

UNIVERSIDAD DE SONORA



DIVISIÓN DE CIENCIAS EXACTAS

DEPARTAMENTO DE FÍSICA

**Propiedades ópticas no lineales de
glicina-nitrato-de sodio dopada
con nanopartículas de plata**

T E S I S

que para obtener el grado de

Licenciado en FÍSICA

PRESENTA

Sergio Misael Mirazo Solórzano

Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



"El saber de mis hijos
hará mi grandeza"



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

Dedicatoria.

Para todo aquél que toma decisiones equivocadas, pero aprende de la experiencia; que a pesar de que las personas a su alrededor le digan que no va a alcanzar su meta, sigue su camino con rectitud, pasión y determinación hacia la virtud.

Agradecimientos.

Aprovecho este espacio para agradecer especialmente a mis padres, quienes me han apoyando a lo largo de mi vida. Aún en los momentos más difíciles, ellos me siguieron apoyando para que continuara en mis estudios.

Gracias a los maestros Antonio Jáuregui, Angelina Uribe, Arnulfo Castellanos y Parra Bermúdez, tanto por su gran sabiduría y enseñanzas que me han hecho cambiar la forma de ver la física, como la filosofía que está detrás de ésta. Agradezco al maestro Jacobo Nuñez y al maestro Martín Gildardo por enseñarme la herramienta matemática necesaria para atacar muchos de los problemas de la física que enfrenté durante la carrera, así como comprender la filosofía detrás de las matemáticas. Gracias a la maestra Laura Yeomans por todas sus enseñanzas, así como su apoyo en diversos momentos. También agradezco a Teresita Medrano quien me ha apoyado en la realización de muchos trabajos de investigación.

Le agradezco mucho a Enrique por sus enseñanzas a lo largo de la carrera, y por mostrarme cómo es el ámbito científico. También le agradezco por su gran apoyo en la realización de esta tesis.

Me gustaría agradecerle a mi amiga Jaqueline Vejar por su amistad y compañerismo a lo largo de la carrera. Gracias a Alvaro Posada y Jesús Higuera por su compañerismo y sentido del humor a lo largo de la carrera. Gracias también a Oscar Sanders por su amistad desde antes de entrar a la carrera, gracias a él he visto la vida desde diferentes perspectivas. Gracias también Adrián Santoyo, amigo de toda mi infancia, por

acompañarme en incontables ocasiones y etapas de mi vida, de él he aprendido a nunca rendirme por más hostil que parezca la situación, tener la fuerza y determinación para enfrentar el abatimiento, dar la cara y no retroceder. Gracias a José Luis López por su hermandad desde la infancia, y su apoyo incondicional.

Muchas gracias a Rocío Elizabeth, por su gran y duradera amistad, su apoyo en momentos adversos. De ella he aprendido acerca de valorar los momentos más sencillos de la vida misma. Les agradezco a Iván y Manuel por su amistad y compañerismo. Gracias a mi amiga Magda Villegas por su inmenso cariño y gran corazón, su optimismo, su apoyo incondicional en momentos oscuros; de ella aprendí a tener fe y extender metas. Gracias, totales, a mi novia Brisa Giovanna por todos los momentos que hemos pasado juntos, así como su apoyo y todo el cariño y amor que me brindó. De ella aprendí a ser más tolerante y más prudente a la hora de actuar, hablar y pensar.

A todos ellos les doy mis más sinceros agradecimientos por su apoyo.

Índice general

1. Introducción.	1
2. Aminoácidos.	5
2.1. Propiedades ácido-base de aminoácidos.	7
2.2. Propiedades ópticas de aminoácidos.	9
3. sistemas cristalinos y antecedentes de Glicina-Nitrato de sodio.	13
3.1. Propiedades ópticas de cristales moleculares.	14
3.2. Sistemas cristalinos.	18
3.3. Estructura de intersecciones cristalinas.	21
3.4. Métodos de cristalización.	23
3.5. Simetría de estructuras cristalinas.	25
3.6. Clasificación de los sistemas cristalinos.	27
4. Interacción radiación materia.	31
4.1. Propagación de la luz a través de un medio óptico.	35
4.2. Interacción de la luz con nanopartículas.	38
4.3. Óptica no lineal.	40
4.3.1. Segundo orden de no linealidad.	42
4.3.2. Generación de segundo armónico.	45

4.3.3. Suma de frecuencias.	46
4.3.4. Resta de frecuencias.	47
5. Metodología y resultados.	51
5.1. Preparación de Glicina-Nitrato de sodio.	52
5.2. Resultados de las mediciones.	59
6. Conclusiones	65

Introducción.

El campo de investigación de los procesos ópticos no lineales, en sistemas orgánicos y poliméricos, es un tema de interés multi-disciplinario ya que este campo de estudio involucra todo un arte en la síntesis de materiales, así como diversas ramas de la física tales como la mecánica cuántica, física estadística, materia condensada, electromagnetismo, entre otras. Las ciencias químicas juegan un papel fundamental en estos estudios ya que al entender cómo se relacionan las propiedades no lineales de los materiales con su estructura espacial, y propiedades químicas, se puede llegar a la innovación de materiales cada vez más eficientes en cuanto a exhibición de los fenómenos ópticos no lineales. Claro es el ejemplo de los materiales ópticos no lineales, típicos, como el Niobato de Litio ($LiNbO_3$) y el difosfato de potasio (KDP). Sin embargo, se ha logrado sintetizar materiales orgánicos e inorgánicos a base de aminoácidos, formando una red cristalina con éstos. Estos materiales mencionados exhiben una propiedad óptica no lineal llamada *generación de segundo armónico*.

Se dice que un material es ópticamente no lineal si su respuesta de polarización deja de ser directamente proporcional al campo eléctrico de la luz incidente. Estos materiales presentan peculiaridades tales como doblar la frecuencia del haz incidente, sumar o restar frecuencias de dos haces de luz incidentes, entre otras características que serán explicadas más adelante. Las aplicaciones para estos materiales no lineales van desde las telecomunicaciones y fibras ópticas hasta el desarrollo de dispositivos optoelectrónicos, tales como transistores ópticos y cómputo a base de luz. Las propiedades no lineales del material se presentan según su estructura electrónica y la configuración que adoptan los átomos de la molécula en el espacio.

El primero en visualizar los efectos no lineales en los materiales fue el físico Peter Franken, de la Universidad de Michigan. Gracias a la alta intensidad que presentaba la reciente invención del láser de rubí, en 1961, Peter Franken observó que tras irradiar un cristal de cuarzo con una longitud de onda de 694nm se obtenía otro haz de 347nm (1). Este suceso dio origen a lo que posteriormente se le conocería como óptica no lineal.

La premisa de la óptica no lineal es que la respuesta de polarización del material ante un campo eléctrico se puede representar como un desarrollo de potencias para el campo eléctrico. El primer término de este desarrollo es una potencia del campo eléctrico de grado 1, el segundo término le corresponde un término de grado 2, y así sucesivamente. Cada término tiene como coeficiente una cantidad la cual se le conoce como *susceptibilidad* (de la cual se hablará más adelante) la cual es determinante en cuanto a la respuesta

óptica del material. Si estos coeficientes, a partir del segundo grado en adelante, son lo suficientemente bajo, todos esos términos tendrán un valor cercano a cero y el material presentará una respuesta lineal, ya que la respuesta de polarización será proporcional al campo eléctrico. En cambio, si los coeficientes son lo suficientemente considerables no será posible descartar los primeros términos resultando una respuesta del material con una forma matemática ajustable a un polinomio de grado n , donde n se conoce como orden de no linealidad. No obstante, los efectos de no linealidad pueden apreciarse si la intensidad del campo eléctrico es lo suficientemente alta como para compensar el bajo valor de la susceptibilidad de orden superior. Los procesos ópticos no lineales se clasifican de acuerdo al orden de la susceptibilidad eléctrica que se presenta en un medio no lineal (χ , $\chi^{(2)}$, $\chi^{(3)}$, ..., $\chi^{(n)}$). Al proceso óptico no lineal de segundo armónico se le conoce como generación de segundo orden, y sus características dependen tanto de la fuente de excitación como de las propiedades físicas y químicas del material.

En el Departamento de física de la Universidad de Sonora, se ha trabajado con Glicina-Nitrato de Sodio. En el trabajo de tesis de Martín Pacheco, intitulada *Síntesis y caracterización básica de nuevos materiales semi-orgánicos con propiedades ópticas no-lineales*, se presenta un estudio de las propiedades ópticas del GSN a diferentes concentraciones (3). En el trabajo de Pacheco se muestra la concentración óptima de mayor eficiencia de generación de segundo armónico. No obstante, en el trabajo de Ramón Silva, intitulada *Efeto del pH en las propiedades no lineales de cristales de glicina nitrato de sodio (GSN)*, se estudió la generación de segundo armónico a diferentes pH (4). Silva encontró el pH al cual, el GSN presenta mayor eficiencia de generación de segundo armónico. En este trabajo se estudió las propiedades ópticas no lineales del cristal molecular Glicina-Nitrato de Sodio, dopada con nanopartículas de plata. En particular, se estudió la generación de segundo armónico. Se espera que las nanopartículas de plata incrementen el campo eléctrico local dentro del material, y así, incrementar la eficiencia de generación de segundo armónico.

En el primer capítulo, se presentan los antecedentes de la Glicina-Nitrato de Sodio, así como una descripción de los sistemas cristalinos. Al comienzo del apartado, se describe las propiedades físicas y químicas de los aminoácidos. Es importante mencionar que la estructura espacial de los aminoácidos determina algunas de sus propiedades ópticas. Sin embargo, la glicina es el único aminoácido que posee simetría. Por lo tanto, la glicina por sí misma no es un material que presente generación de segundo armónico. Es necesario

romper la simetría espacial del material. Dada la importancia de la simetría espacial en el material, se decidió presentar la descripción de los antecedentes físicos y químicos de la Glicina-Nitrato de Sodio junto con la descripción de los sistemas cristalinos.

En el segundo apartado, se tiene una descripción acerca de la interacción radiación-materia. El concepto clave para entender el mecanismo de la interacción radiación-materia radica en el entendimiento del concepto de polarización. La polarización es la respuesta de un material al ser irradiado por luz. Al recibir la luz, el material adquiere un estado diferente al inicial. La energía en el sistema se debe de conservar. El material radia luz, no necesariamente de la misma frecuencia que la luz incidente, sino que al radiarla, regresa a su estado inicial. En todo el apartado, se estudia la interacción radiación materia para dieléctricos, nanopartículas esféricas metálicas, y materiales no lineales.

En el tercer capítulo, se muestran la metodología seguida y los resultados obtenidos. Se prepararon cinco muestras de Glicina-Nitrato de Sodio, de las cuales, una se dejó sin dopar y las otras se doparon a distintas concentraciones de nanopartículas de plata. Como dopante, se eligió nanopartículas de plata esféricas, de $20nm$ de diámetro. Es importante mencionar que el pico de absorción de las nanopartículas (plasmón de superficie) se encuentra lejos del pico de generación de segundo armónico. En el capítulo segundo se menciona las razones por las cuales se decidió evitar el traslape del pico de plasmón de superficie de la nanopartícula y el pico de generación de segundo armónico. Se espera que las nanopartículas de plata incrementen el campo eléctrico local dentro del material, incrementando así la intensidad de la señal de segundo armónico.

Las industrias que trabajan con los materiales ópticos no-lineales, buscan materiales de alta eficiencia y resistentes ante el daño óptico. Dentro de estas industrias se encuentran los fabricantes de cámaras térmicas. Una cámara térmica puede captar la luz infrarroja del ambiente, para posteriormente convertirla a luz visible. Los materiales ópticos no-lineales abren la posibilidad de utilizar luz para realizar cálculos. Es posible diseñar un dispositivo que reciba luz y la transmita, condicionadamente, por la frecuencia del haz incidente. Estos materiales permitirían la elaboración de transistores ópticos, que a su vez, permitirían la elaboración de computadoras ópticas.

Aminoácidos.

2.1. Propiedades ácido-base de aminoácidos.	7
2.2. Propiedades ópticas de aminoácidos.	9

En química orgánica, un aminoácido es una molécula conformada por los grupos funcionales *amina*($-NH_2$) y *carboxilo*($-COOH$). Estos dos grupos están unidos a un mismo carbono llamado carbono α . Este carbono está saturado dado que tiene un enlace con un hidrógeno y una cadena lateral arbitraria R (Ver figura 2.1). (18)

Los aminoácidos son parte esencial de toda la vida en general. El cuerpo humano aprovecha los aminoácidos con el fin de satisfacer ciertas necesidades, tales como descomponer alimentos, crecer, reparar tejidos, etcétera. Los aminoácidos son usados por el cuerpo, además, como fuente de energía. Se pueden clasificar éstos, como aminoácidos esenciales, no esenciales y condicionales. Los aminoácidos esenciales¹ no los puede producir el cuerpo, deben provenir de los alimentos. Mientras que los no esenciales² los sintetiza el cuerpo mismo. Los aminoácidos condicionales³ por lo regular no son esenciales, excepto en momentos de enfermedad y estrés.(19)

Los aminoácidos forman enlaces con otros aminoácidos, estos enlaces se conocen como enlaces peptídicos. El enlace peptídico implica la pérdida de una molécula de agua y la formación de un enlace covalente $CO - NH$. Las largas cadenas de aminoácidos conforman una proteína o péptidos. Las propiedades físicas y químicas de las proteínas se determinan según los aminoácidos que las conforman. A su vez, las proteínas pueden conformar estructuras más complejas tales como enzimas, proteínas de transporte, proteínas contráctiles, hormonas, etcétera. La enzima ADN polimerasa es una de ellas; la cual, con ayuda de un ácido desoxirribonucleico (ADN) o bien de un ácido ribonucleico (ARN), va siguiendo una cadena peptídica y la lee como si fuera una línea de código de programación. Este código de programación le indica a la enzima qué compuestos sintetizar, por lo general aminoácidos, creandose así proteínas con la ayuda de todo un conjunto de enzimas. A su vez las proteínas, junto con otros compuestos, forman células, que posteriormente éstas conforman tejidos, y los tejidos forman órganos, y así sucesivamente. Todo este proceso de la vida es bastante complejo, y se lleva a cabo gracias a los aminoácidos. (23)

¹Histidina, isoleucina, leucina, lisina, metionina, fenilalanina, treonina, triptófano y valina.

²Alanina, asparagina, ácido aspártico y ácido glutámico.

³Arginina, cisteína, glutamina, tirosina, glicina, ornitina, prolina y serina.

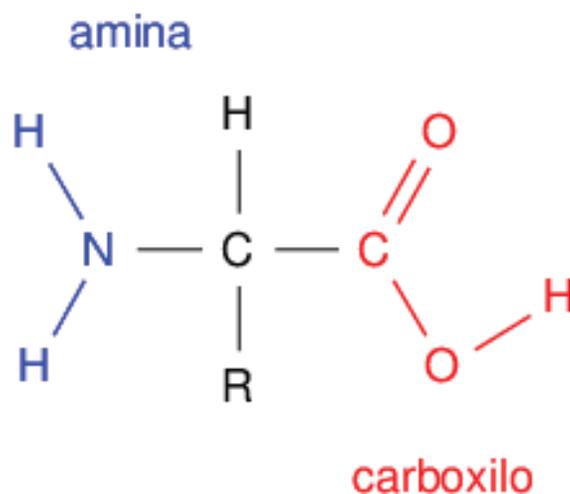


Figura 2.1: Estructura molecular general del aminoácido, donde R representa la cadena lateral que determina a cada aminoácido. El grupo funcional en rojo representa el grupo funcional carboxilo, mientras que en azul se encuentra el grupo funcional amina.

La figura 2.1 muestra la estructura de un aminoácido. Las estructuras de aminoácidos pueden clasificarse según la polaridad de su cadena lateral:

- **Apolares.** Glicina, Fenilalanina, Triptofano, Metionina, Alanina, Valina, Leucina, Isoleucina y Prolina.
- **Polares ionizables.** Tirosina, Cisteina, Aspártico, Glutámico, Histidina, Lisina y Arginina.
- **Polares sin carga.** Serina, Treonina, Asparagina y Glutamina.

2.1. Propiedades ácido-base de aminoácidos.

Todo aminoácido puede comportarse ya sea como ácido o como base. Por esa razón se dice que son anfóteros. La glicina, al igual que todos los aminoácidos, puede optar

por formar tres formas electrónicas distintas: zwitteriónica, catiónica, y aniónica. La configuración espacial del aminoácido está determinado por el pH de la molécula, pKa del grupo carboxilo (pKa=2.34) y el pKa del grupo amino (pKa=9.6) (ver figura 2.2) (6) (5).

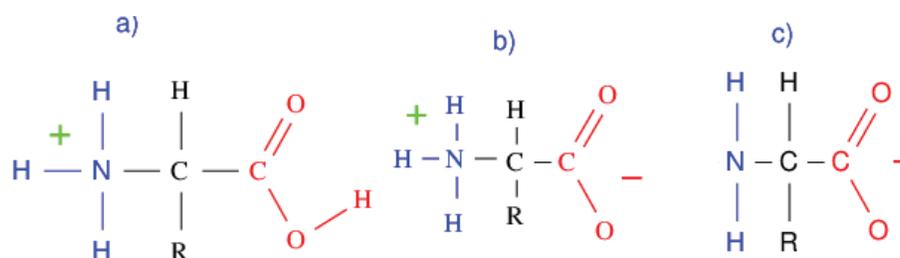


Figura 2.2: Forma electrónica de los aminoácidos. a) Catiónica. b) Zwitteriónica. c) Aniónica.

Si el pH de la molécula es menor al pKa del carboxilo, entonces el grupo amino se protona; dada la situación, se dice que la molécula está en su forma catiónica (Ver Figura 2.2 a)). Si el pH de la molécula está dentro del intervalo del pKa del grupo amino y el grupo carboxilo, entonces la molécula está en su forma Zwitteriónica (Ver Figura 2.2 b)) ya que el grupo carboxilo le cede un proton al grupo amino. Si el pH está por encima del pKa del grupo amino, el cual es el más alto, el carboxilo se desprotona (COO^-) y adquiere un electrón, dado este evento se dice que la molécula está en su forma aniónica (Ver Figura 2.2 c)).

Los aminoácidos son menos ácidos que la mayoría de los carboxilos, y menos básicos que la mayoría de las aminas. Sin embargo, el componente ácido de una molécula de aminoácido es el $-NH_3^+$ y no el $-COOH$ como se es de esperar; y el componente básico sería el $-COO^-$, en vez del $-NH_2$. Dado que los aminoácidos contienen al componente $-NH_3^+$ (ácido) y al componente $-COO^-$ (básico). (18)

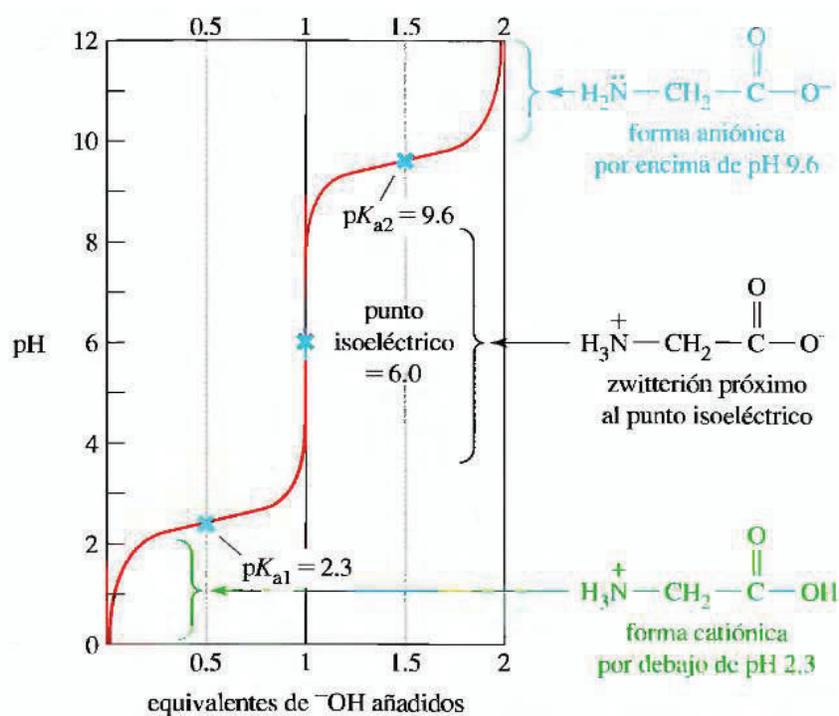


Figura 2.3: Curva de valoración para la Glicina. (18)

En la Figura 2.3 se muestra la curva de valoración para la glicina. En la curva, el origen en el sistema de referencia representa la glicina con pH cercano a cero y en su forma catiónica. A un pH de 2.3 la mitad de la forma catiónica se ha transformado en zwitteriónica. En un pH de 6, o bien, en su punto isoelectrico, se encuentra totalmente en su forma zwitteriónica. A un pH de 9.6, la mitad se ha transformado en su forma aniónica. Se puede controlar la carga en la molécula al variar el pH. Los aminoácidos presentan carga positiva a un pH bajo, y carga positiva para pH alto. Sin embargo, existe un pH tal que la carga total del aminoácido sea cero, en su forma zwitteriónica; el valor para este pH se le conoce como punto isoelectrico. (18)

2.2. Propiedades ópticas de aminoácidos.

La simetría espacial del aminoácido juega un papel muy importante; si la molécula es asimétrica ésta tiene actividad óptica. Una molécula ópticamente activa tiene la capa-

cidad de desviar el plano de polarización de la luz incidente en dirección a las manecillas del reloj, o bien, en contra de las manecillas del reloj. Se dice que una molécula es *levógira* si desvía el plano de la luz polarizada en contra de las manecillas del reloj, y *dextrógira* en caso contrario. La rotación de la luz polarizada por un compuesto es una propiedad física característica de dicho compuesto como lo son el punto de ebullición ó la densidad. (17)(18) La rotación observada para una determinada sustancia depende de cuantas moléculas se encuentra la luz en su camino, es decir que depende de la concentración de la muestra en la disolución de la longitud que recorre el haz de luz en su trayectoria y de la fuerza de la actividad óptica del compuesto. Se le llama forma enantiómera cuando la molécula está en estos dos posibles estados, en la naturaleza es más probable encontrar moléculas levóginas, ya que el carbono α se encuentra en su configuración *S*.

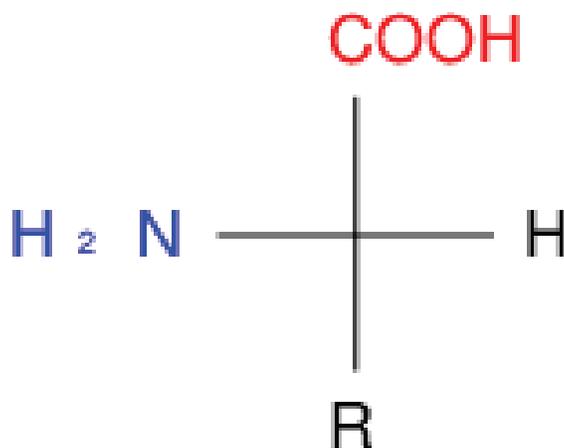


Figura 2.4: Estructura de un aminoácido con carbono α en su configuración *S*.

Un aminoácido, con carbono α en su configuración *S*, se denota con la nomenclatura *L-aminoácido* (ver figura 2.4) (14), en caso contrario, se denota al aminoácido con la nomenclatura *D-aminoácido*. En general, dada la tetravalencia del átomo de carbono, éste forma un tetraedro con sus cuatro sustituyentes dirigidos en los vértices. Si los cuatro sustituyentes son todos distintos, entonces el compuesto es ópticamente activo. Todos los aminoácidos son ópticamente activos, con excepción de la glicina, ya que ésta tiene una cadena lateral *H*, es decir, el carbono central de la glicina posee dos sustituyentes iguales. Esto hace de la glicina el aminoácido más simple de todos (ver figura 2.5).

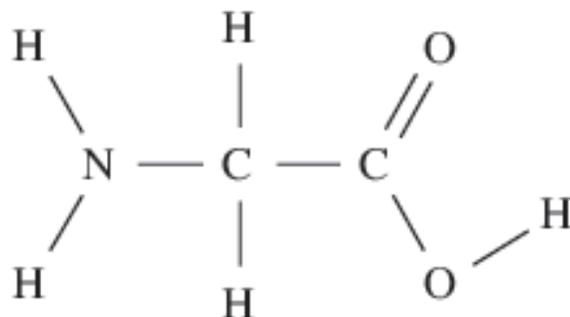


Figura 2.5: Estructura molecular de la glicina.

Algunos requerimientos para que un material sea ópticamente no lineal, en específico generación de segundo armónico, es que éste sea espacialmente asimétrico, transparencia en el espectro visible, y alta polarizabilidad y estabilidad química. No obstante, se han reportado materiales formados por aminoácidos con propiedades ópticas no lineales. También se ha reportado síntesis de materiales compuestos por aminoácidos y sales metálicas. Recientemente se ha reportado la síntesis de cristales de glicina-nitrato de sodio (GSN), el cual presenta alta eficiencia, en comparación con el comercial difosfato de potasio, en cuanto a generación de segundo armónico (2).

La simetría de una molécula orgánica implica el concepto de isómero y quiralidad. Para comprender este comportamiento de los isómeros ópticos es necesario entender la naturaleza de la luz polarizada. La luz es un fenómeno electromagnético y como toda radiación electromagnética tiene naturaleza de onda y un campo eléctrico y otro magnético asociado con ella; estos campos son perpendiculares entre sí. La quiralidad se define como la propiedad que presentan aquellos objetos que no son superponibles con su imagen especular. Lo opuesto de quiral es aquiral. Si se trata de una molécula en la cual dos de los átomos unidos a un mismo C son los mismos; en el caso de la glicina, el compuesto es una molécula aquiral, y las imágenes especulares son superponibles entre sí.

sistemas cristalinos y antecedentes de Glicina-Nitrato de sodio.

3.1. Propiedades ópticas de cristales moleculares.	14
3.2. Sistemas cristalinos.	18
3.3. Estructura de intersecciones cristalinas.	21
3.4. Métodos de cristalización.	23
3.5. Simetría de estructuras cristalinas.	25
3.6. Clasificación de los sistemas cristalinos.	27

3.1. Propiedades ópticas de cristales moleculares.

Se ha demostrado que los cristales, formados por la combinación de aminoácidos y una sal metálica, presentan propiedades ópticas no lineales. Estos materiales tienen la ventaja de ser sencillos de sintetizar. Es importante señalar que no todas las sales metálicas contribuyen con resultados satisfactorios, tal es el caso de $AgNO_3$ y $CaNO_3$, las cuales no favorecen la exhibición de propiedades ópticas no lineales, como así lo señalan Narayan y Dharmaprakash (2). No obstante, Narayan y Dharmaprakash reportaron la invención de un nuevo cristal: Glicina Nitrato de Sodio (GSN); el cual se compone del aminoácido glicina ($NH_2 - CH_2 - COOH$) y la sal metálica nitrato de sodio ($NaNO_3$), se encontró que este cristal exhibe la generación de segundo armónico. Este cristal tiene una enorme ventaja ante el difosfato de potasio y el niobatio de litio ya que la glicina nitrato de sodio posee una eficiencia del doble respecto a al niobatio de litio (3).

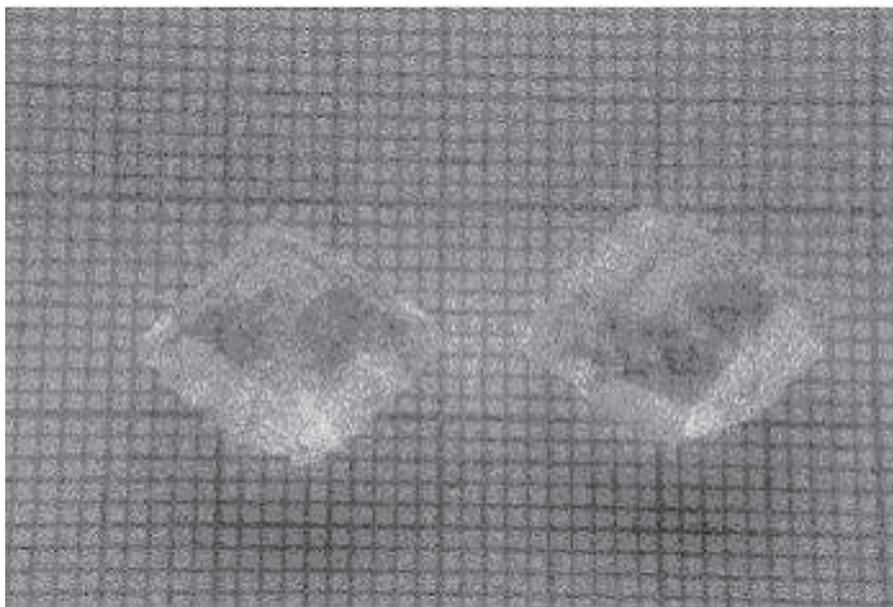


Figura 3.1: Cristales obtenidos por Narayan y Dharmaprakash mediante el método de evaporación lenta. et al 2002, vol 235.

Existen varias formas de acomodar los átomos de la glicina, tal que se pueda formar una estructura cristalina. Es decir, la glicina es polimórfica, y las distintas formas que puede adoptar se conocen como: α - glicina, β - glicina, y γ - glicina. En particular, la

γ – *glicina* es un cristal no centro-simétrico. En cristalografía se dice que un material es no centro-simétrico si se realiza una inversión espacial a través de un punto llamado centro de simetría o centro de inversión, el cual siempre coincide con el centro de gravedad de la molécula, si al invertir la molécula ésta no recupera su forma original, entonces es no centro-simétrica.

Por un lado, en un trabajo con glicina nitrato de sodio, desarrollado por M. Pacheco (3), encontró que es posible optimizar la eficiencia de la generación del segundo armónico del material modificando la concentración en la síntesis de los cristales. Comparando los datos experimentales obtenidos por Martín Pacheco, se tiene que la estequiometría más pertinente para la generación de segundo armónico es de [1:0.6] M. En ese trabajo, Pacheco varió la concentración de glicina y de nitrato de sodio; el experimento arrojó evidencia del desdoblamiento de la señal incidente, excepto para los reactivos, es decir, con concentración de glicina pura o concentración de nitrato de sodio puro. Pacheco realizó espectroscopía de absorción *UV-Visible*, encontró que la glicina-nitrato de sodio es transparente en el espectro visible.

Por otro lado, en otro trabajo con glicina nitrato de sodio, realizado por R. A. Silva (4), llegó a la conclusión de que al variar el pH, en un intervalo de entre 1 y 11, el material presenta una respuesta más eficiente de generación de segundo armónico. Silva encontró que para un pH de 11 el cristal de GSN adquiere una configuración γ – *glicina*. Esta estructura es no-centrosimétrica, la cual da origen a una respuesta de generación de segundo armónico más eficiente en comparación de la respuesta para una solución acuosa de GSN.

En el presente trabajo se mantendrá fija una concentración de [1:1] M, con pH constante, con la particularidad de incorporar nanopartículas de plata, con distintas geometrías. Se espera que la oscilación coherente de las cargas libres en la superficie de la nanopartícula amplifiquen el campo eléctrico, mejorando así la respuesta óptica no lineal del material. Este fenómeno de oscilación coherente de las cargas libres se conoce como plasmón de superficie y será explicado más adelante.

En cuanto a la absorción óptica, se caracteriza al material usando la espectroscopía *UV-vis*. Es importante que el material sea transparente en el espectro visible, ya que la intensidad de salida se verá afectada por la absorción del material. En la Figura 3.2, se encuentra un espectro de absorción para la glicina, la cual presenta transparencia dentro del espectro de luz visible. En la región del ultravioleta se presentan transiciones

electrónicas $n \rightarrow \pi^*$ y $n \rightarrow \sigma^*$.

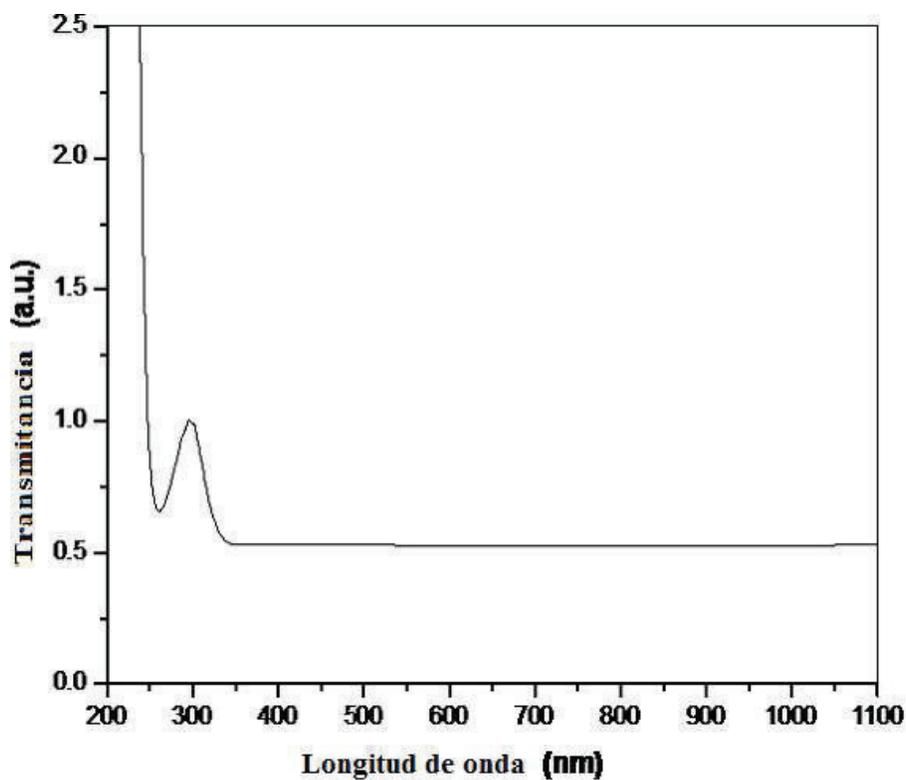


Figura 3.2: Espectro de absorción UV-Vis de la glicina-nitrato de sodio reportado por G. S. Nichol (7).

En la figura 3.11 se muestra la gráfica para la transmitancia. En la región comprendida entre 500nm y 2500nm la absorción se muestra una transmitancia superior al 85 % constante.

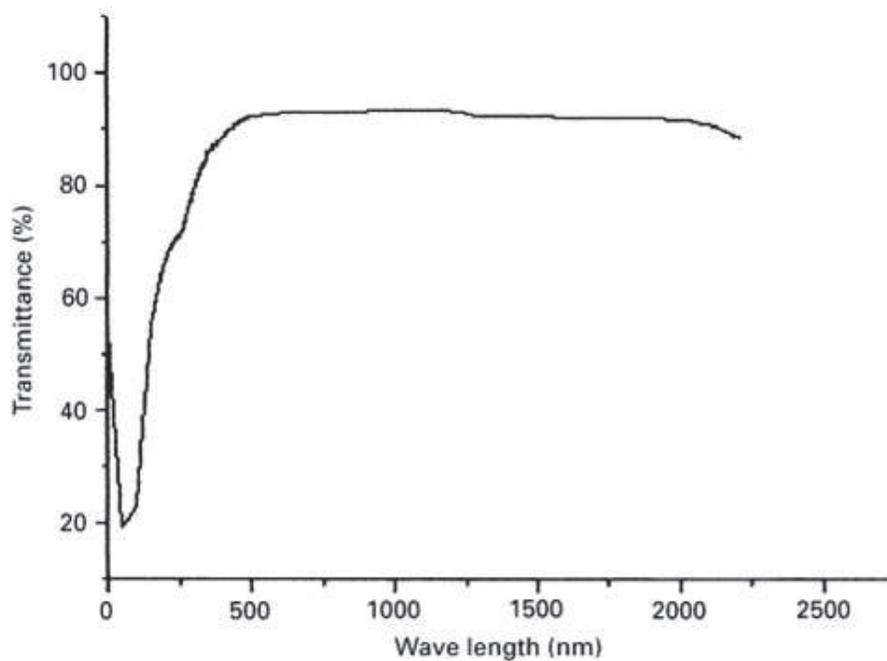


Figura 3.3: Espectro de transmisión de la glicina-nitrato de sodio reportado por G. S. Nichol.

En la figura 3.4 se presenta el espectro infrarrojo para la glicina-nitrato de sodio, reportado por M. Narayan (2). Las absorciones en 504.2 , 892.8 y 1614cm^{-1} las asocia al grupo carboxilo de la glicina, los picos en 1111 , 1131 y 1505cm^{-1} son debido al grupo NH_3^+ , al grupo NO_3^- se le asocia el pico en 830cm^{-1} y los picos en 1070 , 1378 y 2894cm^{-1} son atribuidos a los grupos CCN , COO^- y CH_2 respectivamente.

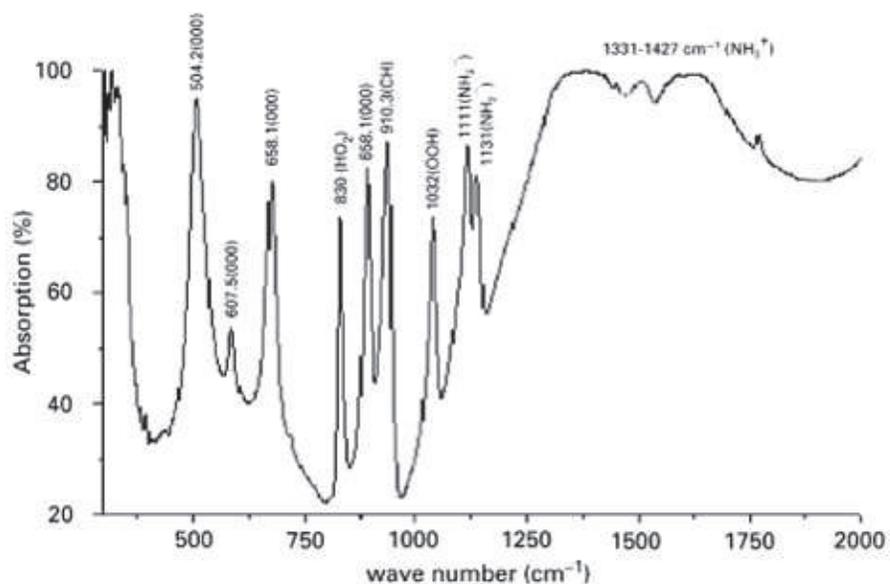


Figura 3.4: Espectro infrarrojo del GSN obtenido por Narayan (2).

3.2. Sistemas cristalinos.

El descubrimiento de la difracción de rayos-X, y de electrones, en sólidos, permitió el avance en el estudio de sistemas cristalinos. Los trabajos presentados por Bragg, entre otros, permitieron deducir la estructura del sólido cristalino como un arreglo periódico.

Un cristal es una distribución periódica de átomos, iones, o moléculas; con una geometría regular. Si cada componente del cristal es reemplazado por puntos, el arreglo resultante de puntos se le conoce como red cristalina. Las sustancias sólidas cristalinas se encuentran en forma de *monocristales*, y *policristales*. Este último hace referencia a cúmulos de pequeños cristales orientados desordenadamente, llamados *cristalitos*.

Los monocristales en la naturaleza, como ha demostrado la investigación en microscopía por difracción de rayos X, no es frecuente que tengan una estructura perfectamente periódica. Por lo general tienen estructura de *mosaico*. Todo el monocristal está dividido en los denominados *bloques de mosaico*, cuya dimensión es del orden de $10^{-6}m$. Los bloques de mosaico están ligeramente desorientados uno respecto al otro. El ángulo máximo de desorientación de las normales a los planos de los bloques oscila desde 10 ó $15''$ hasta 10 ó $15'$. (8)

En los policristales, la estructura de los cristalitos es, frecuentemente, muy parecida a la de los monocristales. Es posible dividir a los cristalitos en mosaicos, cuyas dimensiones están cercanas al orden de $10^{-6}m$. La estructura de cada mosaico es casi perfecta, pero los bloques no están ordenados uno detrás del otro, sino que están ligeramente desviados unos respecto a otros formando pequeños ángulos que van desde unos pocos minutos a grados. Se puede distinguir cada cristal según su estructura atómica. En la cristalografía se le da un sentido determinado al concepto de *homogeneidad*, que tiene en cuenta la estructura discreta del cristal. Se dice que un cristal es homogéneo si para un punto cualquiera, tomado dentro de él, existe otro punto, totalmente idéntico al primero por sus propiedades, situado a cierta distancia finita de él.

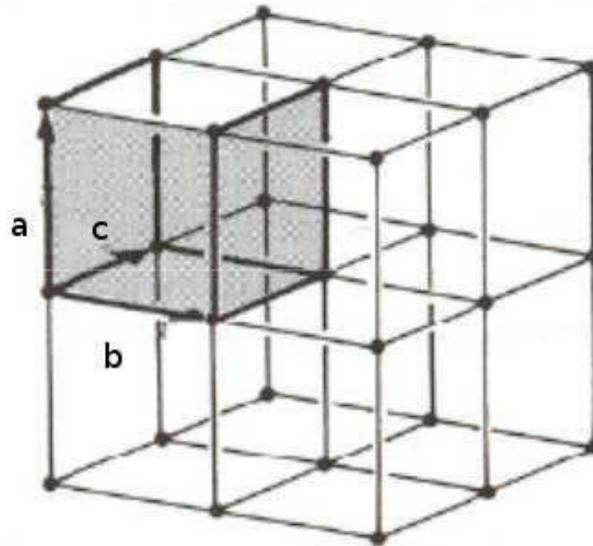


Figura 3.5: Red cristalina.

La red cristalina puede describirse por medio de una celda unitaria, que se repite periódicamente en el espacio construido por los tres vectores de traslación, no coplanares, **a**, **b**, **c**, los cuales pueden elegirse por una gran variedad de procedimientos. Se puede elegir como origen de los vectores de traslación a cualquier nudo sobre la red cristalina. Al tomar como origen cualquier nudo, el radio vector **r** de cualquier otro punto de la red puede determinarse como una combinación lineal:

$$\mathbf{r} = m\mathbf{a} + n\mathbf{b} + p\mathbf{c} \quad (3.1)$$

donde m , n , y p son números que se expresan en función de las aristas de la celda unitaria y se llaman índices del nudo dado. Se suele escribir este conjunto de los tres índices entre doble corchete: $[[mnp]]$; recibe el nombre de símbolo del nudo. En el caso más general, la celda unitaria es un paralelepípedo oblicuo cuyas aristas son a , b , c y sus ángulos son $\alpha(= \angle bc)$, $\beta(= \angle ca)$ y $\gamma(= \angle ab)$. Estas seis magnitudes anteriormente mencionadas se denominan como parámetros de la red, los cuales caracterizan la red espacial del sistema cristalino (ver figura 3.6). (8)

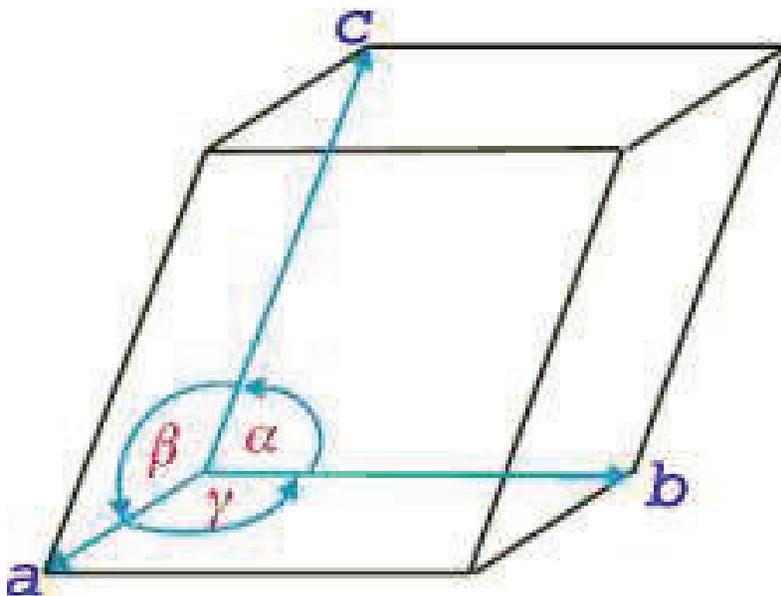


Figura 3.6: Celda unitaria. Donde α , β y γ son los parámetros que caracterizan a la celda unitaria.

En la figura 3.7 se muestra el patrón de difracción de rayos X para la glicina-nitrato de sodio. Esta técnica permite determinar la estructura atómica y molecular de un cristal. Al ser irradiado el cristal, cada componente del mismo difracta los rayos X en direcciones específicas. Midiendo las intensidades y ángulos en los que los haces son difractados, se puede reproducir, a partir de la densidad de electrones en el cristal, la estructura espacial del cristal. Tiene los siguientes parámetros de red; $a = 14.329\text{\AA}$, $b = 5.2662\text{\AA}$, $c = 9.1129\text{\AA}$, y el volumen de la celda $V = 600.9(2)\text{\AA}^3$.

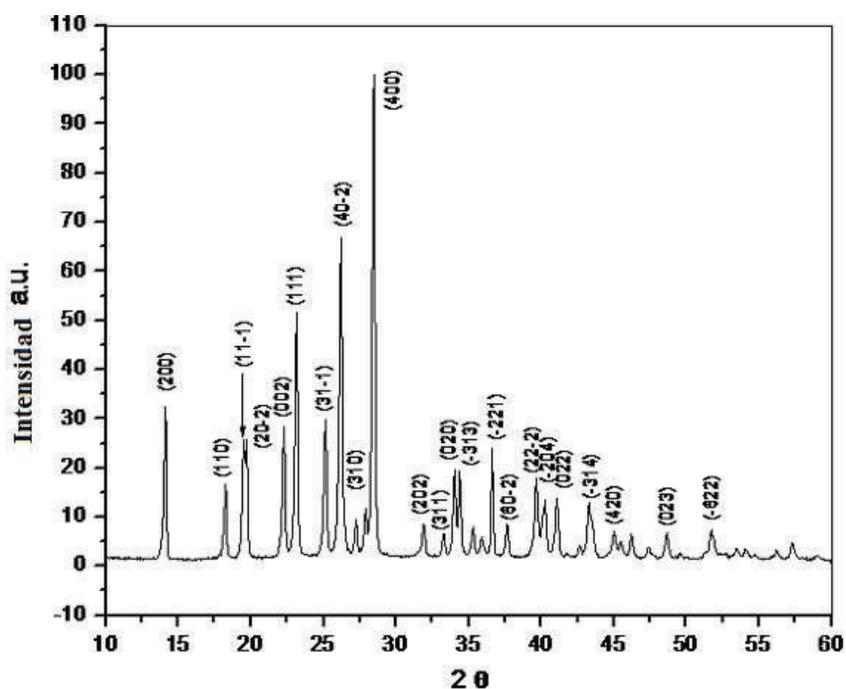


Figura 3.7: Patrón de difracción de rayos X para la glicina-nitrato de sodio. Reportado por G. S. Nichol (7).

3.3. Estructura de intersecciones cristalinas.

En la naturaleza abundan los sólidos amorfos. Los estudios de difracción de rayos X para los sólidos amorfos arrojan evidencia referente a las imperfecciones en sólidos. No obstante, se han podido observar estas imperfecciones directamente por microscopio de alta resolución. Al observar en forma indirecta, vemos que hay errores en la continuidad de la estructura cristalina. Estas anomalías son frecuentes en los minerales y tienen relevancia en la materia cristalina, ya que afectan a sus propiedades físicas.

Como aproximación a la clasificación de imperfecciones, estableceremos un conjunto de categorías según sean los efectos de la imperfección en el cristal (9):

- **Relativas a su extensión.** Existe una tendencia, en las caras del cristal, a filtrarse líquidos a través de éstas, que incluso pueden llegarse a formar arreglos de moléculas

de los líquidos, o bien, depositarse alguna otra partícula. En los bordes de grano, son suspendidos determinados cristales, donde la energía potencial aumenta. Después, se producen procesos de recristalización de estado sólido.

- **Composición química.** En una sustancia de composición variada, puede ocurrir que distintos átomos o iones de igual tamaño jueguen un papel similar químicamente en la estructura, de tal forma que se puedan producir intercambios entre las posiciones de estos iones. Al producirse estos intercambios no afecta a la geometría de la estructura pero sí altera la periodicidad del retículo cristalino. Este fenómeno recibe el nombre de sustitución y juega un papel muy importante en el isomorfismo. Se pueden producir distintos tipos de sustitución (amónicas, latiónicas, vacancias), ocupación de huecos por átomos distintos a los que componen la estructura cristalina, todas están relacionadas con la composición química del cristal.
- **Imperfecciones relacionadas con la constante cristalográfica.** En el cristal real la constante se ve afectada por dislocaciones (defectos cristalinos) que surgieron para explicar el fenómeno de deslizamiento en las estructuras metálicas. Estas dislocaciones son líneas donde se altera la constante de la estructura cristalina. La consecuencia es la aparición de un cristal mosaico, zonas del cristal bueno que está unido o rodeado por dislocaciones. En la naturaleza, las partículas que conforman al cristal se encuentran en constante movimiento, oscilan en torno a su posición de equilibrio. Este concepto se denomina *agitación térmica en los sólidos*. Éstos a veces pueden transformarse en verdaderas rotaciones cuando aumenta la temperatura por ejemplo y estas llegan a modificar la simetría de la sustancia, es de esta forma como se explica el polimorfismo (con igual composición y distinta estructura) en otros casos el movimiento puede llegar a ser tan importante, como para producir migraciones iónicas o atómicas en estado sólido. Para que se produzca la migración se necesitan condiciones especiales y la existencia de imperfecciones cristalinas.
- **Defectos por sustitución.** Estos defectos se producen cuando en una posición atómica aparece un átomo de distinta naturaleza, la cual le correspondería en la estructura ideal. Este átomo inusual se llama *impureza*, mientras que los átomos que se pueden intercambiar mutuamente se denominan *átomos vicariantes*. Como

caso especial, se tiene que, cuando dos átomos de dimensiones similares y grupo que entran a formar parte de un compuesto original, son los *cristales mixtos*, que son los que tienen composición química intermedia entre dos extremos puros.

- **Defectos por vacancias.** Son defectos que se producen cuando una posición atómica queda sin ocupar.
- **Defectos por átomos intersticiales.** Se produce cuando un átomo ocupa un espacio vacío que no es su posición atómica normal. Esto provoca una fuerte distorsión en la proximidad del átomo; sin embargo, la distorsión se atenúa con la distancia. En los materiales cerámicos, que están compuestos de una parte iónica y otra covalente, lo normal es que salte el catión, de menor tamaño que el anión: el conjunto formado por el átomo intersticial y el hueco se conoce como defecto *Frenkel*.

3.4. Métodos de cristalización.

La cristalización es la formación de un sólido a partir de una fase homogénea, es decir, un soluto en disolución o en fundición. Durante el proceso, hay transferencia de materia. La cristalización, además, se destaca ante otros procesos de separación de mezclas por su potencial para combinar purificación y producción de partículas en un solo proceso. Al controlar las condiciones del proceso se obtiene un producto sólido constituido por partículas discretas de tamaño y forma adecuados, con características específicas determinables. Técnicamente, este proceso implica una secuencia de tratamientos de sólidos, que incluye equipos de cristalización junto con otros de separación sólido-líquido y de secado. En general, no es posible purificar más de un componente, ni recuperar todo el soluto en una única etapa; se exige equipo adicional para retirar el soluto restante de las aguas madres. El proceso de la cristalización consiste en dos acontecimientos importantes: nucleación y crecimiento cristalino.

Por un lado, durante la etapa de nucleación, las moléculas del soluto se dispersan en el solvente y empiezan a aglutinarse en racimos; en escala de nanómetros. Estos racimos estables constituyen los núcleos. No obstante, cuando los racimos no son estables, se vuelven a disolver. Por lo tanto, los racimos necesitan alcanzar un tamaño crítico para convertirse en núcleos estables. Este tamaño crítico es determinado por las condiciones

de temperatura o sobresaturación. Es en la etapa de la nucleación donde los átomos se arreglan en forma definida y periódica, tal que se define la estructura cristalina.(13)

Mientras que por otro lado, en el proceso de crecimiento cristalino, los núcleos que satisfacen las condiciones apropiadas crecen, y el racimo alcanza el tamaño crítico. La nucleación y el crecimiento continúan ocurriendo simultáneamente mientras que exista la sobresaturación. La sobresaturación propicia en gran medida la cristalización, por lo tanto el índice de nucleación y de crecimiento está dado por la sobresaturación existente en la solución. Dependiendo de las condiciones, la nucleación o el crecimiento puede ser predominante sobre el otro, y en consecuencia los cristales tienen diversos tamaños y simetrías. Una vez agotada la sobresaturación, el sistema líquido-sólido alcanza el equilibrio y la cristalización se completa.

En la figura 3.8 se muestra el proceso de cristalización:

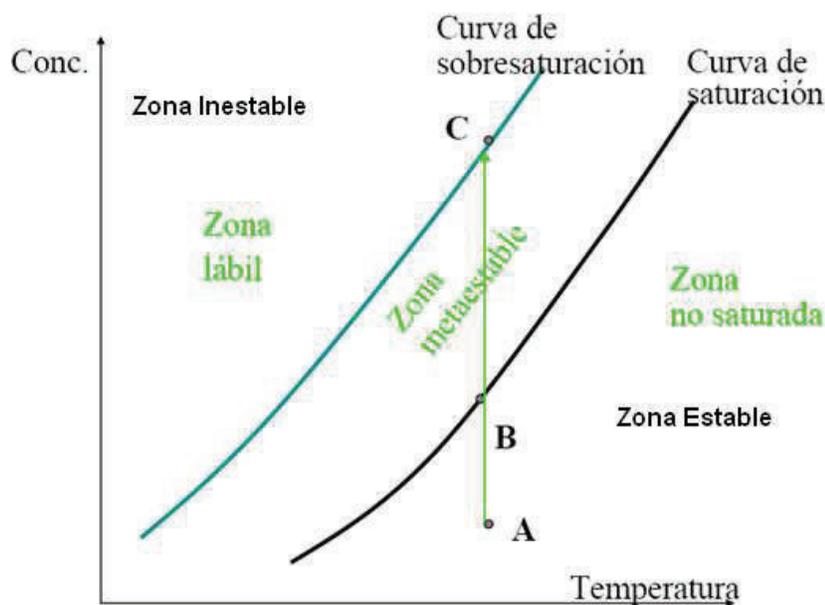


Figura 3.8: Proceso de cristalización. Diagrama de las diferentes etapas del proceso de cristalización (9).

En la zona estable (*véase figura 3.8*) o zona no saturada, no es propicia para que se de la cristalización. Mientras que en la zona metaestable, entre las curvas de sobresaturación y solubilidad, donde la cristalización espontánea es improbable, existe crecimiento de

cristales si ya están presentes en la disolución. En la zona inestable es probable una cristalización espontánea.

En esta tesis se realizó un proceso de cristalización por evaporación lenta. Se preparó una solución de glicina-nitrato de sodio [1:1], disuelta en agua. Se dejó a temperatura ambiente constante. Dadas las propiedades físico-químicas de la superficie, la solución empezará a evaporarse (15) (16), tal que la cantidad disuelta en la solución restante superará la concentración de saturación. El método de evaporación lenta se emplea en los casos en que la solubilidad depende poco de la temperatura.

La solubilidad se define como la máxima masa de sólido disuelto en cierta masa de líquido. El aumento de la solubilidad no es el mismo para todas las sustancias. La solubilidad de sólidos en líquidos aumenta con el incremento de la temperatura (13) (17). La solubilidad de sólidos en disolventes depende de la polaridad de ambos. Si el soluto tiene elevada polaridad, se necesitará un disolvente de elevada polaridad para lograr una buena solubilidad; en cambio, si el soluto es apolar, se necesitará un disolvente apolar.

La solubilidad del material disuelto va disminuyendo a medida que baja la temperatura y se va separando de la solución con el paso del tiempo. Los químicos llaman al proceso cristalización si ocurre lentamente, y le llaman precipitación cuando es rápido. Cuando la cristalización se produce desde una solución en equilibrio se obtiene un material muy puro. Inicialmente se forman cristales muy pequeños conocidos como semilla, los cuales van creciendo lentamente por capas de forma reversible capturando las moléculas adecuadas de la solución, según su polaridad. Sin embargo, si la red cristalina se forma muy rápido, también se atrapan moléculas que forman impurezas en la red. Es recomendable cristalizar lo suficientemente lento como para lograr obtener una sustancia más pura (13).

3.5. Simetría de estructuras cristalinas.

Se entiende por simetría la invarianza de la geometría de los objetos o fenómenos respecto a ciertas transformaciones. Haciéndola girar alrededor de un eje o reflejarse en un punto o en el plano, la figura puede coincidir consigo misma. Se conocen a estas operaciones como *transformaciones simétricas*, y la imagen geométrica, que caracteriza una transformación geométrica aparte, se denomina *elemento de simetría*. Asumiendo al cristal como cuerpo geométrico, puede considerarse como sistema de puntos, tal que

existe, por lo menos, un punto que permanece en su sitio tras realizar las transformaciones simétricas. Desde este punto de vista, los cristales poseen *simetría puntual*.

En los cristales existe un número limitado de elementos de simetría. En ellos se distinguen los siguientes elementos de simetría: el *plano especular de simetría*, el *eje de simetría por rotación* (simple y de inversión) y el *centro de simetría o centro de inversión*. Este último determina si la estructura es no-centrosimétrica. El centro de simetría, o centro de inversión, es un punto singular del interior de la figura, en el cual, al reflejarse ésta coincide consigo misma, es decir, la operación de inversión consiste en la reflexión de la figura en un punto, después de lo cual ésta resulta vuelta e invertida.

Un sólido cristalino se construye a partir de la repetición en el espacio de una estructura elemental paralelepípedica denominada celda unitaria. En función de los parámetros de red, es decir, de las longitudes de los lados o ejes del paralelepípedo elemental y de los ángulos que forman, se distinguen siete sistemas cristalinos.

Celda unitaria.	Ejes	Ángulo.
Cúbico	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90$
Tetragonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90$
Ortorrómbico	$a \neq b \neq c \neq a$	$\alpha = \beta = \gamma = 90$
Hexagonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90, \gamma = 120$
Romboéfrica	$a = b = c$	$\alpha = \beta \neq \gamma = 90$
Monoclínico	$a \neq b \neq c \neq a$	$\alpha = \gamma = 90, \beta \neq 90$
Triclínico	$a \neq b \neq c \neq a$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma, \alpha, \beta, \gamma \neq 90$

Existen siete sistemas cristalográficos y cuatro tipos diferentes de celdas unitarias, de las cuales existen 28 redes diferentes. En realidad, el número total de redes posibles se reduce a 14 y son conocidas como *Redes de Bravais* (9). Se puede demostrar que cualquier red no incluida se puede reducir a una de las catorce.

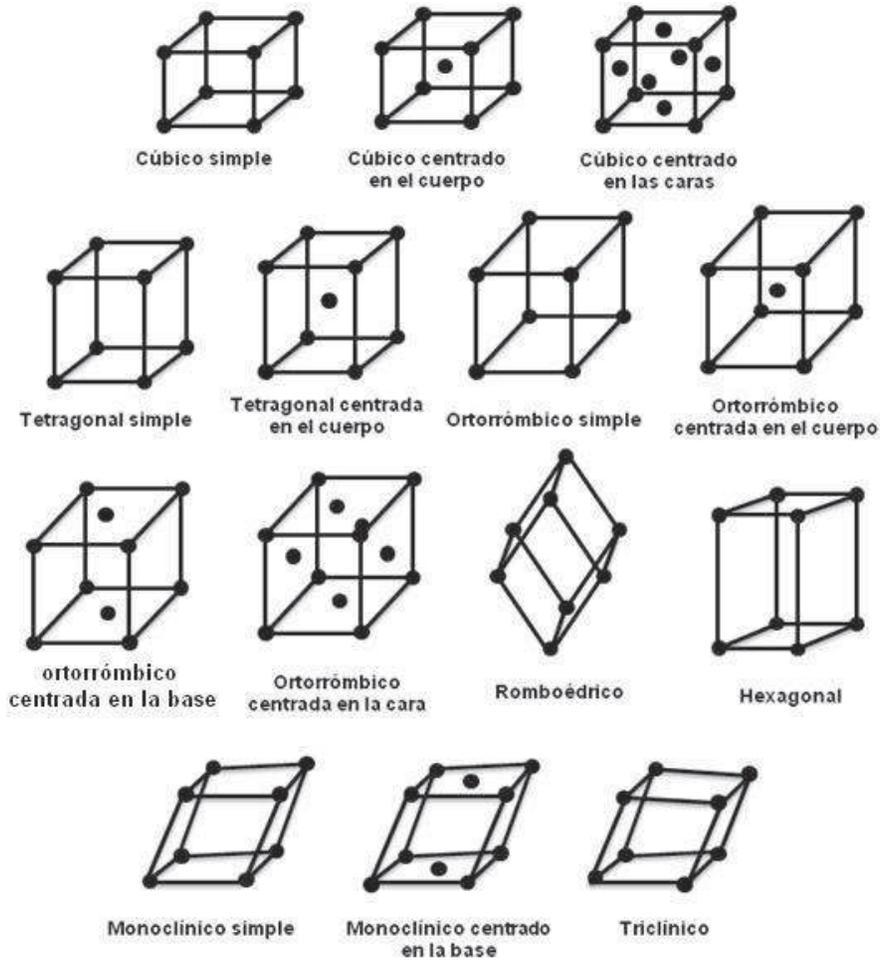


Figura 3.9: Las catorce posibles estructuras de Bravais.

3.6. Clasificación de los sistemas cristalinos.

Se pueden clasificar los cristales según la composición de cada cristal:

- Cristales iónicos.** Las atracciones electrostática sostienen a los iones positivos y negativos a la red cristalina. Dado que las interacciones son fuertes, se eleva el punto de fusión de los iones. Los cristales iónicos son duros y frágiles. Debido al movimiento de un plano de iones respecto a otro, los iones con la misma carga se repelen mutuamente, como consecuencia de estas interacciones cada plano se des-

plaza como si fueran cartas apiladas unas sobre las otras. Son malos conductores de electricidad y calor. Sin embargo, cuando el cristal es sometido a una temperatura elevada los iones adquieren movilidad y aumenta su conductividad eléctrica. Cuando el cristal se rompe en pedazos, y éstos están disueltos en una solución, se presenta buena conducción eléctrica. (20)

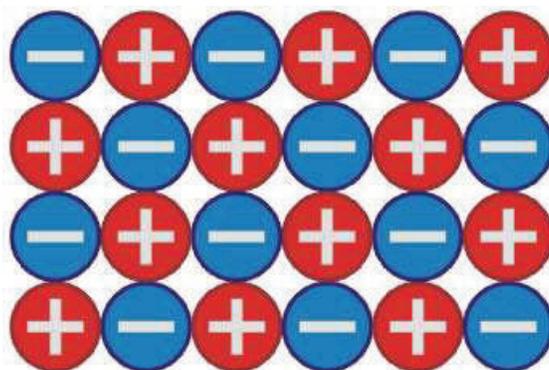


Figura 3.10: Ejemplo de un cristal iónico sencillo.

- **Cristal molecular.** Cada molécula ocupa un lugar en la red del cristal de los compuestos covalentes. Las interacciones intermoleculares de *Van Der Waals* que mantienen a las moléculas en la estructura cristalina, no son tan fuertes como las interacciones que mantienen unidos a los cristales iónicos, además corresponden a fuerzas de dipolos eléctricos. Son pésimos conductores de calor y de corriente eléctrica, y son bastante deformables. (21)

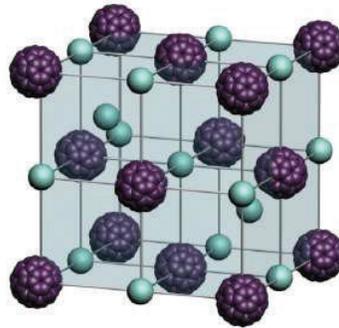


Figura 3.11: Ejemplo de un cristal molecular sencillo.

- **Cristales metálicos.** La estructura de los cristales metálicos es más simple dado que cada punto reticular del cristal está ocupado por un átomo del mismo metal. Las propiedades de los metales sugieren que sus átomos poseen enlaces fuertes, sin embargo, la facilidad de conducción del calor y la electricidad, sugieren que los electrones pueden moverse libremente en todas las direcciones del metal. El resto de los átomos metálicos, los iones positivos, ocupan posiciones fijas en el cristal. La nube de electrones libres se mantiene junto al cristal. La fuerza de enlace que mantiene este cristal se le conoce como enlace metálico. (21)

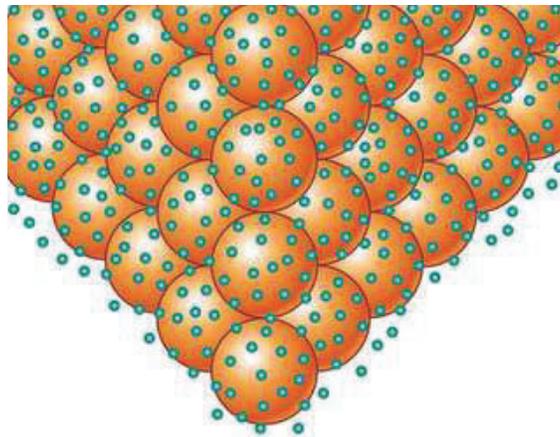


Figura 3.12: Ejemplo de un cristal metálico sencillo. Cada átomo pierde los electrones que le sobran formándose un cristal metálico con una nube de electrones, la cual los mantiene unidos.

Interacción radiación materia.

4.1. Propagación de la luz a través de un medio óptico.	35
4.2. Interacción de la luz con nanopartículas.	38
4.3. Óptica no lineal.	40
4.3.1. Segundo orden de no linealidad.	42
4.3.2. Generación de segundo armónico.	45
4.3.3. Suma de frecuencias.	46
4.3.4. Resta de frecuencias.	47

Realmente es difícil definir el concepto de materia. Definiremos radiación como toda energía emitida en forma de ondas electromagnéticas por la materia, siendo la materia un cuerpo compuesto por moléculas y átomos. Sabemos que las ecuaciones de Maxwell describen la radiación que viaja a través de un medio material. Las ecuaciones de Maxwell en un medio material son:¹

$$\begin{aligned}
 \text{i)} \quad & \nabla \cdot \mathbf{D} = \rho && (\text{Ley de Gauss del campo eléctrico}). \\
 \text{ii)} \quad & \nabla \cdot \mathbf{B} = 0 && (\text{Ley de Gauss del campo magnético}). \\
 \text{iii)} \quad & \nabla \times \mathbf{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} && (\text{Ley de Faraday}). \\
 \text{iv)} \quad & \nabla \times \mathbf{H} = \mathbf{J} + \frac{1}{c^2} \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} && (\text{Ley de Ampère}).
 \end{aligned}$$

Clasificaremos a la materia en dieléctrico y conductor. Un dieléctrico, o aislante, no posee cargas libres. Como consecuencia de un campo externo aplicado, los dipolos intrínsecos de las moléculas (si son no polares) se orientan, y los centros de carga positiva y negativa de cada uno se separa, proporcionando un momento dipolar a cada molécula. Este fenómeno se denomina polarización.

El fenómeno de polarización lo describimos mediante una función $\mathbf{P}(\mathbf{r})$ tal que:

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}) = \frac{d\mathbf{p}(\mathbf{r})}{d\mathbf{v}'}$$

donde $d\mathbf{v}'$ es diferencial de volumen y $d\mathbf{p}(\mathbf{r})$ es el diferencial de momento dipolar. El cambio en el momento dipolar implica la realización de trabajo para cambiar el estado original de la materia. Siendo \mathbf{r}' la posición del diferencial de volumen, el diferencial de potencial eléctrico en un punto \mathbf{r} está dado por:

$$d\phi(\mathbf{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{d\mathbf{p}(\mathbf{r}) \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^3}$$

Integrando se tiene que el potencial en el punto \mathbf{r} es:

$$\phi(\mathbf{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\mathbf{P}(\mathbf{r}) \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^3} d\mathbf{v}'$$

Por el teorema de superposición, el campo eléctrico generado por este potencial se suma al campo eléctrico incidente. Usando la identidad $\nabla \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} = -\frac{\mathbf{r}-\mathbf{r}'}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^3}$, reescribimos

¹NOTA: Se usará negritas para denotar una cantidad vectorial.

el integrando:

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}) \cdot \frac{(\mathbf{r} - \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^3} = -\mathbf{P}(\mathbf{r}) \cdot \nabla \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}$$

Conviene introducir un operador gradiente respecto a las coordenadas del vector diferencial de volumen del dieléctrico ($\nabla' \equiv -\nabla$) y usando la identidad vectorial $\nabla \cdot (f\mathbf{A}) = f\nabla \cdot \mathbf{A} + \nabla f \cdot \mathbf{A}$, queda:

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}) \cdot \nabla' \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} = \nabla' \cdot \frac{\mathbf{P}(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} - \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \nabla' \cdot \mathbf{P}(\mathbf{r}')$$

Sustituimos este resultado en la integral para el potencial eléctrico:

$$\phi(\mathbf{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int_v \left[\nabla' \cdot \frac{\mathbf{P}(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} - \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \nabla' \cdot \mathbf{P}(\mathbf{r}') \right] dv'$$

Aplicamos en el primer término el teorema integral de la divergencia:

$$\phi(\mathbf{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left[\int_S \frac{\mathbf{P}(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \cdot d\mathbf{a}' - \int_v \frac{\nabla' \cdot \mathbf{P}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} dv' \right] \quad (4.1)$$

Por un lado se puede ver que, el primer término que involucra la integral de superficie, debe ser un número con dimensiones de potencial eléctrico, es decir, el integrando debe ser densidad de carga superficial. Por otro lado, el término que involucra a la integral de volumen debe tener también unidades de potencial eléctrico, por lo tanto, el integrando de dicho término debe ser densidad de carga volumétrica. Es decir, el potencial eléctrico, escrito como la suma de dos integrales, debe escribirse con esta forma:

$$\phi(\mathbf{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left[\int_S \frac{\sigma_p(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} da' - \int_v \frac{\rho_p(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} dv' \right] \quad (4.2)$$

Por lo tanto, por comparación de (4.2) con (4.1), se cumple:

- i) $\sigma_p(\mathbf{r}) = \mathbf{P}(\mathbf{r}) \cdot \hat{n}$.
- ii) $\rho_p(\mathbf{r}) = \nabla \cdot \mathbf{P}(\mathbf{r})$.

Donde \hat{n} es el vector unitario normal a la superficie, σ_p es la densidad de carga de polarización superficial y ρ_p es la densidad de carga de polarización volumétrica. El fenómeno de polarización es equivalente a una densidad de carga superficial y otra volumétrica.

Ambas densidades de carga, tanto superficial como volumétrica, dependen de las condiciones de frontera y la geometría del problema. La carga de polarización está ligada al material, ya que el campo de polarización la mantiene fuertemente "amarrada".

De la ley de Gauss, tenemos que la carga encerrada debe ser proporcional al divergente del campo eléctrico. Siendo ρ_T la carga total ($\rho_T = \rho + \rho_p$), y ρ la carga libre en el material, se sigue que:

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = \frac{1}{\epsilon_0}(\rho - \nabla \cdot \mathbf{P})$$

Despejando ρ :

$$\nabla \cdot (\epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}) = \rho$$

Físicamente, la carga ρ genera un campo \mathbf{D} , dado por:

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} \quad (4.3)$$

Este campo es conocido como *vector de desplazamiento*. El concepto de carga libre, y vector de desplazamiento, aplica para materiales conductores embebidos dentro de una matriz dieléctrica. Las líneas de campo de desplazamiento nacen y mueren en cargas libres. Mientras que las líneas de campo eléctrico nacen y mueren en cargas totales.

Podemos definir el fenómeno de polarización mediante una función $\mathbf{P} = \mathbf{P}(\mathbf{E})$. Hacemos un desarrollo alrededor de $\mathbf{E} = 0$:

$$\mathbf{P}_i(\mathbf{E}) = \mathbf{P}_i^{(0)} + \sum_{j=1}^3 \alpha_{ij} E_j + \dots \quad ; i = 1, 2, 3, \dots$$

donde $\mathbf{P}_i^{(0)}$ es una constante, la cual corresponde a una polarización permanente, independiente del campo eléctrico aplicado. Por lo general, $\mathbf{P}^{(0)} = 0$, ya que no existen los materiales totalmente ferroeléctricos. Para los dieléctricos lineales, el campo de polarización es:

$$\mathbf{P}_i^{(1)} = \sum_{j=1}^3 \alpha_{ij} E_j$$

En forma tensorial:

$$\mathbf{P} = \chi \mathbf{E}$$

La susceptibilidad es un tensor de segundo rango porque relaciona todas las componentes del vector de polarización a todas las componentes del campo eléctrico. Contiene toda la información del medio necesaria para relacionar la dirección de la polarización dado un campo eléctrico con dirección arbitraria. Si el dieléctrico es isotrópico, entonces χ es constante:

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

Del vector de desplazamiento, podemos reescribirlo en términos de la susceptibilidad eléctrica:

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 (1 + \chi^{(1)}) \mathbf{E}$$

O bien:

$$\mathbf{D} = \epsilon \mathbf{E} \tag{4.4}$$

Donde ϵ es la conocida permitividad del dieléctrico. Se define la constante dieléctrica² como el cociente de esta cantidad entre la permitividad eléctrica del vacío. Para el vacío, la constante dieléctrica toma el valor de 1; mientras que para un conductor, el valor de esta constante tiende a infinito.

En el medio isotrópico, los vectores \mathbf{E} y \mathbf{D} son paralelos, y la respuesta de polarización es la misma para todas las direcciones (10). Es decir, la polarización no toma una dirección privilegiada.

4.1. Propagación de la luz a través de un medio óptico.

Podemos describir la naturaleza de la luz como un campo eléctrico $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$, el cual varía en el espacio y en el tiempo. No obstante, es posible describir este campo en términos del dominio de la frecuencia de oscilación ω y el vector de propagación \mathbf{k} ($\mathbf{E}(\omega, \mathbf{k})$). Ambas descripciones son relevantes dependiendo del comportamiento de la

²El término apropiado es función dieléctrica, ya que para ciertos materiales esta cantidad varía según sea el caso.

luz ante ciertos sistemas físicos.

Asumiendo que la constante dieléctrica, deja de ser constante; es ahora función dieléctrica $k(\omega)$, para un medio ópticamente lineal a frecuencias ópticas, está relacionada con la susceptibilidad lineal $\chi^{(1)}$, ya que $k(\omega) = 1 + \frac{1}{\epsilon_0}\chi^{(1)}(\omega)$. Esta función describe la respuesta óptica lineal del medio. Ciertos fenómenos tales como la absorción y refracción están condicionados por esta relación. Para el medio isotrópico:

$$n^2(\omega) = k(\omega) = 1 + \frac{1}{\epsilon_0}\chi^{(1)}(\omega)$$

Mediante la descripción del dieléctrico como una red cristalina, cada átomo o molécula de la red posee electrones ligados y electrones libres de moverse por toda la red. El modelo de Lorentz describe las propiedades ópticas en un medio usando el modelo del oscilador armónico forzado con rozamiento(11). Los electrones ligados al núcleo, interactuando con un campo eléctrico, se pueden modelar como si fueran un resorte con forzamiento. Sea F_E la fuerza ejercida sobre un electrón de carga e interactuando con el campo eléctrico E , dada por:

$$F_E = eE$$

Como consecuencia de la perturbación, y dado que el electrón está bien ligado al núcleo, se ejercerá una fuerza de restitución F_R sobre el electrón:

$$F_R = -m\omega_0^2x$$

donde m es la masa del electrón, x es el desplazamiento respecto a la posición de equilibrio del electrón, y ω_0 la frecuencia natural del oscilador. Usamos la segunda Ley de Newton para encontrar la ecuación de movimiento:

$$m\ddot{x} = -eE - m\omega_0^2x$$

Consideramos que el sistema tiene un factor de amortiguamiento β proporcional a la velocidad, al cual se le asocia un tiempo τ de relajamiento. Este factor de amortiguamiento implica una pérdida de energía por parte del electrón. La ecuación de movimiento es:

$$\ddot{x} + 2\beta\dot{x} + \omega_0^2 x = -\frac{e}{m} E_0 \exp(i\omega t) \quad (4.5)$$

Esta es una ecuación diferencial de segundo orden, lineal, inhomogénea. Se resuelve trabajando con la ecuación diferencial homogénea y proponiendo una solución particular. Dado que el campo eléctrico de la luz interactúa con el electrón, éste será desplazado de su posición de equilibrio. Como consecuencia, se habrá modificado el momento dipolar, dando origen al fenómeno de polarización en la materia. Debido a que la solución homogénea implica el caso en el que el campo eléctrico está ausente, trabajaremos con la solución particular. Proponemos como solución particular una función con la misma forma matemática del campo eléctrico de la luz incidente:

$$x_p = A \exp i(\omega t - \delta) \quad (4.6)$$

Como es solución a la ecuación diferencial (4.5), la satisface. Además, la cantidad $\exp i(\omega t)$ se repite en cada término, por conveniencia, se cancela:

$$-\omega^2 A \exp i(\omega t - \delta) + 2\omega i \beta A \exp i(\omega t - \delta) + \omega_0^2 A \exp i(\omega t - \delta) = -\frac{e}{m} E_0 \exp i(\omega t)$$

Despejando la constante A se obtiene:

$$A = -\frac{e}{m} \frac{E_0}{\omega_0^2 - \omega^2 + 2\omega\beta i} \exp(i\delta) \quad (4.7)$$

De (4.7), sustituyendo en la solución particular (4.6), se obtiene:

$$x_p = -\frac{e}{m} \frac{E_0}{\omega_0^2 - \omega^2 + 2\omega\beta i} \exp(i\omega t) \quad (4.8)$$

Considerando que cada desplazamiento altera el momento dipolar y genera un campo de polarización $P = -\rho e x$; con ρ la densidad de electrones en el medio; entonces, de (4.8), se obtiene que la polarización del medio es:

$$P = \frac{\rho e^2}{m} \frac{E_0}{\omega_0^2 - \omega^2 + 2\omega\beta i} \exp(i\omega t) \quad (4.9)$$

Esta expresión considera el campo de polarización producido por un *bulk* de electrones

en el medio. Podemos combinar este resultado con el correspondiente para el índice de refracción:

$$n^2 = k = 1 + \frac{1}{\epsilon_0} \chi^{(1)} = 1 + \frac{1}{\epsilon_0} \frac{\rho e^2}{m} \frac{1}{\omega_0^2 - 2i\beta\omega - \omega^2} \quad (4.10)$$

Cuando ρ es lo suficientemente pequeño, el valor del segundo término es pequeño comparado con la unidad. Al aplicar raíz cuadrada al índice de refracción, es posible aproximar esta raíz mediante un desarrollo a primer orden. Al multiplicar por el conjugado arriba y abajo y separando en parte real e imaginaria, se sigue:

$$\Re(n) = 1 - \frac{1}{2\epsilon_0} \frac{\rho e^2}{m} \frac{(\omega^2 - \omega_0^2)^2}{(\omega^2 - \omega_0^2)^2 + (2\beta\omega)^2} \quad (4.11)$$

$$\Im(n) = \frac{1}{\epsilon_0} \frac{\rho e^2}{m} \frac{\beta\omega}{(\omega^2 - \omega_0^2)^2 + (2\beta\omega)^2} \quad (4.12)$$

Estas dos expresiones, real (4.11) e imaginaria (4.12) del índice de refracción, corresponden a la dispersión y absorción, respectivamente. Esta aproximación es bastante adecuada. Dado que el modelo es semi-clásico, sólo es válido cuando el material es isótropo y está a temperatura ambiente.

4.2. Interacción de la luz con nanopartículas.

Considerese un metal cuyos electrones de conducción son libres de moverse. La carga electrónica negativa es balanceada por la carga positiva de los átomos metálicos ionizados. Si las dimensiones del metal son muy pequeñas, se deja de cumplir que dentro del metal el campo eléctrico es nulo (24). Por lo tanto hay que tratar al metal de escalas nanométricas como si fuera un dieléctrico que interactúa con un campo eléctrico, y a las cargas libres del conductor como si fueran un gas de electrones (25).

El modelo más simple para describir este fenómeno es considerar un gas de electrones clásico de N partículas, y densidad de partículas ρ , interactuando con un campo eléctrico \mathbf{E} . Para el gas localizado en una región \mathcal{R} , se produce una acumulación de carga Q que

es causa de una compresión del gas, se produce un campo de coulomb $\mathbf{E} = Q\mathbf{r}/r^3$, donde \mathbf{r} va desde \mathcal{R} al punto de observación. Cada electrón es acelerado según la segunda ley de Newton:

$$m\ddot{\mathbf{r}} = -e\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) \quad (4.13)$$

donde m y $-e$ son la masa y carga del electrón, respectivamente. Siendo $\mathbf{j} = -\rho e\dot{\mathbf{r}}$ la densidad de corriente, despejamos $\dot{\mathbf{r}}$ y sustituimos en la segunda ley de Newton (Ec. 4.13). Se integra en una superficie \mathcal{S} :

$$\frac{d}{dt} \int_{\mathcal{S}} \mathbf{j} \cdot d\mathbf{a} = \frac{\rho e^2}{m} \int_{\mathcal{S}} \mathbf{E} \cdot d\mathbf{a}$$

El lado izquierdo corresponde a la ecuación de continuidad para la carga, mientras que el lado derecho se convierte en carga encerrada por ley de Gauss. En unidades gaussianas ésto es:

$$\frac{d^2 Q}{dt^2} = -\frac{4\pi\rho e^2}{m} Q \quad (4.14)$$

Resolviendo esta ecuación diferencial ordinaria de segundo orden, se obtiene que la solución es oscilatoria en el tiempo:

$$Q(t) = Q(0) \exp(-i\omega_p t)$$

donde ω_p es la *frecuencia de plasma del bulk*:

$$\omega_p = \left(\frac{4\pi\rho e^2}{m} \right)^{1/2} \quad (4.15)$$

La presencia de el término ρ implica que la frecuencia de plasma depende de las dimensiones espaciales del sistema. La densidad de carga oscilará coherentemente con una frecuencia dada por ω_p .

Si la carga se encuentra localizada en la superficie de un conductor semi-infinito, la mitad de las líneas de campo estarían en el vacío. Por consecuencia, no hay contribución a la corriente eléctrica inducida por parte de este conjunto de líneas de campo. El flujo que pasa a través de la superficie \mathcal{S} , se reduce a la mitad. Realizando los mismos pasos anteriores para esta nueva situación se llega a la ecuación diferencial:

$$\frac{d^2Q}{dt^2} = -\frac{\omega_p^2}{2}Q \quad (4.16)$$

La solución de esta ecuación diferencial tiene la misma forma matemática de la solución a la ecuación (4.14). Con ω_s la *frecuencia de oscilación para el plasma de superficie*:

$$\omega_s = \frac{\omega_p}{\sqrt{2}} \quad (4.17)$$

Al momento de usar el teorema de Gauss para integrar, y así obtener la densidad de carga encerrada por la superficie, se obtienen diferentes resultados según la geometría del problema. Además, anteriormente se consideró que la densidad de carga electrónica es constante y homogénea, razón por la cual se excluyó de la integral.

Las propiedades ópticas de las nanopartículas están dadas por la oscilación colectiva de los electrones de conducción resultantes de la interacción con la radiación electromagnética. El campo eléctrico de la radiación incidente induce la formación de un dipolo en la nanopartícula. Se puede pensar en una fuerza de reestitución en la nanopartícula, que compensa la fuerza de Coulomb debida a la interacción del campo eléctrico del haz incidente con el campo generado por las cargas libres de la nanopartícula.

La longitud de onda de oscilación de la densidad de carga, depende del tamaño y forma de la nanopartícula y de la naturaleza del medio que la rodea. Por ejemplo, para nanopartículas con una simetría que no es la esférica, como la cilíndrica, ésta depende de la orientación del campo eléctrico.

4.3. Óptica no lineal.

Para conocer la respuesta de los materiales al aplicar un campo electromagnético, podemos hacerlo empleando las ecuaciones de Maxwell. Considerando que en el medio material de interés no hay densidades de cargas libres y circulan corrientes libres, entonces se dice que se cumplen las relaciones³:

$$\tilde{\rho} = 0, \quad \tilde{\mathbf{j}} = 0 \quad (4.18)$$

Si el material no es magnético se cumplirá:

³NOTA: La notación de *tilde* indica que la cantidad varía rápidamente en el tiempo.

$$\tilde{\mathbf{B}} = \mu_0 \tilde{\mathbf{H}} \quad (4.19)$$

El campo eléctrico y el campo de desplazamiento estarán relacionados por la identidad:

$$\tilde{\mathbf{D}} = \epsilon_0 \tilde{\mathbf{E}} + \tilde{\mathbf{P}} \quad (4.20)$$

Vamos a obtener la ecuación de onda de este problema como usualmente se expone en los libros de electromagnetismo: Empezando por tomar el rotacional en ambos lados de la *Ley de Faraday*:

$$\nabla \times \nabla \times \tilde{\mathbf{E}} = -\frac{\partial}{\partial t} \nabla \times \tilde{\mathbf{B}} = -\mu_0 \frac{\partial}{\partial t} \nabla \times \tilde{\mathbf{H}}$$

Usando la *Ley de Ampère*, la expresión anterior toma la forma:

$$\nabla \times \nabla \times \tilde{\mathbf{E}} = -\mu_0 \frac{\partial^2 \tilde{\mathbf{D}}}{\partial t^2}$$

Introduciendo la relación 4.20 se obtiene la expresión:

$$\nabla \times \nabla \times \tilde{\mathbf{E}} = -\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \tilde{\mathbf{E}}}{\partial t^2} - \frac{1}{\epsilon_0 c^2} \frac{\partial^2 \tilde{\mathbf{P}}}{\partial t^2}$$

Usando la identidad $\nabla \times \nabla \times \mathbf{A} = \nabla(\nabla \cdot \mathbf{A}) - \nabla^2 \mathbf{A}$, se obtiene la ecuación de onda⁴:

$$-\nabla^2 \tilde{\mathbf{E}} = -\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \tilde{\mathbf{E}}}{\partial t^2} - \frac{1}{\epsilon_0 c^2} \frac{\partial^2 \tilde{\mathbf{P}}}{\partial t^2}$$

Si consideramos que la polarización puede expresarse como un desarrollo en serie de potencias del campo eléctrico, entonces la polarización es la suma:

$$\tilde{\mathbf{P}} = P^{(1)} + P^{(nl)}$$

donde el primer término corresponde al término proporcionalmente lineal al campo eléctrico y último representa los términos correspondientes a las potencias de orden superior. De esta forma, la ecuación de onda no lineal es:

⁴Con el entendido en que la condición $\tilde{\rho} = 0$ implica que $\nabla \cdot \tilde{\mathbf{D}} = \nabla \cdot (\epsilon_0 \tilde{\mathbf{E}} + \tilde{\mathbf{P}}) = 0$. Para un campo de polarización homogéneo en el espacio, queda la única posibilidad $\nabla \cdot \tilde{\mathbf{E}} = 0$ que satisface la condición.

$$\nabla^2 \tilde{\mathbf{E}} = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \tilde{\mathbf{E}}}{\partial t^2} + \frac{1}{\epsilon_0 c^2} \frac{\partial^2 P^{(nl)}}{\partial t^2} \quad (4.21)$$

La interacción de la luz con un medio no lineal se describe con la ecuación de onda no lineal. Podemos interpretar esta ecuación como una ecuación de onda inhomogénea cuya polarización no lineal $P^{(nl)}$ está asociada a la respuesta no lineal del medio ante el campo eléctrico $\tilde{\mathbf{E}}$. Dado que las líneas de campo del campo de polarización nacen y mueren en cargas ligadas, el término $\partial^2 P^{(nl)}/\partial t^2$ es una medida de la aceleración de las cargas que constituyen el medio, esta ecuación tiene consistencia física con el *teorema de Larmor* cuyos estados que aceleran a las cargas generan radiación electromagnética.

Anteriormente se encontró que el fenómeno de polarización, en general, se describe como un desarrollo en serie. Expresando ese mismo desarrollo para cantidades que varían rápidamente en el tiempo:

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

$$\tilde{\mathbf{P}} = \tilde{P}^{(1)} + \tilde{P}^{(2)} + \tilde{P}^{(3)} + \dots \quad (4.22)$$

El primer término de este desarrollo es la contribución lineal de la polarización. El segundo término corresponde al segundo orden de no linealidad, de la cual se derivan muchos otros efectos. El tercer término involucra el tercer orden de no linealidad, del cual también se derivan otros efectos. En la siguiente sección se verá la descripción de estos fenómenos de no linealidad.

4.3.1. Segundo orden de no linealidad.

Consideremos el siguiente campo eléctrico para un haz de luz:

$$\tilde{E}(t) = E_1 \exp(-i\omega_1 t) + E_2 \exp(-i\omega_2 t) + c.c.$$

Este desarrollo tiene validez para medios sin pérdidas y sin dispersión (12). La polarización de segundo orden es:

$$\begin{aligned}
P^{(2)}(t) = \epsilon_0 \chi^{(2)} \{ & E_1^2 \exp(-2i\omega_1 t) + E_2^2 \exp(-2i\omega_2 t) + 2E_1 E_2 \exp[-i(\omega_1 + \omega_2)t] \\
& + 2E_1 E_2^* \exp[-i(\omega_1 - \omega_2)t] + 2(E_1 E_2^* + E_1^* E_2) + c.c. \} \quad (4.23)
\end{aligned}$$

distribuyendo $\epsilon_0 \chi^{(2)}$ en el término entre llaves, obtenemos que la polarización de segundo orden de no linealidad se compone a su vez de una suma de contribuciones:

$$\begin{aligned}
\tilde{P}^{(2)}(t) = & P(2\omega_1) + P(2\omega_2) + P(\omega_1 + \omega_2) + P(\omega_1 - \omega_2) + P(-2\omega_1) + P(-2\omega_2) \\
& + P(-\omega_1 - \omega_2) + P(-\omega_1 + \omega_2) + P(0) \quad (4.24)
\end{aligned}$$

comparando la ecuación 4.3.1 con la ecuación 4.3.1, identificamos los términos:

- i) $P(2\omega_1) \equiv \epsilon_0 \chi^{(2)} E_1^2 \exp(-2i\omega_1 t)$ (*Generación de segundo armónico*).
- ii) $P(2\omega_2) \equiv \epsilon_0 \chi^{(2)} E_2^2 \exp(-2i\omega_2 t)$ (*Generación de segundo armónico*).
- iii) $P(\omega_1 + \omega_2) \equiv 2\epsilon_0 \chi^{(2)} E_1 E_2 \exp[-i(\omega_1 + \omega_2)t]$ (*Suma de frecuencias*).
- iv) $P(\omega_1 - \omega_2) \equiv 2\epsilon_0 \chi^{(2)} E_1 E_2^* \exp[-i(\omega_1 - \omega_2)t]$ (*Resta de frecuencias*).
- v) $P(0) \equiv 2\epsilon_0 \chi^{(2)} (E_1 E_2^* + E_1^* E_2)$ (*Rectificación óptica*).

Cada expresión contribuye al fenómeno de polarización de segundo orden de no linealidad. Como se puede observar, las expresiones i) y ii) abarcan la generación de segundo orden, la cual corresponde a un haz adicional con frecuencia del doble del haz original e intensidad igual al cuadrado de la intensidad del haz original. Los términos $P(-2\omega_1) + P(-2\omega_2) + P(-\omega_1 - \omega_2) + P(-\omega_1 + \omega_2)$ corresponden a la contribución del complejo conjugado del campo eléctrico⁵.

La intención de proponer el campo eléctrico como una combinación lineal de dos haces de frecuencia ω_1 y otro de frecuencia ω_2 , es que las características del medio dependen del campo incidente. En general, existen dos formas para visualizar el proceso de segundo

⁵Estos términos tienen la misma estructura matemática que las ecuaciones i), ii), iii), iv)

orden de no linealidad.

La primer forma es que, para un medio anisótropo con dos índices de refracción, presentará como respuesta un rayo ordinario y uno extraordinario. El rayo ordinario cumple con las leyes de refracción, mientras que el extraordinario no. Ambos vibran en planos perpendiculares. Como la velocidad será distinta para cada dirección de vibración, estas dos ondas irán desfasadas, habrá un retardo a la salida del cristal que dependerá de la naturaleza del material y de sus espesor. Este punto de vista encaja bastante bien para describir los efectos electro-ópticos lineales, los cuales una corriente directa, o bien un campo eléctrico estacionario, toman el lugar del primer haz y altera el índice de refracción del medio en proporción de la intensidad del campo eléctrico estacionario. La primer componente del campo podría estar también a una frecuencia ω_1 y modular el índice de refracción a esa frecuencia. Un segundo campo pasa a través del medio a una frecuencia ω_2 , la cual podría estar modulada en fase y exhibir efectos como la suma o resta de frecuencias. Si las frecuencias ω_1 y ω_2 son iguales, entonces, se dice que se ha creado un armónico de frecuencia 2ω . Estos procesos son llamados *procesos paramétricos* porque son consecuencia de la modulación de los parámetros del medio.

El segundo punto de vista de las no linealidades de segundo orden se basa en el hecho de considerar los efectos ópticos como una consecuencia de la polarización (*véase ecuación 4.22*) como desarrollo de potencias del campo eléctrico. Las oscilaciones ocurren a varias frecuencias como resultado de la respuesta no lineal. Las oscilaciones que están ocurriendo a otras frecuencias pueden ser vistas como nuevas fuentes de radiación electromagnética y, por tanto, fenómenos como la generación de segundo armónico pueden ser fácilmente visualizados.

La expresión $v)$ es la contribución de rectificación óptica para el campo de polarización no lineal de segundo orden. Este término no depende de la frecuencia del haz. Si se sustituye todo el campo de polarización no lineal de segundo orden, en la ecuación de onda no lineal, entonces este término desaparece como consecuencia de la segunda derivada de la polarización con respecto al tiempo. Por lo tanto, no hay una contribución de radiación electromagnética relacionada con este término.

De las contribuciones para la polarización de segundo orden, se tiene un término muy peculiar que no depende de la frecuencia, el cual presenta una intensidad de radiación apreciable generada por la interacción óptica no lineal. La razón de este comportamiento es que la polarización no lineal puede producir eficientemente sólo si cierta condición

de coincidencia de fases se satisface y usualmente esta condición no se satisface por una sola frecuencia de polarización no lineal. Casi siempre uno elige con que frecuencia se radiará por conveniencia seleccionando la polarización de la radiación incidente y la orientación del cristal no lineal.

4.3.2. Generación de segundo armónico.

La polarización descrita por la ecuación 4.22, contiene un término el cual oscila al doble de la frecuencia de la onda fundamental y se propaga con el doble del valor de su vector de onda. Es decir, estos nuevos términos actúan como una fuente de radiación electromagnética en el medio, sin pérdida de energía en el medio(10).



Figura 4.1: Descripción del proceso de segundo armónico.

En este punto ya es posible distinguir la diferencia entre el caso para un haz de luz propagándose a través de un material lineal, de luz propagándose a través de un material

no lineal. En el caso del dieléctrico lineal, una onda electromagnética incidente interactúa con el campo eléctrico de los electrones ligados al núcleo, haciéndolos oscilar a la misma frecuencia de la onda incidente. En el caso general para el segundo orden de no linealidad, la radiación de un dipolo eléctrico oscilante está determinada, no por la fase de una sola onda incidente a una sola frecuencia, sino por las fases relativas de dos ondas a distintas frecuencias. El dipolo oscilante va radiando a más de una sola frecuencia con una velocidad de propagación apropiada para el índice de refracción a esa frecuencia. Dado que existe dispersión apreciable para el índice de refracción en materiales, particularmente materiales orgánicos con electrones π deslocalizados, existe un desfase apreciable en la radiación de segundo armónico. Es decir, la polarización de segundo armónico se propaga con una velocidad de onda fundamental, mientras que la radiación de segundo armónico se propaga a una velocidad caracterizada por la longitud de onda. Como consecuencia, la radiación de segundo armónico está sujeta a interferencia destructiva a nivel molecular en un medio orientado aleatoriamente. En un medio centrosimétrico los patrones de radiación generados por dipolos individuales estarán desfasados por 180 desde una contraparte en la dirección de propagación, relacionados por una inversión de simetría sometiendo a una interferencia destructiva. En un medio no centrosimétrico el desfase ocurre a dimensiones más grandes, del orden de $10\mu m$, resultando una reversión periódica de la dirección del flujo de energía entre las ondas armónica y fundamental.

4.3.3. Suma de frecuencias.

La generación de segundo armónico es un caso particular de la suma de frecuencias. Para la generación de sumas de frecuencias, se pierde potencia por el bombeo del laser a frecuencias ω_1 y ω_2 , y se gana potencia por la generación de suma de frecuencias.

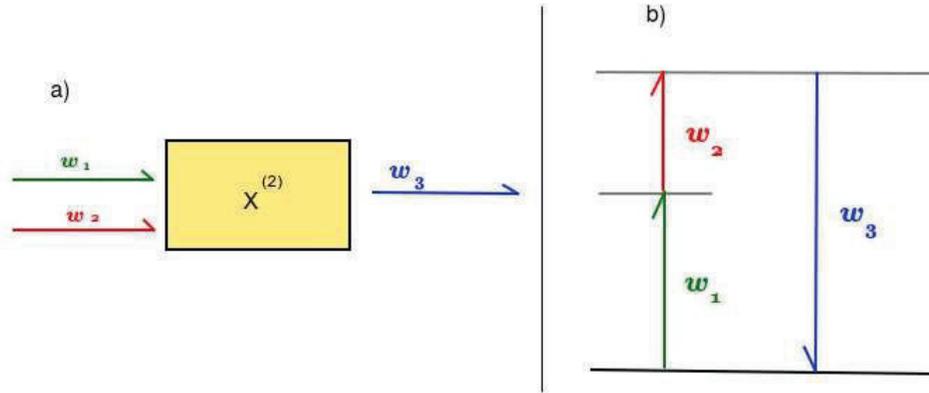


Figura 4.2: Descripción esquemática de la suma de frecuencias. a) Un haz de entrada de frecuencia ω_1 y otro de frecuencia ω_2 , interactúan con el cristal no lineal y se genera un haz de frecuencia $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$. b) Diagrama de energías para la suma de frecuencias.

Para el caso particular en que una frecuencia ω_2 de baja energía, infrarroja, que se desea convertir a una frecuencia ω_3 , se hará posible mediante la suma de frecuencias para un haz de alta intensidad y alta energía a frecuencia ω_1 . Este proceso se conoce como *conversión ascendente*, ya que el haz de luz de interés es convertido a un haz de luz de frecuencia más alta.

4.3.4. Resta de frecuencias.

De la ecuación 4.3.1 se encontró que el término:

$$P(\omega_1 - \omega_2) = 2\epsilon_0\chi^{(2)}E_1E_2^* \quad (4.25)$$

describe el fenómeno de resta de frecuencias en un material de segundo orden de no linealidad. La generación de resta de frecuencias puede ser usada para producir radiación infrarroja sintonizable, mediante la sintonización de la salida de un haz de luz visible y un haz de luz visible fijo. Aparentemente, la descripción del funcionamiento entre la suma de frecuencias y la resta de frecuencias parece ser el mismo. Sin embargo, al observar el

diagrama de energías –ver b) de figuras 4.2 y 4.3– de ambos procesos, se aprecia para el caso de la resta que para cada fotón creado como la resta de frecuencias $\omega_3 = \omega_1 - \omega_2$, un fotón ω_1 debe ser destruido y un fotón de baja energía ω_2 debe ser creado, cumpliéndose así la conservación de la energía. El campo incidente de menor frecuencia es amplificado. En algunos textos científicos se le conoce a la generación de resta de frecuencias como *amplificación óptica paramétrica*.

Durante el proceso de generación de resta de frecuencias, se pierde potencia, no sólo por la frecuencia generada ω_3 , sino también por la frecuencia generada ω_2 . Es decir, la aniquilación de un fotón de frecuencia ω_1 trae como consecuencia la creación de dos fotones ω_2 y ω_3 .

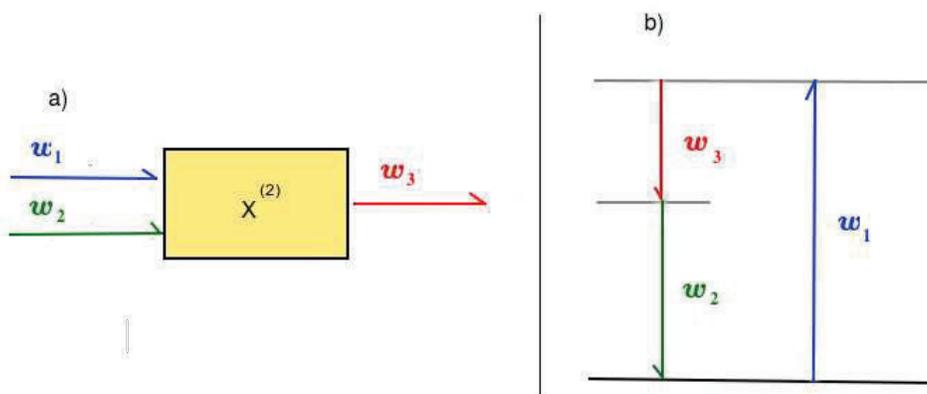


Figura 4.3: Descripción esquemática de la resta de frecuencias. a) Un haz de entrada de frecuencia ω_1 y otro de frecuencia ω_2 , interactúan con el cristal no lineal y se genera un haz de frecuencia $\omega_3 = \omega_1 - \omega_2$. b) Diagrama de energías para la suma de frecuencias.

Según el diagrama de energías de la generación de resta de frecuencias, el sistema absorbe un fotón ω_1 . El sistema alcanza un estado virtual de mayor energía. Después, el sistema decae a un estado de menor energía por la emisión de dos fotones, estimulada por la presencia del campo ω_2 . Aún cuando el campo ω_2 no se aplica se produce la emisión de dos fotones (12). Estos campos generados en esta situación son mucho más

débiles, ya que son creados por la emisión espontánea de dos fotones a partir de un nivel virtual. Este proceso se le conoce como *fluorescencia paramétrica*, y ha sido observada experimentalmente (26).

Metodología y resultados.

5.1. Preparación de Glicina-Nitrato de sodio.	52
5.2. Resultados de las mediciones.	59

5.1. Preparación de Glicina-Nitrato de sodio.

Se prepararon soluciones acuosas de Glicina-Nitrato de sodio, con una concentración [1:1] molar. Se planeó preparar cuatro muestras con la misma concentración, e incorporar diferentes proporciones de nanopartículas de plata a cada muestra. Se incorporaron nanopartículas con geometría esférica, con $20nm$ de diámetro. Se calculó $15.008g$ de Glicina y $16.998g$ de Nitrato de sodio, disueltos en $200ml$ de agua. Se pesó $15.00819g$ de Glicina y $16.9962g$ de Nitrato de sodio. Se prepararon las muestras en vasos de precipitados y se dejaron en agitación constante por un día (*figura 5.1*).

El plan de trabajo fue preparar cinco muestras. La muestra 0 corresponde a Glicina-Nitrato de sodio puro ($100mL$), cuya finalidad es comparar la eficiencia de segundo armónico con las muestras con nanopartículas incorporadas. Las cuatro muestras restantes fueron:

- **muestra 1.** $100mL$ de Glicina-Nitrato de sodio con $0.01mL$ de nanopartículas de plata.
- **muestra 2.** $100mL$ de Glicina-Nitrato de sodio con $0.0125mL$ de nanopartículas de plata.
- **muestra 3.** $100mL$ de Glicina-Nitrato de sodio con $0.025mL$ de nanopartículas de plata.
- **muestra 4.** $100mL$ de Glicina-Nitrato de sodio con $0.05mL$ de nanopartículas de plata.



Figura 5.1: Primeras dos muestras de Glicina-Nitrato de sodio (200mL). Se dejaron en agitación constante.

Se dejaron en agitación constante. Se espera que los choques moleculares de los reactivos formen partículas cada vez más grandes, a temperatura ambiente (28°C).

Se depositaron las muestras en la mufla: 100mL de la muestra anterior de Glicina-Nitrato de sodio a 80°C , temperatura constante. Quedan 100mL de muestra, a los cuales se les incorporaron 0.0125mL nanopartículas de plata, y se dejó en agitación constante.

Se formaron cristales de Glicina-Nitrato de sodio (muestra 0) y cristales de Glicina-Nitrato de sodio con 0.0125mL de nanopartículas (muestra 2). Se pesaron 15.008g de Glicina y 16.993g de Nitrato de sodio para preparar 200mL de Glicina-Nitrato de sodio (muestras 2 y 3) y se mezclaron con agitación constante.

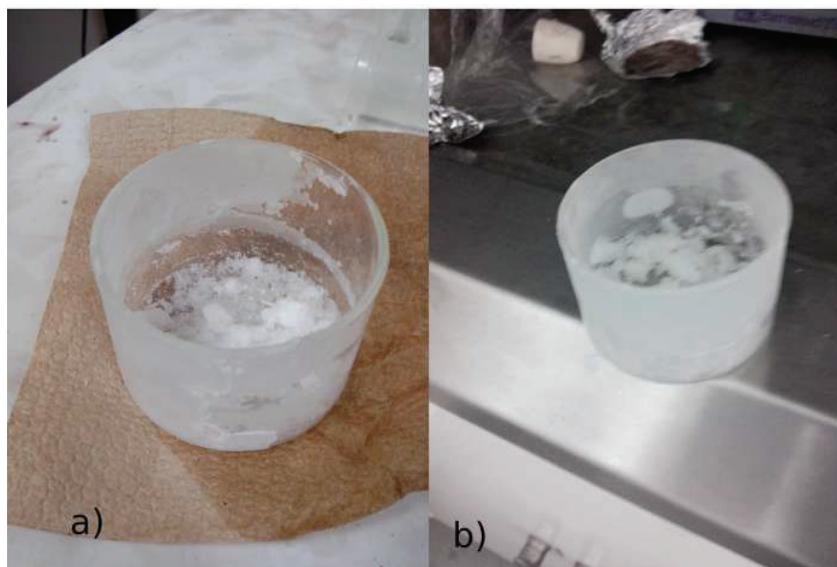


Figura 5.2: a) Glicina-Nitrato de sodio, 100mL . b) 100mL de Glicina-Nitrato de sodio, con 0.0125mL de nanopartículas de plata.

Se retiró 100mL de Glicina-Nitrato de sodio con 0.0125mL de nanopartículas (muestra 2). Se incorporaron 0.024mL de nanopartículas a 100mL de Glicina-Nitrato de sodio (muestra 3), y 0.05mL de nanopartículas a 100mL de Glicina-Nitrato de sodio (muestra 4).



Figura 5.3: muestra 2. Glicina-Nitrato de sodio, $100mL$ con $0.0125mL$ de nanopartículas de plata.

Se colocaron las muestras 3 y 4 dentro de la mufla, a una temperatura constante de $40^{\circ}C$. La muestra 4 quedó justo en el fondo de la mufla, mientras que la muestra 3 quedó en una posición cercana a la ventanilla. La ventanilla de la mufla permaneció semi-abierta, para que los vapores pueran ventilarse.

La muestra 4 se alcanzó a cristalizar por completo, por lo tanto se retiró de la mufla (*Ver figura 5.4 a*). La muestra 3 estaba en su fase líquida, a excepción de pequeños cúmulos sólidos en el interior del fluido. Se preparó $100mL$ de Glicina-Nitrato de sodio (muestra 2) y se dejó en agitación constante.

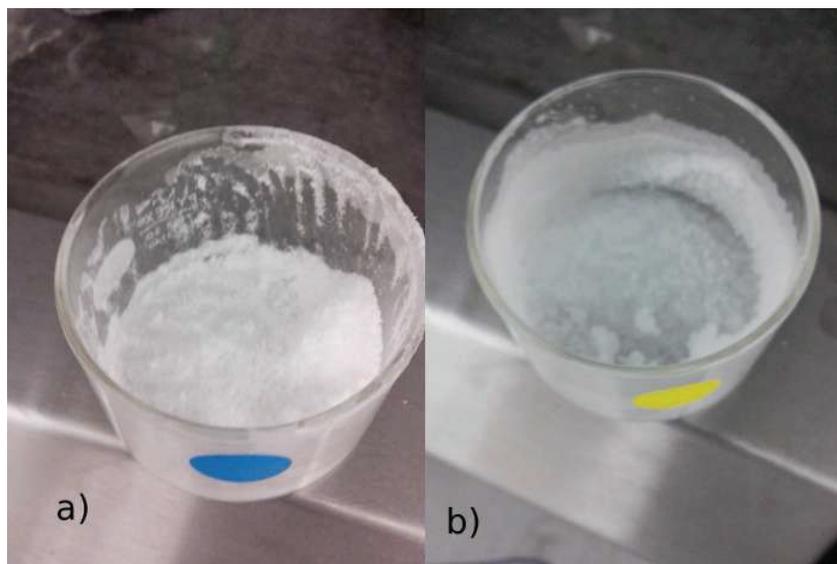


Figura 5.4: a) muestra 4. Glicina-Nitrato de sodio, 100ml con 0.05mL de nanopartículas. Lista para ser retirada. b) Muestra 3. Glicina-Nitrato de sodio, con 0.025mL de nanopartículas de plata. Aún en proceso de cristalización.

Se retiró la muestra 3 (*ver figura 5.5*). Se incorporó 0.01mL de nanopartículas a 100ml de Glicina-Nitrato de sodio (muestra 1) y se dejó con agitación constante.



Figura 5.5: muestra 3. Glicina-Nitrato de sodio, 100mL con 0.025mL de nanopartículas de plata.

Se retiró la muestra 1. Cada muestra fue almacenada en un lugar seco y oscuro, a medida que se fueron retirando. Se redujo, cada muestra, hasta obtener un polvo fino, el cual será analizado posteriormente.



Figura 5.6: muestra 1. Glicina-Nitrato de sodio, 100mL con 0.01mL de nanopartículas de plata.

Las muestras fueron irradiadas por un rayo laser infrarrojo, marca *Quanta Ray*. El laser se hizo pasar por un filtro óptico para evitar el daño del material. Una lente convergente dirige la señal de segundo armónico hacia una fibra óptica, que posteriormente, se manda la señal a una computadora para su análisis (ver figura 5.7).

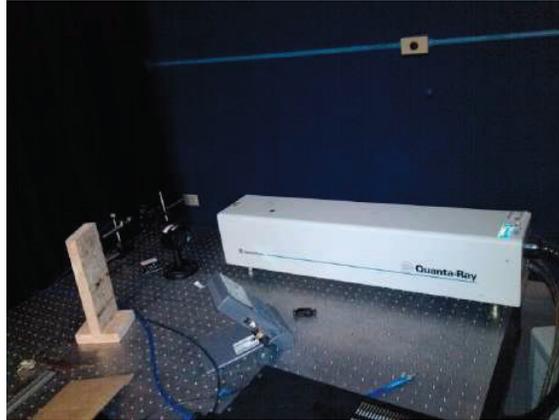


Figura 5.7: Laser utilizado para la generación de segundo armónico. Marca Quanta Ray. El laser es de emisión infrarroja.

5.2. Resultados de las mediciones.

Se prepararon las muestras para su posterior análisis. Se hizo pasar cada muestra por un proceso de molienda, hasta obtener un polvo fino¹. Después, se separaron dos portaobjetos de vidrio por medio de una lámina de cartulina, con un recorte interior de 1cm^2 . Se depositó una cantidad suficiente de polvo fino en el interior del recorte de cartulina. Se sellan los extremos. Al completar este procedimiento, la muestra está lista para ser analizada (ver figura 5.8).

¹Tan fino como sea posible.

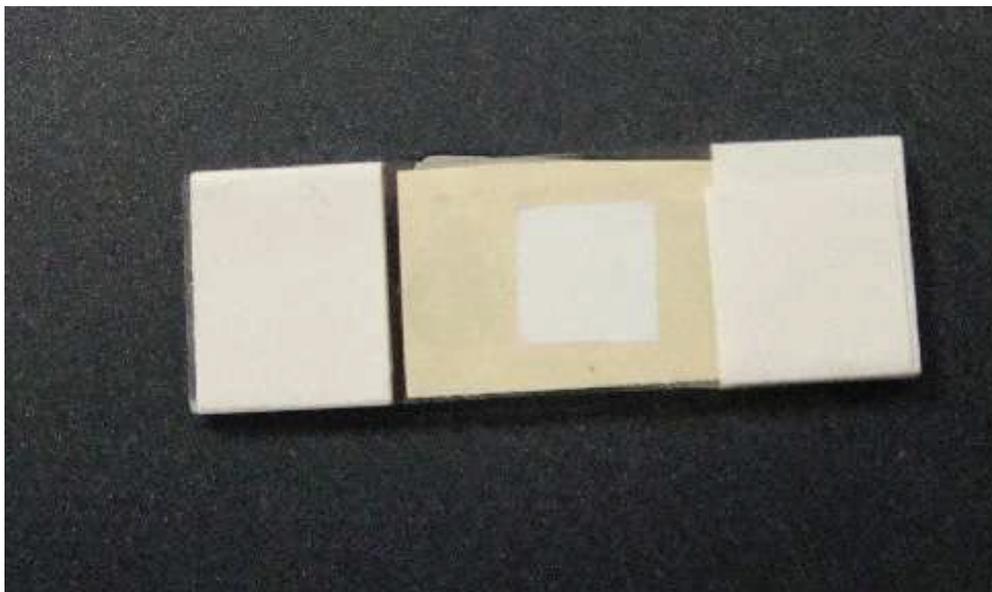


Figura 5.8: Polvo fino de muestra listo para ser analizado.

De las cinco muestras (contando la Glicina-Nitrato de Sodio sin dopar) sólo tres resultaron presentar generación de segundo armónico. Las muestras 2 y 3 no presentaron señal de segundo armónico. A continuación, se presentan las gráficas correspondientes a las muestras que exhibieron generación de segundo armónico:

- **Glicina-nitrato de sodio.** En la figura (5.9) se tiene el comportamiento de la respuesta del cristal de Glicina-Nitrato de Sodio a distintas energías de pulso. Al observar la gráfica, vemos que el umbral donde se genera el segundo armónico está por encima de los $10mJ$.

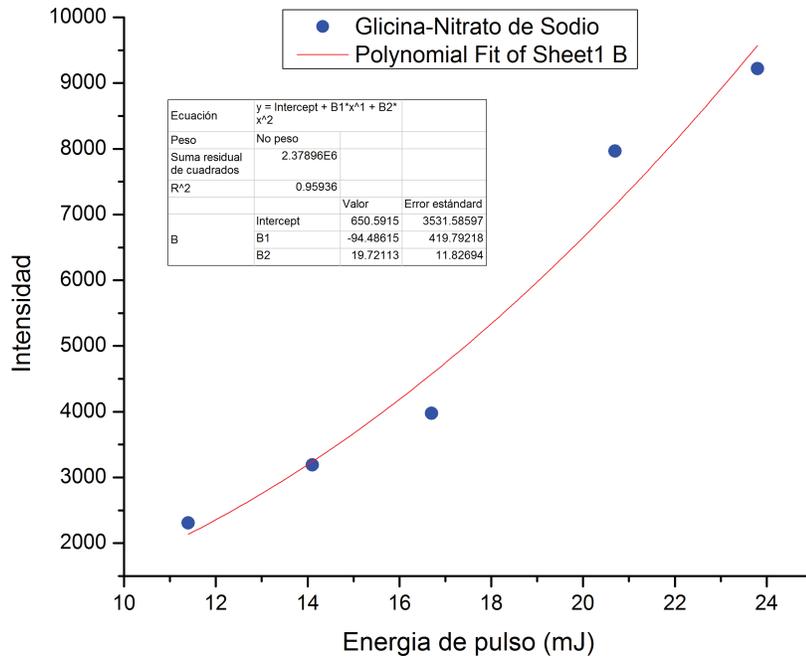


Figura 5.9: Señal de generación segundo armónico para Glicina-Nitrato de sodio.

- **muestra 1.** En la figura (5.10) se tiene el comportamiento de la respuesta del cristal de Glicina-Nitrato de Sodio, dopada con 0.01mL de nanopartículas esféricas de plata, a distintas energías de pulso.

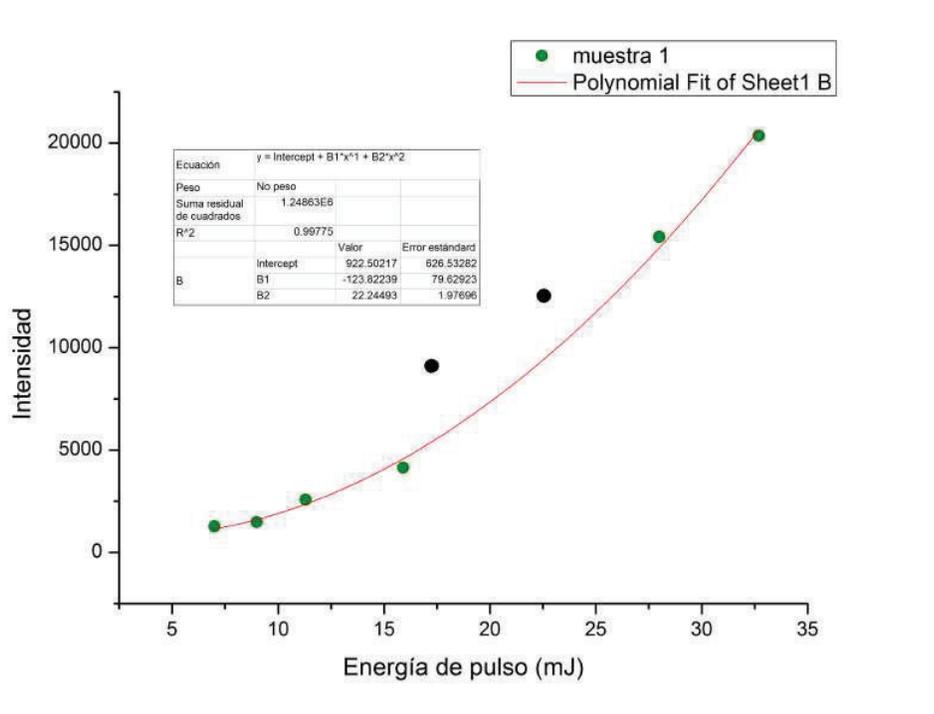


Figura 5.10: Señal de generación segundo armónico para la muestra 1.

- muestra 2.** En la figura (5.11) se tiene el comportamiento de la respuesta del cristal de Glicina-Nitrato de Sodio, dopada con 0.0125mL de nanopartículas esféricas de plata, a distintas energías de pulso. En la gráfica se puede observar que la generación de segundo armónico se da a los 5mJ , casi la mitad del GSN sin dopar (ver figura 5.9).

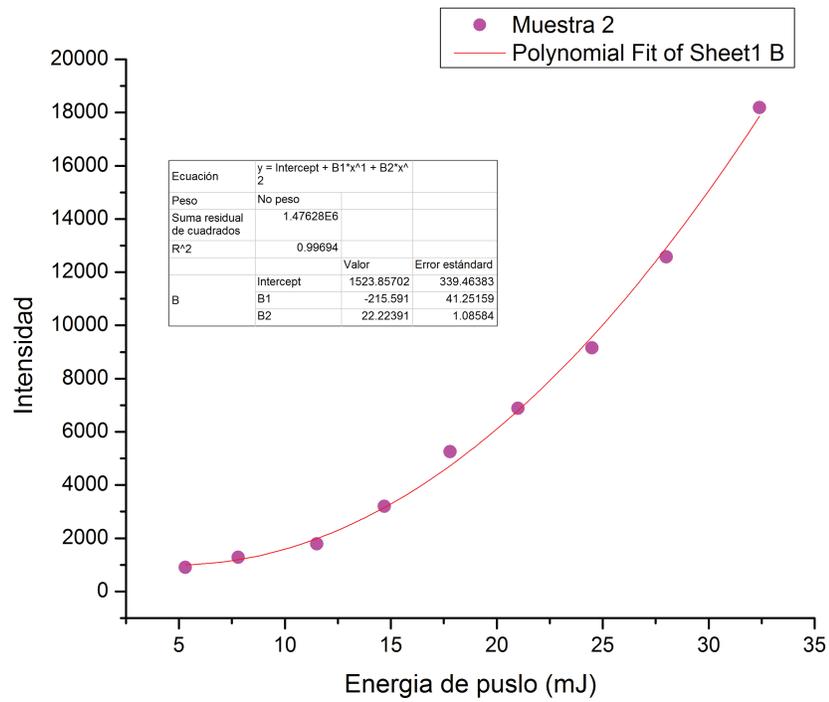


Figura 5.11: Señal de generación de segundo armónico para la muestra 2.

La figura (5.12) muestra una comparación entre los tres materiales:

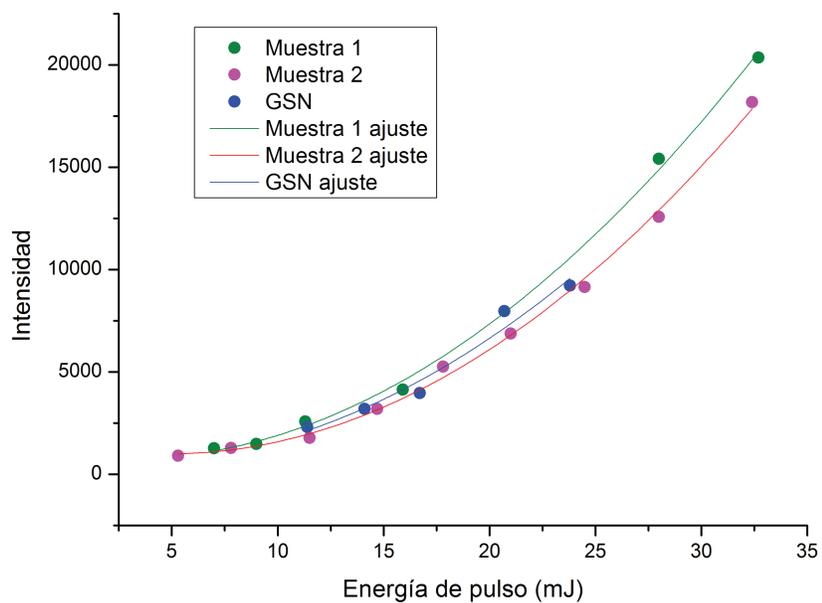


Figura 5.12: Comparación de las señales de generación segundo armónico para Glicina-Nitrato de sodio; sin dopar, dopada con 0.01ml de nanopartículas de plata y dopada con 0.0125ml de nanopartículas de plata.

6

Conclusiones

Se añadió nanopartículas esféricas de plata a la solución de Glicina-Nitrato de Sodio, con la intención de usar a éstas como antenas, y así dirigir la energía del pulso del laser al cristal. La respuesta esperada es que la dispersión del laser, en la mezcla sólida de nanopartículas y Glicina-Nitrato de Sodio, incremente la intensidad de generación de segundo armónico.

Las muestras que resultaron exhibir generación de segundo armónico fueron la 1 y la 4. $0.0125ml$ y $0.01ml$, respectivamente. Al agregar $0.01ml$ de nanopartículas de plata, la señal de segundo armónico aumenta. Sin embargo, al incrementar a $0.0125ml$ de nanopartículas de plata, la eficiencia disminuye. Ésto es indicativo que los cristales se están dañando. Las concentraciones superiores a 0.0125 dañaron por completo el material, debido a que la energía de pulso del laser fue lo suficientemente amplificada para lograrlo.

Es posible obtener mejor respuesta del material disminuyendo minuciosamente las concentraciones hasta lograr el rendimiento óptimo. Se espera que al disminuir aún más la concentración, el material disminuya también su eficiencia, con una tendencia hacia el GSN sin dopar.

Bibliografía

- [1] Franken et al., Phys. Rev. Letters 7 pag.118. 1961.
- [2] Narayan Bhat M. New nonlinear optical material: glycine sodium nitrate. Journal of crystal growth. et al, vol. 235. 2002.
- [3] Pacheco Martín. Síntesis y caracterización básica de nuevos materiales semi-orgánicos con propiedades ópticas no-lineales. Departamento de física. Universidad de Sonora: Hermosillo p. 62.
- [4] Silva Ramón. Efecto del pH en las propiedades no lineales de cristales de glicina nitrato de sodio (GSN). Departamento de investigación en polímeros y materiales. Universidad de Sonora: Hermosillo p. 67.
- [5] Bouchard, A., G. Hofland, y G. j. Witkamp. Solubility of Glycine Polymorphs and Recrystallization of β -Glycine. journal chemical engineering, 2007. 52: p. 1626-1629.
- [6] Pradhan A. y J. Vera. Effects of Anions on the Solubility of Zwitterionic Amino Acids. J. Chem. Eng, 2000. 45: p. 140-143.
- [7] Nichol, G.S. Low temperature redetermination of the Glycine sodium nitrate structure by using X-ray single crystal diffraction technique. Revista Mexicana de Física. 2007. 54(1): p. 13-16.

-
- [8] P. V. Pávlov y A. F. Jojlov. Física del estado sólido. Editorial Mir. Impreso en la URSS. 1985, p. 431
- [9] Ozols. A. Facultad de Ingeniería, Universidad de Buenos Aires. Redes Cristalinas. Física del Estado Sólido. (2009).
- [10] Paras N. Prasad, David J. Williams. Introduction to nonlinear optical effects in molecules and polymers. Editorial John Wiley & sons. Impreso en Estados Unidos de América. (1991), p. 307.
- [11] Zernike F., y J.E. Midwinter. Applied Nonlinear Optics. Editorial John Wiley. 1973.
- [12] Robert W. Boyd. Nonlinear optics. Third edition. 2007.
- [13] Sabelotodo.org. Sitio web con contenido bajo licencia GPL. Disponible desde <http://www.sabelotodo.org/metalurgia/cristalmetal.html>.
- [14] Juan Manuel González Mañas. Curso de Biomoléculas. Sección Nomenclatura D-L. Sitio Web. 2013. Disponible desde <http://www.ehu.es/biomoleculas/moleculas/dl.htm>.
- [15] McQuarrie Donald A. Statistical mechanics. University Science Books. 2000, p. 641.
- [16] L. D. Landau y E. M. Lifshitz. Curso de física teórica. Volumen 5 - Física estadística. Segunda edición. Editorial Reverté. 1998, p. 597.
- [17] Raymond Chang. Química. Novena edición. Editorial Mc Graw Hill. 2007, p. 1160.
- [18] L. C. Wade, Jr. Química orgánica. Quinta edición. Editorial PEARSON Prentice Hall. 2004.
- [19] US National library of Medicine. MedlinePlus. Disponible desde <http://www.nlm.nih.gov/medlineplus/spanish/ency/article/002222.htm>
- [20] Galeon.com. Disponible desde <http://fisicauva.galeon.com/aficiones1904041.html>.
- [21] Paseo virtual por las estructuras cristalinas de los materiales. Universidad de Sevilla. Disponible desde http://www.esi2.us.es/IMM2/ec/cristales_metalicos.html.

- [22] La guía. Blog de química, por Mónica González. 20 de Agosto del 2010. Disponible desde <http://quimica.laguia2000.com/general/cristales-covalentes>.
- [23] John B Jenkins. Genética. Editorial Reverté. Segunda edición. 1986.
- [24] Y. Huang, , F. Zhang, K.C. Hwang, W.D. Nix, G.M. Pharr, G. Feng. A model of size effects in nano-indentation. ELSEVIER. 9 February 2006.
- [25] W. Luis Mochán. Plasmons. Centro de Ciencias Físicas, Universidad Nacional Autónoma de México. Apartado postal 48-3. Cuernavaca, Morelos. 62251. México.
- [26] S E Harris, M K Oshman, R L Byer. Observation of tunable optical parametric fluorescence. 1967.