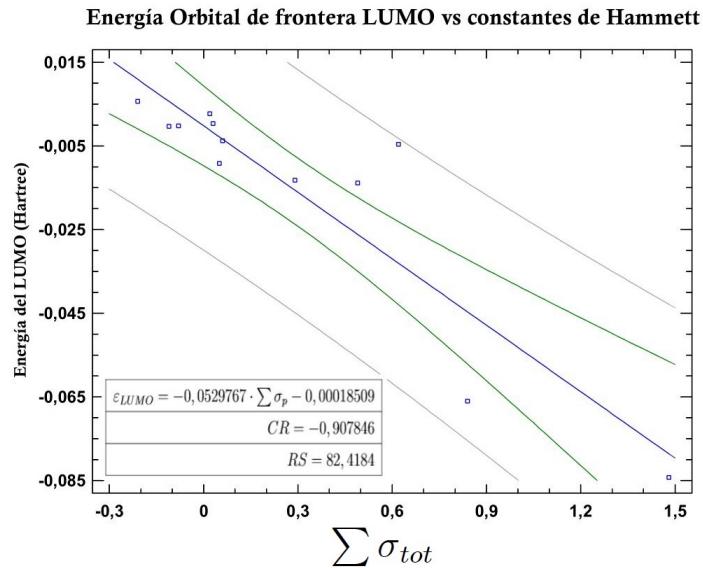
Al igual que en las secciones anteriores, se evalúa el efecto de los grupos funcionales,

en términos de las constantes de Hammett sobre la energía del HOMO (Figura 4-12), LUMO (Figura 4-13), la polarizabilidad (4-14) y la hiperpolarizabilidad (Figura 4-15). Análogamente, se encuentra que la energía de los OMs de frontera disminuye con el aumento del carácter eletroatrayente del grupo, mientras que la respuesta ONL aumenta. No se observa un efecto importante con el número y ubicación de los grupos sustituyentes sobre la polarizabilidad.

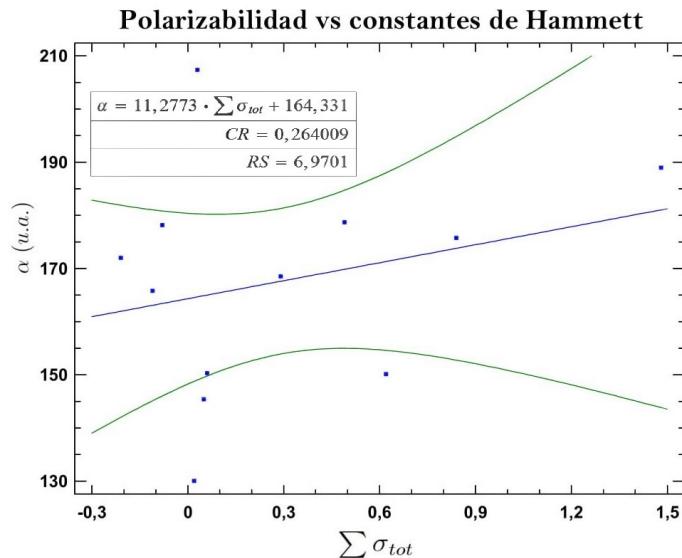
Los resultados presentados indican entonces que el tautómero *4H* presenta la mayor actividad óptica no lineal, por lo que, a continuación se presentan los OMs HOMO y LUMO para estos sistemas.



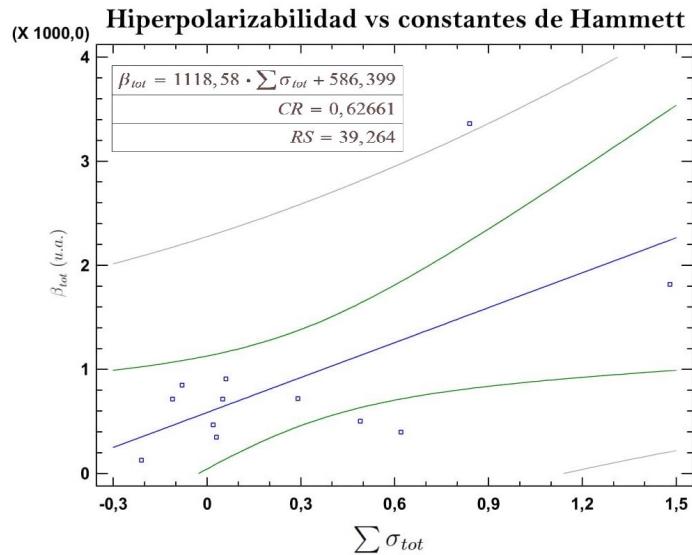
**Figura 4-12.** Gráfica de la correlación entre las constantes de Hammett y la energía del HOMO, para el tautómero *4H*. *Fuente: este trabajo.*



**Figura 4-13.** Gráfica de la correlación entre las constantes de Hammett y la energía del LUMO, para el tautómero 4H. *Fuente: este trabajo.*



**Figura 4-14.** Gráfica de la correlación entre las constantes de Hammett y la polarizabilidad, para el tautómero 4H. *Fuente: este trabajo.*

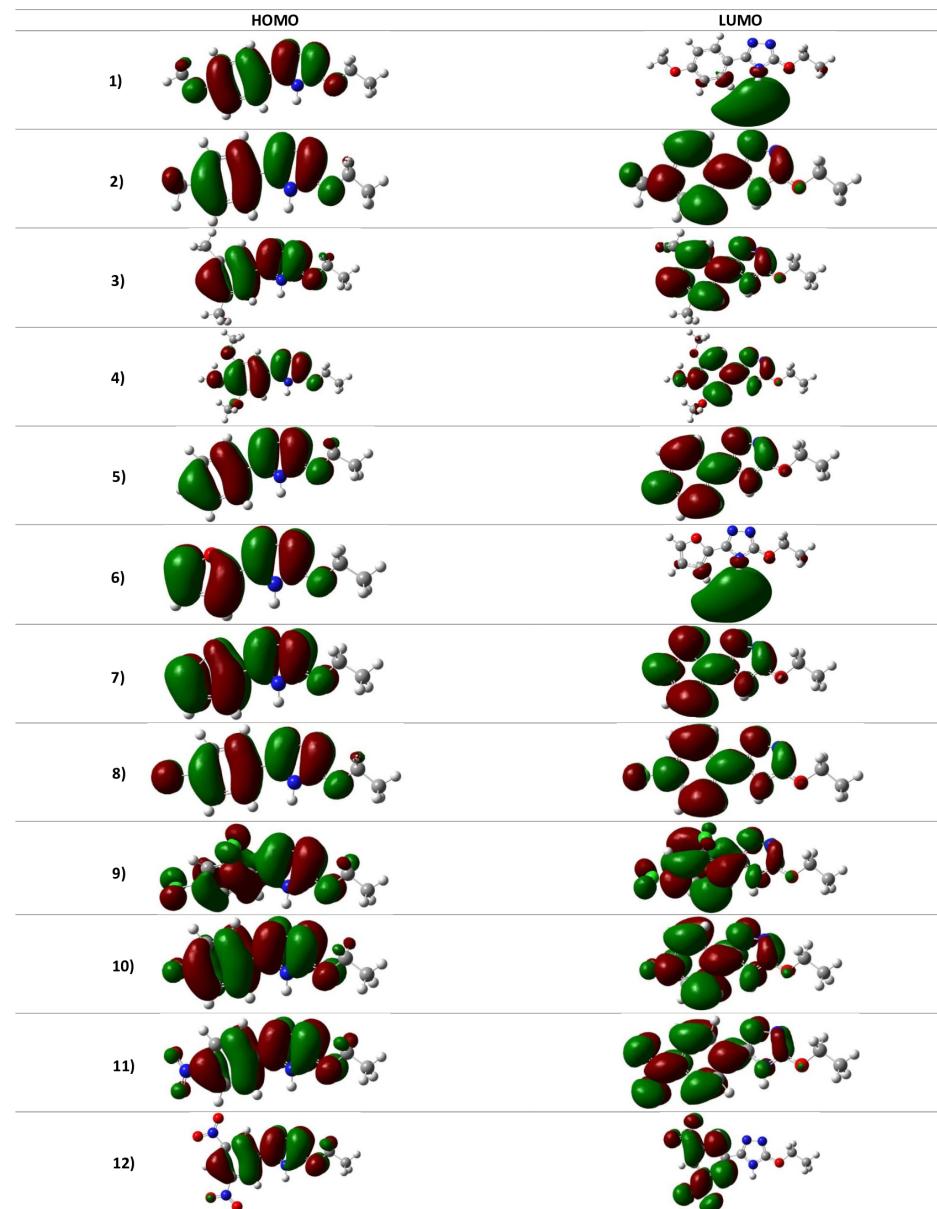


**Figura 4-15.** Gráfica de la correlación entre las constantes de Hammett y la hiperpolarizabilidad, para el tautómero 4H. *Fuente: este trabajo.*

#### 4.3.0.1. OMs de frontera HOMO y LUMO

El efecto de los grupos sustituyentes sobre la forma de los OMs de frontera HOMO y LUMO se presenta en la Figura 4-16.

Los resultados indican que, tal como se espera, los OMs de frontera se clasifican como OMs tipo  $\pi$ , en donde la densidad electrónica es máxima por encima y por debajo del plano molecular [18, 19]. Otro aspecto a resaltar es la diferente simetría de los OMs, lo cual puede entenderse en términos de los planos nodales que se observan: considerando la forma en que las diferentes moléculas son presentadas, el HOMO tiene planos nodales verticales, mientras que el LUMO tiene planos nodales verticales y horizontales. De hecho, el incremento en el número de planos nodales para el LUMO coincide con su mayor energía, lo que concuerda con el comportamiento de sistemas físicos simples como la partícula en una caja.



**Figura 4-16.** OM<sub>s</sub> de frontera HOMO (izquierdo) y LUMO (derecha). Los MO<sub>s</sub> muestran una isosuperficie de  $0,02 (e/a_0^3)^{1/2}$ . 1) 4-metoxifenil. 2) 4-metilfenil. 3) 3,5-dimetilfenil. 4) 3,4,5-trimetoxifenil. 5) 3-fenil. 6) furan-2-il. 7) tiofen-2-il. 8) 4-clorofenil. 9) 2,4-diclorofenil. 10) 4-fluorofenil. 11) 4-nitrofenil. 12) 3,5-dinitrofenil. *Fuente: este trabajo.*

## 4.4. Análisis de resultados

Se analizaron sistemas orgánicos instaurados, en este caso, sistemas con el núcleo heterocíclico 1,2,4-triazol, con un grupo etoxi (OEt) y un grupo aromático R como grupos sustituyentes, compuestos que como ya se mencionó antes, están actualmente siendo sintetizados en la Universidad de Nariño y con el propósito de ampliar el campo de aplicaciones de estos sistemas, se evalúa la factibilidad de estos sistemas moleculares como posibles materiales con aplicaciones en óptica no lineal.

Para cada uno de los 12 compuestos evaluados, se tienen 3 tautómeros. Un aspecto que se evalúa en este trabajo es el efecto que tiene la posición del átomo de hidrógeno en el anillo triazólico sobre las propiedades ONL de la molécula. Los resultados indican que, efectivamente, la respuesta ONL de las moléculas depende del estado tautomérico (ver Tablas [4-1](#), [4-2](#), [4-3](#)).

Vale la pena mencionar el hecho que, tanto el ADN y el ARN contienen sistemas *N*-heterocíclicos que también pueden adoptar varias formas tautoméricas. De hecho, se especula que la formación de tautómeros en el ADN es una de las causas que conlleva mutaciones por desapareamiento entre las bases nitrogenadas durante la replicación del mismo [36].

Los resultados obtenidos en este trabajo indican que el sistema 4-nitrofenil es el que presenta la mayor respuesta ONL de entre todas las moléculas evaluadas y su respuesta es incluso mayor que la del sistema de referencia pNA. En particular, el tautómero *4H* presenta el mayor valor para  $\beta_{tot}$ , siendo éste un 160 % mayor respecto al sistema de referencia pNA.

Cuando se comparan los resultados obtenidos para  $\beta_{tot}$  respecto al compuesto de referencia pNA, es evidente que los compuestos 4-nitrofenil y 3,5-dinitrofenil presentan una respuesta ONL mucho mayor, lo que indica que estos sistemas pueden tener una aplicación importante en el campo de la ONL.

Vale la pena mencionar que los altos valores de  $\beta_{tot}$  observados para estos dos sistemas se correlacionan con los menores valores de  $\Delta E_{L-H}$  y consecuentemente grandes valores de  $\lambda_{\text{máx}}$ . Adicionalmente, estos sistemas presentan los menores valores para la dureza ( $\eta$ ), mientras los mayores valores para el potencial electroquímico ( $\varsigma$ ) y la electrofilici-

dad ( $\varpi$ ), lo que implica que estos sistemas tienen una menor resistencia al cambio de transferencia electrónica, una mayor tendencia de los electrones a escapar de la nube electrónica y una estabilidad superior de energía cuando el sistema adquiere una carga adicional. Estos sistemas también presentan una mayor resistencia para intercambiar carga electrónica con el entorno, siendo un resultado coherente con respecto a la dureza ( $\eta$ ), puesto que, al ser más blandos, son más fácilmente deformables, permitiendo así una mayor transferencia de carga intramolecular [29, 30, 33].

Estos sistemas nitro-sustituidos resultan en los mayores valores de las constantes de Hammett, indicando el fuerte carácter electroatrayante de los sustituyentes, lo que repercute en la densidad electrónica de los OMs de frontera. En la Figura 4-16 (filas 11 y 12) se observa que el OM HOMO tiene una densidad electrónica localizada en ambos anillos aromáticos (triazólico y fenílico), mientras que la densidad electrónica del OM LUMO está principalmente localizada en el anillo aromático fenílico que contiene los grupos sustituyentes nitro, lo que indica que en estos sistemas existe una importante transferencia de carga en la transición HOMO-LUMO, y es una de las estrategias seguidas en el diseño de materiales con altas respuestas ONL. Como comparación, los OMs del sistema 4-metilfenil (Figura 4-16, fila 2), que tiene un valor negativo de la constante de Hammett y por lo tanto, exhibe carácter electrodonante, tiene una densidad electrónica que no cambia apreciablemente entre los OMs HOMO y LUMO, excepto por su simetría.

Un resultado interesante derivado de éste trabajo es la adecuada correlación entre el carácter electrodonante o electroatrayente de los grupos sustituyentes, cuantificado en términos de las constantes de Hammett, y algunas propiedades electrónicas y ópticas. Específicamente se observa que un aumento en el carácter electroatrayente de los grupos sustituyentes disminuye la energía de los OMs de frontera HOMO y LUMO y más importante, aumenta la respuesta ONL del sistema molecular, cuantificada en términos del  $\beta_{tot}$ . Sin embargo, no se observa una correlación importante de la polarizabilidad molecular ni con las constantes de Hammett ni con la hiperpolarizabilidad.

## 5. Conclusiones y recomendaciones

En el presente trabajo se determinaron computacionalmente las propiedades ópticas no lineales de los derivados de 1,2,4-triazoles y se exploró el efecto que tienen los diferentes grupos sustituyentes sobre las propiedades electrónicas y ópticas.

El resultado más importante del presente trabajo es la influencia de las diferentes formas tautoméricas en la respuesta óptica no lineal molecular. Específicamente, se encontró que los sistemas nitro-sustituidos son los que exhiben la mayor respuesta ONL y, en particular, el tautómero  $4H$ , es el más promisorio para aplicaciones en óptica no lineal.

Los resultados indican que los grupos sustituyentes que tienen fuerte carácter electroatrayente reflejado en valores altamente positivos de la constante de Hammett (como los grupos nitro), reducen la energía de los OMs de frontera HOMO y LUMO individualmente, así como la diferencia energética entre ellos. Las densidades electrónicas de ambos OMs de frontera son marcadamente diferentes cuando existen grupos fuertemente electroatrayentes e implican una transferencia de carga intramolecular cuando ocurre una excitación electrónica, lo que se correlaciona con la fuerte respuesta ONL. Estos resultados pueden constituirse en una estrategia para mejorar la respuesta ONL de derivados de 1,2,4-triazoles.

### 5.1. Recomendaciones

- Teniendo en cuenta la dependencia de la respuesta ONL con la forma tautomérica, se recomienda explorar la ocurrencia de este efecto sobre otros sistemas moleculares.
- Adicionalmente, debido a la alta respuesta ONL exhibida por grupos sustituyentes altamente electroatrayentes, se recomienda evaluar otros grupos sustituyentes

con un mayor carácter electroatrayente.

- Finalmente, dado la alta respuesta ONL que se predice para el sistema 4-nitrofenil, se recomienda obtener cristales del mismo y medir experimentalmente los valores de la hiperpolarizabilidad.

# Bibliografía

- [1] A. Baev, B. Gu, P. Prasad, S. Wen, K. Yong, and C. Zhao. Molecular nonlinear optics: recent advances and applications. *Adv. Opt. Photonics.*, 8:330–353, 2016.
- [2] J. Butet, A. Russier, C. Jonin, N. Lascoux, E. Benichou, and P. Brevet. Sensing with multipolar second harmonic generation from spherical metallic nanoparticles. *Nano Lett.*, 12:1697–1701, 2012.
- [3] U. Keller. Recent developments in compact ultrafast lasers. *Nature*, 424:831–838, 2003.
- [4] J. Jiang, K. Eisenthal, and R. Yuste. Second harmonic generation in neurons: electro-optic mechanism of membrane potential sensitivity. *Biophys. J.*, 93:L26–L28, 2007.
- [5] P. Powers and J. Haus. *Fundamentals of Nonlinear Optics*. Taylor Francis Group, 2nd ed, 2017.
- [6] A. Hidalgo. Síntesis de nuevos 1,2,4-triazoles por reacción de aroimidotiocarbonatos de o,s-dietilo o aroimidoditiocarbonatos de s,s-dietilo con hidrazinas. *Trabajo de Grado Química, Universidad de Nariño*, 2017.
- [7] M. Born and E. Wolf. *Principles of Optics*. Cambridge University Press, 7th ed, 1999.
- [8] A. Sommer, E. Bothschafter, S. Sato, C. Jakubeit, T. Latka, H. Razskazovskaya, M. Fattah, w. Schweinberger, V. Shirvanyan, S. Yakovlev, R. Kienberger, K. Yabana, N. Karpowicz, M. Schultze, and F. Krausz. Attosecond nonlinear polarization and light matter energy transfer in solids. *Nature*, 534:86–90, 2016.
- [9] P. Franken, A. Hill, C. Peters, and G. Weinreich. Generation of optical harmonics. *Phys. Rev. Lett.*, 7:118–119, 1961.

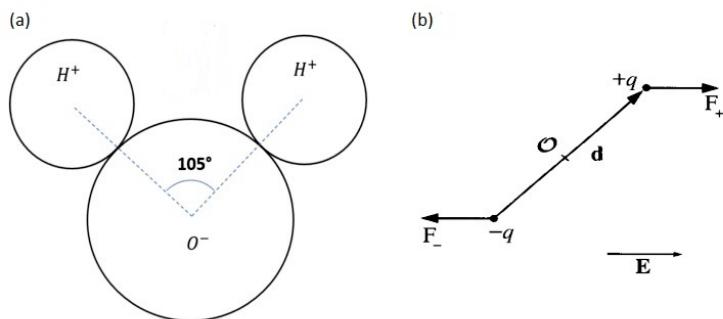
- [10] D. Griffiths. *Introduction to Electrodynamics*. Prentice Hall, 3rd ed, 1999.
- [11] M. Calvaresi, R. Garcia, N. Losilla, J. Martinez, R. Martinez, and F. Zerbetto. Splitting  $\text{CO}_2$  with electric fields: A computational investigation. *J. Phys. Chem. Lett.*, 1:3256–3260, 2010.
- [12] M. Karelson, A. Katritzky, and V. Lobanov. Quantum-chemical descriptors in qsar/qspqr studies. *Chem. Rev.*, 96:1027–1044, 1996.
- [13] D. Kleinman. Nonlinear dielectric polarization in optical media. *Phys. Rev.*, 1962:169–175, 2002.
- [14] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, and F. Laloë. *Quantum Mechanics*. Hermann, 1st ed, 1977.
- [15] P. Miller and J. Giordmaine. Optical parametric oscillation in the visible spectrum. *Appl. Phys. Lett.*, 9:298–300, 1966.
- [16] K. Nalin and K. Thanthiripalayam. Non-linear optical properties of novel fluorenyl derivatives ab initio quantum chemical calculations. *J. Mol. Struct.*, 617:330–353, 2016.
- [17] A. Pliss, N. Kuzmin, A. Kachynski, and P. Prasad. Nonlinear optical imaging and raman microspectrometry of the cell nucleus throughout the cell cycle. *Biophys. J.*, 99:3483–3491, 2010.
- [18] A. Stefanici and L. Pintilie. *Molecular Descriptors and Properties of Organic Molecules*. Ed. Symmetry (Group Theory) and Mathematical Treatment in Chemistry, (IntechOpen), 2018.
- [19] J. Jensen. *Molecular Modeling Basics*. CRC, 1st ed, 2010.
- [20] O. Gunnarsson and R. Jones. The density functional formalism, its applications and prospects. *Mod. Phys.*, 61:689–746, 1989.
- [21] K. Burke. Perspective on density functional theory. *J. Chem. Phys.*, 136:150901, 2012.
- [22] P. Chattaraj, J. Padmanabhan, R. Parthasarathi, U. Sarkar, and V. Subramanian. Toxicity analysis of polychlorinated dibenzofurans through global and local electrophilicities. *J. Mol. Struct.*, 758:119–125, 2006.

- [23] L. Kara, S. Mekelleche, T. Le, and D. Winkler. Nonlinear optical activity of imino-dyes with furan, thiophene or thiazole moieties as -conjugated bridge: a computational investigation. *Mol. Phys.*, 118:e1761471, 2020.
- [24] E. Baerends and O. Gritsenko. A quantum chemical view of density functional theory. *J. Phys. Chem. A*, 101:5383, 1997.
- [25] M. Frisch, G. Trucks, H. Schlegel, G. Scuseria, M. Robb, J. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. Petersson, H. Nakatsuji, A. Marenich, J. Bloino, B. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. Hratchian, J. Ortiz, A. Izmaylov, J. Sonnenberg, D. Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. Montgomery, J. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. Heyd, E. Brothers, K. Kudin, V. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. Burant, S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. Ochterski, R. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. Foresman, and Revision B.01 Gaussian Inc. D. Fox. and FOX, D. J. Fox. Gaussian 16.
- [26] S. Kumar and H. Kavitha. Synthesis and biological applications of triazole derivatives. *Mini-Rev. Org. Chem.*, 10:40, 2013.
- [27] Y. Zhao and D. Truhlar. Applications and validations of the minnesota density functionals. *Chem. Phys. Lett.*, 502:1, 2011.
- [28] A. Buckhgham and B. Orr. Molecular hyperpolarisabilities. *Chem. Phys. Lett.*, 21:195, 1967.
- [29] L. Kara, S. Mekelleche, T. Le, and D. Winkler. Computational study of linear and nonlinear optical properties of substituted thiophene imino dyes using long-range corrected hybrid dft methods. *Mol. Phys.*, 118:1618508, 2019.
- [30] G. Junqueira and F. Sato. Substituent effects on molecular properties of dicarba-closo-dodecarborane derivatives. *J. Mol. Model.*, 20:2274–2283, 2014.
- [31] C. Hansch, A. Leo, and R. Tatf. A survey of hammett substituent constants and resonance and field parameters. *Chem Rev.*, 91:165–195, 1991.

- [32] L. Antonov. *Tautomerism: Methods and Theories*. Wiley, 3rd ed, 2014.
- [33] S. Eswaran, A. Adhikari, and N. Shetty. Synthesis and antimicrobial activities of novel quinoline derivatives carrying 1,2,4-triazole moiety. *Eur. J. Med. Chem.*, 44:4637–4647, 2009.
- [34] R. Romagnoli. Synthesis and antitumor activity of 1,5-disubstituted 1,2,4-triazoles as cis-restricted combretastatin analogues. *J. Med. Chem.*, 53:4248, 2010.
- [35] A. Dolzhenko and W. Chui. 1,2,4-triazolo[1,5- $\alpha$ ][1,3,5]triazines (5-azapurines): Synthesis and biological activity. *Heterocycl.*, 68:1723, 2006.
- [36] V. Singh, B. Fedels, and J. Essigmann. Role of tautomerism in rna biochemistry. *RNA*, 21:1–13, 2015.

## A. Anexo: Alineamiento de moléculas polares

En la naturaleza se presentan moléculas las cuales tienen momentos dipolares permanentes, como es el caso de la molécula de agua, en la cual los electrones tienden a agruparse alrededor del átomo de oxígeno y puesto que el ángulo de enlace H-O-H es de  $105^\circ$ , ver Figura A-1 parte (a), se crea un dipolo.



**Figura A-1.** Esquema de la molécula del agua y junto a ella un diagrama de fuerzas de la molécula en un campo eléctrico uniforme. (a) En esta sección se resalta el ángulo que separa a los átomos de hidrógeno, formando un vértice en el cual se acumularía la carga negativa resultando en un momento dipolar con un valor de  $6,2 \times 10^{-30} C \cdot m$  ( $1,85 D$ ). (b) Diagrama de fuerzas cuyo origen es el átomo de oxígeno, en sus extremos se representa el dipolo con una carga positiva y negativa, respectivamente, en cada extremo las cargas ya mencionadas se ven afectadas por el campo eléctrico uniforme y la distancia entre las cargas se representa por el vector  $d$ . *Fuente: tomada de la referencia [10].*

Al ubicar este tipo de moléculas polares en un campo eléctrico y siendo este campo

uniforme, se observará en el extremo positivo una fuerza tal;  $F_+ = q\mathbf{E}$  y una fuerza en el extremo negativo;  $F_- = -q\mathbf{E}$ , ver Figura [A-1](#) parte (b), provocando un torque que se define como:

$$N = \left[ \left( \frac{\mathbf{d}}{2} \right) \times (q\mathbf{E}) \right] + \left[ \left( -\frac{\mathbf{d}}{2} \right) \times (-q\mathbf{E}) \right] = q\mathbf{d} \times \mathbf{E}, \quad (\text{A-1})$$

Remplazando la definición de un dipolo  $\mathbf{p} = q\mathbf{d}$  en un campo uniforme [10], se tiene que el torque experimentado es:

$$\mathbf{N} = \mathbf{p} \times \mathbf{E}. \quad (\text{A-2})$$