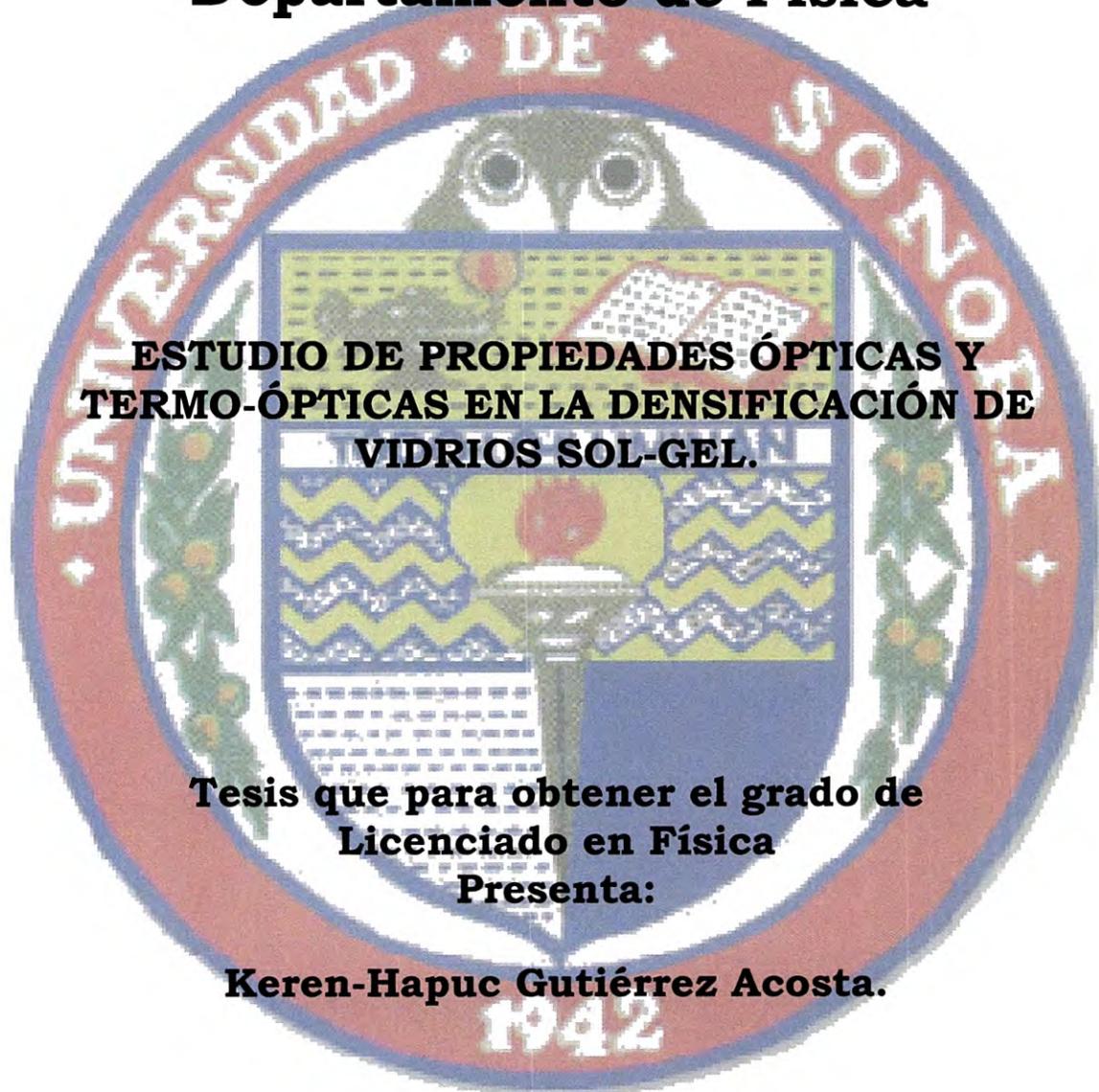


UNIVERSIDAD DE SONORA
Departamento de Física



**ESTUDIO DE PROPIEDADES ÓPTICAS Y
TERMO-ÓPTICAS EN LA DENSIFICACIÓN DE
VIDRIOS SOL-GEL.**

**Tesis que para obtener el grado de
Licenciado en Física
Presenta:**

Keren-Hapuc Gutiérrez Acosta.

Hermosillo, Sonora.

Agosto de 2008

Agradecimientos:

Creo que no está de más acordarse de todos aquellos que han colaborado en que este trabajo haya podido llegar a buen puerto, pues como en todas las cosas de la vida, siempre surgen complicaciones y malos momentos, que de no ser por la ayuda de todos los que voy a citar a continuación, seguro que hubiesen sido mucho más difícil de superar.

A Dios por la vida para realizar este proyecto.

A Mis padres Moisés Gutiérrez y Martha Acosta, gracias por impulsarme a tomar retos importantes en la vida que me hacen crecer. Por el apoyo moral, económico y por estar conmigo sin ninguna condición. LOS AMO!!!

A mis abuelos Juan, Emilia y Ma. Jesús... porque son un ejemplo para mi...gracias por sus consejos.

A mis hermanos Moisés, Jemima y Cesia Gutiérrez; por su compañía en la vida y por todas las experiencias que hemos vivido juntos, GRACIAS POR SU APOYO!!! Los quiero muchísimo.

A mi novio Frank por estar a mi lado en los momentos más difíciles y por apoyarme en todo lo que pido y que a veces me paso...Muchas Gracias por tu paciencia. I LOVE YOU!!!

A Mabel por su amistad incondicional y por todos los consejos que me sirvieron para echarle ganas!!! Gracias cuñada.

MUY ESPECIAL al Dr. Enrique A. Ramos por su atención y todos los ratos que me ha dedicado, tanto en el laboratorio, como en las dudas que me iban surgiendo, y que siempre me ayudó a resolverlas lo antes posible. Sin su continua colaboración y confianza probablemente no hubiera sido capaz de terminar este trabajo.

Al Dr. Jesús Santos Castillo por la paciencia y el tiempo que tuvo hacia mi para la realización de los vidrios y por asesorarme en el proceso sol-gel. Mil Gracias!!!

A Tere, Nancy, Pacheco, Ely por todo el apoyo y compañía en el laboratorio.

En general a todo el Departamento de Física y a todos mis compañeros...GRACIAS!!!

*A MIS PADRES
MIS HERMANOS
YA "FRANK".*

Contenido

INTRODUCCIÓN.....	4
Capítulo I. CONCEPTOS DE ÓPTICA.	
1.1 Definición de luz.....	7
1.2 Representación compleja de las ondas y ecuación de Helmholtz.....	12
1.3 Ondas elementales.....	14
1.3.1 Onda plana.....	14
1.3.2 Onda esférica.....	15
1.3.3 Ondas paraxiales.....	16
1.4 Representación Compleja de un haz gaussiano.....	18
1.5 Propiedades de un haz gaussiano.....	21
1.5.1 Intensidad.....	21
1.5.2 Potencia.....	23
1.5.3 Radio del haz.....	23
1.5.4 Divergencia del haz.....	24
1.5.5 Profundidad del foco.....	25
1.5.6 Fase.....	25
1.5.7 Frentes de Onda.....	26
1.5.8 Determinación del ancho del haz y curvatura.....	27
Capitulo II. PROPIEDADES TERMO-ÓPTICAS.	
2.1 Efecto termo-óptico.....	28
2.2 Comportamiento de la distancia focal de una lente térmica.....	34
Capitulo III. VIDRIOS	
3.1 Vidrios tradicionales.....	39
3.2 Vidrios Sol-gel.....	43
3.2.1 Historia del Sol-gel.....	43
3.2.2 Técnica Sol-gel.....	45
3.2.3 Aplicaciones tecnológicas del sol-gel.....	50
Capitulo IV. TECNICAS EXPERIMENTALES.	
4.1 Preparación de la muestra.....	51
4.2 técnicas experimentales.....	51
Capitulo V. RESULTADOS.	
5.1 Seguimiento fotográfico del secado.....	55
5.2 Absorción óptica.....	59
5.3 propiedades Termo-ópticas.....	66
CONCLUSIONES.....	76
APÉNDICE.....	77
BIBLIOGRAFIA.....	84

Introducción

Los avances científicos y tecnológicos que en los últimos años se han producido en torno a la fotónica (funciona con corrientes de fotones...o sea luz), han producido un gran abanico de nuevas aplicaciones y nuevos problemas físicos que resolver. La actividad que se desarrolla en las empresas de comunicaciones es un fenómeno económico de gran trascendencia, que está fundamentado en las nuevas posibilidades que las comunicaciones ópticas permiten, y constituye un ejemplo bien conocido del dinamismo existente en torno a la fotónica. Hemos de pensar en la trascendencia que tiene tanto la actividad de las grandes empresas en las comunicaciones ópticas a grandes distancias, como la de otras muchas empresas en redes de ordenadores y comunicaciones ópticas en edificios y naves industriales. Además del ejemplo de las comunicaciones, la diversidad de las aplicaciones de la fotónica conduce a que su presencia sea cada vez más relevante en campos tan diversos como el de la medicina, las industrias aeronáutica y del automóvil, la fabricación de vidrios, los sistemas de mecanizado y control ópticos, los sistemas de control de calidad, la robótica, etc. Esta enorme variedad de campos de aplicación, junto a los avances tecnológicos y los del conocimiento físico de la interacción luz-materia, conduce a una situación en la que los problemas planteados se multiplican de forma continua.

Recientemente se reportó la posibilidad de inducir cambios en el índice de refracción en matrices vítreas sol-gel con impurezas de compuestos orgánicos y metálicas al ser expuestas a luz visible coherente. Los cambios observados en el índice de refracción en los vidrios sol-gel con impurezas de diácido de tetrafenilporfirina $H_4TPP_2^+$, son de carácter transitorio y permanente. Los autores identifican que el mecanismo precursor al cambio en el índice de refracción transitorio es de origen térmico y está relacionado con el efecto de "Lente Térmica", el cual es debido al calor depositado en el material producto de corrimiento de Stokes, entre la energía absorbida y la re-emitida por el material, es decir, por los decaimientos no radiativos entre los niveles de energía de los átomos o moléculas involucrados en los procesos de absorción-

emisión, observados en estos sistemas. El cambio permanente asociado no es un efecto térmico directo o un resultado de cualquier inestabilidad óptica de las impurezas orgánicas, más bien, es asociado a la densificación local termo-inducido en la matriz vítrea.

Este resultado abre la posibilidad de estudiar sistemas vítreos sol-gel, que puedan tener una mayor eficiencia en los cambios de índice de refracción tanto transitorios como en los permanentes. Es por esta razón que se planteo estudiar las propiedades opto-térmicas de matrices vítreas sol-gel con impurezas de Er^{3+} . La selección específica de Erblio en el desarrollo de esta tesis está basada en que este ión de las Tierras Raras en principio absorbe en la región correspondiente a los 488nm; que también es la longitud de onda con la cual es iluminada la muestra, permitiendo de esta manera una interpretación en forma completa de las transferencias de energía presentes en este ión respecto a la red vítrea que lo contiene.

Este escrito se presenta en 6 capítulos, que explican en forma consecutiva la intención del presente trabajo, las motivaciones, las ideas concernientes, los métodos de obtención de datos, resultados, etc. En el primer capítulo se presentan algunos conceptos de óptica que son muy utilizados; como el concepto de luz, propiedades de la luz, espectro electromagnético, definición de onda electromagnética, descripciones matemáticas de las ondas, etc. En el segundo capítulo se trata a los haces gaussianos con una representación compleja y se estudian las propiedades de los mismos. En el capítulo tres son estudiados los vidrios: vidrios tradicionales y los hechos por la técnica sol-gel. En el capítulo cuatro se estudian los cambios de las propiedades ópticas de los materiales cuando tenemos variaciones de la temperatura por absorción de luz de la muestra, estos cambios son llamados distorsiones termo-ópticas. En este capítulo veremos en particular cambios en el índice de refracción. Si la fuente de excitación es luz láser con perfil de intensidades de tipo gaussiano, entonces la variación de temperatura radial a partir del eje de propagación del haz tiene una función de distribución similar; siendo mayor a lo largo del eje en relación a la periferia del haz. La región iluminada de la muestra se comporta como si fuese una lente (lente térmica)

que tiene la propiedad de ocasionar el enfoque o desenfoque del haz a medida que se propaga; esto, en función de la dependencia del índice de refracción con la temperatura $n(T)$. Este fenómeno se conoce como Efecto de Lente Térmica. En el capítulo cinco se exponen las técnicas experimentales y se presenta el arreglo experimental (en el cual se llevaron a cabo las mediciones de fotoluminiscencia) que permitió obtener los datos esperados. Finalmente en el capítulo seis se presentan los resultados de las caracterizaciones de las propiedades ópticas y termo-ópticas durante el proceso de densificación sol-gel en matrices $SiO_2 : Er^{3+}$ (5%), se muestra también el proceso de la transición densificación desde la fase sol- hacia la fase xerogel, con la idea de buscar posibles cambios ocurridos en la transición sol-gel al espectro de absorción, se midió la evolución temporal de absorción óptica en diferentes etapas del proceso de densificación sol gel, en el rango de 200nm a 900nm, en forma adicional se presentan las tablas y gráficas que contienen los datos que incluyen los valores de los parámetros en interés.

I. CONCEPTOS DE ÓPTICA

1.1. Luz

La luz, que llega a nuestros ojos y nos permite ver, es un pequeño conjunto de radiaciones electromagnéticas de longitudes de onda comprendidas entre los 380nm y los 770nm.

El Espectro Electromagnético

La luz forma parte del espectro electromagnético Figura (1.1) que comprende tipos de ondas tan dispares como los rayos cósmicos, los rayos gamma, los ultravioletas, los infrarrojos y las ondas de radio o televisión entre otros. Cada uno de estos tipos de onda comprende un intervalo definido por una magnitud característica que puede ser la longitud de onda (λ) o la frecuencia (ν). Recordemos que la relación entre ambas es:

$$\lambda = \frac{c}{\nu}$$

Donde c es la velocidad de la luz en el vacío ($c = 3 \times 10^8$ m/s).

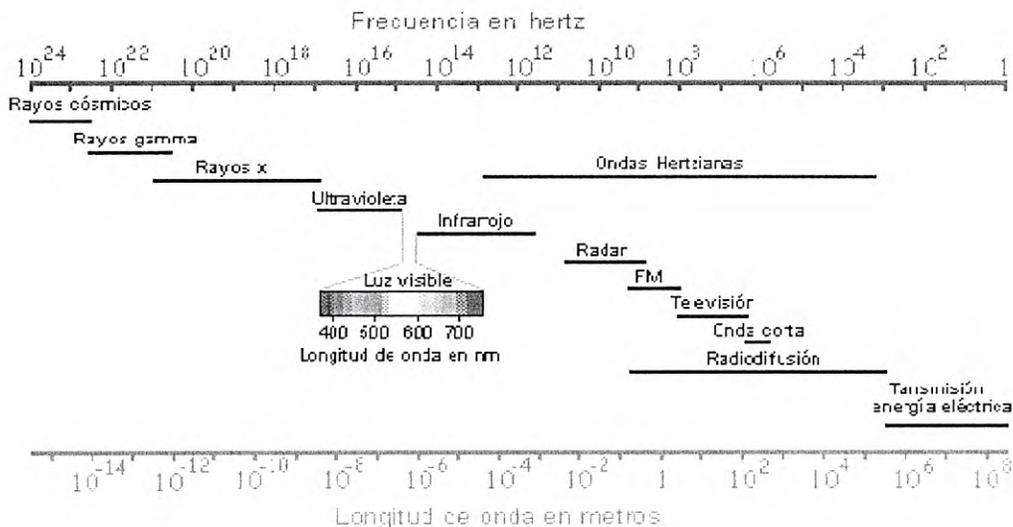


Figura 1.1. Espectro Electromagnético

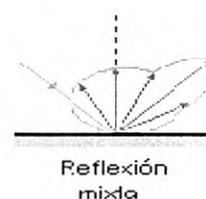
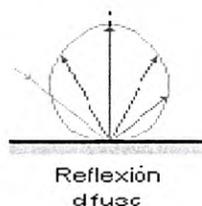
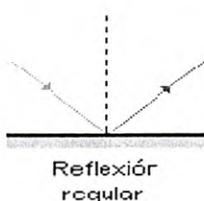
Propiedades de la luz

Cuando la luz encuentra un obstáculo en su camino choca contra la superficie de este; una parte es reflejada y otra absorbida por el obstáculo, tal caso se presenta en los cuerpos opacos. Si el cuerpo es transparente una parte será absorbida como en el caso anterior y el resto atravesará el cuerpo transmitiéndose. Tenemos entonces tres posibilidades: reflexión, transmisión-refracción y absorción.

Para cada una se define un coeficiente que nos da el porcentaje correspondiente en tanto por uno. Son el factor de reflexión (ρ), el de transmisión (τ) y el de absorción (α) que cumplen:

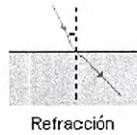
$$\begin{aligned} \rho + \alpha + \tau &= 1 && \text{cuerpos transparentes} \\ \rho + \alpha &= 1 && \text{cuerpos opacos } (\tau=0) \end{aligned}$$

La reflexión es un fenómeno que se produce cuando la luz choca contra la superficie de separación de dos medios diferentes (ya sean gases como la atmósfera, líquidos como el agua o sólidos) y está regida por la **ley de la reflexión**. La dirección en que sale reflejada la luz viene determinada por el tipo de superficie. Si es una superficie brillante o pulida se produce la reflexión regular en que toda la luz sale en una única dirección. Si la superficie es mate y la luz sale en todas direcciones se llama reflexión difusa. Y por último, está el caso intermedio, reflexión mixta, en que predomina una dirección sobre las demás. Esto se da en superficies metálicas sin pulir, barnices, papel brillante, etc.

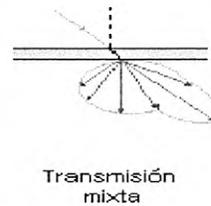
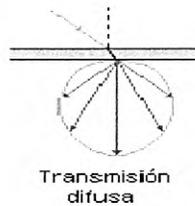
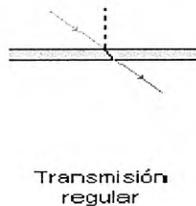


La **refracción** se produce cuando un rayo de luz es desviado de su trayectoria al atravesar una superficie de separación entre medios diferentes según la ley

de la refracción. Esto se debe a que la velocidad de propagación de la luz en cada uno de ellos es diferente.



La transmisión se puede considerar una doble refracción. Si pensamos en un vidrio; la luz sufre una primera refracción al pasar del aire al vidrio, sigue su camino y vuelve a refractarse al pasar de nuevo al aire. Si después de este proceso el rayo de luz no es desviado de su trayectoria se dice que la transmisión es regular como pasa en los vidrios transparentes. Si se difunde en todas direcciones tenemos la transmisión difusa que es lo que pasa en los vidrios translúcidos. Y si predomina una dirección sobre las demás tenemos la mixta como ocurre en los vidrios orgánicos o en los cristales de superficie labrada.



La absorción es un proceso muy ligado al color. El ojo humano sólo es sensible a las radiaciones pertenecientes a un pequeño intervalo del espectro electromagnético. Son los colores que mezclados forman la luz blanca. Su distribución espectral aproximada es:

tipo de radiación	Longitudes de onda (nm)
Violeta	380-436
Azul	436-495
Verde	495-566
Amarillo	566-589
Naranja	589-627
Rojo	627-770

Cuando la luz blanca choca con un objeto una parte de los colores que la componen son absorbidos por la superficie y el resto son reflejados. Las componentes reflejadas son las que determinan el color que percibimos. Si las componentes reflejadas son las que determinan el color que percibimos. Si las refleja todas es blanco y si las absorbe todas es negro. Un objeto es rojo porque refleja la luz roja y absorbe las demás componentes de la luz blanca. Si iluminamos el mismo objeto con luz azul lo veremos negro porque el cuerpo absorbe esta componente y no refleja ninguna. El color con que percibimos un objeto depende del tipo de luz que le enviamos y de los colores que este sea capaz de reflejar.

Onda electromagnética

La luz es una onda electromagnética compuesta por un campo eléctrico \vec{E} y el campo magnético \vec{B} , ambos campos son perpendiculares entre sí, coexistiendo en un mismo plano, de tal manera que el vector obtenido del producto cruz $\vec{E} \times \vec{B}$ apunta en la dirección de propagación de dicha onda, como se muestra en la Figura (1.2).

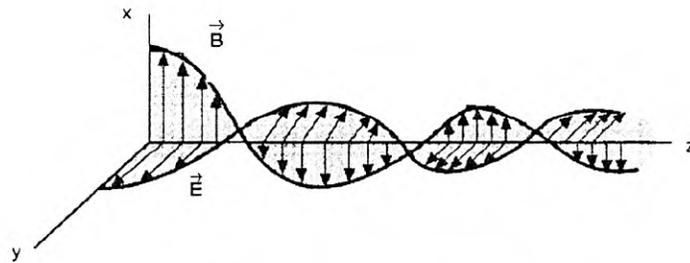


Figura 1.2. Onda electromagnética en la dirección z.

Podemos representar matemáticamente una onda electromagnética, especificando el valor del campo eléctrico \vec{E} y el campo magnético \vec{B} como función de la posición y del tiempo. En particular, para los campos de la Figura (1.1), la representación matemática esta dada por las expresiones:

$$\vec{E}_y(r, t) = E_0 \cos(\omega t - kz + \epsilon_0) \quad (1.1)$$

$$\vec{B}_x(r, t) = B_0 \cos(\omega t - kz + \epsilon_0) \quad (1.2)$$

Donde E_0 y B_0 son las amplitudes del campo eléctrico \vec{E} y magnético \vec{B} ; k es el número de onda definido como $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ donde λ es la longitud de onda; ω es la frecuencia angular dada por $\omega = 2\pi\nu$, donde ν es la frecuencia expresada en Hertz, y ε_0 es la fase inicial de la onda.

Una **onda electromagnética** es la forma de propagación de la radiación electromagnética a través del espacio, y sus aspectos teóricos están relacionados con la solución en forma de onda que admiten las ecuaciones de Maxwell. Las **Ecuaciones de Maxwell** son las ecuaciones que describen los fenómenos electromagnéticos.

A diferencia de las ondas mecánicas, las ondas electromagnéticas no necesitan de un medio material para propagarse. Como no hay ni corriente ni carga eléctrica en el vacío, las ecuaciones de Maxwell en espacio libre son:

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{E} = 0 \quad (1.3)$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0 \quad (1.4)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} + \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} = 0 \quad (1.5)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{B} - \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} = 0 \quad (1.6)$$

A partir de las ecuaciones de Maxwell podemos obtener la ecuación de onda para los campos \vec{E} y \vec{B} (ver Apéndice A):

$$\nabla^2 \vec{E} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = 0 \quad (1.7)$$

$$\nabla^2 \vec{B} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{B}}{\partial t^2} = 0 \quad (1.8)$$

1.2 Representación Compleja de las ondas y Ec. de Helmholtz

Sabemos que los campos $\vec{E}(\vec{r}, t)$ y $\vec{B}(\vec{r}, t)$ asociados a la radiación electromagnética se describen matemáticamente en términos de funciones periódicas como se aprecia en la ecuación (1.1) y (1.2); sin embargo, mientras más se profundiza en el desarrollo matemático de las ondas electromagnéticas, las manipulaciones se complican, una alternativa mas sencilla de manejar es la representación compleja de las ondas.

Considerando lo anterior, supongamos que una onda puede expresarse como:

$$\Psi(\vec{r}, t) = \vec{a}(\vec{r}) \cos(2\pi\nu t + \varphi(\vec{r})) \quad (1.9)$$

Donde $\vec{a}(\vec{r})$ es la amplitud de la onda que depende de la posición, ν la frecuencia y φ es la fase de la onda.

La ecuación de onda de la ec.(1.9) puede ser expresada en términos de una nueva función, la cual es compleja:

$$U(\vec{r}, t) = \vec{a}(\vec{r}) e^{i\varphi} e^{i(2\pi\nu t)} \quad (1.10)$$

donde la ec.(1.9) se relaciona con la ec.(1.10) de la siguiente manera (ver Apéndice B):

$$\Psi(\vec{r}, t) = \text{Re} \left[U(\vec{r}, t) \right] = \frac{1}{2} \left[U(\vec{r}, t) + U^*(\vec{r}, t) \right] \quad (1.11)$$

la función $U(\vec{r}, t)$ se conoce como función de onda compleja, puesto que si

$\Psi(\vec{r}, t)$ satisface la ecuación de onda:

$$\vec{\nabla}^2 \Psi(\vec{r}, t) - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \Psi(\vec{r}, t)}{\partial t^2} = 0 \quad (1.12)$$

Entonces la función compleja $U(\vec{r}, t)$ también satisface la ecuación de onda:

$$\vec{\nabla}^2 U(\vec{r}, t) - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 U(\vec{r}, t)}{\partial t^2} = 0 \quad (1.13)$$

sustituyendo la ec.(1.10) en la ecuación de onda ec.(1.13) obtenemos:

$$\vec{\nabla}^2 \left(a(\vec{r}) e^{i\varphi} e^{i(2\pi\nu t)} \right) - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 (a(r)e^{i\varphi} e^{i(2\pi\nu t)})}{\partial t^2} = 0$$

reacomodamos la ecuación anterior definiendo $\omega = 2\pi\nu$ (la frecuencia angular),

$$e^{i\omega t} \vec{\nabla}^2 \left(a(\vec{r}) e^{i\varphi} \right) - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 (a(r)e^{i\varphi} e^{i\omega t})}{\partial t^2} = 0 \quad (1.14)$$

desarrollando el segundo término de la ec.(1.14),

$$\begin{aligned} \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 (a(r)e^{i\varphi} e^{i\omega t})}{\partial t^2} &= \frac{1}{c^2} (a(r)e^{i\varphi}) \frac{\partial^2 e^{i\omega t}}{\partial t^2} = \frac{1}{c^2} (a(r)e^{i\varphi}) (i\omega) \frac{\partial e^{i\omega t}}{\partial t} = \frac{1}{c^2} (a(r)e^{i\varphi}) (i\omega)(i\omega e^{i\omega t}) \\ &= -\frac{\omega^2}{c^2} a(r)e^{i\varphi} e^{i\omega t} \end{aligned}$$

sustituyendo el resultado en (1.14) obtenemos,

$$e^{i\omega t} \vec{\nabla}^2 \left(a(\vec{r}) e^{i\varphi} \right) + \frac{\omega^2}{c^2} a(\vec{r}) e^{i\varphi} e^{i\omega t} = 0$$

Simplificando aún más,

$$\vec{\nabla}^2 U(\vec{r}) + K^2 U(\vec{r}) = 0 \quad (1.15)$$

La ec.(1.15) es conocida como la **Ecuación de Helmholtz**, donde $U(\vec{r})$ es la

amplitud compleja de la onda, siendo $k^2 = \frac{\omega^2}{c^2}$ con k el número de onda y

$\omega = 2\pi\nu$ la frecuencia angular.

La forma más sencilla de resolver la ecuación de Helmholtz es usando la onda plana y la onda esférica.

1.3 Ondas elementales

1.3.1 onda plana

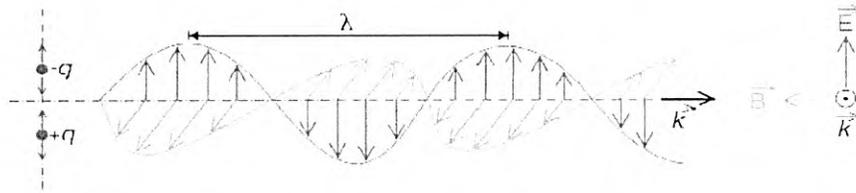
Onda plana o también llamada onda monodimensional, son ondas que se propagan en una sola dirección a lo largo del espacio, como por ejemplo las ondas en los resortes o en las cuerdas. Si la onda se propaga en una dirección única, sus frentes de ondas son planos y paralelos.

Por extensión, el término es también utilizado para describir ondas que son aproximadamente planas en una región localizada del espacio. Por ejemplo, una fuente de ondas electromagnéticas como una antena produce un campo que es aproximadamente plano en una región de campo lejano. Es decir que, a una distancia muy alejada de la fuente, las ondas emitidas son aproximadamente planas y pueden considerarse como tal.

La amplitud de una onda plana es la misma en cualquier punto de un plano perpendicular a una dirección especificada y esta representada por la parte espacial dada como:

$$U(\vec{r}) = Ae^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} \quad (1.16)$$

Donde A es una constante compleja llamada la envolvente compleja, \vec{r} es el vector de posición y $\vec{k} = (k_x, k_y, k_z)$ llamado el vector de onda, la magnitud del vector \vec{k} es el número de onda k . Los frentes de onda, cuando su fase es constante, se consideran planos, tales que $\vec{k} \cdot \vec{r} = \text{cte}$, y son perpendiculares al vector de onda \vec{k} , de aquí el nombre de onda plana, estos planos de fase constante están separados a una distancia $\lambda = \frac{2\pi}{k}$, de donde $\lambda = \frac{c}{\nu}$, llamada longitud de onda. Estas ondas tienen una intensidad constante, $I(\vec{r}) = |A|^2$.



Si el eje z se coloca en la dirección de \vec{k} , entonces la amplitud compleja queda

$$U(\vec{r}) = Ae^{-i(kz)}$$

En la Figura (1.3) se muestran los frentes de una onda plana:

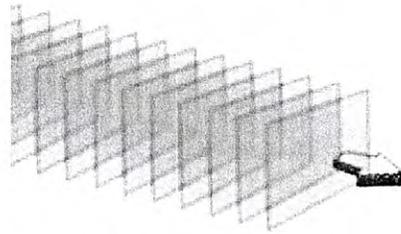


Figura 1.3. El frente de onda de una onda plana viajando en el espacio.

La utilidad de estas ondas es importante, porque en la práctica se puede producir luz semejante a una onda plana, de una forma fácil. Cuando una onda monocromática se propaga de un medio a otro; de distinto índice de refracción, cambia su longitud de onda, velocidad y número de onda y la frecuencia sigue siendo la misma.

1.3.2 Onda Esférica

Cuando emergen ondas de una fuente de luz en forma radial hacia fuera, en todas direcciones, entonces se dice que los frentes de onda son esferas concéntricas que van creciendo a medida que se desplazan. Debido a la simetría de estos frentes de onda, su descripción matemática es en términos de las coordenadas correspondientes; esféricas o cartesianas.

La amplitud está dada por

$$U(\vec{r}) = \frac{A}{r} e^{-i(\vec{k} \cdot \vec{r})} \quad (1.17)$$

Donde r es la distancia desde el origen y $k = \frac{2\pi\nu}{c} = \frac{\omega}{c}$ es el número de onda.

La amplitud de las ondas esféricas va disminuyendo. Cuando el frente de onda se desplaza demasiado, su radio es infinito; podemos decir entonces que una pequeña porción de su frente de onda se asemeja mucho al de una onda plana.

La intensidad es $I(\vec{r}) = \frac{|A|^2}{r^2}$.

La Figura (1.4) nos muestra los frentes de una onda esférica.

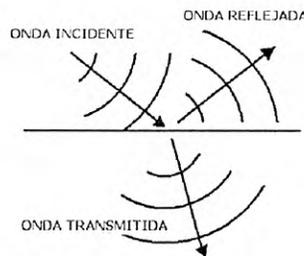


Figura 1.4. Frentes de una onda esférica.

1.3.3 Ondas Paraxiales

Consideremos el caso de una onda plana propagándose en dirección del eje z ; dicha onda se define como Ae^{-ikz} ; donde la amplitud A cumple que

$A = A(\vec{r})$ sea una función que varía lentamente con \vec{r} . Para un haz bien

colimado la amplitud $A(\vec{r})$ cambia sólo muy lentamente con la distancia (z en este caso) a lo largo del haz.

Así, la amplitud compleja de la onda cuasi-plana se define como:

$$U(\vec{r}) = A(\vec{r})e^{-ikz} \quad (1.18)$$

Donde la variación de la amplitud $A(\vec{r})$ respecto a la posición es muy suave en distancias del orden de $\lambda = \frac{2\pi}{k}$, de tal forma que sigue siendo una onda plana.

Sustituyendo la amplitud compleja ec.(1.18) en la ec.(1.15),

$$\vec{\nabla}^2 \left(A(\vec{r}) e^{-ikz} \right) + k^2 \left(A(\vec{r}) e^{-ikz} \right) = 0 \quad (1.19)$$

luego sabemos que el Laplaciano es $\vec{\nabla}^2 = \frac{\partial^2}{\partial^2 x} \hat{i} + \frac{\partial^2}{\partial^2 y} \hat{j} + \frac{\partial^2}{\partial^2 z} \hat{k}$, que al aplicarlo sobre la amplitud compleja nos queda:

$$\frac{\partial^2 A}{\partial^2 x} + \frac{\partial^2 A}{\partial^2 y} + \frac{\partial^2 A}{\partial^2 z} - 2ik \frac{\partial A}{\partial z} = 0 \quad (1.20)$$

ahora hacemos la aproximación paraxial donde la variación de la amplitud $A(\vec{r})$ es lenta, especialmente en su segunda derivada de tal forma que podemos despreciar este término :

$$\left| \frac{\partial^2 A}{\partial^2 z} \right| \ll \left| \frac{\partial A}{\partial z} \right|$$

Así que la ecuación (1.20) se reduce a:

$$\frac{\partial^2 A}{\partial^2 x} + \frac{\partial^2 A}{\partial^2 y} - 2ik \frac{\partial A}{\partial z} = 0 \quad (1.21)$$

La cual podemos reescribir como:

$$\nabla_T^2 A - 2ik \frac{\partial A}{\partial z} = 0 \quad (1.22)$$

donde el término $\nabla_T^2 = \frac{\partial^2}{\partial^2 x} + \frac{\partial^2}{\partial^2 y}$ se le conoce como el operador Laplaciano

transverso y describe el comportamiento de ondas paraxiales.

La ec. (1.22) es llamada **ECUACIÓN PARAXIAL DE HELMHOLTZ**.

1.4 Representación Compleja de un haz Gaussiano.

Vimos que la amplitud compleja asociada a una onda paraxial se define por la expresión:

$$U(\vec{r}) = A(\vec{r})e^{-ikz} \quad (1.23)$$

Luego tenemos que la ec.(1.23) satisface la ecuación de helmholtz,

$$\nabla^2 U(\vec{r}) + k^2 U(\vec{r}) = 0 \quad (1.24)$$

La envolvente compleja $A(\vec{r})$ satisface la siguiente ecuación llamada Ec. de Helmholtz Paraxial,

$$\nabla_{\vec{r}}^2 A(\vec{r}) - 2ik \frac{\partial A(\vec{r})}{\partial z} = 0 \quad (1.25)$$

Resolviendo la ecuación diferencial (1.25) tenemos 2 soluciones. Una de las soluciones más importantes de esta ecuación es la que reproduce las características de un haz de luz láser con una distribución espacial de energía de forma gaussiana centrada a los largo del eje del haz de propagación.

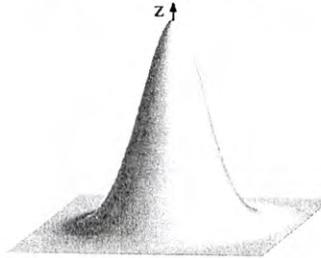


Figura 1.5. Haz láser con distribución espacial de energía de forma gaussiana centrado en eje z.

La envolvente compleja que reproduce tales características de un haz gaussiano que se propaga en la dirección z está dado por la expresión:

$$A(\vec{r}) = A(\rho, z) = \frac{A}{q(z)} \exp\left[-\frac{ik\rho^2}{2q(z)}\right] \quad (1.26)$$

Donde $\rho^2 = x^2 + y^2$, $q(z)$ es el radio complejo del haz y es igual a $q(z) = z + iz_0$ (con z_0 real), z_0 es conocido como **Rango de Rayleigh** y es un parámetro característico del haz, cuyo significado se definirá después.

Para separar la amplitud y fase de esta envolvente compleja $A(\vec{r})$ podemos redefinir al radio complejo como:

$$\frac{1}{q(z)} = \frac{1}{z + iz_0} \quad (1.27)$$

Con parte real y parte imaginaria, para lo cual se definen dos nuevas funciones reales $R(z)$ y $W(z)$, así :

$$\frac{1}{q(z)} = \frac{1}{R(z)} - i \frac{\lambda}{\pi W^2(z)} \quad (1.28)$$

Donde $R(z)$ es el radio de curvatura del frente de onda en la posición z y $W(z)$ describe el ancho del haz en z , luego $z_0 = \frac{\pi w_0^2(z)}{\lambda}$.

Vamos a deducir una expresión para la amplitud compleja $U(\vec{r})$, para ello encontramos primero la expresión para $A(\vec{r})$, sustituyendo la ec.(1.28) en la ec.(1.26) obtenemos:

$$A(\vec{r}) = A(\rho, z) = A \left[\frac{1}{R(z)} - i \frac{\lambda}{\pi W^2(z)} \right] \exp \left[-i \frac{k\rho^2}{2} \left(\frac{1}{R(z)} - i \frac{\lambda}{\pi W^2(z)} \right) \right] \quad (1.29)$$

Definimos el radio de curvatura como:

$$R(z) = z \left[1 + \left(\frac{z_0}{z} \right)^2 \right] \quad (1.30)$$

Sustituyendo la expresión de la ec.(1.30) en el corchete fuera de la exponencial de la ec.(1.29) tenemos:

$$A(\vec{r}) = A \left[\frac{1}{z \left(1 + \left(\frac{z_0}{z} \right)^2 \right)} - i \frac{\lambda}{\pi W^2(z)} \right] \exp \left[-i \frac{k\rho^2}{2} \left(\frac{1}{R(z)} - i \frac{\lambda}{\pi W^2(z)} \right) \right] \quad (1.31)$$

Luego separamos la exponencial en dos partes: una imaginaria y la otra real así tenemos:

$$A(\vec{r}) = A \left[\frac{1}{z \left(1 + \left(\frac{z_0}{z} \right)^2 \right)} - i \frac{\lambda}{\pi W^2(z)} \right] \exp \left[-\frac{\rho^2}{W^2(z)} \right] \exp \left[-i \frac{k\rho^2}{2R(z)} \right] \quad (1.32)$$

Resolviendo la ec.(1.32) en (Apéndice C); obtenemos la expresión para la amplitud compleja de la onda paraxial $U(\vec{r})$:

$$U(\vec{r}) = \frac{A_0 W_0}{W(z)} \exp \left[-\frac{\rho^2}{W^2(z)} \right] \exp \left[-ikz - i \frac{k\rho^2}{2R(z)} + i\zeta(z) \right] \quad (1.33)$$

donde;

$$A(\vec{r}) = \frac{A_0 W_0}{W(z)} \exp \left[-\frac{\rho^2}{W^2(z)} \right]$$

es la envolvente o la amplitud que modula al tercer término, luego

$$\exp \left[-ikz - i \frac{k\rho^2}{2R(z)} + i\zeta(z) \right]$$

el factor que se encuentra entre los corchetes es nombrado como la fase de la amplitud compleja de la onda.

Los parámetros del haz $W(z), R(z), \zeta(z), W_0$ y A_0 han sido definidos como

$$W(z) = W_0 \left[1 + \left(\frac{z}{z_0} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (1.34)$$

$$R(z) = z \left[1 + \left(\frac{z_0}{z} \right)^2 \right] \quad (1.35)$$

$$\zeta(z) = \tan^{-1} \left(\frac{z}{z_0} \right) \quad (1.36)$$

$$W_0 = \sqrt{\frac{\lambda z_0}{\pi}} \quad (1.37)$$

$$A_0 = \frac{A}{iz_0} \quad (1.38)$$

1.5 Propiedades de un haz Gaussiano.

1.5.1 Intensidad.

La intensidad está dada por el cuadrado del campo electromagnético. En el caso de la representación compleja tenemos que:

$$I(\vec{r}) = U(\vec{r})U^*(\vec{r}) \quad (1.39)$$

donde $U(\vec{r})$ representa la amplitud compleja correspondiente a un haz complejo, sustituyendo la ec.(1.33) en la ec.(1.39) tenemos que (ver detalle en Apéndice D):

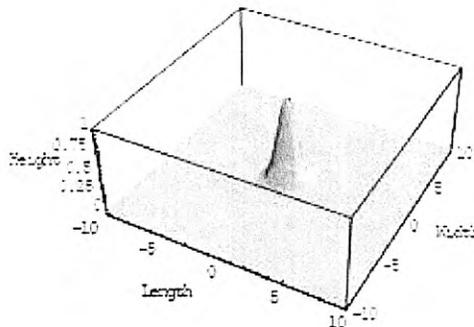
$$I(\rho, z) = I_0 \left[\frac{W_0}{W(z)} \right]^2 \exp \left[-\frac{2\rho^2}{W^2(z)} \right] \quad (1.40)$$

donde $I_0 = |A_0|^2$ y el ancho del haz $W(z)$ está dado como:

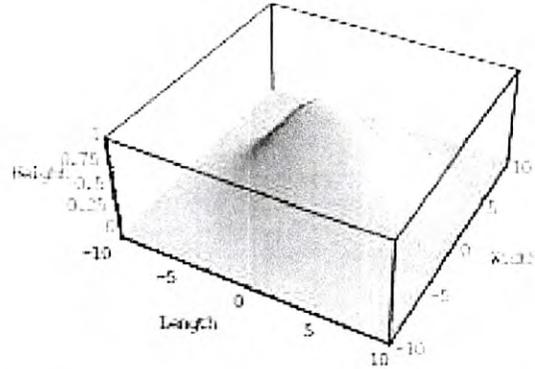
$$W(z) = W_0 \left[1 + \left(\frac{z}{z_0} \right)^2 \right]^{1/2}$$

La intensidad del haz es una función que depende de ρ y de z . Para cada valor de z la intensidad $I(\rho, z)$ es una función gaussiana, con una distancia radial ρ , por lo que a esta onda se le llama haz gaussiano.

- Haz gaussiano en el plano: $z=0$, $w_0 = 1.0\text{mm}$



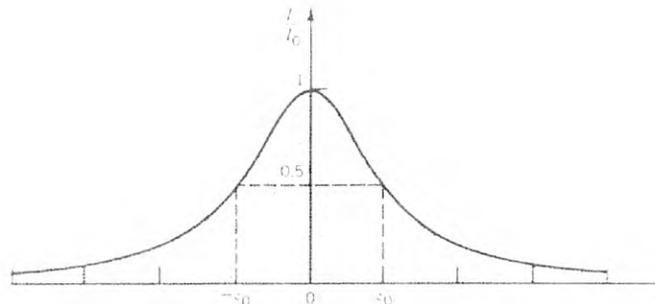
- Haz gaussiano propagado una distancia arbitraria z , $w_0 = 5.0\text{mm}$



El ancho del haz gaussiano $w(z)$ se incrementa con la distancia axial z y al hacer el análisis sobre el eje del haz ($\rho = 0$) se obtiene la máxima intensidad para $z = 0$, disminuyendo conforme z incrementa su valor de acuerdo a la ecuación:

$$I(0, z) = I_0 \left[\frac{W_0}{W(z)} \right]^2 = \frac{I_0}{1 + (z/z_0)^2} \quad (1.41)$$

De la anterior expresión se tiene que para $z = z_0$ la intensidad es $I(0, z) = \frac{I_0}{2}$, es decir, resulta ser la mitad de lo que se obtiene en $z = 0$.



1.5.2 Potencia

La potencia total transportada por el haz gaussiano está dada por la integral de la intensidad del haz sobre un plano transversal a dicho haz, esto es, a una distancia z dada:

$$P = \int_0^{\infty} I(\rho, z) 2\pi\rho d\rho \quad (1.42)$$

Introduciendo la expresión de la ec.(1.40) para $I(\rho, z)$ en la ec.(1.42) obtenemos la potencia total del haz (ver Apéndice E):

$$P = \frac{I_0 \pi W_0^2}{2} \quad (1.43)$$

Como el resultado está en términos de la intensidad I_0 , podemos reescribir la expresión para la intensidad $I(\rho, z)$, retomando la ec.(1.40), como:

$$I(\rho, z) = \frac{2P}{\pi W^2(z)} \exp\left[-\frac{2\rho^2}{W^2(z)}\right] \quad (1.44)$$

La potencia del haz está principalmente concentrada dentro de un cilindro alrededor del eje del haz, tal como se muestra en la Figura (1.6):

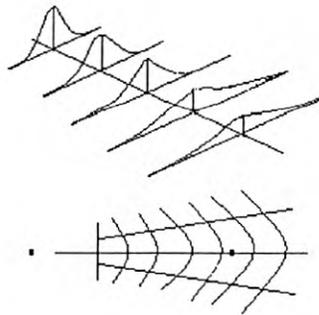


Figura 1.6. Comportamiento de la potencia del haz.

1.5.3 Radio del haz

Al parámetro $W(z)$ se le conoce como radio del haz o ancho del haz. La dependencia del radio del haz en z está dada por:

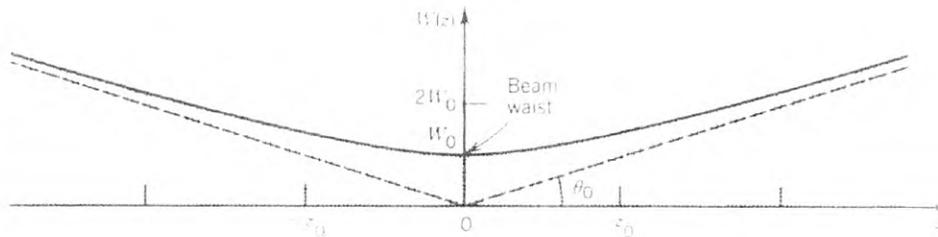
$$W(z) = W_0 \left[1 + \left(\frac{z}{z_0} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (1.45)$$

se observa que el mínimo valor para $W(z)$ se obtiene en el plano $z = 0$, donde $W(z) = W_0$, de tal forma que al parámetro W_0 se le conoce como radio mínimo o **cinturón del haz**. Al parámetro $2W_0$ se le llama diámetro mínimo. El radio del haz crece gradualmente en z alcanzando el valor $\sqrt{2}W_0$ a $z = z_0$ (rango de Rayleigh). Cuando $z \gg z_0$ el primer término de la ecuación anterior es despreciado de tal forma que:

$$W(z) \approx \frac{W_0}{z_0} z = \theta_0 z \quad (1.46)$$

donde $\theta_0 = \frac{W_0}{z_0}$ y usando la ec. (1.37) tenemos que:

$$\theta_0 = \frac{\lambda}{\pi W_0}$$



El radio del haz $W(z)$ tiene su valor mínimo W_0 en $z = 0$ alcanzando el valor de $\sqrt{2}W_0$ en $z = \pm z_0$ y va incrementando linealmente con z .

1.5.4 Divergencia del Haz

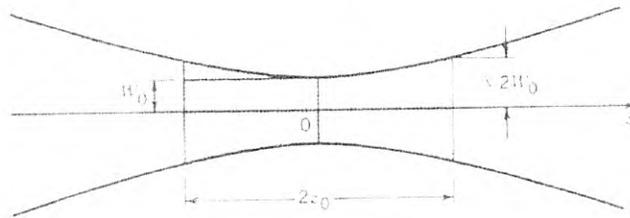
Para puntos lejanos del centro del haz, es decir, cuando $z \gg z_0$ el radio del haz ($W(z)$) incrementa linealmente con z definiendo un cono con ángulo medio igual a θ_0 . La divergencia angular del haz se define por el ángulo θ_0 como:

$$\theta_0 = \frac{\lambda}{\pi W_0} \quad (1.47)$$

La divergencia del haz es directamente proporcional a la razón entre la longitud de onda empleada y el radio del cinturón del haz W_0 . Así, para obtener un haz altamente direccional es necesario emplear una λ pequeña con un cinturón del haz ancho.

1.5.5 Profundidad del foco: o Parámetro Confocal

El ancho mínimo del haz ocurre cuando $z = 0$, alcanzando su mejor foco en el plano $z = 0$. En ambas direcciones el haz crece gradualmente fuera de foco. La distancia a la cual el radio del haz tiene un factor de $\sqrt{2}$ de su valor mínimo se conoce como profundidad de foco o parámetro confocal.



Este parámetro es dos veces el rango de Rayleigh y se define como:

$$2z_0 = \frac{2\pi W_0^2}{\lambda} \quad (1.48)$$

Cuando un haz es enfocado a un pequeño diámetro mínimo, la profundidad del foco será pequeña por lo que el plano del foco deberá ser localizado con mayor precisión.

1.5.6 Fase

Retomando la ec.(1.33) que nos representa la amplitud compleja $U(\vec{r})$

de un haz gaussiano:

$$U(\vec{r}) = A_0 \frac{W_0}{W(z)} \exp\left[-\frac{\rho^2}{W^2(z)}\right] \exp\left[-ikz - ik\frac{\rho^2}{2R(z)} + i\xi(z)\right]$$

la parte que está en el argumento de la segunda exponencial es la fase del haz gaussiano:

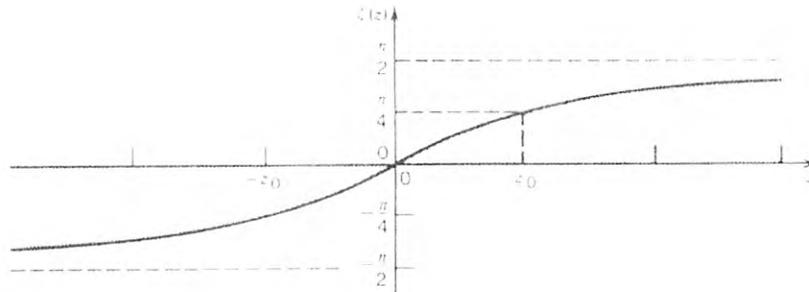
$$\varphi(\rho, z) = kz - \xi(z) + \frac{k\rho^2}{2R(z)} \quad (1.49)$$

sobre el eje del haz, en $\rho = 0$, la fase es:

$$\varphi(0, z) = kz - \xi(z) \quad (1.50)$$

donde el primer término corresponde a la fase de una onda plana y el segundo es un retardo de la fase dado por la ec.(1.36), Dicho retardo de la fase va desde $-\frac{\pi}{2}$ en $z = -\infty$ hasta $+\frac{\pi}{2}$ en $z = \infty$

$$\xi(z) = \tan^{-1}\left(\frac{z}{z_0}\right)$$



1.5.7 Frentes de Onda

El tercer componente de la ec. (1.49) se refiere a la curvatura del frente de onda. Los puntos que están fuera del eje z estarán retrasados con respecto al plano en que se encuentre el punto sobre el eje del haz. Las superficies de fase constante satisfacen la ecuación,

$$K\left[z + \frac{\rho^2}{2R(z)}\right] - \xi(z) = 2\pi q$$

Por lo que $\xi(z)$ y $R(z)$ varían lentamente comportándose como constantes.

Conforme nos acercamos al plano ubicado en $z = 0$ los frentes de onda se asemejan a los de una onda plana con radio de curvatura infinito. A medida que nos alejamos el radio de curvatura $R(z)$ decrece alcanzando en $z = z_0$ su valor mínimo de $2z_0$, este es el punto donde el frente de ondas tiene su más grande curvatura. Para valores más grandes que z_0 y conforme z aumenta, los frentes de onda se aproximan cada vez más a los de una onda esférica como se muestra en la Figura (1.45).

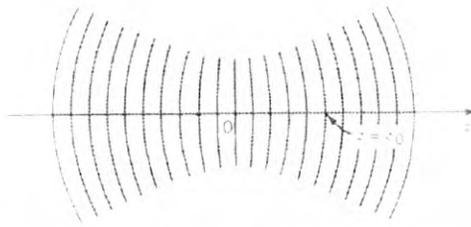


Figura 1.7. Frentes de onda de un haz gaussiano

Para valores negativos de z los frentes de onda siguen un patrón idéntico cambiando únicamente el signo puesto que existe una convención de signos para el radio de curvatura. Si el frente de onda diverge el radio de curvatura es positivo y si converge el radio de curvatura será negativo.

1.5.8 Determinación del ancho del haz y radio de curvatura.

Dadas las características de los haces gaussianos, si se conoce el radio de curvatura R_1 y el semiancho del haz ω_1 en algún punto z_1 de la dirección de propagación, es posible conocer el radio de curvatura $R(z)$ y el ancho $\omega(z)$ para cualquier punto z en la dirección de propagación.

El radio mínimo del haz esta localizado a una distancia;

$$z = \frac{R}{1 + \left(\frac{\lambda R}{\pi \omega^2} \right)^2} \quad (1.51)$$

Y el radio mínimo es:

$$\omega_0 = \frac{\omega}{\left[1 + \left(\frac{\lambda \omega^2}{\lambda R} \right)^2 \right]^{1/2}} \quad (1.52)$$

II. PROPIEDADES TERMO-ÓPTICAS

2.1 Efecto Termo-Óptico

Cuando tenemos variaciones de la temperatura por absorción de luz de la muestra, cambian las propiedades ópticas de los materiales, estos cambios son llamados distorsiones termo-ópticas. En este capítulo veremos en particular cambios en el índice de refracción. Si la fuente de excitación es luz láser con perfil de intensidades de tipo gaussiano, entonces la variación de temperatura radial a partir del eje de propagación del haz tiene una función de distribución similar; siendo mayor a lo largo del eje en relación a la periferia del haz. La región iluminada de la muestra se comporta como si fuese una lente (lente térmica) que tiene la propiedad de ocasionar el enfoque o desenfoque del haz a medida que se propaga; esto, en función de la dependencia del índice de refracción con la temperatura $n(T)$. Este fenómeno se conoce como Efecto de Lente Térmica.

En el caso en que el haz es enfocado, el índice de refracción es mayor a lo largo del eje de propagación que en la periferia del haz; decimos que se genera una lente convergente o positiva, esto es $\left(\frac{dn}{dT} > 0\right)$. Si el haz es desenfocado entonces se tiene una lente divergente o negativa ya que $\left(\frac{dn}{dT} < 0\right)$. En la región iluminada por la luz láser de excitación, el índice de refracción puede aproximarse como:

$$n(r, T) = n_0 + \frac{dn(r, T)}{dT} \cdot \Delta T(r, T) \quad (2.1)$$

donde n_0 es el índice de refracción, característico del medio; ΔT el cambio de la temperatura dentro del material debido a la absorción de luz por el mismo; $\frac{dn}{dT}$ es el cambio total del índice de refracción con la temperatura, esta variación puede ser $\left(\frac{dn}{dT} > 0\right)$ ó $\left(\frac{dn}{dT} < 0\right)$.

Una vez determinado el aumento de la temperatura $\Delta T(r,t)$, en la ec.(2.1), podemos estimar la variación inducida en el índice de refracción del medio.

Si consideramos que el haz de luz láser que incide sobre un medio material, es un láser continuo y que tiene una distribución gaussiana de intensidad $I(r)$ dada por:

$$I(r) = \frac{2P}{\pi W^2} e^{-\frac{2r^2}{w^2}} \quad (2.2)$$

donde P es la potencia total del haz, r es la coordenada radial medida desde el centro del haz, W^2 es el semiancho del haz.

La absorción de luz por parte del medio material, caracterizado por un coeficiente de absorción α a la longitud de onda de la luz incidente, representa implícitamente una fuente de calor. Esta fuente de calor se define como:

$$Q(r,t) = \alpha I = \alpha \frac{2P}{\pi W^2} e^{-\frac{2r^2}{w^2}} \quad (2.3)$$

donde α es el coeficiente de absorción del material a la longitud de onda de excitación.

El incremento en la temperatura, debido a la fuente de calor $Q(r,t)$, por la absorción de luz, está gobernada por la Ecuación de Difusión de Calor:

$$\nabla^2 T(r,t) - \frac{1}{D} \frac{\partial T(r,t)}{\partial t} = -4\pi Q(r,t) \quad (2.4)$$

donde D es el coeficiente de difusión térmica $D = \frac{\kappa}{\rho_m C_p}$; κ es la conductividad térmica del material; ρ_m es la densidad del material y C_p es el calor específico del material.

Sustituyendo la ec.(2.3) en la ec.(2.4), tenemos;

$$\nabla^2 T(r,t) - \frac{1}{D} \frac{\partial T(r,t)}{\partial t} = -4\pi \alpha_0 e^{-\frac{2r^2}{w^2}} \quad (2.5)$$

donde : $\alpha_0 = \alpha \frac{2P}{\pi W^2}$.

Carslaw y Jaeger proponen la solución a la ec.(2.5) empleando el método de la función de Green, dado por la ecuación:

$$\Delta T(r, t) = \int_0^t \int_0^r Q(r', t') G(r, r', t') dr' dt' \quad (2.6)$$

donde: $\Delta T(r, t) = T(r, t) - T(r, 0)$

Para un rayo transversal con radio mínimo W_0 (cinturón del haz), el calor será generado en el medio en un modelo gaussiano, el calor generado por unidad de longitud y por unidad de tiempo entre r y $r+dr$ es:

$$Q(r)dr = \frac{2\alpha P}{4.2\pi\omega_0^2} e^{\left(\frac{-2r^2}{\omega_0^2}\right)} 2\pi r dr \quad (2.7)$$

donde $Q(r)$ está dado en cal/cm.s y P esta en watts. El factor 4.2 es el coeficiente de Joule. Luego obtuvieron que el cambio de temperaturas debido a una fuente cilíndrica en la superficie de $r=r'$ y $t'=0$ es;

$$G(r, r', t') = \frac{1}{4\pi K t'} e^{-\left[\frac{(r^2+r'^2)}{4Dt'}\right]} I_0\left(\frac{rr'}{2Dt'}\right) \quad (2.8)$$

Donde I_0 es $I_0(x) = J_0(ix)$, siendo I_0 la función Bessel modificada de orden cero.

Si sustituimos la ec.(2.7) y la ec.(2.8) en la ec.(2.6) obtenemos la solución:

$$\Delta T(r, t) = \frac{2\alpha P}{4.2\pi\omega_0^2} \frac{1}{4\pi K} \int_0^t \int_0^r e^{-\frac{2r'^2}{\omega_0^2}} e^{-\left[\frac{(r^2+r'^2)}{4Dt'}\right]} I_0\left(\frac{rr'}{2Dt'}\right) 2\pi r' dr' dt'$$

$$\Delta T(r, t) = \frac{2\alpha P}{4.2\pi\omega_0^2} \frac{1}{4\pi K} \int_0^t \int_0^r e^{-\left[\frac{2r'^2}{\omega_0^2} + \frac{r^2+r'^2}{4Dt'}\right]} I_0\left(\frac{rr'}{2Dt'}\right) 2\pi r' dr' dt'$$

Luego si separamos los términos en la exponencial tenemos que;

$$\Delta T(r, t) = \frac{2\alpha P}{4.2\pi\omega_0^2} \frac{1}{4\pi K} \int_0^t \int_0^r e^{-\left[\frac{2r'^2}{\omega_0^2} + \frac{r^2}{4Dt'} + \frac{r'^2}{4Dt'}\right]} I_0\left(\frac{rr'}{2Dt'}\right) 2\pi r' dr' dt'$$

Simplificando aun más;

$$\Delta T(r, t) = \frac{2\alpha P}{4.2\pi\omega_0^2} \frac{1}{4\pi K} \int_0^t \int_0^r e^{-r'^2 \left[\frac{2}{\omega_0^2} + \frac{1}{4Dt'} \right] \frac{r'^2}{4Dt'}} I_0 \left(\frac{rr'}{2Dt'} \right) 2\pi r' dr' dt'$$

Para resolver, separamos las integrales e integramos primero respecto a r'

$$\Delta T(r, t) = \frac{2\alpha P}{4.2\pi\omega_0^2} \frac{1}{4\pi K} \int_0^t e^{-r'^2 \left[\frac{2}{\omega_0^2} + \frac{1}{4Dt'} \right]} I_0 \left(\frac{rr'}{2Dt'} \right) 2\pi r' dr' \int_0^t e^{-\frac{r^2}{4Dt'}} dt' \quad (2.9)$$

Además,

$$\int_0^\infty \exp(-a^2 u^2) J_0(bu) u du = \frac{1}{2a^2} \exp\left(\frac{-b^2}{4a^2}\right) \quad (2.10)$$

Comparando la ec.(2.10) con la ec.(2.9), identificamos términos así

Si $u = r' \rightarrow u^2 = r'^2$ luego si; $a^2 = \frac{2}{\omega_0^2} + \frac{1}{4Dt'}$, $b = \frac{r}{2Dt'}$

Así, $\int_0^\infty e^{-r'^2 \left[\frac{2}{\omega_0^2} + \frac{1}{4Dt'} \right]} I_0 \left(\frac{rr'}{2Dt'} \right) r' dr' = \int_0^\infty e^{-a^2 u^2} J_0(bu) u du = \frac{1}{2 \left(\frac{2}{\omega_0^2} + \frac{1}{4Dt'} \right)} \exp\left(-\frac{\frac{r^2}{4D^2 t'^2}}{4 \left(\frac{2}{\omega_0^2} + \frac{1}{4Dt'} \right)} \right)$

$$\Delta T(r, t) = \frac{2\alpha P}{4.2\pi\omega_0^2} \frac{2\pi}{4\pi K} \int_0^t \frac{1}{2 \left(\frac{2}{\omega_0^2} + \frac{1}{4Dt'} \right)} \otimes \exp\left(-\frac{\frac{r^2}{4D^2 t'^2}}{4 \left(\frac{2}{\omega_0^2} + \frac{1}{4Dt'} \right)} - \frac{r^2}{4Dt'} \right) dt'$$

$$\Delta T(r, t) = \frac{\alpha P}{16.8\pi K \omega_0^2} \int_0^t \frac{1}{\frac{1}{2} \omega_0^2 + 4Dt'} \otimes \exp\left(-\frac{\frac{r^2}{4Dt' + 32D^2 t'^2}}{\omega_0^2} \right) dt' \quad (2.11)$$

Si escribimos que $y = \frac{1}{\frac{1}{2} \omega_0^2 + 4Dt'}$ la ec. (2.11) se transforma en

$$\Delta T(r, t) = \frac{\alpha P}{16.8\pi K \omega_0^2} \int_A^B \frac{\exp(-r^2 y)}{y} dy = \frac{\alpha P}{16.8\pi K} [Ei(-Ar^2) - Ei(-Br^2)]$$

donde $A = \left(\frac{2}{\omega_0^2} \right)$, $B = \frac{1}{\frac{1}{2} \omega_0^2 + 4Dt'}$, Ei es la exponencial de la integral.

Nosotros estamos interesados en $\Delta T(r, t)$ para $r/\omega \ll 1$. Para un argumento pequeño,

$$Ei(-x) \cong \ln \gamma x - x = \ln \gamma + \ln x - x \quad , \quad \gamma = 1.781$$

Así

$$\Delta T(r, t) \cong \frac{\alpha P}{16.8\pi K} \left[\ln \left(1 + \frac{8Dt}{\omega_0^2} \right) - \frac{1}{(\omega_0^2/8Dt + 1)} \frac{2r^2}{\omega_0^2} \right] \quad (2.12)$$

Definimos $t_c = \frac{\omega_0^2}{4D}$ conocido como el tiempo térmico característico del material y para $t_c \ll t$, tenemos que

$$\Delta T(r, t) = \frac{\alpha_0}{16.8\pi K} \left[\ln \left(1 + \frac{2t}{t_c} \right) - \frac{2 \left(\frac{r^2}{W^2} \right)}{1 + \frac{t_c}{2t}} \right] \quad (2.13)$$

Sustituyendo la ecuación (2.13) en la (2.1) la expresión para el índice de refracción queda:

$$n(r, t) = n_0 + \frac{dn}{dT} \frac{\alpha_0}{16.8\pi K} \left[\ln \left(1 + \frac{2t}{t_c} \right) - \frac{2 \left(\frac{r^2}{W^2} \right)}{1 + \frac{t_c}{2t}} \right] \quad (2.14)$$

El aumento en la temperatura del material, genera a su vez, una variación en el índice de refracción del medio. El primer término que está entre corchetes, es la contribución temporal y como el índice de refracción es función solo de la posición r y la temperatura T puede ser despreciado puesto que afecta de igual manera a cada punto en el espacio, así, la expresión para la ec.(2.14) se reduce a:

$$n(r, T) = n_0 + n_0 \delta \left(\frac{r}{W} \right)^2 \quad (2.15)$$

donde:

$$\delta = -2 \frac{dn}{dT} \frac{\alpha_0}{4\pi J K n_0 \left(1 + \frac{t_c}{2t} \right)} \quad (2.16)$$

como se observa en la ec.(2.15) el índice de refracción es una función parabólica en la coordenada radial por lo que a esta aproximación para estimar la variación del índice de refracción se le conoce como aproximación cuadrática; así mismo, puede observarse que la variación del índice de refracción depende directamente de cómo se comporta $\frac{dn}{dT}$, lo cual depende de la naturaleza del material; en la mayoría de los sólidos, y sobre todo en los líquidos, el índice de refracción cambia debido a un incremento en la densidad con el incremento de la temperatura y en tal caso $\left(\frac{dn}{dT} < 0\right)$ por lo que la lente térmica es negativa o divergente; solo algunos materiales semiconductores y matrices vítreas sintetizadas por sol-gel presentan efectos de lentes positivas o $\left(\frac{dn}{dT} > 0\right)$.

La longitud focal para una lente térmica inducida en un material con $\left(\frac{dn}{dT} < 0\right)$ cuando es excitado por un láser continuo con distribución gaussiana de intensidad, está dada según Gordon y colaboradores por

$$F = \left(\frac{P\alpha A \left(\frac{dn}{dT}\right)}{\pi\kappa W^2 \left(1 + \frac{t_c}{2t}\right)} \right)^{-1} \quad (2.17)$$

donde F es la longitud focal de lente térmica; P es la potencia, α es el coeficiente de absorción; A es la sección transversal del láser sonda; κ es la conductividad térmica del material; W es el semiancho del láser empleado como sonda; $t_c = \frac{W^2 \rho C_p}{4\kappa}$ es el tiempo térmico característico del material definido anteriormente.

La ec. (2.17) podemos reescribirla como:

$$F(t) = F_\infty \left(1 + \frac{t_c}{2t}\right) \quad (2.18)$$

donde F_∞ es el valor estacionario para cuando $t \rightarrow \infty$, de la longitud focal de una lente térmica producida por un haz gaussiano de semi-ancho W :

$$F_\infty = \frac{\pi\kappa W^2}{P\alpha A \left(\frac{dn}{dT}\right)} \quad (2.19)$$

2.2 Comportamiento de la Distancia Focal de una Lente Térmica

Las siguientes figuras muestran el comportamiento de la distancia focal $F(t)$ como función de $\left(\frac{dn}{dT}\right)$ y del tiempo característico del medio t_c .

a) Para medios materiales que poseen el mismo tiempo característico.

Si $\left(\frac{dn}{dT}\right) < 0$ como se observa en la Figura (2.1), para un tiempo inicial muy pequeño, es decir, en los primeros instantes después de formarse la lente térmica tenemos una distancia focal muy grande y negativa, la cual empieza a disminuir rápidamente a medida que el tiempo transcurre, llegando a un estado estacionario.

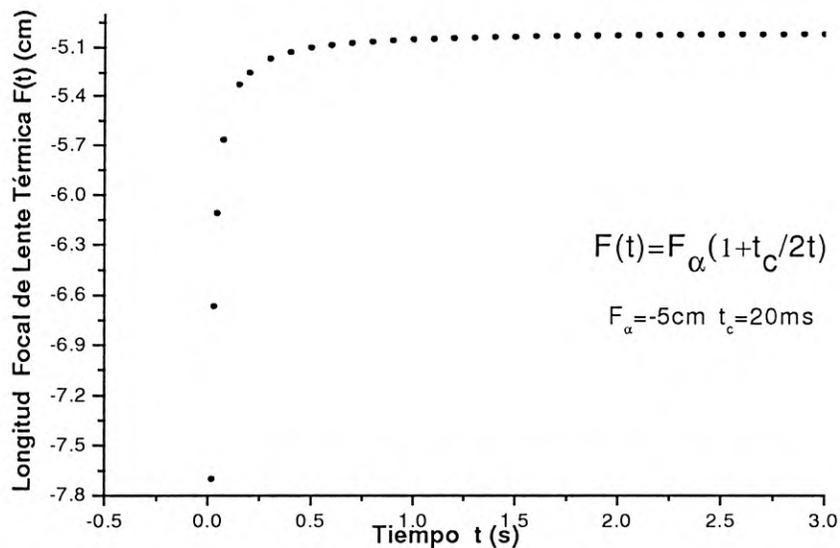


Figura 2.1. Distancia focal muy grande y negativa.

En la Figura (2.2) se ilustra la respuesta termo-óptica del material actuando como una lente divergente.

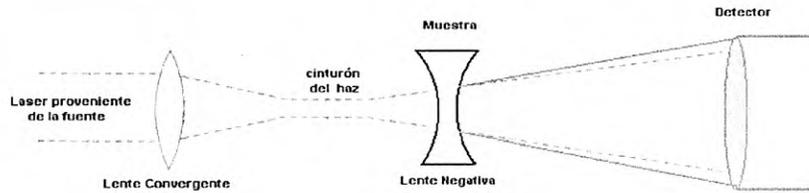


Figura 2.2. Variación de la distancia focal de la lente térmica para $\frac{dn}{dT} < 0$

Si $\left(\frac{dn}{dT} > 0\right)$ como se observa en la Figura (2.3), igual que en el caso anterior; para un t inicial muy cercano a cero, tenemos una distancia focal muy grande y positiva, la cual empieza a disminuir, hasta llegar al estado estacionario.

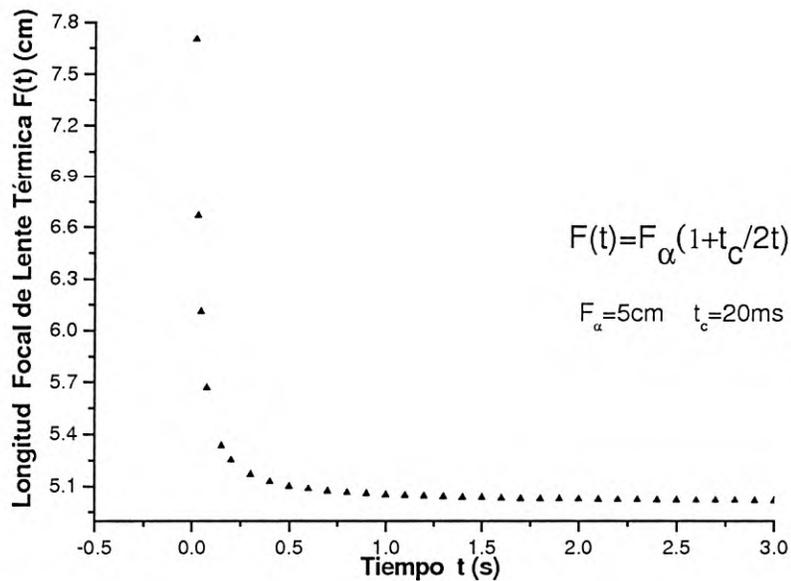


Figura 2.3. Distancia focal muy grande y positiva.

En la Figura (2.4) se ilustra la respuesta termo-óptica del material actuando como una lente Convergente.



Figura 2.4. Variación de la distancia focal de la lente térmica para $\frac{dn}{dT} > 0$

b) Para medios materiales con distintos tiempos característicos.

Ahora supongamos que tenemos un conjunto de materiales caracterizados por tiempos térmicos característicos de distintos valores entre sí, pero con una misma distancia focal en el estado estacionario, esto es, todos presentan el mismo valor para $\frac{dn}{dT}$. En la Figura (2.5) se presenta el

comportamiento de $F(t)$ para la situación $\frac{dn}{dT} > 0$, fijándose arbitrariamente el valor de $F_{\infty} = 5\text{cm}$.

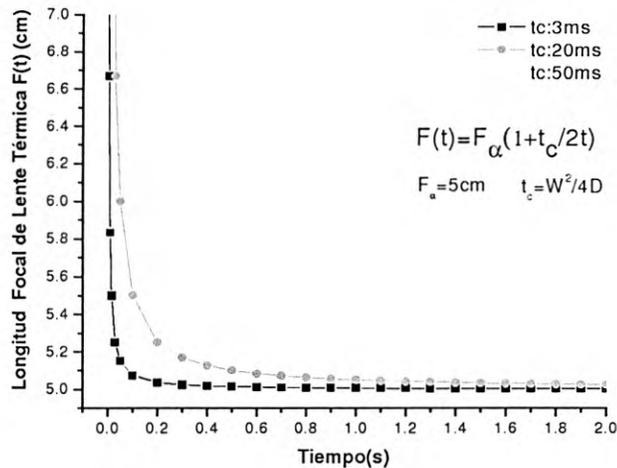


Figura 2.5. Variación de la distancia focal de la lente térmica para distintos valores de D.

Lo que se observa es que el decrecimiento de la distancia focal $F(t)$ respecto al tiempo fue distinto; para tiempos característicos pequeños el decaimiento fue rápido, esto significa que se aproximó más pronto a su estado estacionario; y para tiempos característicos mayores, el decaimiento es mucho más suave y no tan rápido como los tiempos t_c menores, pero todos llegan al estado estacionario. Este comportamiento está relacionado con el coeficiente Difusión térmica D donde $t_c = \frac{W^2}{4D}$. Las distancias confocales $z_1 = -z_0$ y $z_1 = +z_0$ son las ubicaciones de la muestra en los cuales se obtienen los máximos efectos de la lente térmica inducida cuando la lente formada es positiva o cuando es una lente negativa, respectivamente.

El Efecto de lente térmica puede detectarse en puntos lejanos a la muestra ($d \gg z_1$) gracias al cambio que se presenta en la divergencia del haz transmitido. Un cambio en el ancho del haz implica un cambio en la densidad de energía por unidad de área. De tal manera, que es posible monitorear el efecto de TL midiendo la intensidad del centro del haz transmitido I_T con un pinhole, si el haz considerado tiene una distribución aproximada dada por:

$$I(r) = \frac{2P}{\pi W^2} e^{-\frac{2r^2}{W^2}} \quad (2.20)$$

Para una región muy próxima al centro del haz y en la posición z_2 la Intensidad estará dada como:

$$I_T(r \approx 0) \approx \frac{2P}{\pi W_2^2} \approx \frac{1}{W_2^2} \quad (2.21)$$

es decir, la Intensidad transmitida en el centro del haz es inversamente proporcional al cuadrado del semi-ancho del haz.

Supongamos que el haz es encendido en $t=0$ y para tiempos muy largos $t = \infty$ el efecto de lente térmica alcanza su valor estacionario. El cambio en antes y después de la formación de la lente térmica esta dada por:

$$\Delta I_T = \frac{I_T(t=0) - I_T(t=\infty)}{I_T(t=\infty)} = \frac{\frac{1}{W_2^2(t=0)} - \frac{1}{W_2^2(t=\infty)}}{\frac{1}{W_2^2(t=\infty)}} = \frac{W_2^2(t=\infty)[W_2^2(t=\infty) - W_2^2(t=0)]}{W_2^2(t=0)}$$

es decir, el cambio relativo en la Intensidad transmitida equivale a un cambio relativo en el semi-ancho del haz transmitido, esto es:

$$\frac{\Delta I_T}{I_T(t=\infty)} = \frac{\Delta W_2^2}{W_2^2(t=0)} \quad (2.22)$$

donde $t=0$ representa justo el momento en que el haz empieza a cruzar por la muestra (inicio de la formación de la TL) y $t=\infty$ representa la situación donde la lente térmica ha alcanzado su equilibrio.

En el trabajo de tesis de la Fis Sara López V, realiza la evaluación de la variación temporal de centro del haz transmitido en función de las matrices de transferencia para un haz gaussiano, y obtiene:

$$\frac{I_T(0) - I_T(t)}{I_T(t)} = -2 \frac{z_0}{F_\infty} \frac{1}{(1+t_c/2t)} + \frac{2z_0^2}{F_\infty^2} \frac{1}{(1+t_c/2t)^2} \quad (2.23)$$

$$\frac{I_T(0)}{I_T(t)} = 1 - 2 \frac{z_0}{F_\infty} \frac{1}{(1+t_c/2t)} + \frac{2z_0^2}{F_\infty^2} \frac{1}{(1+t_c/2t)^2}$$

$$\frac{I_T(0) - I_T(t)}{I_T(t)} = 1 - \frac{\Theta}{(1+t_c/2t)} + \frac{\Theta^2}{2} \frac{1}{(1+t_c/2t)^2} \quad (2.24)$$

Donde $\Theta = 2 \frac{z_0}{F_\infty}$

La ec. (2.24) es la describe el cambio relativo en la intensidad transmitida I_T antes y después de la formación de la lente térmica.

III. VIDRIOS

3.1 Vidrios Tradicionales.

¿Qué es el vidrio?

El vidrio es un tipo de material con características específicas, es duro pero frágil, es decir, no son fácilmente rayados por una punta de acero pero no resisten al golpe.

Los vidrios comunes son incoloros, transparentes, pero se les comunica coloración sin pérdida de transparencia. Los vidrios translúcidos son semitransparentes, objetos colocados detrás de ellos se aprecian borrosamente. Los vidrios opacos no son transparentes. Los vidrios resisten la acción de los reactivos químicos. Solamente les ataca el ácido fluorhídrico.

Las propiedades características del vidrio han llevado a algunos investigadores a definir el estado vítreo no como un estado de la materia distinto, sino simplemente como el de un *líquido subenfriado* o líquido con una viscosidad tan alta que le confiere aspecto de sólido, sin serlo. Esta hipótesis implica la consideración del estado vítreo como un estado metaestable al que una energía de activación suficiente de sus partículas debería conducir a su estado de equilibrio, es decir, el de sólido cristalino.

El sustantivo "cristal" es utilizado muy frecuentemente como sinónimo de vidrio, aunque es incorrecto debido a que el vidrio es un sólido amorfo y no un cristal propiamente dicho. Los vidrios presentan viscosidades del orden de 10^{15} Poisses (característico de los sólidos), no presentan un arreglo cristalino y carecen de orden estructural de largo alcance, es decir, que su estructura no tiene una periodicidad entre sus constituyentes; a diferencia del cristal, el cual presenta un orden periódico en su estructura como se muestra en la Figura (3.1).

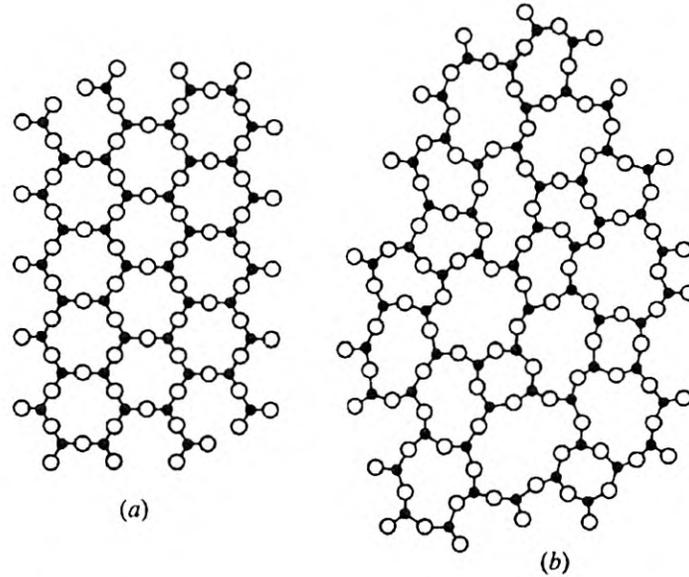


Figura 3.1. a) Estructura molecular de un Cristal y b) la de un material Vítreo.

Cómo se forma el vidrio a altas temperaturas?

El vidrio se fabrica a partir de una mezcla compleja de varias sustancias, como sílice, fundentes, como los álcalis, y estabilizantes. El horno debe alcanzar una temperatura de 1.500 °C y después enfriarlo en hasta la temperatura de 1.200 a 800 °C. Al vidrio así obtenido se le da forma por laminación. Estas altas temperaturas fueron una limitante para hacer dispositivos electrónicos con los vidrios, hasta que recientemente se desarrolló la técnica sol-gel.

Los vidrios conocidos generalmente se hacen en un reactor de fusión, donde se calienta una mezcla que la mayoría de las veces consiste en compuestos inorgánicos como arena de sílice (SiO_2), carbonato sódico (Na_2CO_3) y caliza (CaCO_3). En el proceso de fusión se forma un líquido viscoso y la mezcla se hace transparente y homogénea, esto ocurre a temperaturas mayores a los 1000 °C, luego el líquido es enfriado rápidamente hasta la temperatura de 1.200 a 800 °C; controlando la temperatura de enfriamiento se evita la desvitrificación o cristalización. Al retirarlo del reactor el material adquiere una rigidez que permite su manipulación.

El fenómeno de la transición vítrea se describe en la Figura (3.2); donde se representa el enfriamiento de un material líquido hasta su solidificación.

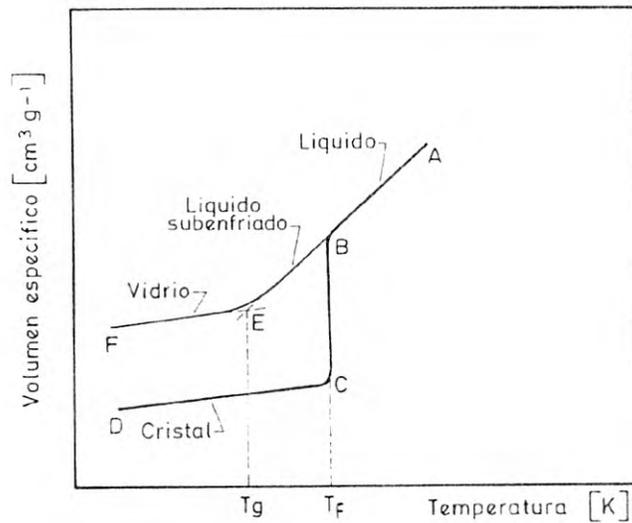


Figura 3.2. Transición vítrea.

El proceso mostrado en la figura (3.2); inicia en el punto (A) con un líquido a temperatura elevada, el cual va enfriándose al transcurrir el tiempo; lo que origina una contracción de el material. Cuando el material alcanza el punto de congelación o de fusión T_f en el punto (B), pueden ocurrir dos procesos: El proceso de $(B \rightarrow C)$ donde el líquido cristaliza y se presenta una discontinuidad en el volumen o bien, el proceso $(B \rightarrow E)$ donde el líquido pasa a un estado de líquido subenfriado ignorando el punto de fusión, evitándose así la cristalización.

Si se toma el proceso $(B \rightarrow C)$ el sólido cristalino se contrae al disminuir la temperatura $(C \rightarrow D)$ y el valor del coeficiente de expansión α se reduce en relación al del estado líquido como lo muestra la Figura (3.3).

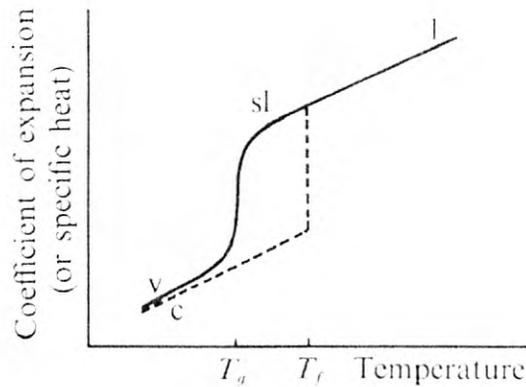


Figura 3.3. Comportamiento de $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$ durante la transición vítrea.

Si el proceso es de $(B \rightarrow E)$ el líquido subenfriado se empieza a contraer al disminuir la temperatura con el mismo valor del coeficiente de expansión α que en el estado líquido, hasta que cierta temperatura T_g (temperatura de transformación) la pendiente m_{BE} decrece y se aproxima al valor de m_{CD} de la fase cristalina Figura (3.3). La temperatura de transición a temperatura de transformación vítrea T_g , lo cual se obtiene de la intersección de las curvas del estado vítreo y del estado líquido subenfriado en la gráfica V vs T y representa la frontera entre la forma plástico-viscosa y la forma rígida de un cuerpo vítreo.

Podemos definir entonces al vidrio como los materiales sólidos no cristalinos que son capaces de pasar reversiblemente de su forma fundida en estado líquido al estado rígido o congelado Figura (3.2): $A \rightarrow F \rightarrow A$ sin la aparición de ninguna nueva fase en el sistema.

3.2 VIDRIOS SOL-GEL.

La mayoría de las personas creen que se necesitan altas temperaturas para obtener vidrios de mucha calidad. Las altas temperaturas fueron una limitante para hacer dispositivos electrónicos con los vidrios, la técnica sol-gel permite formar a temperatura ambiente vidrios de calidad excepcional.

3.2.1. Historia del Sol-Gel

El aerogel es un material usado para aplicaciones relevantes desde 1931, las modificaciones realizadas al proceso de obtención de este material, permiten hoy en día, realizar otros materiales con distintas características, que, al igual que el aerogel, implican el mismo proceso hasta la fase sol, donde después de esta fase, se manipula a conveniencia, según el material deseado. Algunos de los materiales obtenidos por la técnica sol-gel son los aerogeles, polvos ultra finos, monolitos cerámicos, vidrios, fibras cerámicas, membranas inorgánicas, películas delgadas, y recientemente sensores ópticos entre otros.

Los primeros estudios en geles los realizó Kistler del Colegio del Pacífico, Stockton California; eran de silica, preparados mediante la condensación ácida de silicato de sodio acuoso. Sin embargo, los intentos de preparar aerogeles mediante la conversión del agua de estos geles en un fluido supercrítico no tuvieron éxito. Entonces se sabía que el agua de los geles se podía sustituir con líquidos orgánicos miscibles. Kistler lo intentó de nuevo, para retirar las sales del gel, lavó bien los geles de silica con agua y sustituyó el agua por alcohol. El alcohol como fluido supercrítico, en su total evaporación permitió la formación de los primeros aerogeles. Los actuales aerogeles muy similares a los aerogeles de Kistler, los cuales eran materiales transparentes, de baja densidad y muy porosos.

Kistler consideró los siguientes aspectos fundamentales para hacer un aerogel: Para la producción de un aerogel, hay que reemplazar de algún modo el líquido por el aire, sin permitir que la superficie del líquido se pierda por el interior del gel. Mantener el líquido bajo una presión siempre superior a la

presión del vapor y aumentar la temperatura, esto provocará que el líquido se convierta en un gas sin que se den dos fases de manera simultánea.

Durante los años siguientes, Kistler caracterizó completamente los aerogeles de sílica y preparó aerogeles con muchos otros materiales, incluyendo alúmina, óxido de tungsteno, óxido de hierro, óxido de estaño, tartrato de níquel, celulosa, nitrato de celulosa, gelatina, agar-agar, albúmina de huevo y caucho.

Años después, Kistler se integra a la Corporación Monsanto, de allí empieza a comercializar un producto conocido simplemente como aerogel. El aerogel de Monsanto era de un material de sílica granular, este material fue utilizado como agente aditivo en cosméticos y dentríficos. Durante las tres décadas siguientes se avanzó poco en el campo de los aerogeles. En los años sesenta, Monsanto fue debilitado por el desarrollo de la económica sílica "ahumada", por lo que dejó de producir. Los aerogeles en ese entonces ya habían terminado su vida útil. A finales de los años sesenta, el gobierno Francés mantuvo contactos con Stanislaus Teichner de la Universidad Claude Bernard (Lyon) buscando un método para almacenar oxígeno y carburante de misiles dentro de materiales porosos. La comunidad científica actual de aerogeles deduce que lo que ocurrió después con la elaboración de aerogeles fue que Teichner le confirió a uno de sus pupilos el trabajo de preparar y estudiar los aerogeles con el objetivo mencionado anteriormente. Sin embargo, siguiendo el método de Kistler, que incluía dos laboriosos y prolongados pasos de intercambio de solvente, se necesitaron varias semanas para preparar el primer aerogel. Teichner le comunicó a su pupilo que necesitaría un gran número de muestras de aerogel para completar su trabajo. Al comprobar que para llevar a cabo tal tarea, necesitaría muchos, muchos años, el estudiante abandonó el laboratorio de Teichner sufriendo un ataque de nervios. Cuando regresó al laboratorio después de un descanso tenía una gran motivación por descubrir un mejor proceso sintético. El resultado fue uno de los mayores avances para la obtención del aerogel, así como para la química sol-gel. Este proceso reemplazó el silicato de sodio que utilizaba Kistler por un alcóxido el tetrametilortosilicato conocido como TMOS. Al hidrolizar TMOS en

una solución de metanol se producía un gel en sólo un paso (denominado "alcogel"). Con ello se eliminaron dos de los inconvenientes del método de Kistler, 1) el paso del intercambio de agua por alcohol y 2) la presencia de sales inorgánicas en el gel. Al secar los alcogeles bajo unas condiciones de alcohol supercrítico se produjeron aerogeles de silica de calidad óptima.

Durante los años siguientes, el grupo de trabajo de Teichner y otros investigadores utilizaron este método para preparar otros aerogeles de gran variedad con óxidos metálicos. Este suceso activó de inmediato el campo de los aerogeles, para llevarlo al aumento de personas interesadas en la materia, y por consecuente, avances de notable consideración.

En 1983 Arlon Hunt y el Microstructured Materials Group del Laboratorio de Berkeley (California) descubrieron que el compuesto tetrametilortosilicato (TMOS), muy tóxico, podría sustituirse con tetraetilortosilicato también llamado TEOS, que es un reactivo mucho más seguro. La calidad de producción de los aerogeles no disminuyó.

3.2.2 TÉCNICA SOL-GEL

El proceso sol-gel representa una nueva alternativa para la preparación de vidrios. El proceso consiste en una reacción química, donde un líquido se va condensando hasta formar un sólido. El proceso se parece mucho a la formación de la gelatina, la cual primero es un líquido y después de esperar un tiempo se hace sólido.

La técnica se usa para producir una variedad de redes inorgánicas a base de monómeros precursores como el silicio o alcóxidos. A través de este proceso se pueden sintetizar materiales homogéneos con propiedades tales como: alta dureza, transparencia óptica, porosidad definida, y resistencia térmica, el proceso consiste en la preparación de un sol, la gelación de la solución para formar una red en una fase líquida continúa y la remoción del solvente para formar el sólido, a temperatura ambiente (alrededor de los 20

grados centígrados), a diferencia de las altas temperaturas que se necesitan alcanzar para obtener los vidrios tradicionales.

Las fases básicas involucradas en la técnica son el sol y el gel. Un sol es una dispersión de partículas coloidales en fase líquida que son suficientemente pequeñas, donde las partículas coloidales manifiestan un movimiento continuo, muy irregular y al azar; un gel es un sólido consistente de, al menos, dos fases: una fase sólida que forma una red que atrapa e inmoviliza a una fase líquida. En el proceso sol-gel la solución o precursor puede incluir alcóxidos metálicos, soluciones salinas metálicas, y otras soluciones que contengan complejos metálicos.

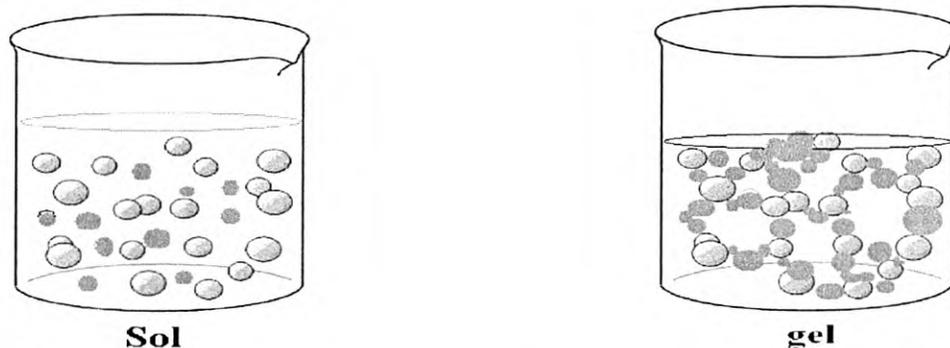
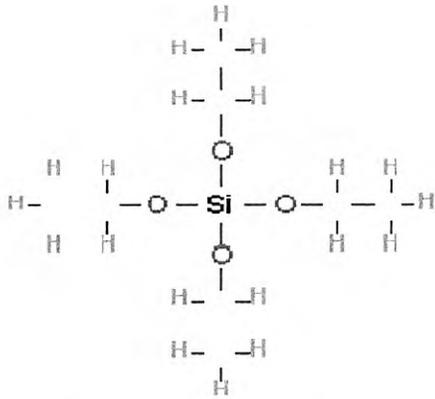


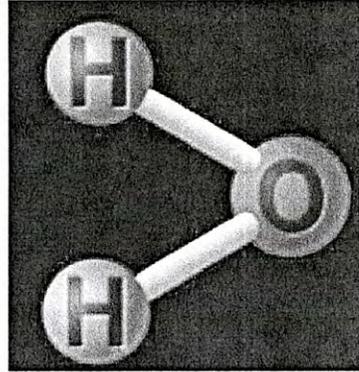
Figura 3.4. Representación gráfica del estado sol y gel.

Los precursores más comúnmente utilizados en el proceso sol-gel son los alcóxidos metálicos. Estos reaccionan con agua a través de las reacciones de hidrólisis y condensación (que es prácticamente una polimerización) hasta conducir a un óxido metálico amorfo, el alcohol producido durante la reacción de hidrólisis se remueve fácilmente durante el proceso.

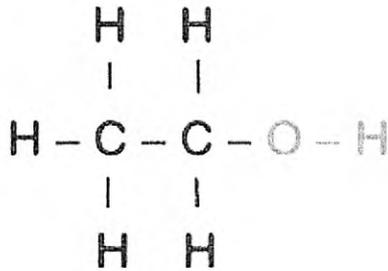
Los precursores que son utilizados para la formación del vidrio son: Tetraetilortosilicato (TEOS), Alcohol Etílico, Agua, ácido nítrico (Catalizador para acelerar la formación del vidrio). Se muestran a continuación las estructuras de los precursores mencionados.



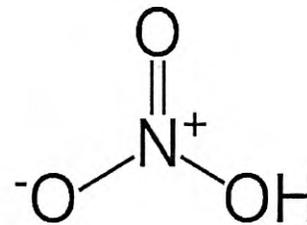
Tetraetilortosilicato ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$)



Agua (H_2O).



Alcohol Etilico ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$).



Catalizador (Acido nítrico HNO_3).

El proceso sol-gel involucra tres reacciones: la hidrólisis, la condensación del alcohol y la condensación del agua, el esquema general se muestra en la Figura (3.5)



Figura 3.5. Reacciones involucradas en el proceso Sol-Gel.

Hidrólisis y condensación de los alcóxidos metálicos.

La sílica-gel puede prepararse a partir de la polimerización sol-gel de un alcóxido de silicio, por ejemplo, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, tetraetilortosilicato (TEOS). La reacción de hidrólisis ocurre cuando el TEOS y agua se mezclan en un solvente común, generalmente se usa alcohol etílico, ya que el TEOS y el agua por si solos, no se mezclan. Con la presencia de este agente homogeneizante (alcohol) se facilita la hidrólisis. Se generan grupos Si-OH, llamados silanoles como producto intermedio de la reacción.

La hidrólisis completa del alcóxido daría como resultado ácido silícico, $\text{Si}(\text{OH})_4$ lo que en realidad no ocurre. Una vez que comienzan a aparecer los silanoles, se inicia el proceso de condensación, que puede ocurrir entre dos silanoles o un silanol y un grupo etoxy, OC_2H_5 , para formar un puente de oxígeno o un grupo siloxano, Si-O-Si. En esta etapa final puede regenerarse agua o etanol.

Las reacciones de hidrólisis y condensación ocurren en la presencia de catalizadores ácidos o bases mediante reacciones de sustitución bimoleculares nucleofílicas. Cuando se forman suficientes enlaces interconectados Si-O-Si en una región, se comportan colectivamente como si fueran partículas coloidales o soles. Con el tiempo las partículas coloidales y las especies de sílice condensada se unen para formar redes tridimensionales.

En la gelación la viscosidad se incrementa de manera notable, para finalmente formar un sólido que adopta la forma del recipiente o molde que contiene al material. El proceso se ilustra de manera esquemática en la Figura (3.6).

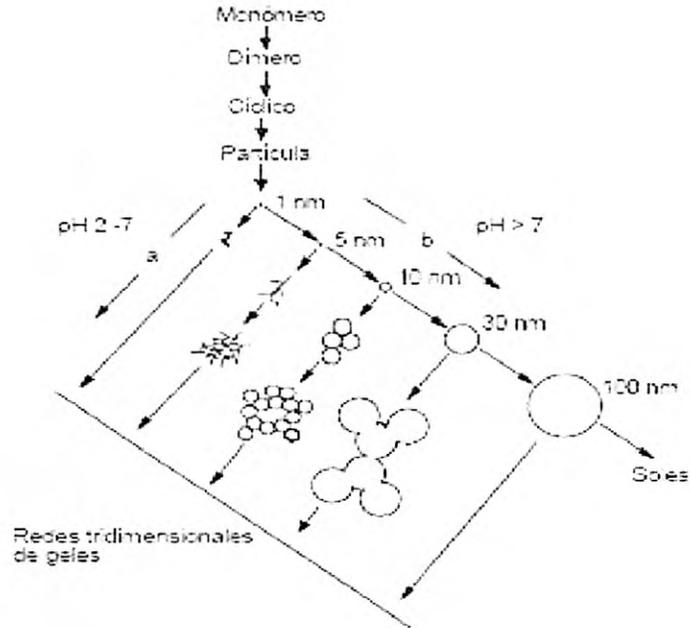


Figura 3.6. Representación Esquemática del proceso Sol-gel.

Cuando se remueve el solvente por evaporación para formar xerogeles, se espera que el material colapse a una red con enlaces entrecruzados adicionales, cuyo número depende de los grupos no reactivos -OR y -OH que entran en contacto. Las diferentes estructuras de los geles hidrolizados responden de manera diferente a la forma de remover el solvente que puede ser lenta para el catalizador ácido, y rápida para el catalizador básico.

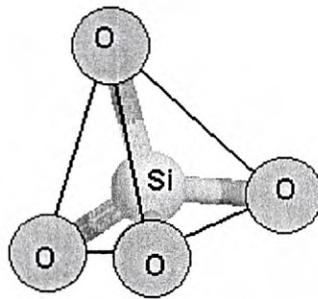


Figura 3.7. Unidad estructural del SiO₂

3.2.3 APLICACIONES TECNOLÓGICAS DEL SOL-GEL.

La técnica sol-gel permite obtener materiales gruesos, también conocidos como en bulto, recubrimientos (también llamados películas delgadas), fibras ópticas, entre otros formatos. Cada uno de ellos tiene características que tecnológicamente se pueden explotar para el bien de la sociedad.

Se puede hacer una mezcla de material inorgánico (como el vidrio) y un material orgánico (como un polímero), de tal modo que se pueden conseguir materiales poliméricos con propiedades prediseñadas y protegidos por un vidrio.

Los materiales híbridos presentan mejor respuesta para alcanzar una forma específica, son más estables ante esfuerzos mecánicos y de cambios de temperatura. Veamos un ejemplo puntual:

Láseres entonables sólidos. Moléculas como la Rodamina 6G, al ser iluminadas con luz verde (e.g. 532 nm) presentan el fenómeno de fluorescencia, es decir, re-emitarán esa luz en otros colores (otras longitudes de onda), en su fase líquida; dichas moléculas orgánicas se puede emplear para hacer láseres que varían su color por medio de un selector o entonador apropiado. Sin embargo, esta molécula se degrada rápidamente, es cancerígena y no se puede condensar para obtener un sólido útil para un láser. Afortunadamente, la molécula de Rodamina 6G se puede incorporar al sol-gel, mientras es un líquido; se incorpora fácilmente y queda encerrada cuando el sol-gel solidifica, de tal modo que el líquido sol se puede colocar en moldes o manipular para obtener un material sólido para un láser eficiente.

IV. TECNICAS EXPERIMENTALES

4.1 Preparación de la muestra.

La solución fue preparada mezclando los precursores (TEOS), Etanol y agua tridestilada; en la proporción molar de (1:1:1) y también se le añadió una concentración de 5% de iones de Er^{3+} . Esta composición es apropiada para obtener una capa de buena calidad de una estructura más densa.

Para preparar la solución primero fue mezclado el TEOS con el etanol; usando un agitador magnético por 5 min. En forma separada es disuelto el nitrato de Erblio en el agua tridestilada. Las dos soluciones fueron mezcladas para obtener el material sol-gel de partida. Para acelerar las reacciones de gelación-solidificación es añadida una pequeña cantidad de ácido nítrico (1 gota) a la solución.

El material sol-gel de partida contenido en un 1cm de la amplitud de la celda de vidrio fue sellado para evitar la vaporización rápida de los componentes volátiles, la celda fue colocada en la lente Térmica instalada para tomar las medidas. En estas condiciones, el proceso de gelación-solidificación del material de sol-gel tomó 240hrs.

4.2 Técnicas Experimentales.

Las mediciones de absorción óptica y fotoluminiscencia (emisión y excitación) de los vidrios SiO_2 contaminados con iones Er^{3+} fueron realizadas en el rango de 300 a 1000nm, y se llevaron a cabo con un espectrofotómetro marca Perkin-Elmer lambda-19 y un fluorómetro Fluorolog marca Jobin Yvon.

La Figura (4.1) muestra el arreglo Experimental para el estudio del fenómeno de autoenfocamiento similar al que está descrito por Durville y Powell. La fuente de excitación es llevada a cabo por un láser de Argón modelo Melles Griot 35 Lap 431-220, con potencia de 100mw. Un láser de He-Ne de 1mw es utilizado como haz de prueba para detectar cambios en el índice de refracción inducidos por el haz de excitación. La longitud de onda y la baja potencia del haz de prueba no causan perturbación alguna sobre el índice de refracción.

El espesor de la muestra es de 0.5cm. El haz de excitación y el de prueba son colineales y están enfocados dentro de la muestra por medio de una lente de 10 cm. de longitud focal. La muestra es iluminada inicialmente por el láser de prueba (He-Ne), cuando a la muestra se le agrega el haz de excitación (Argón) se produce un incremento en la temperatura en la región iluminada del material; por procesos de decaimientos no radiativos que se desprenden de la absorción óptica. Este cambio de temperatura induce un gradiente en el índice de refracción provocando que la muestra actúe como una lente. Para el estudio de la lente térmica se usó la longitud de onda de 488nm. para excitar resonantemente la transición ${}^4I_{15/2} \longrightarrow {}^4F_{7/2}$ correspondiente a la absorción del ión Erblio.

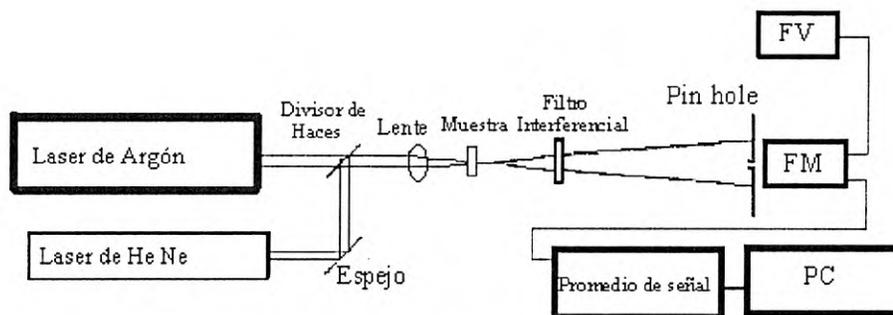


Figura 4.1. Montaje experimental para la medición de la lente térmica en modo de excitación continua.

En la Figura (4.2) se muestra una fotografía del montaje experimental en el laboratorio.



Figura 4.2. Montaje experimental en el laboratorio.

El haz de excitación es filtrado mediante un filtro interferencial y la intensidad $I(t)$ en el centro del haz de prueba fue monitoreado usando un "pinhole" y detectado por medio de un tubo fotomultiplicador marca Hamamatsu R943-03. La señal es procesada por una interfase-contador de fotones marca Jobin Yvon.

El patrón espacial del haz de prueba transmitido fue monitoreado en una pantalla, observándose respuestas. Si la muestra es colocada justo antes del cinturón del láser de prueba, se observó una expansión del perfil del haz de prueba transmitido a través de la muestra cuando el haz de excitación se encendía. Esto indica que el haz de excitación provoca que la muestra actúe como una lente positiva como se indicó anteriormente (capítulo II). La variación temporal de los cambios observados en el patrón del haz de prueba proporciona información útil para entender los mecanismos de los cambios inducidos por la radiación láser sobre el índice de refracción.

Para el vidrio contaminado con 5% de Er^{3+} , se observó que si el haz de excitación es apagado después del punto de equilibrio, la señal regresa a su nivel original, lo cual sugiere que no se han creado cambios permanentes en el índice de refracción ver Figura (5.11).

V. RESULTADOS

En este capítulo se presentan los resultados de las caracterizaciones de las propiedades ópticas y termo-ópticas durante el proceso de densificación sol-gel en matrices $SiO_2:Er^{3+}$ (5%) los cuales fueron preparados en composición de 9.16×10^{-5} mol/l.

El proceso de la transición densificación desde la fase sol hacia la fase xerogel, se ilustra de manera esquemática en la Figura (5.1).

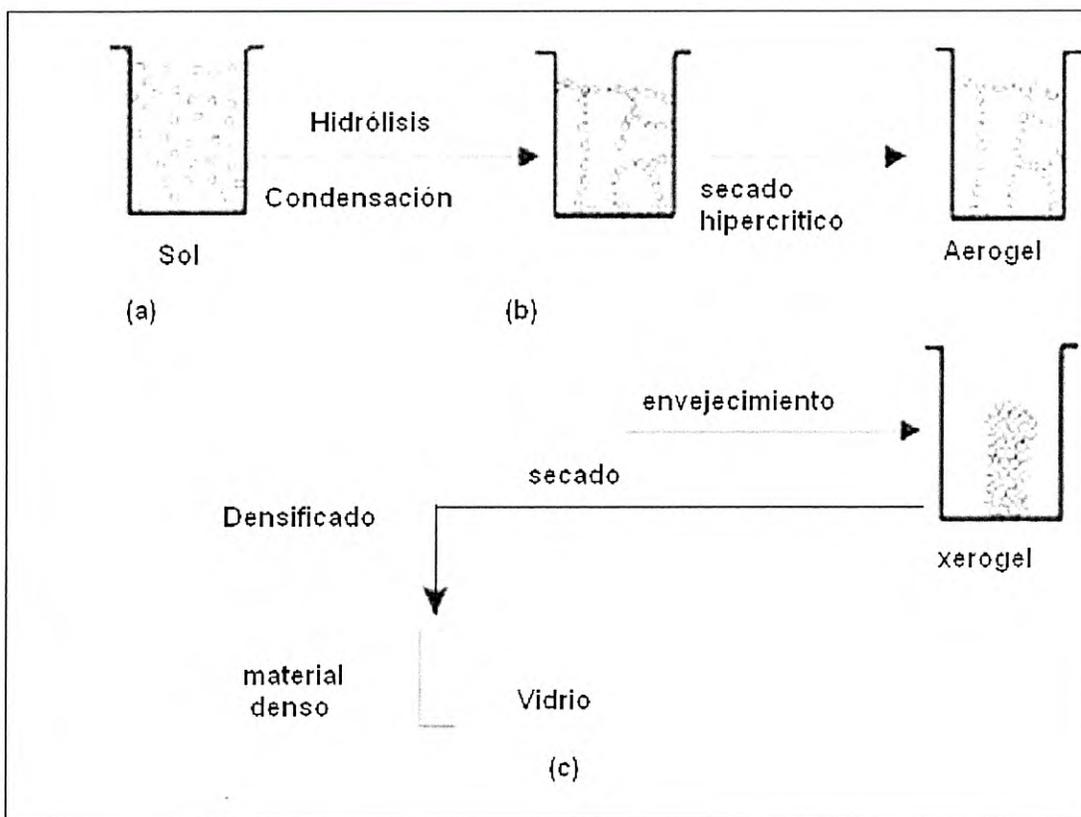


Figura 5.1. Proceso de la transición densificación desde la fase sol hacia la fase xerogel.

a) El solvente inicial es una solución de agua tridestilada, TEOS, Etanol (Los puntos observados son esquemáticamente las partículas coloidales con movimiento browniano).

b) Inicia la hidrólisis para la formación del gel es llevada a cabo usando etanol como un solvente mutuo para los líquidos inmiscibles; TEOS y agua. Se generan grupos Si-OH, llamados silanoles como producto intermedio de la reacción. Se condensa el agua.

c) Una vez que comienzan a aparecer los silanoles, se inicia el proceso de condensación, que puede ocurrir entre dos silanoles o un silanol y un grupo etoxy, OC_2H_5 , para formar un puente de oxígeno o un grupo siloxano, Si-O-Si. En esta etapa final puede regenerarse agua o etanol. El proceso puede hacerse de dos maneras: para obtener un Aerogel; es sumergido el substrato en la solución a una velocidad constante, durante este proceso la solución híbrida se adhiere a la superficie del material. Se sumerge el substrato lo suficiente para cubrir el área que se desee recubrir y después se hace emerger a la misma velocidad de inmersión. Posteriormente este substrato ya recubierto se somete a un tratamiento térmico de secado para evaporar los solventes usados. El material obtenido es altamente poroso. Para la obtención del xerogel se deja la solución secando a temperatura ambiente (alrededor de 10 días).

d) finalmente es obtenido un material denso llamado dióxido de silicio, conocido comúnmente como vidrio.

5.1 Seguimiento fotográfico del Secado.

Se presenta a continuación una secuencia fotográfica del proceso de densificación de un vidrio sol-gel con Erblio (5%).

La Figura (5.2) corresponde a la primera fotografía tomada después de realizar la mezcla de los precursores Teos-Etanol-Agua- HNO_3 (ácido nítrico; como catalizador). El resultado es una solución transparente y con un tono rosado; debido a los iones de Erblio. Se puede observar que la muestra se encuentra en una fase líquida.

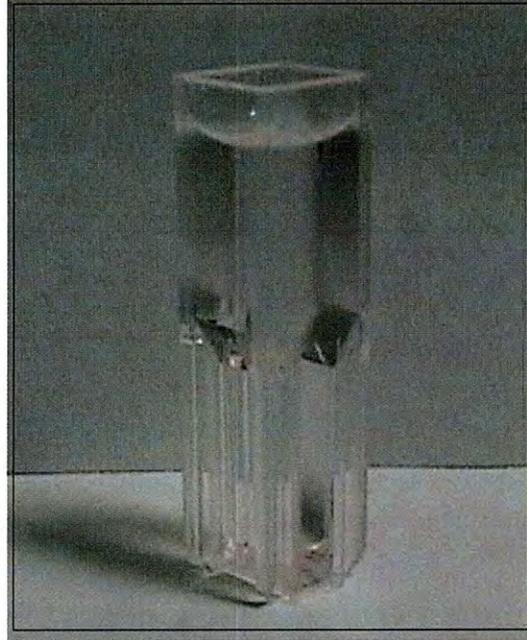


Figura 5.2. Mezcla de los precursores para formar el vidrio.

La serie de fotografías de la Figura (5.3) muestran la evolución del secado para la formación del vidrio; cada una de estas fueron tomadas cada 24hrs, se puede observar los cambios en la muestra desde la fase inicial líquida hasta finalmente obtener un material sólido (vidrio).

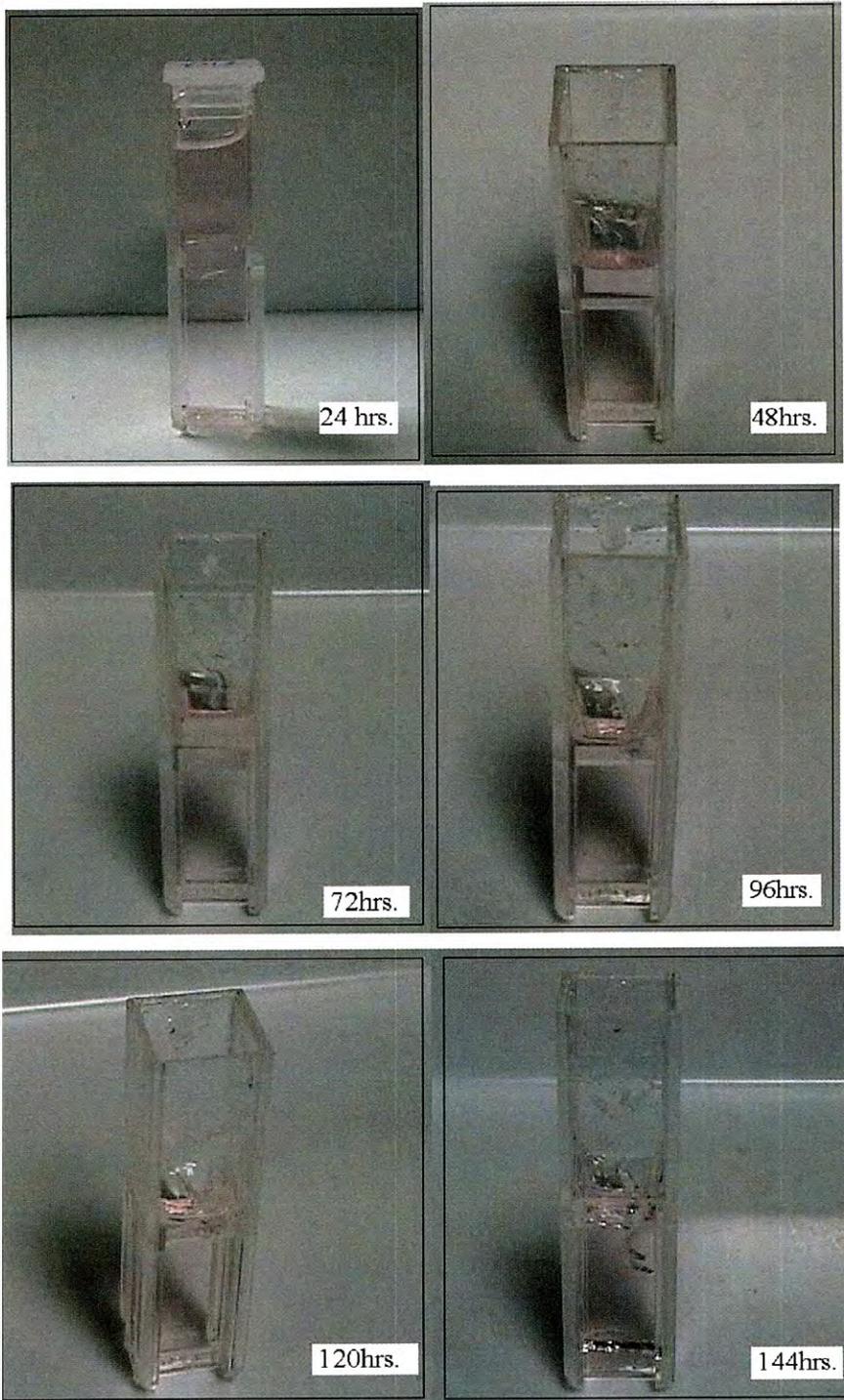
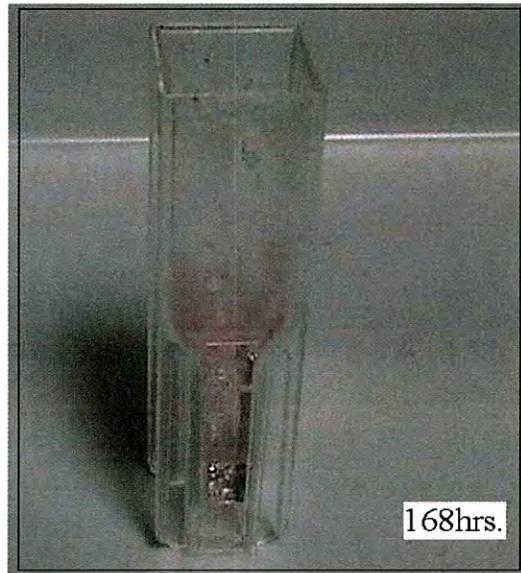


Figura 5.3. Evolución del secado para la obtención del vidrio.



En la Figura (5.4) se muestra una comparación del sol y de los vidrios que se obtienen después de 10 días de secado.

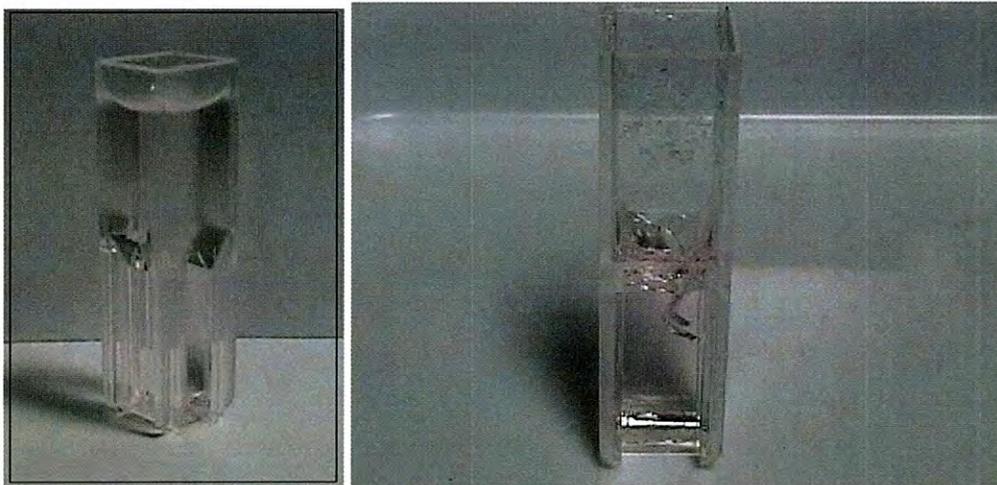


Figura 5.4. Comparación del sol y de los vidrios que se obtienen después de 10 días de secado.

En la Figura (5.5) se muestra la apariencia final del vidrio sol-gel "secado" a temperatura ambiente. El material sólido obtenido después de 240 horas de secado es un vidrio rosado transparente, cuyo volumen representa el 10% del volumen de la solución líquida inicial; El color rosa se debe a que los vidrios

SiO_2 fueron dopados con iones Er^{3+} . Los vidrios de las fotografías muestran la intensidad de color de acuerdo a la concentración de iones de Erblio.

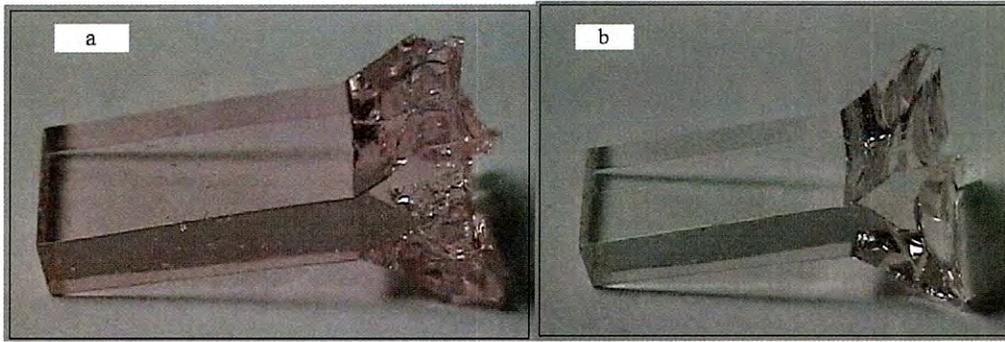


Figura 5.5. (a) Vidrio dopado con 5% de iones de Erblio y (b) Vidrio dopado con 1% de iones de Erblio.

5.2 Absorción óptica.

La Figura (5.6) presenta el espectro de absorción de una muestra de vidrio "seco" fabricado mediante la técnica de sol-gel de $SiO_2 : Er^{3+}$ con 5% de Erblio, en el se puede distinguir una serie de bandas angostas las cuales se pueden asociar a las transiciones electrónicas del ion Er^{3+} del estado base $^4I_{15/2}$ a los diferentes estados excitados de la configuración $4f^{12}$ y en concordancia con el diagrama de niveles de energía propuestos por Dike [22], y mostrado en la Figura (5.7).

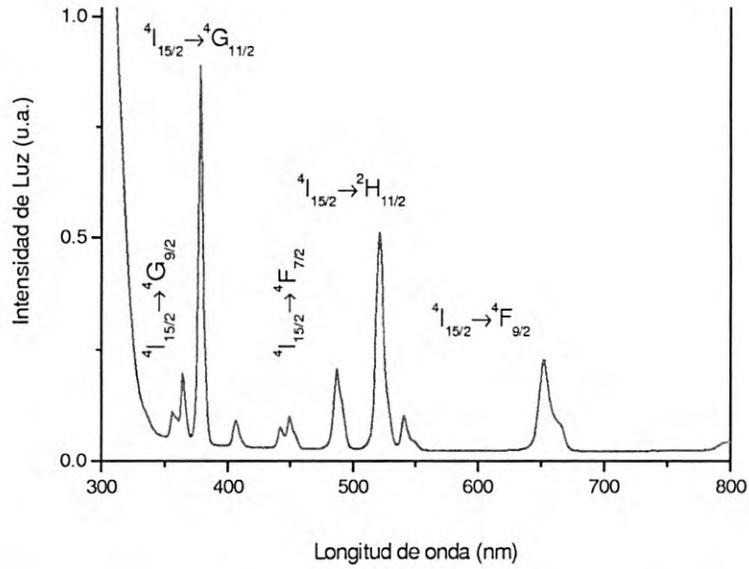


Figura 5.6. Espectro de absorción de una muestra de vidrio "seco" fabricado mediante la técnica de sol-gel de $SiO_2 : Er^{3+}$ con 5% de Erblio.

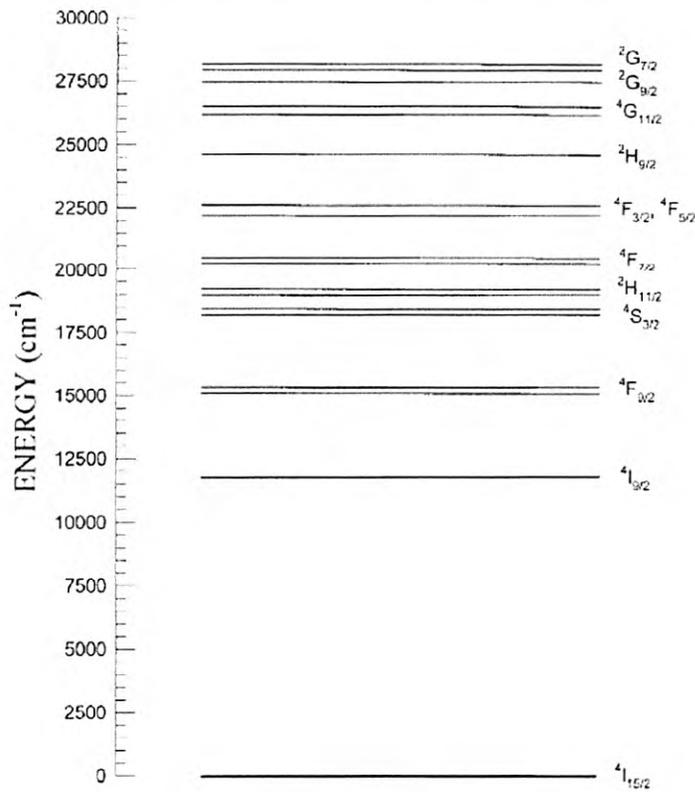


Figura 5.7. Niveles de Energía para diferentes transiciones.

Con la idea de buscar posibles cambios ocurridos en la transición sol-gel al espectro de absorción, se midió la evolución temporal de absorción óptica en diferentes etapas del proceso de densificación sol gel, en el rango de 200nm a 850nm.

En la Figura (5.8) se presenta el primer espectro de absorción óptica de la muestra recién preparada de $SiO_2:Er^{3+}$ (5%). Seguidamente se presentan algunos de los espectros de absorción óptica los cuales fueron tomados cada 12hrs. y/o 24 hrs. En los espectros se puede distinguir una serie de bandas angostas las cuales por sus características espectrales (posición y ancho) pueden ser identificadas como las transiciones típicas de ión Er^{3+} .

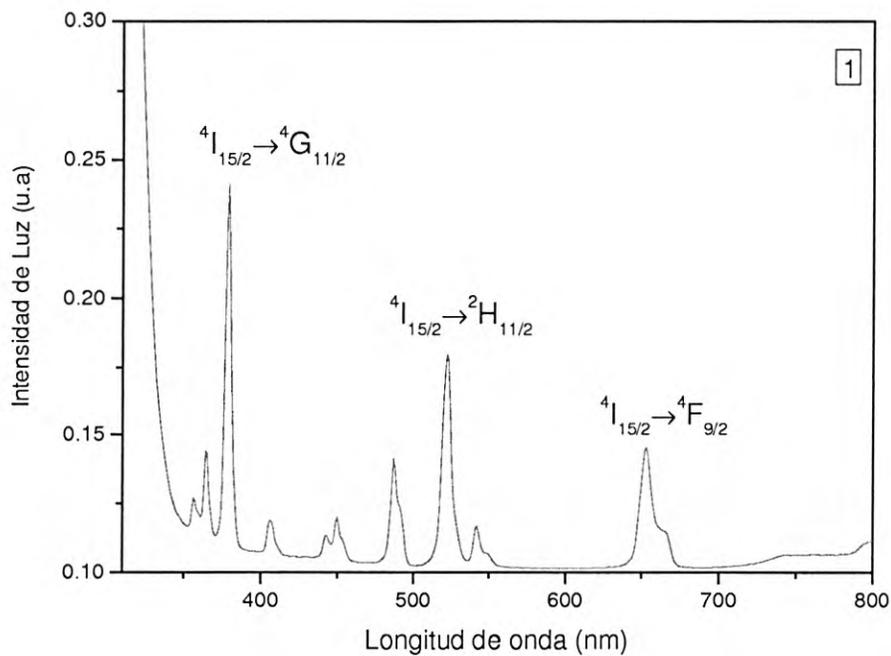
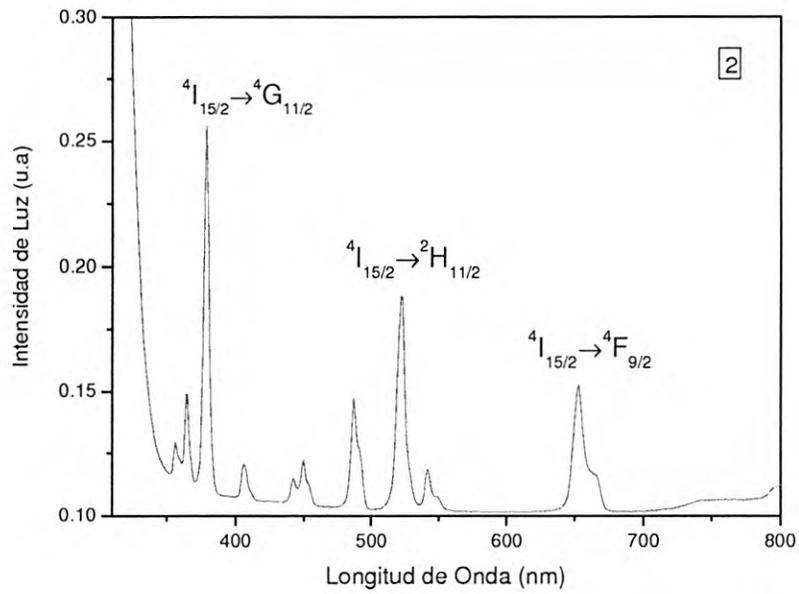
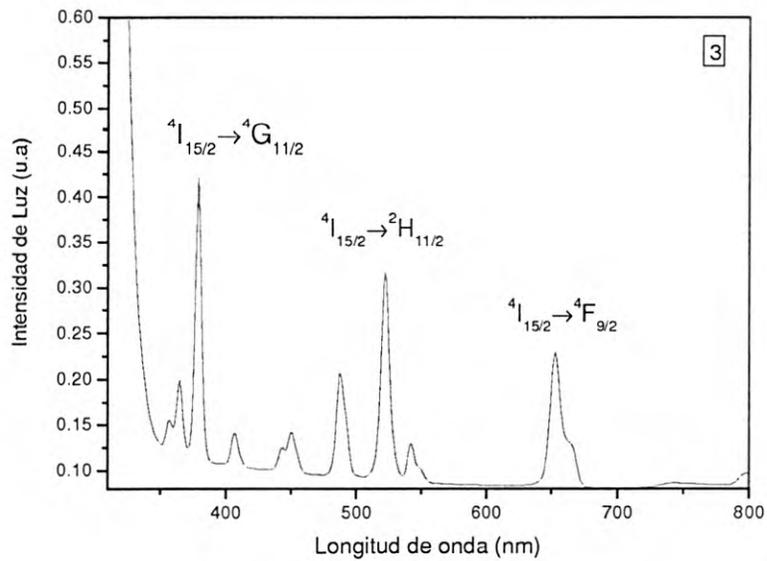


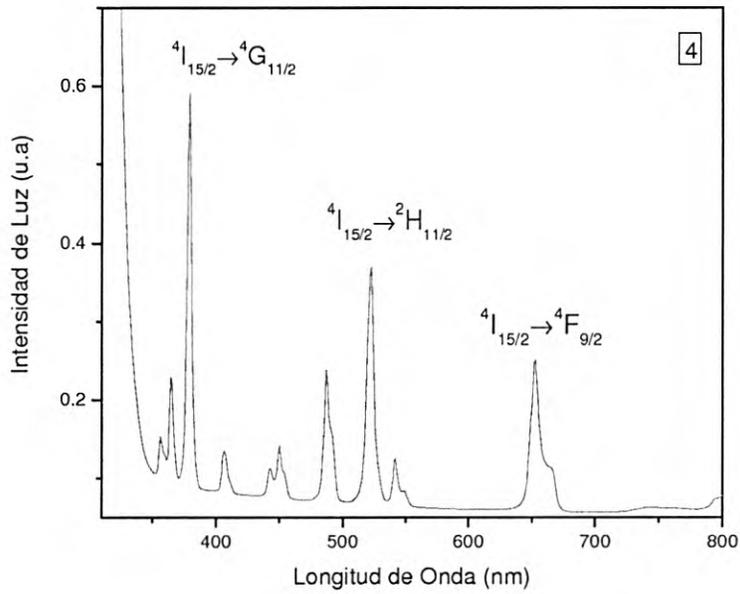
Figura 5.8. Absorción óptica en una muestra sol-gel $SiO_2:Er^{3+}$ (5%) después de prepararse la muestra.



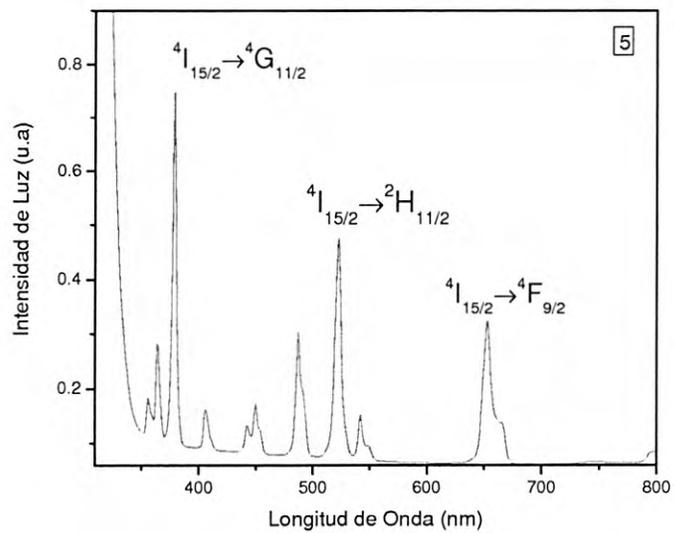
Absorción óptica en una muestra sol-gel $SiO_2 : Er^{3+}$ (5%) después de 12hrs.



Absorción óptica en una muestra sol-gel $SiO_2 : Er^{3+}$ (5%) después de 24hrs.



Absorción óptica en una muestra sol-gel $SiO_2:Er^{3+}$ (5%) después de 120hrs.



Absorción óptica en una muestra sol-gel $SiO_2:Er^{3+}$ (5%) después de 240hrs.

Puede observarse que a medida que se avanza en la transición sol-gel en la muestra líquida, absorbe más en la fase sólida que en la fase gel. Esto es debido a que a medida que se evapora el solvente residual del proceso de hidrólisis la concentración de Erblio aumenta.

Siguiendo la idea de buscar posibles cambios al espectro de absorción en función de proceso de densificación se midió las intensidades relativas de las bandas de absorción para algunas de las diferentes etapas del proceso de secado. En particular se compara la intensidad de la banda de absorción relativa a la absorción más intensa centrada en 377nm.

En la tabla (5.1) se presentan los cocientes de las intensidades de las transiciones de Er^{3+} para la muestra con 5% de Erblio. Se tomaron las transiciones ${}^4I_{15/2} \longrightarrow {}^4G_{9/2}$, ${}^4I_{15/2} \longrightarrow {}^4G_{11/2}$, ${}^4I_{15/2} \longrightarrow {}^4F_{7/2}$, ${}^4I_{15/2} \longrightarrow {}^2H_{11/2}$ ${}^4I_{15/2} \longrightarrow {}^4F_{9/2}$ las cuales corresponden a las absorciones mayores.

	Muestra inicial	Después de 12hrs.	Después de 24hrs.	Después de 36hrs.	Después de 60hrs	Después de 120hrs.	Después de 190hrs.	Después de 240hrs.
$I(363) / I(377nm)$	0.2304	0.2292	0.2549	0.2656	0.2685	0.2798	0.2800	0.2427
$I(377) / I(377nm)$	1	1	1	1	1	1	1	1
$I(480) / I(377nm)$	0.1225	0.1192	0.1686	0.1355	0.1418	0.1422	0.1449	0.1214
$I(487) / I(377nm)$	0.2947	0.2953	0.3327	0.3372	0.3508	0.3670	0.3600	0.3514

TABLA 5.1

En las Figuras (5.9) y (5.10) se presentan los cocientes de las intensidades relativas de las transiciones de Er^{3+} para la muestra con 5% de Erblio; para las transiciones ${}^4I_{15/2} \longrightarrow {}^4F_{7/2}$ y ${}^4I_{15/2} \longrightarrow {}^2H_{11/2}$ respectivamente.

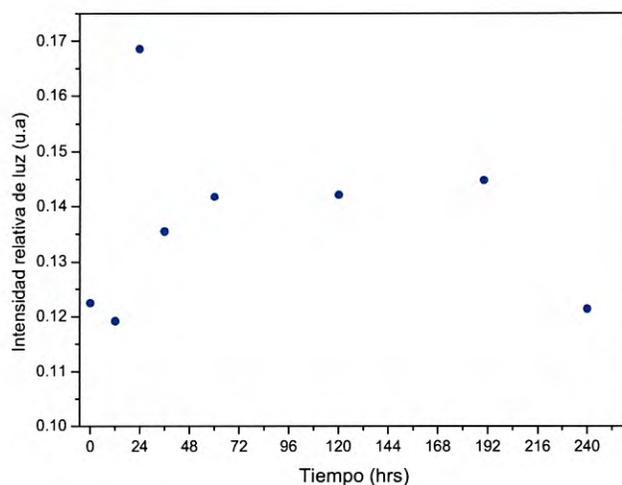


Figura 5.9. Cocientes de las intensidades de las transiciones de Er^{3+} para la muestra con 5% de Erblio; para la transición ${}^4I_{15/2} \longrightarrow {}^4F_{7/2}$.

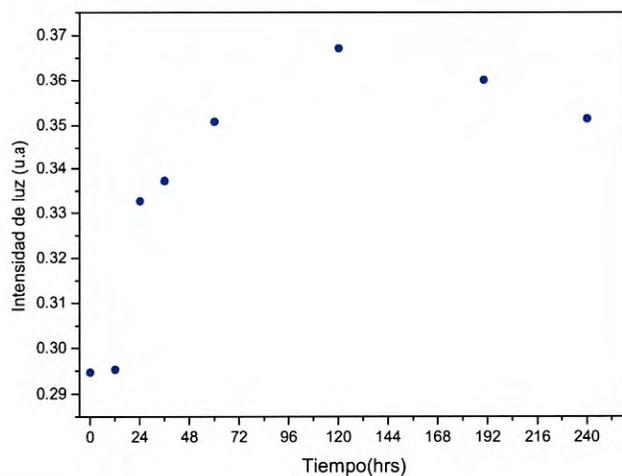


Figura 5.10. Cocientes de las intensidades de las transiciones de Er^{3+} para la muestra con 5% de Erblio; para la transición ${}^4I_{15/2} \longrightarrow {}^2H_{11/2}$.

Puede observarse una correlación entre los cocientes de las intensidades de absorción a medida que se da el proceso de transición sol a gel, pasando por los regímenes correspondientes a las diferentes etapas de la formación del vidrio, la Hidrólisis, gelación y etapa de solidificación. De manera que puede interpretarse en el sentido de que las diferencias entre los cocientes de las intensidades relativas de absorción pueden ser explicadas en términos de que el Erblio se ve sometido durante el proceso de "secado", de manera que se modifican las probabilidades de transición electrónicas entre el estado base $^4I_{15/2}$ y los diferentes estados excitados. Debido a que las distancias entre los iones Erblio-Erblio disminuyen a medida que el sol tiende al gel, con lo cual los cambios de la intensidad de las interacciones Erblio-Erblio se manifiestan de manera que se modifican las probabilidades de transición entre al estado base del Erblio y los distintos estados excitados

5.3 Propiedades Termo-Ópticas

Para el estudio de los efectos auto-inducidos se utilizo el diagrama del montaje experimental de la Figura (4.1), se seleccionó la línea de 488 nm; debido a que esta radiación esta dentro de una banda de absorción del Erblio. No se observa emisión alguna al excitar en esta longitud de onda por lo que la luz absorbida es transformada (depositada) en calor y por lo tanto se tiene que estas condiciones son las óptimas para observar el fenómeno de Lente Térmica.

Los resultados típicos para la evolución temporal de la intensidad del centro del haz transmitido después de interrumpir y bloquear alternadamente el haz de excitación, se muestran en la Figura (5.11).

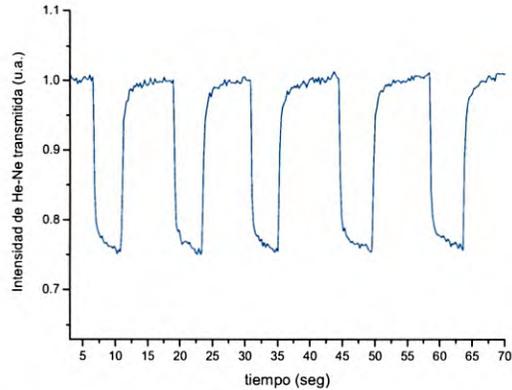


Figura 5.11. Variación del haz de referencia en función del encendido y apagado del haz de excitación 488 nm.

La señal presenta dos etapas bien definidas. Durante la primera etapa; inmediatamente después de encender el haz de excitación la señal decae durante unos segundos hasta un mínimo, correspondiendo a una expansión de haz de prueba transmitido. Esto indica que el haz de excitación provoca que la muestra actúe como una lente negativa. Al interrumpir el haz de excitación, no existe fuente de “calor” y el vidrio tiende a enfriarse, modificando su índice de refracción gradualmente, hasta llegar cercano al valor inicial.

La modificación de índices de refracción inducidos por luz láser pueden ser asociados a varios tipos de mecanismos, por ejemplo; Lente Térmica, efecto Kerr. Por otra parte las características generales y las respuestas temporales observadas durante la primera etapa, en nuestros experimentos indican que el efecto de Lente térmica es el mecanismo dominante causante de los cambios de índice de refracción inducidos por luz láser, que ocurren en la muestra utilizando potencias moderadas (10^{-2} - 10^{-3}).

Durante la excitación láser, la temperatura varía sobre la sección transversal sobre la muestra donde incide el haz, debido a la absorción de radiación por parte del material, a valor finito de la conductividad térmica del material y a la no-uniformidad del bombeo de radiación. Cuando ocurre un cambio en la temperatura en el material este provoca un cambio en el índice de refracción, el cual será de forma más intensa en las regiones cercanas al

centro, este efecto será menos notorio conforme se acerque a las orillas debido a la distribución del haz láser.

Para nuestra configuración experimental, el cambio relativo de la intensidad del centro del haz de prueba transmitido durante la primera etapa, puede ser determinado en términos del análisis de rayos utilizando las matrices de transferencia, bajo la aproximación de un haz gaussiano. Las suposiciones básicas para este modelo han sido desarrolladas en otros trabajos. En ellos se encuentra que la razón de $I_0/I(t)$ está dado por:

$$\frac{I_0}{I(t)} = 1 - \theta \left\{ 1 + \frac{\tau_c}{2t} \right\}^{-1} + \theta^2 \left\{ 4 \left(1 + \frac{\tau_c}{2t} \right)^2 \right\}^{-1} \quad (5.1)$$

Donde $\tau_c = \omega^2 / 4D$, ω es el radio del haz de excitación dentro de la muestra, D es el coeficiente de Difusión térmica del material ($\text{cm}^2\text{-seg-1}$), con $D = k/rCp$, k es la conductividad térmica en unidades de cal-cm-seg-C . El parámetro θ de la ecuación (5.1) es adimensional y colecta un conjunto de variables, puede ser considerado como una medida del fenómeno de auto-enfocamiento se define como

$$\theta = 2 \frac{z_0}{F_\infty}$$

con

$$F_\infty = \frac{\pi \kappa \omega^2}{P \alpha A \left(\frac{dn}{dT} \right)}$$

donde F es la longitud focal de lente térmica (en cm.); P es la potencia, α es el coeficiente de absorción; A es la sección transversal del láser sonda. El decrecimiento de la distancia focal respecto al tiempo es distinto; para tiempos característicos pequeños el decaimiento es más rápido, esto significa que se aproxima más pronto a su estado estacionario; y para tiempos característicos mayores, el decaimiento es más suave y no tan abrupto como los tiempos τ_c menores, pero todos llegan al estado estacionario. Este comportamiento está relacionado con el coeficiente redifusión térmica donde:

$$t_c = \frac{W^2}{4D}$$

Los resultados experimentales del estudio de las propiedades termo-ópticas fueron ajustados a la ec. (5.1) manteniendo como parámetros de ajuste a θ y t_c ; usando el Origin 7.5. Fueron realizados los ajustes para las diferentes etapas del proceso de transición sol-gel a 0, 24, 36, 48, 60, 72, 84, 96, 108, 120, 132, 144, 156, 168, 180, 192, 204, 216, 228, 240 hrs. En la Figura (6.12) se muestra el primer ajuste; seguidamente se muestran algunos de los demás ajustes realizados en distintas etapas de densificación sol-gel.

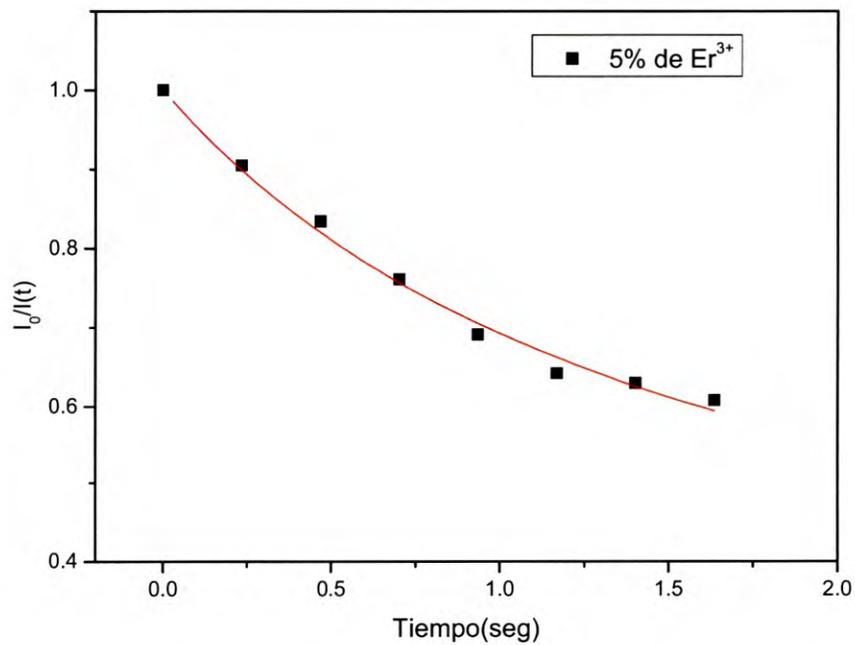
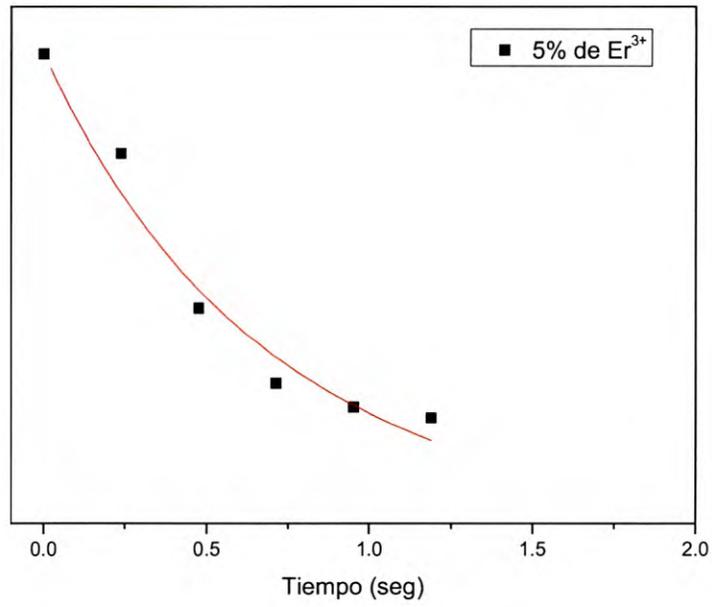
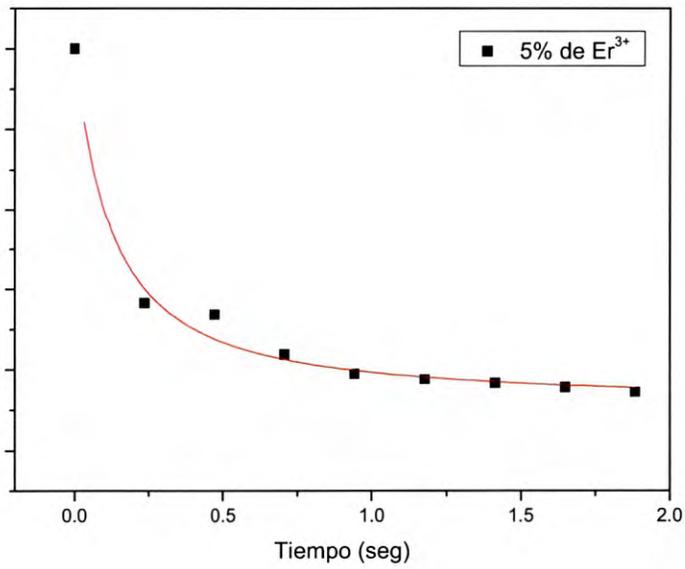


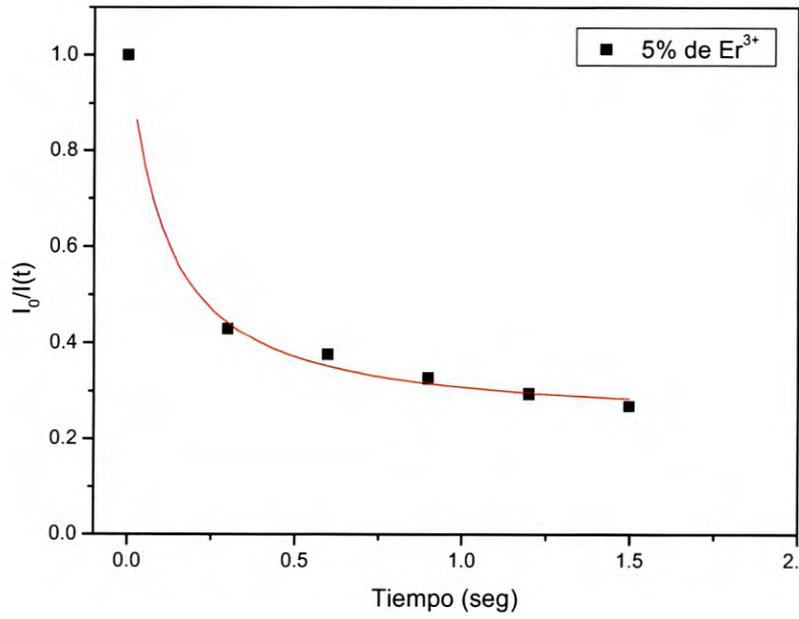
Figura 5.12. Ajuste a la ecuación (5.1) después de la preparación del sol (0 hrs).



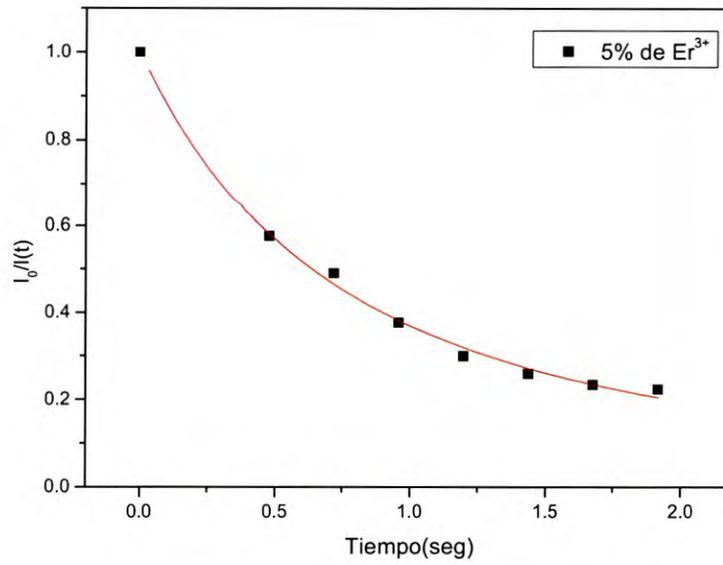
Ajuste a la ecuación (5.1) después de 24hrs. de secado.



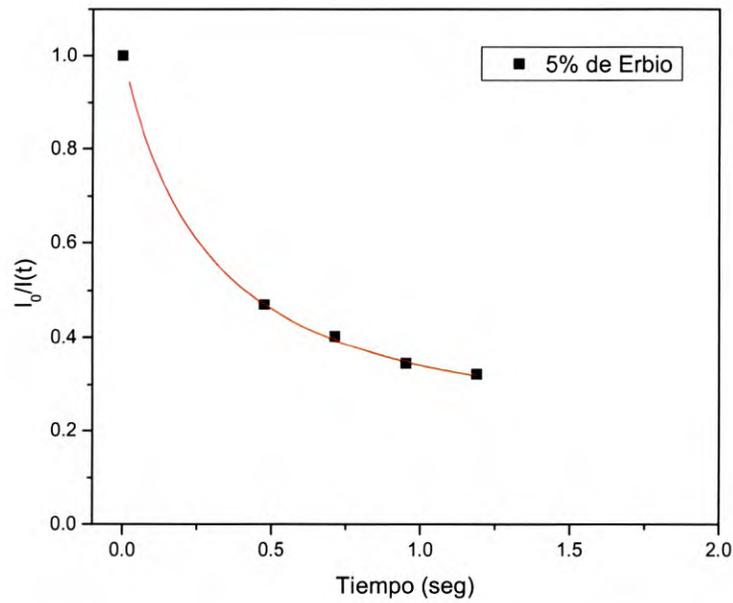
Ajuste a la ecuación (5.1) después de 72hrs. de secado.



Ajuste a la ecuación (5.1) después de 96hrs. de secado.



Ajuste a la ecuación (5.1) después de 192hrs. de secado.



Ajuste a la ecuación (5.1) después de 240hrs. de secado.

Una buena concordancia es obtenida entre la teoría y los resultados experimentales, lo que indica que el mecanismo principal es el efecto de Lente térmica. El cual se ve favorecido por procesos de decaimiento no radiativos de los iones de Erbio. Los valores de los parámetros de ajuste para las diferentes concentraciones de Erbio, son mostrados en la tabla (5.2).

Tiempo de Secado (hrs).	Θ	t_c
0	0.7159	2.3414
8	0.7538	2.7062
24	1.3259	2.7974
32	4.7588	5.1193
46	3.2542	4.3244
64	1.9624	2.4288
72	1.0430	0.5727
87	1.3330	0.3857
96	1.9762	0.9471
167	1.2585	0.5120
192	1.0288	0.3233
215	1.9341	2.9407
240	1.1686	0.8251

TABLA 5.2.

En las Figuras (5.13) y (5.14), se presenta la evolución del parámetro θ y t_c con el tiempo para el material sol-gel con 5% de Erblio, respectivamente.

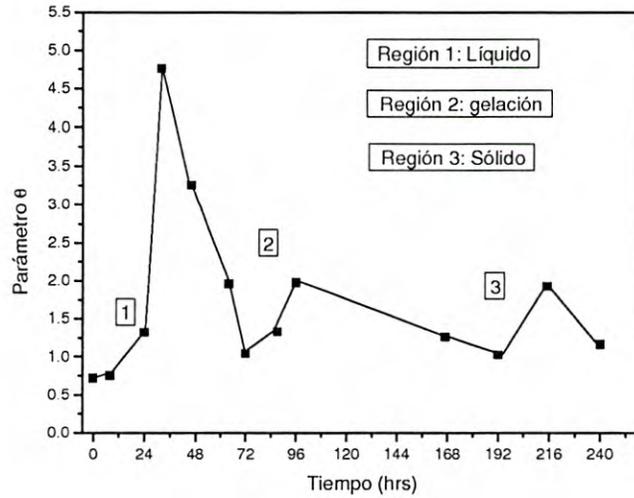


Figura 5.13. Evolución del parámetro θ con el tiempo, para el material sol-gel con 5% de Erblio.

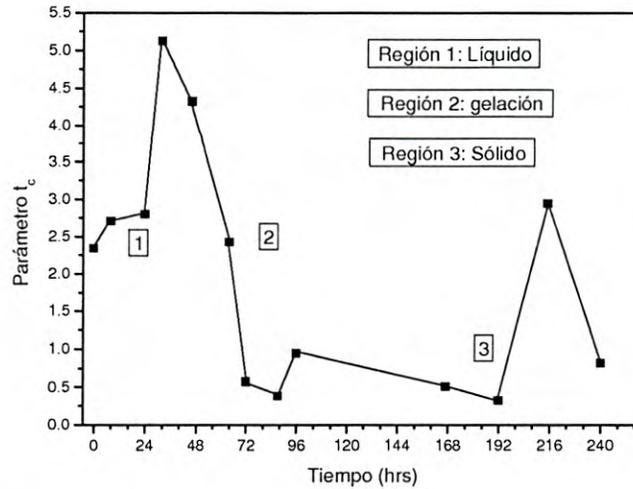


Figura 5.14. Evolución del parámetro t_c con el tiempo, para el material sol-gel con 5% de Erblio.

La evolución de los parámetros θ y t_c en la Figuras (5.13) y (5.14) muestran tres regiones. En la primera región, en el tiempo de aproximadamente 20 hrs, los parámetros son básicamente constantes con pequeñas fluctuaciones; ocurre el proceso de hidrólisis. En la segunda región, para medidas de tiempos alrededor de las 48hrs, el aumento de los parámetros θ y t_c es rápido, esta región corresponde a la formación del gel, un aumento similar rápido es observado en la viscosidad del material sol-gel. En la tercera región, para medidas mas largas de aproximadamente 100hrs, los parámetros θ y t_c muestran un aumento menos pronunciado con fluctuaciones evidentes. Estas fluctuaciones pueden ser entendidas considerando que, en esta etapa el material de sol-gel consiste en una matriz sólida de SiO_2 con una cantidad grande de vacíos. En ciertas partes estos vacíos podrían estar llenos de componentes volátiles (alcohol y agua) producidos por las reacciones químicas intrínsecas. Cuando estos vacíos están llenos de los materiales volátiles, ellos tienen una contribución eficaz al proceso de transporte de calor. Estos resultados son similares a los reportados en el artículo de Review of scientific instruments, January 2003 "Uso de Espectroscopia de Lente Térmica para medir Difusividad Térmica durante el proceso de Gelación de materiales sol-gel con Mn" [J.O. Martínez Flores, J.M. Yañez Limón, F.J. Espinoza-Beltran, and J. Gonzalez- Hernandez].

En dicho artículo se estudia la evolución de Difusividad Térmica del SiO_2 basado en material Sol-gel conteniendo varias cantidades de Mn. La Difusividad Térmica fue obtenida usando la Espectroscopia de lente Térmica, la cual es medida como una función del tiempo de la solución del precursor líquido a el material sólido, muestra un comportamiento con tres regímenes distintos. Estos regímenes corresponden a las diferentes etapas de la formación del vidrio, la Hidrólisis, gelación y etapa de solidificación.

Conclusiones

- Se realizó un estudio de las propiedades de absorción óptica de un vidrio Sol-Gel de $\text{SiO}_2:\text{Er}^{3+}$ siguiendo la transición Sol \rightarrow Gel. Se obtuvo evidencia acerca de los cambios en las probabilidades de transición entre el estado base y los diferentes estados excitados del ion Er^{3+} para las etapas de la formación del vidrio, la Hidrólisis, gelación y etapa de solidificación
- Se estudió el efecto de la Lente Térmica considerando el gradiente de densidad provocado en la muestra contaminada con Er^{3+} al ser este responsable de absorber energía depositada mediante un láser en la longitud de 488nm, de esta forma se provocó un cambio en el índice de refracción.
- Se obtuvieron los parámetros involucrados en el proceso de la formación de la Lente Térmica mediante el ajuste de la ecuación:

$$\frac{I_0}{I(t)} = 1 - \theta \left\{ 1 + \frac{\tau_c}{2t} \right\}^{-1} + \theta^2 \left\{ 4 \left(1 + \frac{\tau_c}{2t} \right)^2 \right\}^{-1}$$

y principalmente se interpretó el proceso de transferencia energética del ión en cuestión hacia la matriz vítrea al alcanzar el equilibrio entre la energía que le suministraba el ión y la que le era posible disipar en forma de calor

- Se realizó un estudio de las propiedades termo-ópticas durante el proceso de transición Sol \rightarrow Gel de la red vítrea compuesta por SiO_2 con impurezas Erblio. Se obtuvo evidencia acerca de la correlación de los parámetros termo-ópticos θ y t_c con las diferentes etapas de la formación del vidrio, la Hidrólisis, gelación y etapa de solidificación.

Apéndice A.

A partir de las ecuaciones de Maxwell podemos obtener la ecuación de onda para los campos \vec{E} y \vec{B} :

$$\nabla^2 \vec{E} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = 0 \quad (1.7)$$

$$\nabla^2 \vec{B} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{B}}{\partial t^2} = 0 \quad (1.8)$$

Aplicando el operador ∇_x a la ec.(1.5):

$$\nabla_x (\vec{\nabla} \times \vec{E}) + \frac{1}{c} \frac{\partial \nabla_x \vec{B}}{\partial t} = 0 \quad (1.8')$$

Aplicando la identidad $\nabla_x (\vec{\nabla} \times \vec{E}) = -\nabla(\nabla \cdot \vec{E}) - \nabla^2 \vec{E}$ la ec.(1.8') queda entonces;

$$-\nabla(\nabla \cdot \vec{E}) - \nabla^2 \vec{E} + \frac{1}{c} \frac{\partial \nabla_x \vec{B}}{\partial t} = 0 \quad (1.8'')$$

En el tercer término de la ec. (1.8'') sustituimos de la ec.(1.6) ; $\vec{\nabla} \times \vec{B} = \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{E}}{\partial t}$

Obtenemos;

$$-\nabla(\nabla \cdot \vec{E}) - \nabla^2 \vec{E} + \frac{1}{c} \frac{\partial (\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{E}}{\partial t})}{\partial t} = 0$$

Como $\nabla \cdot \vec{E} = 0$ en la ec.(1.3).

Tenemos finalmente:

$$\nabla^2 \vec{E} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = 0$$

Análogamente para

$$\nabla^2 \vec{B} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{B}}{\partial t^2} = 0$$

Apéndice B.

Sabemos que: $e^{i\varphi} = \text{Cos } \varphi + i \text{sen } \varphi$

$$e^{i(2\pi u)} = \text{Cos}(2\pi u) + i \text{sen}(2\pi u)$$

Tomando el conjugado de las exponenciales anteriores:

$$e^{i\varphi *} = \text{Cos } \varphi - i \text{sen } \varphi$$

$$e^{i(2\pi u)} * = \text{Cos}(2\pi u) - i \text{sen}(2\pi u)$$

Luego hacemos la siguiente suma:

$$\begin{aligned} U(r,t) + U^*(r,t) &= a \left(\vec{r} \right) e^{i\varphi} e^{i(2\pi u)} + a \left(\vec{r} \right) e^{i\varphi *} e^{i(2\pi u)*} \\ &= a \left(\vec{r} \right) (e^{i\varphi} e^{i(2\pi u)} + e^{i\varphi *} e^{i(2\pi u)*}) = a \left(\vec{r} \right) (e^{i(\varphi+2\pi u)} + e^{i(\varphi+2\pi u)*}) \\ &= a \left(\vec{r} \right) (\text{Cos}(\varphi+2\pi u) + i \text{sen}(\varphi+2\pi u) + \text{Cos}(\varphi+2\pi u) - i \text{sen}(\varphi+2\pi u)) \end{aligned}$$

La parte imaginaria es eliminada, quedando solo la parte real:

$$U(r,t) + U^*(r,t) = 2 a \left(\vec{r} \right) \text{Cos}(\varphi+2\pi u)$$

Luego recordando que $\Psi \left(\vec{r}, t \right) = a \left(\vec{r} \right) \text{Cos} \left(2\pi u t + \varphi \left(\vec{r} \right) \right)$ tenemos que:

$$\frac{1}{2} \left[U \left(\vec{r}, t \right) + U^* \left(\vec{r}, t \right) \right] = a \left(\vec{r} \right) \text{Cos}(\varphi+2\pi u) = \Psi \left(\vec{r}, t \right) = \text{Re} \left[U \left(\vec{r}, t \right) \right]$$

luego,

$$\Psi \left(\vec{r}, t \right) = \text{Re} \left[U \left(\vec{r}, t \right) \right] = \frac{1}{2} \left[U \left(\vec{r}, t \right) + U^* \left(\vec{r}, t \right) \right] \quad (1.11)$$

Apéndice C.

Resolvamos (1.32)

$$A(\bar{r}) = A \left[\frac{1}{z \left(1 + \left(\frac{z_0}{z} \right)^2 \right)} - i \frac{\lambda}{\pi W^2(z)} \right] \exp \left[- \frac{\rho^2}{W^2(z)} \right] \exp \left[- i \frac{k \rho^2}{2R(z)} \right] \quad (1.32)$$

Luego,

$$A(r) = A \left[\frac{1}{z + \frac{z_0^2}{z}} - i \frac{\lambda}{\pi W^2(z)} \right] \exp \left[- \frac{\rho^2}{W^2(z)} \right] \exp \left[- i \frac{k \rho^2}{2R(z)} \right]$$

$$A(\bar{r}) = A \left[\frac{1}{\frac{z^2 + z_0^2}{z}} - i \frac{\lambda}{\pi W^2(z)} \right] \exp \left[- \frac{\rho^2}{W^2(z)} \right] \exp \left[- i \frac{k \rho^2}{2R(z)} \right]$$

$$A(\bar{r}) = A \left[\frac{z}{z^2 + z_0^2} - i \frac{\lambda}{\pi W^2(z)} \right] \exp \left[- \frac{\rho^2}{W^2(z)} \right] \exp \left[- i \frac{k \rho^2}{2R(z)} \right]$$

$$A(\bar{r}) = A \left[\frac{\frac{z}{z_0^2}}{\frac{z^2}{z_0^2} + \frac{z_0^2}{z_0^2}} - i \frac{\lambda}{\pi W^2(z)} \right] \exp \left[- \frac{\rho^2}{W^2(z)} \right] \exp \left[- i \frac{k \rho^2}{2R(z)} \right]$$

$$A(\bar{r}) = A \left[\frac{\frac{z}{z_0^2} z_0^2}{z_0^2 \left[1 + \frac{z^2}{z_0^2} \right]} - i \frac{\lambda}{\pi W^2(z)} \right] \exp \left[- \frac{\rho^2}{W^2(z)} \right] \exp \left[- i \frac{k \rho^2}{2R(z)} \right]$$

$$A(r) = A \left[\frac{z}{z_0^2 \left[1 + \frac{z^2}{\frac{\pi^2 W_0^2}{\lambda^2}} \right]} - i \frac{\lambda}{\pi W^2(z)} \right] \exp \left[- \frac{\rho^2}{W^2(z)} \right] \exp \left[- i \frac{k \rho^2}{2R(z)} \right]$$

$$A(\bar{r}) = A \left[\frac{z}{z_0^2 \left[1 + \frac{z^2 \lambda^2}{\pi W_0^2} \right]} - i \frac{\lambda}{\pi W^2(z)} \right] \exp \left[- \frac{\rho^2}{W^2(z)} \right] \exp \left[- i \frac{k \rho^2}{2R(z)} \right]$$

$$A(r) = A \left[\frac{z}{z_0^2 + \frac{z_0^2 z^2 \lambda^2}{\pi W_0^2}} - i \frac{\lambda}{\pi W^2(z)} \right] \exp \left[- \frac{\rho^2}{W^2(z)} \right] \exp \left[- i \frac{k \rho^2}{2R(z)} \right]$$

$$A(r) = A \left[\frac{z}{\frac{z_0^2 \pi W_0^2 + z_0^2 z^2 \lambda^2}{\pi W_0^2}} - i \frac{\lambda}{\pi W^2(z)} \right] \exp \left[-\frac{\rho^2}{W^2(z)} \right] \exp \left[-i \frac{k\rho^2}{2R(z)} \right]$$

$$A(\vec{r}) = A \left[\frac{z \pi W_0^2}{z_0^2 \pi W_0^2 + z_0^2 z^2 \lambda^2} - i \frac{\lambda}{\pi W^2(z)} \right] \exp \left[-\frac{\rho^2}{W^2(z)} \right] \exp \left[-i \frac{k\rho^2}{2R(z)} \right]$$

Manipulando algebraicamente la ecuación anterior y definiendo nuevos términos llegamos a :

$$A(\vec{r}) = i \frac{A_0 W_0^2}{W^2(z)} \left[\frac{z}{z_0} - i \right] \exp \left[-\frac{\rho^2}{W^2(z)} \right] \exp \left[-i \frac{k\rho^2}{2R(z)} \right]$$

la cual podemos re-escribir como :

$$A(\vec{r}) = \frac{A_0 W_0^2}{W^2(z)} \left[1 + i \frac{z}{z_0} \right] \exp \left[-\frac{\rho^2}{W^2(z)} \right] \exp \left[-i \frac{k\rho^2}{2R(z)} \right]$$

o bien ;

$$A(\vec{r}) = \frac{A_0 W_0^2}{W^2(z)} \exp \left[\ln \left(1 + i \frac{z}{z_0} \right) \right] \exp \left[-\frac{\rho^2}{W^2(z)} \right] \exp \left[-i \frac{k\rho^2}{2R(z)} \right]$$

si hacemos uso de la identidad;

$$\ln(a + ib) = \ln \sqrt{a^2 + b^2} + i \tan^{-1} \left(\frac{b}{a} \right)$$

Entonces,

$$\ln \left(1 + i \frac{z}{z_0} \right) = \ln \sqrt{1^2 + \frac{z^2}{z_0^2}} + i \tan^{-1} \left(\frac{\frac{z}{z_0}}{1} \right)$$

y definimos el ancho del haz en algún punto del eje z como :

$$W(z) = W_0 \left[1 + \left(\frac{z}{z_0} \right)^2 \right]^{1/2}$$

entonces tenemos que:

$$A(\vec{r}) = \frac{A_0 W_0}{W(z)} \exp\left[-\frac{\rho^2}{W^2(z)}\right] \exp\left[i \tan^{-1}\left(\frac{z}{z_0}\right) - i \frac{k\rho^2}{2R(z)}\right]$$

Sustituyendo esta última expresión en la ecuación de la amplitud compleja para una onda paraxial $U(\vec{r}) = A(\vec{r})e^{-ikz}$ la cual nos queda como :

$$U(\vec{r}) = \frac{A_0 W_0}{W(z)} \exp\left[-\frac{\rho^2}{W^2(z)}\right] \exp\left[-ikz - i \frac{k\rho^2}{2R(z)} + i \tan^{-1}\left(\frac{z}{z_0}\right)\right]$$

Si consideramos que la onda se propaga en la dirección $+z$ y definimos,

$$\zeta(z) = \tan^{-1}\left(\frac{z}{z_0}\right)$$

entonces la expresión para la amplitud compleja de la onda paraxial $U(\vec{r})$ queda finalmente como :

$$U(\vec{r}) = \frac{A_0 W_0}{W(z)} \exp\left[-\frac{\rho^2}{W^2(z)}\right] \exp\left[-ikz - i \frac{k\rho^2}{2R(z)} + i\zeta(z)\right] \quad (1.33)$$

Donde;

$$A(\vec{r}) = \frac{A_0 W_0}{W(z)} \exp\left[-\frac{\rho^2}{W^2(z)}\right]$$

es la envolvente o la amplitud que modula al tercer término, luego

$$\exp\left[-ikz - i \frac{k\rho^2}{2R(z)} + i\zeta(z)\right]$$

el factor que se encuentra entre los corchetes es nombrado como la fase de la amplitud compleja de la onda.

Apéndice D.

Tomando;

$$I(\vec{r}) = U(\vec{r})U^*(\vec{r}) \quad (1.39)$$

Donde $U(\vec{r})$ representa la amplitud compleja correspondiente a un haz complejo, sustituimos la ec.(2.1.11) en la ec. (2.2.1).

$$I(r) = \frac{A_0 W_0}{W(z)} \exp\left[-\frac{\rho^2}{W^2(z)}\right] \exp\left[-ikz - i\frac{k\rho^2}{2R(z)} + i\zeta(z)\right] \cdot \frac{A_0 W_0}{W(z)} \exp\left[-\frac{\rho^2}{W^2(z)}\right] \exp\left[ikz + i\frac{k\rho^2}{2R(z)} - i\zeta(z)\right]$$

$$I(r) = \frac{A_0^2 W_0^2}{W^2(z)} \exp\left[-\frac{2\rho^2}{W^2(z)} - \cancel{ikz} - i\cancel{\frac{k\rho^2}{2R(z)}} + i\cancel{\zeta(z)} + \cancel{ikz} + i\cancel{\frac{k\rho^2}{2R(z)}} - i\cancel{\zeta(z)}\right]$$

Quedando así:

$$I(\rho, z) = I_0 \left[\frac{W_0}{W(z)} \right]^2 \exp\left[-\frac{2\rho^2}{W^2(z)}\right] \quad (1.40)$$

Apéndice E.

Solución de la integral para la obtener la potencia;

$$P = \int_0^{\infty} I(\rho, z) 2\pi\rho d\rho \quad (1.42)$$

Sustituyendo la expresión de la intensidad dada por (1.40) tenemos:

$$P = \int_0^{\infty} I_0 \left[\frac{W_0}{W(z)} \right]^2 \exp\left[-\frac{2\rho^2}{W^2(z)}\right] 2\pi\rho d\rho$$

$$P = 2\pi I_0 \left[\frac{W_0}{W(z)} \right]^2 \int_0^{\infty} \exp\left[-\frac{2\rho^2}{W^2(z)}\right] \rho d\rho$$

Haciendo el siguiente cambio de variable:

$$u = \frac{2\rho^2}{W^2(z)}; \quad du = \frac{4\rho}{W^2(z)} d\rho; \quad \rho = \left[\frac{uW^2(z)}{2} \right]^{1/2}; \quad d\rho = \frac{W^2(z) du}{4\rho}$$

Tenemos;

$$P = 2\pi I_0 \left[\frac{W_0}{W(z)} \right]^2 \int_0^{\infty} \exp[-u] \left[\frac{uW^2(z)}{2} \right]^{1/2} \frac{W^2(z)}{4 \left[\frac{uW^2(z)}{2} \right]^{1/2}} du$$

$$P = \frac{2\pi I_0}{4} \left[\frac{W_0}{W(z)} \right]^2 W^2(z) \int_0^{\infty} \exp[-u] du$$

$$P = \frac{\pi I_0}{2} \left[\frac{W_0}{W(z)} \right]^2 W^2(z) [-\exp(-u)]_0^{\infty} = \frac{I_0 \pi}{2} W_0^2(z) [0+1]$$

Así la potencia es:

$$P = \frac{I_0 \pi W_0^2}{2} \quad (1.43)$$

Bibliografía.

- [1] C. J. Brinker, G. W. Scherer, "Sol-Gel Science". Academic Press, (Boston USA, 1990).
- [2] E. Desurvire. "Erbium-Doped Fiber Amplifiers". (1996).
- [3] M. Pollnau "Population Mechanisms in Erbium-Doped Solid-State Lasers" Ph.D. Dissertation. Bern, Switzerland (1996)
- [4] J. Castañeda-Contreras, M. A. Meneses Nava, O. Barbosa G., E de la Rosa, J. Francisco M. *Journal of Luminescence*. 102-103 . pp 504-509. (2003).
- [5] J. Castañeda-Contreras, M. A. Meneses Nava, O. Barbosa J. L. Maldonado,, J. Francisco M. *Journal of Optical materials* Vol 27. pp 301-305. (2004)
- [6] C. Coutier, M. Audier, J. Fick, R. Rimet, M. Langlet, "Aerosol-gel preparation of optically active layers in the system Er/SiO₂-TiO₂" *Thin Solid Films* 372, 177 (2000).
- [7] J. D. Mackenzie, D. Ulrich, "Sol-gel optics, present status and future trends." *SPIE* Vol. 1328. (1990).
- [8] L. C. Klein. "Sol-gel technology for thin films, fibres, preforms, electronics and special shapes". *Noyes publications*. USA (1998).
- [9] Amnon Yariv. *Optical Electronics*. 3^a Ed. New York: Holt, Rinehart and Wilson, 1985.
- [10] Anthony E. Siegman. *Lasers*. University Science Books. Mill Valley, California, 1986.
- [11] Hecht-Zajac. *Optica*.
- [12] H.S. Carslaw and J. C. Jaeger. *Conduction of Heat in Solids*. 2^a Ed.
- [13] J. Stone. Measurements of the Absorption of Light in Low-Loss Liquids. *Journal of the Optical Society of America*, Vol. 62, No. 1 March 1972.
- [14] John R. Whinnery. Laser Measurement of Optical Absorption in liquids. *Accounts of chemical Research*. Vol. 7. 1974.
- [15] H.S. Carslaw and J. C. Jaeger. *Operational Methods in Applied Mathematics*. 2a Ed. Dover Publications. New York 1948.

- [16] Chenming Hu and J.R. Whinnery. Ney Termooptical Measurement Method and the Comparison whit other Methods, Applied Optics. Vol. 12. No. 1 January 1973.
- [17] E.A. Salech, M.C. Tich. Foundations of Photonics, Ed Wesley Interscience (1991).
- [18] John D. Jackson. Classical Electrodynamics. 3^a Edición. Ed. John Wiley and Sons. (1998). 832 pp
- [19] Alberto Patiño vanegas. Técnica de triangulación laser para scanner 3D. Universidad Industrial de Santander. Grupo de óptica Moderna (2003).
- [20] J. González-Hernández, J. F. Pérez-Robles. Vidrios SiO₂ nanocompuestos preparados por sol-gel: Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN, Unidad Querétaro, Libramiento Norponiente 2000.
- [21] Compositional dependence of Judo-Ofelt parameters of Er ions in álcali matal borate glasses. Physical review B. Volumen 46, number 6 (1992).
- [22] Spectroscopic properties of rare earthd. B. G. Wyborne, Ed. John Wiley and Sons, Inc. (1965).