

# **UNIVERSIDAD DE SONORA**

**Centro de Investigación en Física de la  
Universidad de Sonora**

**“Síntesis de L-Prolina-KCl y  
caracterización de sus propiedades  
ópticas no lineales”**

**TESIS  
PARA OBTENER EL GRADO DE:  
MAESTRIA EN CIENCIAS (FÍSICA)**

**Que presenta:  
LF. Keren Hapuc Gutiérrez Acosta**

**Dirigido por:  
Dr. Mario Enrique Álvarez Ramos**

**Hermosillo, Sonora. Junio de 2011.**

# Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



**"El saber de mis hijos  
hará mi grandeza"**



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

*Dedico este trabajo a las personas que me han brindado su apoyo en todo momento. A mi familia con la que he compartido grandes esfuerzos y gratos momentos. A las personas que han contribuido en mi crecimiento profesional y personal.*

## *Agradecimientos*

*A Dios porque me da salud para ver cumplida otra meta en mi vida.*

*Durante este período he tenido el gusto de poder trabajar con personas que no sólo me han aportado y transmitido su alto potencial científico, sino que también he podido aprender de ellas a nivel humano.*

*En especial quiero agradecer a mi tutor, Dr. Santos Jesús Castillo y su esposa Rosalba, gracias por todos sus consejos y apoyo; porque son personas incondicionales!!!.*

*Al Dr. Mario Enrique Álvarez Ramos, gracias por sus indicaciones a lo largo de la escritura de este trabajo y por el tiempo dedicado en el laboratorio.*

*Agradezco el esfuerzo de quienes hicieron posible este proyecto haciendo aportaciones en sus diferentes etapas. Al Dr. Mario Flores Acosta y al M.C. Abraham Mendoza por su ayuda en las medidas de difracción de Rayos  $x$ , a Marcos y Raúl de ingeniería química a quienes tuve el gusto de conocer recientemente y quienes fueron una gran ayuda en las medidas de TGA-DTA.*

*También he de recordar a mis compañeros de la maestría, quienes fueron un apoyo fundamental para mí. Con todos ellos he compartido momentos muy agradables que nunca olvidaré.*

*A todo el personal académico, técnico y administrativo del CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN FÍSICA DE LA UNIVERSIDAD DE SONORA (CIFUS), y por supuesto, al CONACYT que me otorgó la beca para llevar a cabo mis estudios.*

*Al comité revisor de mi tesis: Dr. Mario Enrique Álvarez Ramos, Dr. Santos Jesús Castillo, Dr. Rafael García Gutiérrez y Dra. Josefina Alvarado Rivera. A todos ustedes muchas gracias!!!*

*Quiero agradecer muy especialmente a mi familia por todo su apoyo durante este tiempo. A mis padres Moisés Gutiérrez y Martha Acosta, a quienes debo todo; gracias por el cariño y amor que siempre me han dado, por darme la fuerza para irme superando. A mis hermanos Moisés, Jemima y Cesia con quienes he compartido muchísimas vivencias y que me han enseñado; a cada uno de ellos los admiro y quiero. A mi cuñada Mabel y mi sobrina Marysú por sus besos y sus sonrisas, gracias por todo su amor. A mi abuela Emilia y abuelo Juan, porque son ejemplo de luchadores incansables. A la familia López Martínez por sus oraciones, muchísimas gracias!!!*

*A Frank, mi esposo y mejor amigo, gracias por la paciencia y complicidad que me has mostrado en todo momento, te agradezco tu apoyo, comprensión y confianza.*

*A todas las personas que de una u otra forma estuvieron involucradas en este trabajo.*

*Muchas gracias!!!*

*Keren*

## ÍNDICE

1. RESUMEN. . . . .	1
2. INTRODUCCIÓN. . . . .	2
3. MARCO TEÓRICO. . . . .	5
3.1 AMINOÁCIDOS. . . . .	5
3.1.1 Clasificación de los aminoácidos. . . . .	5
3.1.2 Propiedades de los aminoácidos. . . . .	9
3.2 SISTEMAS CRISTALINOS Y PROCESO DE CRISTALIZACIÓN. . . . .	12
3.2.1 Clasificación de los cristales. . . . .	13
3.2.2 Diferentes Sistemas cristalinos. . . . .	15
3.2.3 Redes de Bravais. . . . .	16
3.2.4 Forma de las intersecciones cristalinas. . . . .	17
3.2.5 Cristalización. . . . .	20
3.2.6 Proceso de cristalización. . . . .	21
3.3. GENERACIÓN DE SEGUNDO ARMÓNICO (SHG). . . . .	23
3.3.1 Historia de SHG. . . . .	23
3.3.2 Dieléctricos. . . . .	25
3.3.3 Definición de polarización. . . . .	26
3.3.3.1 Medio isótropo. . . . .	27
3.3.3.2 Medio anisótropo. . . . .	27
3.3.4. Interacción de ondas electromagnéticas con la materia; derivación de las ecuaciones acopladas. . . . .	31
3.4. MATERIALES ÓPTICOS NO-LINEALES. . . . .	42
3.4.1 Antecedentes de Materiales Ópticos No-Lineales. . . . .	42

4. OBJETIVOS. ....	48
5. TÉCNICAS EXPERIMENTALES. ....	49
5.1 Síntesis de cristales. ....	49
5.2 Métodos de caracterización. ....	51
5.2.1 Microscopia óptica. ....	52
5.2.2 Caracterización por Difracción de Rayos X. ....	53
5.2.3 Espectroscopia ultravioleta-visible-infrarrojo (UV-VIS-NIR).57	
5.2.4 Análisis Termo-gravimétrico y Térmico Diferencial (TGA/DTA). ....	59
5.2.5 Generación del segundo armónico. ....	61
6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN. ....	63
6.1. Observación por medio de microscopia óptica. ....	63
6.2. Caracterización estructural. Resultados de RX. ....	65
6.3. Caracterización por espectroscopia UV-VIS-NIR. ....	69
6.4. Análisis Termo-Gravimétrico (TGA) y Térmico-Diferencial (DTA). .	70
6.5. Generación del Segundo Armónico. ....	72
7. CONCLUSIONES. ....	76
8. REFERENCIAS. ....	77
9. APÉNDICES. ....	80

### **LISTA DE TABLAS**

TABLA 1. Aminoácidos Esenciales y No Esenciales. ....	7
TABLA 2. Diferentes Sistemas cristalinos. ....	15
TABLA 3. Resultados del ajuste cuadrático de la eficiencia de segundo armónico para L-Prolina- KCl y GSN. ....	75

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estructura básica de un aminoácido. . . . .	5
Figura 2. Estructura química de la Prolina. . . . .	8
Figura 3. Carácter anfótero de los aminoácidos. . . . .	10
Figura 4. Distintas formas de comportamiento de los aminoácidos. . . . .	11
Figura 5. Red Cristalina. . . . .	12
Figura 6. Estructura Cristalina del Cloruro de potasio (KCl) . . . . .	13
Figura 7. Redes de Bravais. . . . .	16
Figura 8. Diagrama de las diferentes etapas del proceso de cristalización. . . . .	22
Figura 9. Diagrama esquemático de generación de segundo armónico en una muestra. . . . .	24
Figura 10. Propagación de una onda electromagnética. . . . .	31
Figura 11. Mezcla de tres ondas en un medio no-lineal, a) generación de una onda a partir de dos; b) generación de dos ondas a partir de una. . . . .	36
Figura 12. Generación del segundo armónico. . . . .	37
Figura 13. Fenómeno óptico lineal y no lineal en un material. . . . .	43
Figura 14. Cristal de LASN. . . . .	44
Figura 15. Cristal de L-Treonina crecido por evaporación lenta. . . . .	45
Figura 16. Cristal de LPLCM crecido por evaporación lenta. . . . .	46
Figura 17. Espectro FTIR de LPLCM. . . . .	47
Figura 18. Espectro de transmisión en el rango UV-VIS-NIR. . . . .	47
Figura 19. Microscopio óptico marca Olympus MIC-D. . . . .	52
Figura 20. Técnica de difracción de rayos x. . . . .	54
Figura 21. Difractómetro de rayos x. . . . .	55
Figura 22. Fotografía del Espectrofotómetro. . . . .	58

Figura 23. Diagrama Funcional del Espectrofotómetro. . . . .	58
Figura 24. SDT 2960 Simultaneous DTA-TGA. . . . .	60
Figura 25. Muestra del cristal para realizar el análisis SHG. . . . .	61
Figura 26. Diagrama esquemático para la generación y caracterización del segundo armónico. . . . .	62
Figura 27. Fotografía del equipo para la generación y caracterización del segundo armónico. . . . .	62
Figura 28. Cristal de L-Prolina-KCl. . . . .	63
Figura 29. Cristal de L-Prolina –KCl. . . . .	64
Figura 30..Patrón de difracción del KCl. . . . .	65
Figura 31. Patrón de difracción de L-prolina. . . . .	66
Figura 32. Patrón de difracción L-Prolina-KCl. . . . .	67
Figura 33. Patrón de difracción de KCl, L-prolina y L-Prolina-KCl. . . . .	68
Figura 34. Absorción de L-Prolina- KCl. . . . .	69
Figura 35. Curvas de TGA- DTA para la muestra L-Prolina-KCl. . . . .	70
Figura 36. Spot de la señal de segundo armónico para el L-Prolina-KCl. . . . .	72
Figura 37. Características espectrales de la señal de segundo armónico. . . . .	72
Figura 38. Comportamiento espectral en función de la intensidad del pulso de 1064 nm de la señal de segundo armónico. . . . .	73
Figura 39. Ajuste cuadrático de la eficiencia para el láser construido a partir de la generación del segundo armónico para L-Prolina-KCl y GSN. . . . .	74

## 1. RESUMEN

Los materiales ópticos no lineales (NLO) de segundo orden son de gran atractivo por sus múltiples aplicaciones en tecnologías optoelectrónicas. Los materiales semiorgánicos tienen el potencial para combinar la alta no linealidad óptica que no poseen los materiales inorgánicos y flexibilidad química de orgánicos. Así, la investigación extensa en esta dirección ha causado el descubrimiento de una serie de nuevos cristales semiorgánicos NLO. En la literatura se muestra que varios aminoácidos ofrecen una gama de opciones para sintetizar nuevos materiales semiorgánicos que exponen propiedades NLO mejoradas. La L-Prolina es un aminoácido abundante en colágeno y excepcional entre los aminoácidos porque este es el único en el cual el grupo de amina es la parte de un anillo de pirrolidino, haciéndolo rígido y direccional en sistemas biológicos. La L-Prolina ha sido explotada para la formación de sales con diferentes ácidos orgánicos e inorgánicos. En este trabajo se presentan los resultados obtenidos de la síntesis y el crecimiento de un nuevo cristal semiorgánico L-Prolina-KCl; empleando la técnica de saturación por evaporación lenta se obtuvo un cristal transparente e incoloro de 16 x 6 x 5 mm<sup>3</sup>. El estudio de difracción de rayos X del cristal revelan una nueva estructura cristalina. Mediante UV-Vis-NIR se encontró que el cristal es transparente en el rango de longitud de onda de 300-800 nm. El estudio TGA-DTA muestra que la L-Prolina-KCl es estable térmicamente debajo de los 200°C. Se llevó a cabo experimentos de generación de segundo armónico para demostrar el doblamiento de frecuencia y estudios sobre la eficiencia. Los resultados experimentales muestran que el cristal de L-Prolina-KCl es un buen candidato para aplicaciones ópticas no lineales por sus propiedades ópticas y térmicas.

## 2. INTRODUCCIÓN

Con la invención del láser en la década de los 60's se fortaleció la idea de controlar la luz para su aplicación en diversos campos, originando la investigación de métodos más rápidos y eficientes de generación, transmisión, manipulación y detección de luz en diversos intervalos de longitudes de onda. Una de las áreas más beneficiada con el desarrollo del láser ha sido la óptica no-lineal, que estudia los fenómenos que ocurren cuando un material interactúa con radiación electromagnética intensa. Los procesos no-lineales permiten alterar las propiedades de luz intensa que se propaga en un medio, presentando la posibilidad de mezclar y convertir frecuencias de ondas de luz a través de un medio no-lineal. Estos procesos permiten simplificar sistemas ópticos-electrónicos y desarrollar fuentes de luz que emitan en determinadas longitudes de onda, lo cual tiene aplicaciones en áreas como telecomunicaciones, medicina, espectroscopia, monitoreo atmosférico, generación de pulsos ultracortos entre otras. Puesto que el láser es la única fuente capaz de crear luz lo suficientemente intensa para observar fenómenos no-lineales, el primer experimento en óptica no-lineal se realizó en 1961, un año después de la invención del láser. La "Generación del Segundo Armónico" (SHG por sus siglas en inglés) consistió en doblar la frecuencia de emisión de un láser de rubí usando un cristal de cuarzo, convirtiendo su longitud de onda de 694nm a 347 nm <sup>[1]</sup>.

Algunos de los principales láseres comerciales utilizados para la generación de procesos no-lineales son los láseres de diodo que producen radiación continua, los de Nd:YAG con Q-switch que producen pulsos de nanosegundos (de orden de  $10^{-9}$  segundos) o con modos amarrados para pulsos de picosegundos (de orden de  $10^{-12}$  segundos) y los láseres de Ti:zaf que producen pulsos de femtosegundos (de orden de  $10^{-15}$  segundos).

Los procesos ópticos no-lineales se clasifican de acuerdo al orden de la susceptibilidad eléctrica que se presenta en un medio no-lineal ( $\chi^1, \chi^2, \chi^3 \dots \chi^n$ ), las cuales son constantes de proporcionalidad entre el campo eléctrico o

potencias de éste y la polarización inducida en el material. En el caso de ondas monocromáticas incidentes:

Una  $\chi^1$  origina fenómenos ópticos de 1er orden o lineales, como la absorción, reflexión y dispersión. Una  $\chi^2$  origina procesos no-lineales de 2º orden, como el efecto Pockels, la mezcla de 3 ondas y la generación del segundo armónico. Una  $\chi^3$  origina procesos no-lineales de 3er orden, como el efecto Kerr, el efecto Raman, la mezcla de 4 ondas, la generación del tercer armónico, el autoenfocamiento y la conjugación de fase. Entre mayor sea el orden de un proceso no-lineal a generar, mayor intensidad se requiere en el haz incidente lo cual representa una limitación para producir señales con niveles altos de energía.

El proceso óptico no-lineal que nos interesa en esta tesis es la generación del segundo armónico, que es un proceso no-lineal de 2º orden mediante el cual se duplica la frecuencia de una onda monocromática incidente. Sin embargo, es importante considerar que los procesos no-lineales de 2º orden son difíciles de obtener debido a la dispersión del índice de refracción, que provoca que las ondas que se generan a lo largo del medio no-lineal a una frecuencia diferente de la señal incidente se desfasen entre sí e interfieran destructivamente, haciendo deficiente el proceso de conversión de frecuencias.

Para el caso específico de la generación del segundo armónico, la intensidad  $I_{2\omega}$  de la señal generada en función de la longitud  $L$  del medio está dada por la siguiente expresión:

$$I_{2\omega}(L) \propto \left[ \frac{\omega L \chi_{ef}^2}{n_{2\omega} c} \right] I_{\omega}^2 \text{sen}^2 \frac{\Delta k L}{2}$$

Donde  $\omega$  es la frecuencia angular de la onda incidente,  $\chi_{ef}^2$  es la susceptibilidad efectiva de 2º orden del material que depende de la polarización de las ondas involucradas en el proceso,  $n_{2\omega}$  es el índice de refracción del medio a la frecuencia  $2\omega$ ,  $c$  es la velocidad de la luz,  $I_{\omega}$  es la intensidad de la onda

incidente y  $\Delta k = k_{2\omega} - 2k_{\omega}$ , donde  $k_{\omega}$  y  $k_{2\omega}$  son las magnitudes de los vectores de onda del haz incidente y el haz del segundo armónico generado, respectivamente. Las magnitudes de los vectores de onda están dadas por  $k_{\omega} = \frac{n_{\omega}\omega}{c}$  y  $k_{2\omega} = \frac{n_{2\omega}\omega}{c}$ , donde  $n_{\omega}$  es el índice de refracción a la frecuencia  $\omega$ . El término  $\text{sen}^2 \frac{\Delta k L}{2}$  es el resultado del desfaseamiento entre las ondas del segundo armónico que se generan a través del medio no-lineal de longitud  $L$ , y que se propagan en forma colineal con la onda incidente.

Por otro lado, recientemente se reportó la síntesis de cristales semiorgánicos a base del aminoácido L-Prolina ( $C_5H_9NO_2$ ) y Cloruro de Litio (LiCl); el cual presenta el doble de eficiencia de la señal de segundo armónico en comparación con fosfato de Potasio dihidrogenado (KDP) <sup>[2]</sup>. En la síntesis de L-Prolina con Cloruro de Litio, desarrollada mediante el método de evaporación lenta, se utilizó L-Prolina y Cloruro de Litio en una concentración equimolar (1:1) y agua didestilada, dicha solución se sometió al proceso de evaporación lenta a temperatura ambiente.

Se propuso desarrollar el presente trabajo en el cual se realizó la síntesis de L-Prolina ( $C_5H_9NO_2$ ) y Cloruro de Potasio (KCl), para ver la eficiencia de la señal de segundo armónico y hacer una comparación con respecto a los resultados ya obtenidos de los materiales; fosfato de Potasio dihidrogenado (KDP), glicina nitrato de sodio (GSN), Niobato de Litio ( $LiNbO_3$ ). Posteriormente, se llevó a cabo la caracterización de los materiales sintetizados por diferentes técnicas entre las que se incluyen microscopía óptica, para observar la morfología y tamaño de los cristales, difracción de rayos X para determinar las diferentes fases y estructuras que están presentes en los compuestos. También se realizó la caracterización de las propiedades ópticas de los materiales, específicamente la absorción óptica en la región UV-Vis-NIR y posteriormente se realizó el análisis térmico, con las pruebas de análisis termogravimétrico (TGA) y análisis térmico diferencial (DTA). Se realizó generación de segundo armónico, para conocer la eficiencia del material.

### 3. MARCO TEÓRICO

#### 3.1 AMINOÁCIDOS

Los aminoácidos son sustancias cristalinas, casi siempre de sabor dulce; tienen carácter ácido como propiedad básica y actividad óptica; químicamente son ácidos carbónicos con, por lo menos, un grupo amino por molécula. Son 20 aminoácidos diferentes los componentes de las proteínas. Las plantas pueden sintetizar todos los aminoácidos, nuestro cuerpo solo sintetiza 16.

Los aminoácidos constan de un C central; llamado carbono- $\alpha$ , unido a un grupo amino o nitrogenado ( $-\text{NH}_2$ ) y a un grupo Carboxílico o ácido ( $-\text{COOH}$ ) en el otro extremo, y a R llamado resto, residuo o cadena lateral. En la figura 1 se muestra la estructura básica de un aminoácido.

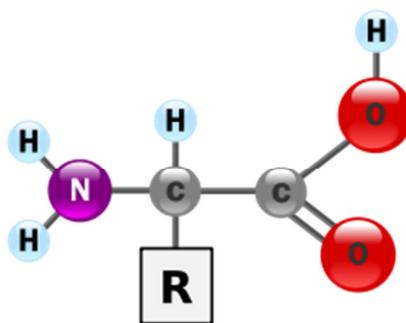


Figura 1. Estructura básica de un aminoácido.

##### 3.1.1 Clasificación de los aminoácidos

Cada uno de los 20  $\alpha$ -aminoácidos (grupo amino que está unido al carbono adyacente al carboxílico) encontrados en las proteínas se puede distinguir por la sustitución de los grupos-R (estructura variable, que determina la identidad y las propiedades de los diferentes aminoácidos) en el átomo del carbono- $\alpha$ . Existen dos clases amplias de aminoácidos de acuerdo a el grupo -R, es hidrofóbicos o hidrofílicos.

Los aminoácidos hidrofóbicos tienden a rechazar el ambiente acuoso y, por lo tanto, residen predominantes dentro de las proteínas. Esta clase de aminoácidos no se ionizan ni participan en la formación de enlaces de H. Los aminoácidos hidrofílicos tienden a interactuar con el ambiente acuoso, están implicados a menudo en la formación de enlaces de H y se encuentran predominantemente en las superficies externas de las proteínas o en los sitios reactivos de las enzimas.

Los aminoácidos están clasificados en ESENCIALES y NO ESENCIALES y esto depende del procedimiento mediante el cual nuestro cuerpo los obtiene. Los aminoácidos esenciales son nueve, y el hombre los debe obtener de la dieta ya que no los puede producir su propio organismo, estos son: histidina, isoleucina, leucina, lisina, metionina, fenilalanina, treonina, triptofano y valina.

Los aminoácidos no esenciales son aquellos que pueden ser elaborados por el organismo a partir de otros aminoácidos y otros nutrientes que se obtienen de la dieta diaria, entre ellos se encuentran la alanina, arginina, asparagina, ácido aspartico, cisteina, cística, ácido glutámico, glutamina, glicina, ornitina, prolina, serina, taurina, y tirosina. En la tabla I se muestran los diferentes aminoácidos conocidos.

**TABLA I. Aminoácidos Esenciales y No Esenciales.**

Alanina	<i>Ala</i>	<b>A</b>
Arginina	<i>Arg</i>	<b>R</b>
Asparagina	<i>Asn</i>	<b>N</b>
Aspártico	<i>Asp</i>	<b>D</b>
Cisteina	<i>Cys</i>	<b>C</b>
Fenilalanina	<i>Phe</i>	<b>F</b>
Glicina	<i>Gly</i>	<b>G</b>
Glutámico	<i>Glu</i>	<b>E</b>
Glutamina	<i>Gln</i>	<b>Q</b>
Histidina	<i>His</i>	<b>H</b>
Isoleucina	<i>Ile</i>	<b>I</b>
Leucina	<i>Leu</i>	<b>L</b>
Lisina	<i>Lys</i>	<b>K</b>
Metionina	<i>Met</i>	<b>M</b>
Prolina	<i>Pro</i>	<b>P</b>
Tirosina	<i>Tyr</i>	<b>Y</b>
Treonina	<i>Thr</i>	<b>T</b>
Triptófano	<i>Trp</i>	<b>W</b>
Serina	<i>Ser</i>	<b>S</b>
Valina	<i>Val</i>	<b>V</b>

En el presente trabajo utilizamos la L-Prolina que forma un compuesto nuevo con la sal inorgánica KCl. La prolina constituye la excepción del grupo de los 20 aminoácidos ya que es un iminoácido; un iminoácido es cualquier molécula que contenga tanto un grupo funcional imino (C=NH) como un carboxilo (-C(=O)-OH). En la figura 2 se muestra la estructura química de la prolina.

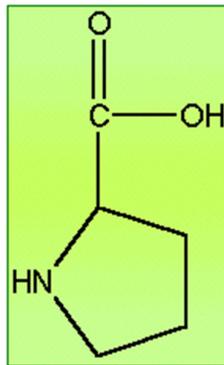


Figura 2. Estructura química de la prolina.

La prolina mejora la textura de la piel porque ayuda a producir colágeno y a reducir su pérdida como resultado del proceso de envejecimiento. También ayuda a reparar los cartílagos y a fortalecer las articulaciones, los tendones y el músculo cardíaco.

### 3.1.2 Propiedades de los aminoácidos

Los aminoácidos son compuestos sólidos; incoloros; cristalizables; de elevado punto de fusión (habitualmente por encima de los 200 °C); solubles en agua; con actividad óptica y con un comportamiento anfótero.

- **Propiedades ópticas.**

Todos los aminoácidos excepto la glicina tienen el carbono alfa asimétrico, lo que les confiere actividad óptica; esto es, sus disoluciones desvían el plano de polarización cuando un rayo de luz polarizada las atraviesa. Si el desvío del plano de polarización es hacia la derecha (en sentido horario), el compuesto se denomina dextrógiro, mientras que si se desvía a la izquierda (sentido antihorario) se denomina levógiro. Un aminoácido puede en principio existir en sus dos formas enantioméricas (una dextrógira y otra levógira), pero en la naturaleza lo habitual es encontrar sólo una de ellas.

Estructuralmente, las dos posibles formas enantioméricas de cada aminoácido se denominan configuración D o L dependiendo de la orientación relativa en el espacio de los 4 grupos distintos unidos al carbono alfa. El hecho de que sea dextrógiro no quiere decir que tenga configuración D.

- **Propiedades químicas.**

Las que afectan al grupo carboxilo, como la descarboxilación, etc.  
Las que afectan al grupo amino, como la desaminación. Las que afectan al grupo **R**.

Los aminoácidos y las proteínas se comportan como sustancias *buffer*; es una o varias sustancias químicas que afectan a la concentración de los iones de hidrógeno en el agua.

- **Propiedades ácido-básicas.**

Comportamiento de cualquier aminoácido cuando se ioniza. Cualquier aminoácido puede comportarse como ácido y como base; se denominan sustancias anfóteras. Se muestra este comportamiento en la figura 3.

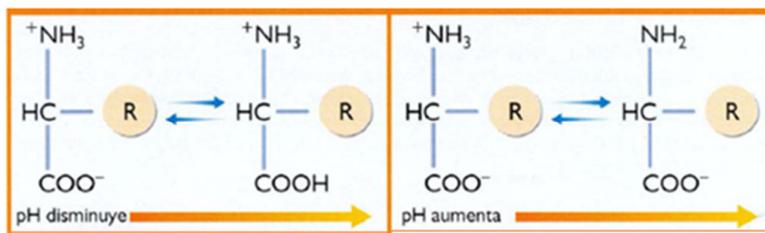


Figura 3. Carácter anfótero de los aminoácidos.

En disolución acuosa, los aminoácidos muestran un comportamiento anfótero, es decir pueden ionizarse, dependiendo del pH; los aminoácidos a pH bajo (ácido) se encuentran mayoritariamente en su forma catiónica (con carga positiva), y a pH alto (básico) se encuentran en su forma aniónica (con carga negativa). Los aminoácidos a pH bajo liberan protones quedando ( $\text{COO}^-$ ), luego como base; los grupos  $\text{NH}_2$  captan protones, quedando como ( $\text{NH}_3^+$ ), ó pueden aparecer como ácido y base a la vez. En este caso los aminoácidos se ionizan doblemente, apareciendo una forma dipolar iónica llamada zwitterionica.

Cuando una molécula presenta carga neta cero está en su punto isoeléctrico (es el pH al que una sustancia anfótera tiene carga neta cero, el 100% del aminoácido se encuentra en estado de zwitterion). Si un aminoácido tiene un punto isoeléctrico de 6,1 su carga neta será cero cuando el pH sea 6,1. Existe un pH para el cual el 50% del aminoácido se encuentra en forma de zwitterion y el 50% con carga (+) llamado  $\text{PK}_1$  y para el pH en el cual el 50% del aminoácido se encuentra en

forma de zwitterion y el 50% con carga (-) se llama  $pK_2$ . En la figura 4 se muestran estos comportamientos.

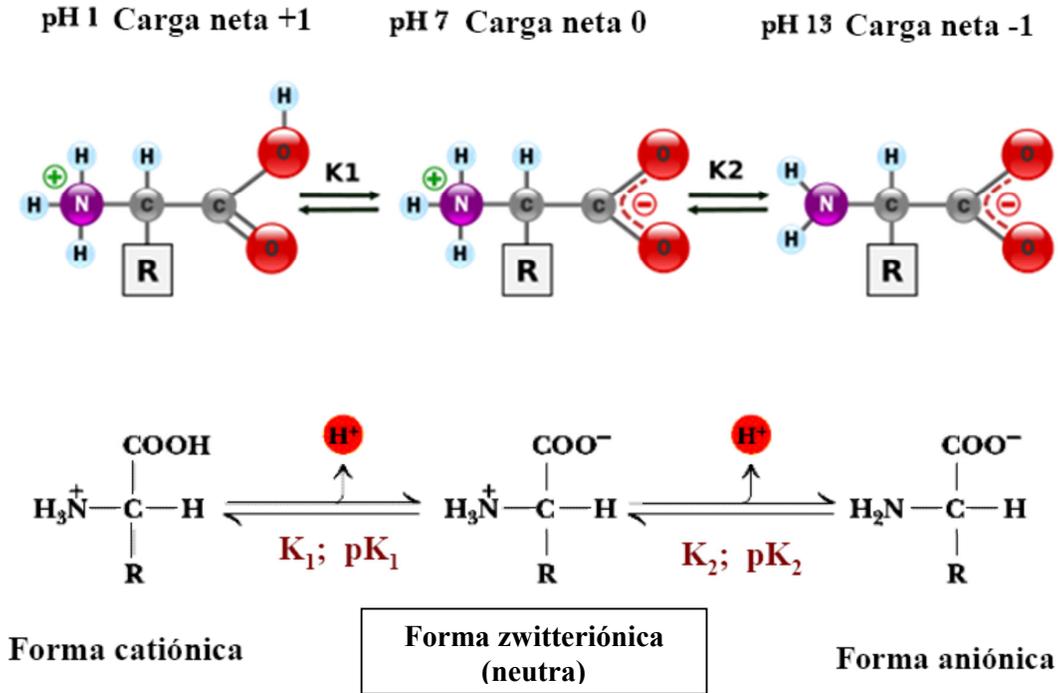


Figura 4. Distintas formas de comportamiento de los aminoácidos.

Es de suma importancia conocer el  $pK$  para el cálculo del punto isoeléctrico ( $pI$ ) de los aminoácidos. El **punto isoeléctrico** es el  $pH$  al que una sustancia anfótera tiene carga neta cero. El concepto es particularmente interesante en los aminoácidos. A este valor de  $pH$  la solubilidad de la sustancia es casi nula. Para calcularlo se deben utilizar los  $pK_a$ .

$$pI = \frac{pK_{\alpha_1} + pK_{\alpha_2}}{2}$$

### 3.2 SISTEMAS CRISTALINOS Y PROCESO DE CRISTALIZACIÓN

Un cristal es una disposición simétrica de átomos, iones o moléculas dispuestos en un modelo tridimensional repetitivo. Si los centros de las unidades materiales se reemplazan por puntos, el sistema de puntos resultantes se llama reticulado o red cristalina; el cual es mostrado en la figura 5.

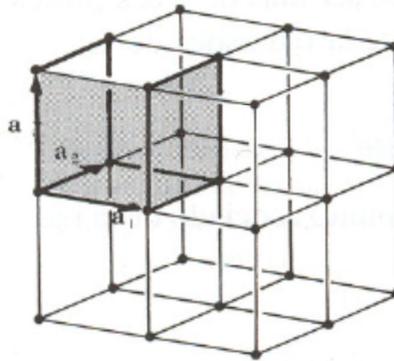


Figura 5. Red Cristalina.

Utilizando una red de líneas que unen los puntos de retículo, una red cristalina puede dividirse en partes idénticas llamadas celdas unitarias. Teóricamente una red cristalina puede reproducirse apilando en tres dimensiones sus celdas unitarias. Los tipos más sencillos de celdas unitarias son las celdas unitarias cúbicas. Es posible tener puntos en posiciones diferentes de las esquinas de las celdas unitarias. En la celda unitaria cúbica centrada en el cuerpo, un punto se halla en el centro de la celda. En la celda unitaria cúbica centrada en las caras un punto se halla en el centro de cada cara de la celda. La celda unitaria cúbica simple contiene el equivalente de un solo átomo. La celda unitaria cúbica centrada en el cuerpo contiene dos átomos. La celda unitaria centrada en las caras contiene el equivalente de cuatro átomos. En la figura 6 se presenta la red cristalina particular del Cloruro

de Potasio (KCl) con estructura cristalina cúbica centrada en las caras, se fractura fácilmente en tres direcciones.

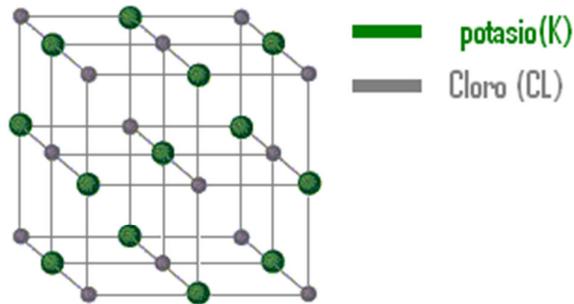


Figura 6. Estructura Cristalina del Cloruro de potasio (KCl).

### 3.2.1 Clasificación de los cristales

Podemos clasificar a los cristales en cuatro tipos de acuerdo a la composición del cristal.

- **Los cristales iónicos.** Los iones positivos y negativos están sostenidos en la red cristalina por atracciones electrostáticas. Debido a que las fuerzas son fuertes, las sustancias iónicas tienen puntos de fusión elevados. Los cristales iónicos son duros y frágiles. Debido al movimiento de un plano de iones sobre otro, los iones con la misma carga se repelen mutuamente. El cristal se rompe en pedazos, estos son buenos conductores de electricidad cuando están fundidos o en solución.
- **Los cristales moléculas.** Las moléculas ocupan posiciones de red o reticulado en los cristales de los compuestos covalentes. Las fuerzas intermoleculares que mantiene las moléculas en la estructura cristalina no son tan fuertes como las fuerzas electrostáticas que mantienen juntos

los cristales iónicos. Unos pocos compuestos moleculares se disocian muy ligeramente y producen bajas concentraciones de iones.

- **Las redes cristalinas.** los átomos ocupan posiciones del retículo y están unidos por una red de enlaces covalentes. Todo el cristal puede considerarse como una molécula gigante. El diamante es un ejemplo de este tipo de cristal. Los materiales de este tipo tienen puntos de fusión elevados y son extremadamente duros debido al gran número de enlaces covalentes que tendrían que romper para destruirse la estructura cristalina.
- **Los cristales metálicos.** Los electrones externos de los átomos metálicos están débilmente retenidos y se mueven libremente a través del cristal metálico. El resto de los átomos metálicos, los iones positivos, ocupan posiciones fijas en el cristal. La nube negativa de los electrones que se mueven libremente, algunas veces llamadas gas electrónico o mar de electrones, mantiene junto al cristal. Esta fuerza de enlace es llamada enlace metálico.

### 3.2.2. Diferentes Sistemas cristalinos

Un sólido cristalino se construye a partir de la repetición en el espacio de una estructura elemental paralelepípedica denominada celda unitaria. En función de los parámetros de red, es decir, de las longitudes de los lados o ejes del paralelepípedo elemental y de los ángulos que forman, se distinguen siete sistemas cristalinos, los cuales se muestran en la tabla 2.

**TABLA 2. Diferentes Sistemas cristalinos.**

<b>Sistema Cristalino</b>	<b>Ejes</b>	<b>Angulos entre ejes</b>
Cúbico	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Tetragonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Ortorrómbico	$a \neq b \neq c \neq a$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Hexagonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$
Trigonal (o Romboédrica)	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
Monoclínico	$a \neq b \neq c \neq a$	$\alpha = \gamma = 90^\circ; \beta \neq 90^\circ$
Triclínico	$a \neq b \neq c \neq a$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma$ $\alpha, \beta, \gamma \neq 90^\circ$

En función de las posibles localizaciones de los átomos en la celda unitaria se establecen 14 estructuras cristalinas básicas, las denominadas redes de Bravais.

### 3.2.3. Redes de Bravais

Hay siete sistemas cristalográficos y cuatro tipos diferentes de celdas unitarias deberían existir 28 redes diferentes. En realidad, el número total de redes posibles se reduce a 14 y son conocidas como Redes de Bravais [3]. Se puede demostrar que cualquier red no incluida se puede reducir a una de las catorce; las cuales son mostradas en la figura 7.

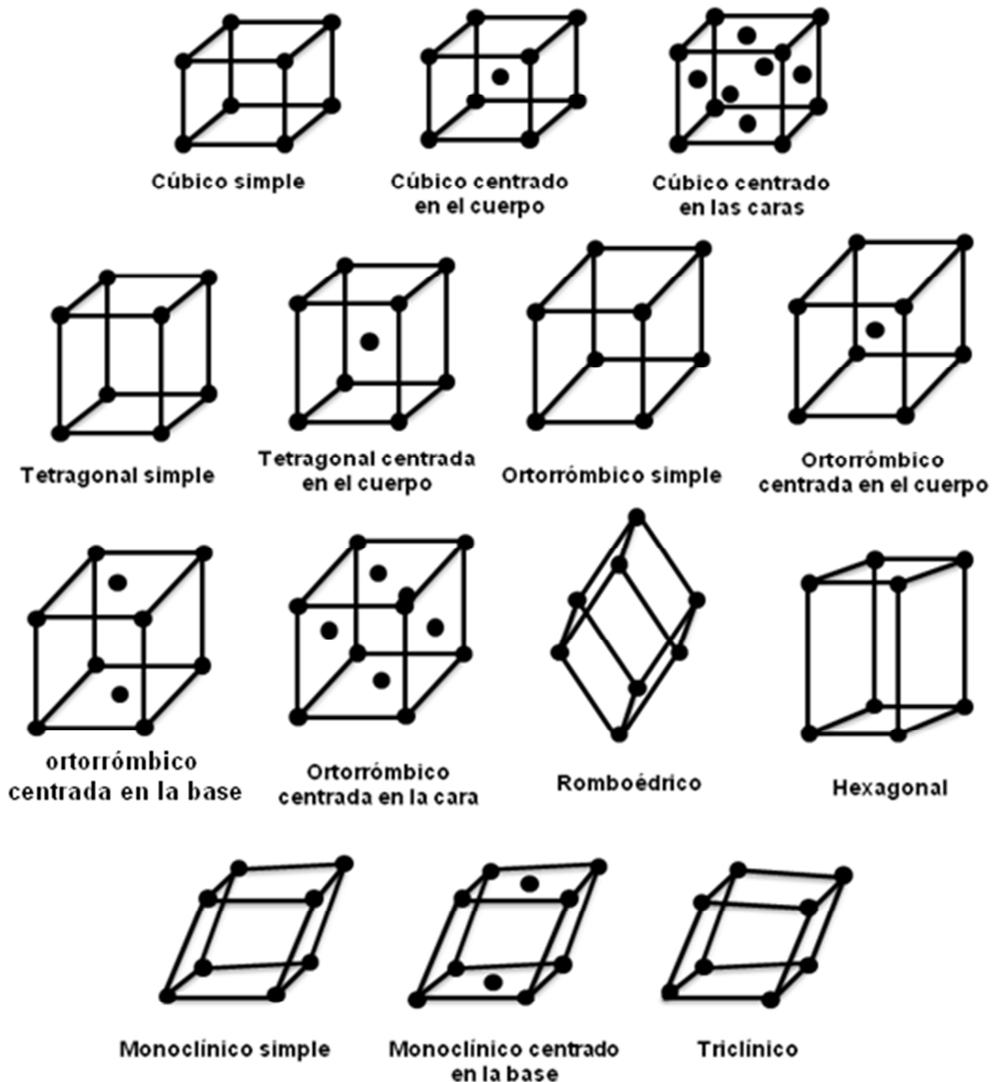


Figura 7. Redes de Bravais.

### 3.2.4. Forma de las intersecciones cristalinas

El cristal es una forma idealizada, un modelo para comprender sus propiedades, el porque de las formas, etc. Al examinar las formas naturales vemos imperfecciones, las cuales han sido detectadas por estudios con rayos X, de forma indirecta, ya se han podido observar directamente por microscopio de alta resolución. Al observarlo de forma indirecta vemos que hay errores en la continuidad del edificio cristalino. Estos errores son frecuentes en los minerales y son muy importantes o básicos en la materia cristalina puesto que afectan a sus propiedades físicas, como la resistencia, conductibilidad eléctrica, color, flexibilidad, etc.

La clasificación de tipos de imperfecciones no es fácil. En una aproximación estableceremos una serie de categorías teniendo en cuenta el efecto que producen <sup>[3]</sup>.

:

- **Imperfecciones relativas a su extensión (su propia limitación):** En las caras existe una tendencia a absorber agua ó a depositarse determinadas partículas ó también se pueden depositar de forma ordenada partículas líquidas. En los bordes de grano son suspendidos determinados cristales donde la energía potencial aumenta en donde se producen procesos de recristalización del estado sólido. Número de direcciones en y se extiende el orden cristalino, el cristal puede ser mono, bi ó tridimensional.
- **Composición química:** la estructura de una sustancia cristalina viene determinado en primer lugar por la localización de las partículas que forman esa estructura. Intervienen las leyes de coordinación. En una sustancia de composición variada, puede ocurrir que distintos átomos ó iones de igual o parecido tamaño jueguen un papel similar químicamente en la estructura, de tal forma que se puedan producir intercambios entre las posiciones de estos iones. Al producirse estos intercambios no afecta

a la geometría de la estructura pero si altera la periodicidad del retículo cristalino. Este fenómeno recibe el nombre de sustitución y juega un papel muy importante en el isomorfismo. Se pueden producir distintos tipos de sustitución (amónicas, lationicas, vacancias), ocupación de huecos por átomos distintos a los que componen la estructura cristalina, todas están relacionadas con la composición química del cristal.

- **Otro grupo de imperfecciones está relacionado con la constante cristalográfica.**

En el cristal real la constante se ve afectada por dislocaciones (defectos cristalinos) que surgieron para explicar el fenómeno de deslizamiento en las estructuras metálicas. Estas dislocaciones son líneas donde se altera la constante de la estructura cristalina. La consecuencia es la aparición de un cristal mosaico, zonas del cristal bueno que está unido o rodeado por dislocaciones.

En el cristal ideal todas las partículas que lo componen ocupan puestos discretos en la red cristalina. Pero en la realidad no es así, ocurre que esas partículas oscilan en torno a su posición de equilibrio y esto es lo que llamamos "agitación térmica en los sólidos". Estos a veces pueden transformarse en verdaderas rotaciones cuando aumenta la temperatura por ejemplo y estas llegan a modificar la simetría de la sustancia, es de esta forma como se explica el polimorfismo (con igual composición y distinta estructura) en otros casos el movimiento puede llegar a ser tan importante, como para producir migraciones iónicas o atómicas en estado sólido. Para que se produzca la migración se necesitan condiciones especiales y la existencia de imperfecciones cristalinas.

- **Otra forma de clasificar las imperfecciones es dependiendo de su dimensión:**
  - **defectos puntuales:** son de dimensiones atómicas y por tanto, no son observables con un microscopio ordinario, necesitamos microscopios electrónicos de alta resolución. Lo podemos dividir en tres grupos fundamentalmente:
    - **de sustitución:** estos se producen cuando una posición atómica aparece por un átomo de distinta naturaleza a la que le correspondería en la estructura ideal. Al átomo extraño se le llama “impureza” y los átomos que se pueden intercambiar mutuamente los llamamos “átomos vicariantes”. Un caso especial de sustancia se logra cuando dos átomos de dimensiones similares y grupo que entran a formar parte de un compuesto original, son los “cristales mixtos”, que son los que tienen composición química intermedia entre dos extremos puros.
    - **·vacancias:** que se produce cuando una posición atómica queda sin ocupar.
    - **·átomos intersticiales:** se produce cuando al ocupar un átomo un espacio vacío que no es su posición atómica normal.

Los defectos puntuales no aparecen aislados en los cristales, como por ejemplo la sucesión de dos lugares vacantes de un anión y un catión se conoce como “defecto Schottky”, vacancias de un lugar aniónico y un lugar catiónico, son defectos puntuales bastante estable en la estructura, se dan con más frecuencia. Otra asociación llamada “defecto Frenkel” y se trata de la asociación de una vacancia y un átomo intersticial. Aunque este no es tan frecuente.

### 3.2.5. Cristalización

La cristalización es una operación de transferencia de materia en la que se produce la formación de un sólido (cristal o precipitado) a partir de una fase homogénea (solute en disolución o en un fundido). Destaca sobre otros procesos de separación por su potencial para combinar purificación y producción de partículas en un solo proceso. Comparado con otras operaciones de separación la cristalización en disolución presenta varias ventajas:

- El factor de separación es elevado (producto casi sin impurezas). En bastantes ocasiones se puede recuperar un producto con una pureza mayor del 99% en una única etapa de cristalización, separación y lavado.
- Controlando las condiciones del proceso se obtiene un producto sólido constituido por partículas discretas de tamaño y forma adecuados para ser directamente empaquetado y vendido (el mercado actual reclama productos con propiedades específicas).
- Precisa menos energía para la separación que la destilación u otros métodos empleados habitualmente y puede realizarse a temperaturas relativamente bajas.

Sus principales desventajas son:

- En general, ni se puede purificar más de un componente ni recuperar todo el soluto en una única etapa. Es necesario equipo adicional para retirar el soluto restante de las aguas madres.
- La operación implica el manejo de sólidos, con los inconvenientes tecnológicos que esto conlleva. En la práctica supone una secuencia de procesado de sólidos, que incluye equipos de cristalización junto con otros de separación sólido-líquido y de secado .

### 3.2.6. Proceso de cristalización

El proceso de la cristalización consiste en dos acontecimientos importantes, **nucleación** y **crecimiento cristalino**.

**Nucleación:** Las moléculas del soluto se dispersan en el solvente y empieza a recolectarse en racimos; en escala de nanómetros (que eleva la concentración del soluto en una región pequeña). Estos racimos estables constituyen los núcleos. Sin embargo cuando los racimos no son estables, redisuelven. Por lo tanto, los racimos necesitan alcanzar un tamaño crítico para convertirse en núcleos estables. Tal tamaño crítico es dictado por las condiciones de funcionamiento (temperatura, sobresaturación, etc.). Es en la etapa de la nucleación que los átomos se arreglan en forma definida y periódica de manera que se define la estructura cristalina. La “estructura cristalina” es un término especial que se refiere al arreglo relativo de los átomos, no a las características macroscópicas del cristal (tamaño y forma), aunque éstos son un resultado de la estructura cristalina interna<sup>[5]</sup>.

**Crecimiento Cristalino:** Es el crecimiento subsecuente de los núcleos que tienen éxito en la realización del tamaño crítico del racimo. La nucleación y el crecimiento continúan ocurriendo simultáneamente mientras que existe la sobresaturación. La sobresaturación es la fuerza impulsora de la cristalización, por lo tanto el índice de nucleación y de crecimiento es conducido por la sobresaturación existente en la solución. Dependiendo de las condiciones, la nucleación o el crecimiento puede ser predominante sobre el otro, y en consecuencia los cristales tienen diversas formas y tamaños. Una vez que se agote la sobresaturación, el sistema líquido-sólido alcanza equilibrio y la cristalización se completa.

La figura 8 presenta un diagrama de las diferentes etapas del proceso de cristalización<sup>[3]</sup>.

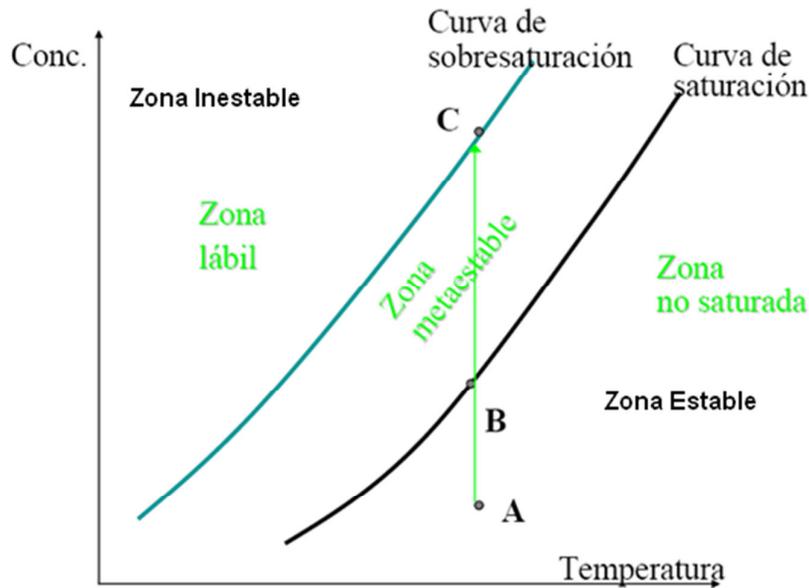


Figura 8. Diagrama de las diferentes etapas del proceso de cristalización.

Las disoluciones insaturadas y saturadas son estables. En general, las sobresaturadas son inestables.

El diagrama queda dividido en tres zonas:

1. Zona estable (subsaturada), donde no es posible la cristalización.
2. Zona metaestable (sobresaturada), entre las curvas de sobresaturación y solubilidad, donde la cristalización espontánea es improbable. Sí existe crecimiento de cristales si ya están presentes en la disolución.
3. Zona inestable (sobresaturada), donde es probable la cristalización espontánea.

### **3.3 GENERACIÓN DE SEGUNDO ARMÓNICO**

#### **3.3.1 Historia de SHG**

La generación de segundo armónico fue observada primero por el fabricante R. W. Terhune, P. D. y C. M. Ford Motor Company en 1962, un año después de P. Franken y otros<sup>[9]</sup>. La generación de segundo armónico fue descubierta primero en bulto de cristales. Antes del descubrimiento de Terhune, fue creído que los cristales podrían exhibir solamente generación de segundo armónico si el cristal era no-centrosimétrico. Terhune observó eso en la calcita, un cristal centro-simétrico que es solamente capaz de generar segundo armónico en el bulto en presencia de un campo eléctrico aplicado que rompería la simetría de la estructura electrónica, asombrosamente también producía una segunda señal armónica en ausencia de un campo eléctrico externo. Durante la década de los 60's, la SHG fue observado por muchos otros medios centro-simétricos incluyendo metales, semiconductores, óxidos, y líquidos.

En 1968, Bloembergen y otros demostraron que la segunda señal armónica fue generada de la superficie. El interés en este campo disminuyó durante la década de los 70's y solamente un puñado de grupos de investigación investigó SHG superficial, lo más reciente es la de Y. Rapp. Grupo de Shen en Universidad de California en Berkeley quién ha escrito dos revisiones en la superficie SHG. Durante los años de 1970 y 1980, la mayor parte de la investigación en este campo se centró en entender la respuesta del electrón, particularmente en metales.

Uno de los primeros experimentos de la óptica no lineal fue la generación de segundo armónico, este consiste en la mezcla de dos fotones de la frecuencia fundamental para producir un fotón con frecuencia dos veces superior ( $2\omega$ :  $\omega$ ,  $\omega$ ). A lo largo de la trayectoria del haz fundamental, en la muestra se generan fracciones de segundo armónico que al interferir entre ellas producen modulaciones en su intensidad. En la figura (9) se presenta el fenómeno de generación de segundo armónico

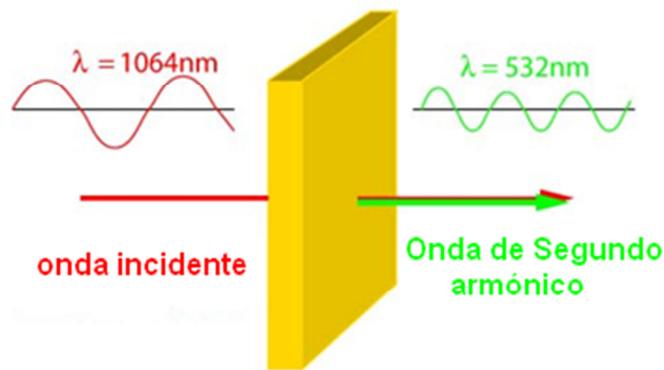


Figura 9. Diagrama esquemático de generación de segundo armónico en una muestra.

La cantidad de potencia óptica de la señal de segundo armónico es dependiente de la diferencia de fase que se forma entre las ondas como resultado de los índices de refracción de los haces fundamental y segundo armónico;  $n_\omega$  y  $n_{2\omega}$  representan el índice de refracción de la frecuencia fundamental y segundo armónico, respectivamente.  $I_N$  representa el espesor efectivo que produce interferencia destructiva en donde el entero  $k$  indica los espesores sin intensidad de segundo armónico.

$$I_N = \frac{k\lambda}{2(n_{2\omega} - n_\omega)} \quad (3.3.1)$$

La generación de segundo armónico se presenta cuando una única onda de bombeo que posee una frecuencia  $\omega$  se hace incidir sobre un material de características no lineales y se genera una onda en su segundo armónico  $2\omega$ . Esto se da en un medio dieléctrico que se considera que sólo posee no

linealidad óptica de segundo orden, de tal manera que la respuesta del medio al campo eléctrico alternante de frecuencia angular  $\omega$  tiene una simetría par y el medio producirá un campo de polarización con una componente de corriente directa que puede ser usado para generar un voltaje CD a lo largo del cristal no lineal cuando éste último es expuesto a radiación de luz intensa. La eficiencia en la formación del segundo armónico es proporcional a  $WA$ , en donde  $W$  es la potencia incidente y  $A$  es el área de la sección transversal.

Este efecto espectacular de la óptica no-lineal, consiste en que luz láser de una frecuencia entra en un material, por la alta intensidad de la luz, el campo de polarización del material oscila más allá del modelo de Hooke, es decir, no es lineal. Entonces, es posible que la longitud de onda de la luz remitida se parta a la mitad; por ejemplo luz infrarroja (1064nm) se convierte en luz verde (532nm de longitud de onda). El fenómeno es muy útil para hacer más versátiles a los láseres en las soluciones variadas.

Para que un material pueda hacer la generación del segundo armónico, debe ser no-centrosimétrico. Esto se consigue por medio de arreglos supramoleculares como en cristales. La anisotropía del índice de refracción y la elección de la propagación del haz ayuda a aumentar la longitud de coherencia. El centro de simetría se rompe en las soluciones por medio de campos eléctricos intensos, 10 KV/mm. Con la condición de que las moléculas sean polarizables. La longitud de coherencia la define el líquido de la solución, por medio del índice de refracción fundamental y segundo armónico, tomando valores del orden de  $10\mu\text{m}$ .

### **3.3.2 Dieléctricos**

Los medios dieléctricos se caracterizan por la presencia de dipolos, que contribuyen al campo eléctrico total. Estos dipolos se pueden modelar macroscópicamente mediante su densidad, la polarización  $P(r)$ . Cuando la polarización es conocida, puede determinarse el campo eléctrico que produce, bien por integración directa, bien sustituyendo la polarización por densidades

de carga equivalentes y aplicando las técnicas de cálculo de campos producidos por cargas eléctricas. Sin embargo, en la mayoría de las situaciones la polarización no es conocida *a priori*, ya que la aparición de dipolos se debe usualmente a la propia presencia del campo eléctrico. Por tanto, la polarización es tanto causa como efecto del campo eléctrico. Para hallar E debemos conocer P y para conocer P debemos hallar E. Podemos escapar de este círculo vicioso estableciendo empíricamente (o mediante un modelo acertado) una relación constitutiva<sup>[6]</sup>.

$$P = P(E) \quad (3.3.2)$$

que establezca cuánto vale la polarización para un cierto valor del campo total (que incluye al de la propia polarización). Sustituyendo esta relación en las ecuaciones de la electrostática reducimos el sistema de ecuaciones a uno en el que aparece exclusivamente el campo eléctrico y que podrá ser resuelto con mayor o menor dificultad.

Esta relación constitutiva será dependiente de cada material concreto y de sus propiedades fisicoquímicas. Podrá ser no-lineal (dependiente a una cierta potencia del campo, o mediante una función aun más complicada), incluir efectos de dispersión, de histéresis, etc.

Por ello, no es posible dar una solución general para la determinación del campo eléctrico en medios dieléctricos.

### 3.3.3. Definición de polarización

No obstante la posible generalidad de las relaciones constitutivas, se encuentra empíricamente que en la mayoría de los medios dieléctricos, cuando se aplica un campo electrostático de amplitud pequeña o moderada, la polarización resultante es simplemente proporcional al campo eléctrico<sup>[6]</sup>:

$$P = \varepsilon_0 \chi_e E \quad (3.3.1)$$

A un material que verifica esta relación constitutiva se le denomina **dieléctrico lineal**. La cantidad adimensional  $\chi_e$  es la denominada *susceptibilidad eléctrica*. La relación constitutiva de los dieléctricos lineales nos dice que en ausencia de campo eléctrico la polarización es nula y que a medida que va aumentando el campo aplicado, aumenta la polarización en forma proporcional.

En un medio fluido (líquido o gas) o en uno policristalino las diferencias entre una direcciones y otras desaparecen, y el material se convierte en isótropo.

### 3.3.3.1 Medio isótropo

En un medio isótropo, como son la mayoría, la constante de proporcionalidad es independiente de la dirección del campo eléctrico. En este caso, el tensor se reduce a un múltiplo de la matriz unidad, y la susceptibilidad se convierte en una cantidad escalar;

$$P = \varepsilon_0 \chi_e E \quad (3.3.2)$$

Para campos electrostáticos, la susceptibilidad es siempre una cantidad positiva. Esto quiere decir que los dipolos que aparecen en el material, bien por inducción, bien por rotación de los ya existentes, se colocan en la dirección y sentido del campo aplicado.

### 3.3.3.2 Medio anisótropo.

En su forma más general, la susceptibilidad es un *tensor*, representable por una matriz, de forma que la relación constitutiva se escribirá:

$$\begin{pmatrix} P_x \\ P_y \\ P_z \end{pmatrix} = \varepsilon_0 \begin{pmatrix} \chi_{xx} & \chi_{xy} & \chi_{xz} \\ \chi_{xy} & \chi_{yy} & \chi_{yz} \\ \chi_{xz} & \chi_{yz} & \chi_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix}$$

Este tensor es simétrico, por lo que siempre se pueden elegir unos ejes ortogonales (denominados *ejes principales*), tales que la relación se convierta en una diagonal:

$$\begin{pmatrix} P_x \\ P_y \\ P_z \end{pmatrix} = \epsilon_0 \begin{pmatrix} \chi_1 & 0 & 0 \\ 0 & \chi_2 & 0 \\ 0 & 0 & \chi_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix}$$

Un material en el que se verifica esta forma de la relación lineal se denomina medio *anisótropo*, ya que en ellos, para un campo aplicado de la misma magnitud, el valor de la polarización depende de la dirección en que se aplique. En un medio anisótropo, además, la dirección de la polarización no será en general paralela al campo eléctrico, salvo que éste se aplique según uno de los ejes principales.

Muy pocos materiales presentan comportamiento anisótropo. Sólo algunos materiales cristalinos exhiben este comportamiento, ya que en un cristal es natural establecer diferencias entre una dirección y otra.

Las propiedades ópticas lineales y no lineales de los cristales orgánicos son sumamente anisótropo y el comportamiento de la salida no lineal es efectuada críticamente en la frecuencia armónica fundamental y de segundo orden por los valores de los tensores lineales dieléctricos. El efecto de SHG y electroóptico lineal tienen sus orígenes en el de segundo orden.

Una onda simple es una perturbación que varía tanto con el tiempo  $t$  como con la distancia  $z$  de la siguiente manera:

$$E(z, t) = E_\omega(z, t) \text{Sin}(kz - \omega t + \phi) \quad (3.3.3)$$

La parte dependiente del tiempo del campo eléctrico de el plano de luz polarizada es dada por:

$$E = E_\omega \text{Sin}\omega t \quad (3.3.4)$$

Tenemos que la relación de la polarización  $P$  con el campo eléctrico  $E$  viene dada por:

$$P = \varepsilon_0 \chi_e E \quad (3.3.5)$$

Donde la polarización es una relación lineal. La luz pasa por un cristal a través del cual es aplicado el campo estático  $E_0$  en la misma dirección que la radiación del campo eléctrico. Entonces a segundo orden, la polarización del cristal es:

$$P = \varepsilon_0 [\chi^1 (E_0 + E_\omega \sin \omega t) + \chi^2 (E_0 + E_\omega \sin \omega t)^2] \quad (3.3.6)$$

$$P = \varepsilon_0 [\chi^1 (E_0 + E_\omega \sin \omega t) + \chi^2 (E_0^2 + 2E_0 E_\omega \sin \omega t + E_\omega^2 \sin^2 \omega t)] \quad (3.3.7)$$

$$P = \varepsilon_0 [\chi^1 E_0 + \chi^1 E_\omega \sin \omega t + \chi^2 E_0^2 + 2\chi^2 E_0 E_\omega \sin \omega t + \chi^2 E_\omega^2 \sin^2 \omega t] \quad (3.3.8)$$

Por otro lado tenemos que:

$$\sin^2 \omega t = \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \cos(2\omega t) \quad (3.3.9)$$

Usando la ecuación (3.3.9) en la ecuación (3.3.7) tenemos:

$$P = \varepsilon_0 \left[ \begin{array}{l} \chi^1 E_0 + \chi^1 E_\omega \sin \omega t + \chi^2 E_0^2 + 2\chi^2 E_0 E_\omega \sin \omega t \\ + \chi^2 E_\omega^2 \left( \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \cos(2\omega t) \right) \end{array} \right] \quad (3.3.10)$$

Desarrollando la ecuación (3.3.10) obtenemos:

$$P = \varepsilon_0 \left[ \begin{array}{l} \chi^1 E_0 + \chi^1 E_\omega \sin \omega t + \chi^2 E_0^2 + 2\chi^2 E_0 E_\omega \sin \omega t \\ + \frac{1}{2} \chi^2 E_\omega^2 - \frac{1}{2} \chi^2 E_\omega^2 \cos(2\omega t) \end{array} \right] \quad (3.3.11)$$

$$P^0 = \varepsilon_0 \left( \chi^1 E_0 + \chi^2 E_0^2 + \frac{1}{2} \chi^2 E_\omega^2 \right) \quad (3.3.12)$$

$$P^1 = \varepsilon_0 (\chi^1 + 2\chi^2 E_0) E_\omega \sin \omega t \quad (3.3.13)$$

$$P^2 = -\frac{1}{2} \varepsilon_0 \chi^2 E_\omega^2 \cos(2\omega t) \quad (3.3.14)$$

Por lo tanto; la polarización es:

$$P = P^0 + P^1 + P^2 \quad (3.3.15)$$

La polarización lineal puede ser escrita como:

$$P^1 = \varepsilon_0 \chi_{eff} E_\omega \sin \omega t \quad (3.3.16)$$

Donde  $\chi_{eff} = \chi^{(1)} + 2 \chi^{(2)} E_0$  es una susceptibilidad lineal eficaz que depende directamente del campo estático que conduce a un índice de refracción "n".

$$n = (1 + \chi_{eff})^{1/2} \cong n_\omega + \left(\frac{\chi^2}{n_\omega}\right) E_0 \quad (3.3.17)$$

Donde  $n_\omega$  es el índice de refracción para la frecuencia  $\omega$  de la luz en ausencia del segundo campo. La corrección de orden más baja del término varía con la primera potencia del campo de frecuencia baja. Esto es llamado efecto de Pockel's electroóptico lineal, a menudo medido por materiales por campo eléctrico inducido por birrefringencia (doble refracción).

La polarización  $P^{(2)}$  está en una frecuencia  $2\omega$  y conduce a la generación de segundo armónico. La SHG y el efecto Pockel's son efectos originados por  $\chi^{(2)}$ , aunque la dependencia de la frecuencia de la susceptibilidad no lineal puede tomarse en cuenta cuando se intenta relacionar los dos efectos. Las relaciones detalladas de los efectos de segundo orden no lineales ópticos ha sido discutido por Yariv (1975) [7].

En general los rasgos de susceptibilidad óptica no lineal (NLO) de segundo orden pueden ser no nulos sólo en materiales no-centrosimétricos. Si la dirección del campo es invertida, entonces en un material centrosimétrico la polarización inducida debe también ser invertida, pero los términos de segundo orden que contienen el producto de dos componentes del campo no cambian el signo.

### 3.3.4. Interacción de ondas electromagnéticas con la materia; derivación de las ecuaciones acopladas

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 10.

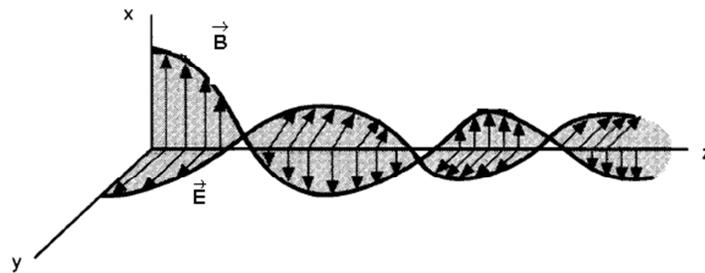


Figura 10. Propagación de una onda electromagnética.

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 10, la representación matemática está dada por las expresiones:

$$\vec{E}_y(r,t) = E_0 \cos(\omega t - kz + \varepsilon_0) \quad (3.4.1)$$

$$\vec{B}_x(r,t) = B_0 \cos(\omega t - kz + \varepsilon_0) \quad (3.4.2)$$

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  $\lambda$  es la longitud de onda;  $\omega$  es la frecuencia angular dada por  $\omega = 2\pi\nu$ , donde  $\nu$  es la frecuencia expresada en Hertz y  $\varepsilon_0$  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<sup>[8]</sup>.

A diferencia de las ondas mecánicas, las ondas electromagnéticas no necesitan de un medio material para propagarse. En forma general las ecuaciones de Maxwell se escriben:

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{D} = \rho \quad (3.4.3)$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0 \quad (3.4.4)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (3.4.5)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{H} = \mu_0 \vec{J} + \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \quad (3.4.6)$$

donde **D** es el vector de desplazamiento eléctrico, **ρ** la densidad de cargas libres, **B** es el vector de inducción magnética, **E** es el vector de campo eléctrico, **H** es el vector de campo magnético, **J** la densidad de corriente eléctrica,  $\epsilon_0$  la permitividad del vacío y  $\mu_0$  la permeabilidad del vacío.

A partir de las ecuaciones de Maxwell podemos obtener la ecuación de onda para el campo  $\vec{E}$ :

$$\nabla^2 \vec{E} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = 0 \quad (3.4.7)$$

Aplicando el operador  $\nabla \times$  a la ecuación (3.4.5):

$$\nabla \times (\vec{\nabla} \times \vec{E}) + \frac{\partial \nabla \times \vec{B}}{\partial t} = 0 \quad (3.4.8)$$

Aplicando la identidad  $\nabla \times (\vec{\nabla} \times \vec{E}) = -\nabla(\nabla \cdot \vec{E}) - \nabla^2 \vec{E}$ , la ecuación (3.4.8) queda entonces;

$$-\nabla(\nabla \cdot \vec{E}) - \nabla^2 \vec{E} + \frac{\partial \nabla \times \vec{B}}{\partial t} = 0 \quad (3.4.9)$$

Usando la relación constitutiva  $B = \mu_0 H$  en el tercer término de la ecuación (3.4.9) tenemos:

$$-\nabla(\nabla \cdot \vec{E}) - \nabla^2 \vec{E} + \mu_0 \frac{\partial \nabla \times \vec{H}}{\partial t} = 0 \quad (3.4.10)$$

Sustituyendo la ecuación (3.4.6) en la ecuación (3.4.10) y teniendo en cuenta que en el caso de un material dieléctrico no conductor, sin cargas libres ( $J=p=0$ ) y no magnético;

$$-\nabla(\nabla \cdot \vec{E}) - \nabla^2 \vec{E} + \mu_0 \frac{\partial \left( \epsilon_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \right)}{\partial t} = 0 \quad (3.4.11)$$

$$-\nabla(\nabla \cdot \vec{E}) - \nabla^2 \vec{E} + \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = 0 \quad (3.4.12)$$

Por otro lado de la relación constitutiva  $D = \epsilon_0 E + P$ , despejando  $E$  se obtiene;

$$\frac{D}{\epsilon_0} - \frac{P}{\epsilon_0} = E \quad (3.4.13)$$

Sustituyendo la ecuación (3.4.13) en el tercer término de la ecuación (3.4.12) tenemos entonces;

$$-\nabla(\nabla \cdot \vec{E}) - \nabla^2 \vec{E} + \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial^2 \left( \frac{D}{\epsilon_0} - \frac{P}{\epsilon_0} \right)}{\partial t^2} = 0 \quad (3.4.14)$$

Desarrollando la ecuación (3.4.14) tenemos:

$$-\nabla(\nabla \cdot \vec{E}) - \nabla^2 \vec{E} + \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial^2 \left( \frac{\epsilon_0 E}{\epsilon_0} - \frac{P}{\epsilon_0} \right)}{\partial t^2} = 0 \quad (3.4.15)$$

Reduciendo el tercer término de la ecuación (3.4.15) obtenemos:

$$-\nabla(\nabla \cdot \vec{E}) - \nabla^2 \vec{E} + \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} - \mu_0 \frac{\partial^2 P}{\partial t^2} = 0 \quad (3.4.16)$$

Para el caso cuando  $E \parallel D$ ; que ocurre en materiales isotrópicos o en cristales anisotrópicos cuando el vector del campo eléctrico es paralelo a uno de los ejes

del cristal  $\nabla \cdot \vec{E} = 0$ , luego  $c^2 = \frac{1}{\mu_0 \epsilon_0}$  por lo tanto:

$$-\nabla^2 \vec{E} + \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = \mu_0 \frac{\partial^2 P}{\partial t^2} \quad (3.4.17)$$

Se obtiene finalmente la siguiente ecuación de onda en su forma mas general:

$$\nabla^2 \vec{E} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = -\mu_0 \frac{\partial^2 P}{\partial t^2} \quad (3.4.18)$$

Donde  $\mu_0$  es la permeabilidad en el vacío y P es la polarización total; consiste en la polarización lineal y la polarización no lineal:

$$P = P_l + P_{nl} \quad (3.4.19)$$

Utilizando la ecuación (3.4.19) en la ecuación (3.4.18) tenemos entonces;

$$\nabla^2 \vec{E} - \frac{\epsilon}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = \mu_0 \frac{\partial^2 P_{nl}}{\partial t^2} \quad (3.4.20)$$

Donde  $\epsilon = 1 + \chi^{(1)}$  es la permitividad relativa del medio. Esta es la ecuación de onda no-lineal con la que trabajaremos en esta tesis.

Para la solución de la ecuación de onda no-lineal consideraremos que la onda del campo electromagnético consta de la superposición de tres ondas planas monocromáticas que se propagan en la dirección z,

$$E(z, t) = \sum_{n=1}^3 e_n E_n(z) e^{i(k_n z - \omega_n t)} + c.c \quad (3.4.21)$$

Donde  $e_n$  es el vector unitario de polarización de la onda y las frecuencias  $\omega_n$  satisfacen la siguiente ecuación:

$$\omega_3 = \omega_1 + \omega_2 \quad (3.4.22)$$

Como las ondas son planas y viajan en la dirección  $z$ , solamente las derivadas parciales con respecto a  $z$  en el laplaciano que aparece en la ecuación (B.11) (ver Apéndice B) son distintas a cero.

$$\frac{\partial^2 E}{\partial z^2} - 2ik \frac{\partial E}{\partial z} + k^2 E = 0 \quad (3.4.23)$$

Con estas consideraciones el primer término de la ecuación de onda (3.4.20) está dado por:

$$\nabla^2 E(z, t) = \sum_{n=1}^3 e_n e^{ik_n z} e^{-i\omega_n t} \left[ \frac{\partial^2 E_n}{\partial z^2} - 2ik_n \frac{\partial E_n}{\partial z} + k^2 E_n \right] \quad (3.4.24)$$

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

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

Derivando explícitamente los otros dos términos en la ecuación (3.4.20) e igualando términos que oscilen a la misma frecuencia, se obtienen tres ecuaciones acopladas (Ver apéndice C):

$$\frac{dE_1(z)}{dz} = i \frac{\omega_1}{2cn_1} \chi_{ef}^{(2)} E_2^* E_3 e^{i\Delta kz} \quad (3.4.25)$$

$$\frac{dE_2(z)}{dz} = i \frac{\omega_2}{2cn_2} \chi_{ef}^{(2)} E_1^* E_3 e^{i\Delta kz} \quad (3.4.26)$$

$$\frac{dE_3(z)}{dz} = i \frac{\omega_3}{2cn_3} \chi_{ef}^{(2)} E_1 E_2 e^{i\Delta kz} \quad (3.4.27)$$

Donde  $\Delta k = k_3 - k_2 - k_1$  y  $\chi_{ef}^{(2)} = \hat{e}_1 \cdot \chi^{(2)} : \hat{e}_2 \hat{e}_3$  es la susceptibilidad efectiva de 2º orden.

Las ecuaciones anteriores describen la mezcla de 3 ondas en un medio no-lineal. Hay varios procesos no-lineales que pueden ser descritos con estas ecuaciones, como la suma o resta de frecuencias (figura 11(a)) y la generación óptica paramétrica (figura 11(b)).

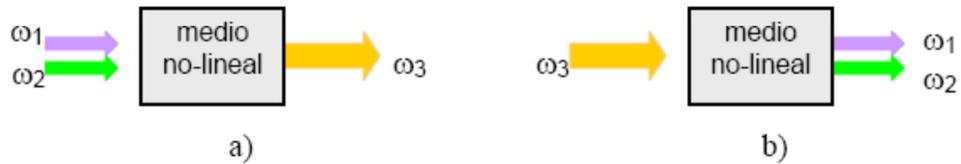


Figura 11. Mezcla de tres ondas en un medio no-lineal, a) generación de una onda a partir de dos; b) generación de dos ondas a partir de una.

La generación del segundo armónico es un caso particular de la mezcla de 3 ondas correspondiente a un proceso no-lineal de 2º orden, donde 2 ondas incidentes con una misma frecuencia  $\omega$  originan una onda a frecuencia  $2\omega$ , como se muestra en la figura 12.

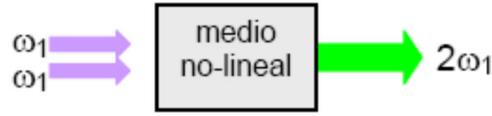


Figura 12. Generación del segundo armónico.

El sistema de las ecuaciones acopladas en este caso se reduce a 2 ecuaciones,

$$\frac{dE_1(z)}{dz} = i \frac{\omega_1}{2cn_1} \chi_{ef}^{(2)} E_1^* E_2 e^{-i\Delta kz} \quad (3.4.28)$$

$$\frac{dE_2(z)}{dz} = i \frac{\omega_2}{4cn_2} \chi_{ef}^{(2)} E_1^2 e^{i\Delta kz} \quad (3.4.29)$$

Donde  $\Delta k = k_2 - 2k_1$ . Si suponemos que la intensidad del haz incidente a frecuencia  $\omega$  es mucho mayor que la del haz generado a  $2\omega$ , o sea que  $E_\omega \gg E_{2\omega}$ , este sistema de ecuaciones se puede resolver fácilmente.

Usando la definición para la intensidad de el campo  $I_i = \frac{1}{2} \varepsilon_0 c_0 n_i |E_i|^2$  donde  $I$  es la intensidad de la onda y considerando que  $E_2(0) = 0$  y  $E_1$  es aproximadamente constante, la integración de la ecuación (3.4.29) respecto a  $z$ ; de 0 a la longitud total  $L$  del cristal resulta en:

$$\frac{dE_2(z)}{dz} = i \frac{\omega_2}{4cn_2} \chi_{ef}^{(2)} E_1^2 e^{i\Delta kz}$$

$$E_2(z) = \int_0^L i \frac{\omega_2}{4cn_2} \chi_{ef}^{(2)} E_1^2 e^{i\Delta kz} dz$$

$$E_2(z) = i \frac{\omega_2}{4cn_2} \chi_{ef}^{(2)} E_1^2 \int_0^L e^{i\Delta kz} dz$$

$$E_2(z) = i \frac{\omega_2}{4cn_2} \chi_{ef}^{(2)} E_1^2 \left[ \frac{e^{i\Delta kz}}{i\Delta k} \right]_0^L$$

Haciendo la valuación en los límites de la integral y sustituyendo  $\omega_2 = 2\omega_1$

$$E_2(z) = \frac{\omega_2}{4cn_2} \chi_{ef}^{(2)} E_1^2 \left[ \frac{e^{i\Delta kL} - 1}{\Delta k} \right] = \frac{\omega_1}{2cn_2} \chi_{ef}^{(2)} E_1^2 \left[ \frac{e^{i\Delta kL} - 1}{\Delta k} \right] \quad (3.4.30)$$

Por otro lado:

$$I_\omega = \frac{\varepsilon_0 cn_1}{2} |E_1|^2 \quad (3.4.31)$$

$$I_{2\omega} = \frac{\varepsilon_0 cn_2}{2} |E_2|^2 \quad (3.4.32)$$

Usando la ecuación (3.4.31) y la ecuación (3.4.32) obtenemos:

$$|E_1|^2 = \frac{2I_\omega}{\varepsilon_0 cn_1} \quad (3.4.33)$$

$$|E_2|^2 = \frac{2I_{2\omega}}{\varepsilon_0 cn_2} \quad (3.4.34)$$

De la ecuación (3.4.30) tenemos que:

$$|E_2|^2 = \left| \frac{\omega_1}{2cn_2} \chi_{ef}^{(2)} E_1^2 \left[ \frac{e^{i\Delta kL} - 1}{\Delta k} \right] \right|^2 \frac{2I_\omega}{\varepsilon_0 cn_2} \quad (3.4.35)$$

De las propiedades de los números complejos sabemos que  $|E_2|^2 = E_2 \cdot E_2^*$   
por lo tanto:

$$|E_2|^2 = \frac{\omega_1}{2cn_2} \chi_{ef}^{(2)} E_1^2 \left[ \frac{e^{i\Delta kL} - 1}{\Delta k} \right] \cdot \frac{\omega_1}{2cn_2} \chi_{ef}^{(2)} E_1^{2*} \left[ \frac{e^{-i\Delta kL} - 1}{\Delta k} \right]$$

$$|E_2|^2 = \frac{\omega_1^2}{4c^2 n_2^2} \left( \chi_{ef}^{(2)} \right)^2 |E_1^2|^2 \left[ \frac{1 - e^{i\Delta kL} - e^{-i\Delta kL} + 1}{\Delta k^2} \right]$$

$$|E_2|^2 = \frac{\omega_1^2}{4c^2 n_2^2} \left( \chi_{ef}^{(2)} \right)^2 |E_1^2|^2 \left[ \frac{1 - e^{i\Delta kL} - e^{-i\Delta kL} + 1}{\Delta k^2} \right] \quad (3.4.36)$$

Desarrollando las exponenciales de la ecuación (3.4.36) en senos y cosenos se sigue:

$$|E_2|^2 = \frac{\omega_1^2}{4c^2 n_2^2} \left( \chi_{ef}^{(2)} \right)^2 |E_1^2|^2 \left[ \frac{1 - \cos\Delta kL - i\operatorname{sen}\Delta kL - \cos\Delta kL + i\operatorname{sen}\Delta kL + 1}{\Delta k^2} \right] \quad (3.4.37)$$

Simplificando la ecuación (3.4.37) se obtiene:

$$|E_2|^2 = \frac{\omega_1^2}{4c^2 n_2^2} \left( \chi_{ef}^{(2)} \right)^2 |E_1^2|^2 \left[ \frac{2 - 2\cos\Delta kL}{\Delta k^2} \right]$$

$$|E_2|^2 = \frac{\omega_1^2}{4c^2 n_2^2} \left( \chi_{ef}^{(2)} \right)^2 |E_1^2|^2 \left[ \frac{2 \left( 1 - \cos\left( \frac{\Delta kL}{2} \right) \right)}{\Delta k^2} \right] \quad (3.4.38)$$

Usando la propiedad  $\cos 2\theta = 1 - 2\operatorname{sen}^2\theta$  la ecuación (3.4.38) se reduce a:

$$|E_2|^2 = \frac{\omega_1^2}{4c^2 n_2^2} \left( \chi_{ef}^{(2)} \right)^2 |E_1^2|^2 \left[ \frac{2 \left( 1 - 1 + 2\operatorname{sen}^2 \left( \frac{\Delta kL}{2} \right) \right)}{\Delta k^2} \right]$$

$$|E_2|^2 = \frac{\omega_1^2}{4c^2 n_2^2} \left( \chi_{ef}^{(2)} \right)^2 |E_1^2|^2 \left[ \frac{2 \left( 2\operatorname{sen}^2 \left( \frac{\Delta kL}{2} \right) \right)}{\Delta k^2} \right] \quad (3.4.39)$$

Simplificando la ecuación (3.4.39) podemos escribir:

$$|E_2|^2 = \frac{\omega_1^2}{c^2 n_2^2} (\chi_{ef}^{(2)})^2 |E_1^2|^2 \left[ \frac{\text{sen}^2\left(\frac{\Delta k L}{2}\right)}{\Delta k^2} \right] \quad (3.4.40)$$

Sustituyendo  $|E_1^2|^2 = \frac{4I_\omega^2}{\varepsilon_0^2 c^2 n_1^2}$ , entonces la ecuación (3.4.40) queda:

$$|E_2|^2 = \frac{\omega_1^2}{c^2 n_2^2} (\chi_{ef}^{(2)})^2 \left( \frac{4I_\omega^2}{\varepsilon_0^2 c^2 n_1^2} \right) \left[ \frac{\text{sen}^2\left(\frac{\Delta k L}{2}\right)}{\Delta k^2} \right] \quad (3.4.41)$$

Sustituyendo la ecuación (3.4.41) en la ecuación (3.4.32) tenemos;

$$I_{2\omega} = \frac{1}{2} \varepsilon_0 c n_2 \left[ \frac{\omega_1^2}{c^2 n_2^2} (\chi_{ef}^{(2)})^2 \left( \frac{4I_\omega^2}{\varepsilon_0^2 c^2 n_1^2} \right) \left[ \frac{\text{sen}^2\left(\frac{\Delta k L}{2}\right)}{\Delta k^2} \right] \right]$$

$$I_{2\omega} = \frac{1}{2} \varepsilon_0 c n_2 \left[ \frac{4\omega_1^2 I_\omega^2}{\varepsilon_0^2 c^4 n_1^2 n_2^2} (\chi_{ef}^{(2)})^2 \left[ \frac{\text{sen}^2\left(\frac{\Delta k L}{2}\right)}{\Delta k^2} \right] \right] \quad (3.4.42)$$

Finalmente tenemos que la intensidad de segundo armónico es dada por:

$$I_{2\omega} = \frac{2\omega_1^2 (\chi_{ef}^{(2)})^2 L^2 I_\omega^2}{n_1^2 n_2 c^3 \varepsilon_0} \text{Sen}^2 \left( \frac{\Delta k L}{2} \right) \quad (3.4.43)$$

$$\Delta k = k_{2\omega} - 2k_\omega$$

Donde los subíndices  $\omega$  y  $2\omega$  se refieren a los rayos fundamental y generacion del segundo armónico, respectivamente.

Finalmente si rescribimos la ecuación (3.4.43) tenemos:

$$I_{2\omega}(L) = \Gamma(\chi_{ef}^{(2)})^2 I_{\omega}^2 L^2 \text{Sen}^2\left(\frac{\Delta k L}{2}\right) \quad (3.4.44)$$

Donde:

$$\Gamma = \frac{2\omega_1^2}{n_1^2 n_2 c^3 \epsilon_0}$$

El término  $\text{Sen}^2\left(\frac{\Delta k L}{2}\right)$  que aparece en la ecuación (3.4.44) es resultado del desfaseamiento que hay entre las ondas a la frecuencia  $2\omega$  generadas en diferentes regiones del medio no-lineal. Para  $\Delta k \neq 0$  la intensidad del segundo armónico oscila con la distancia de interacción; entre más grande es  $\Delta k$ , menor es la intensidad máxima que se puede obtener.

De la ecuación (3.4.44) puede apreciarse que la relación de intensidades de los pulsos de Segundo Armónico  $I_{2\omega}$  y el pulso de incidente  $I_{\omega}$  es una relación cuadrática:

$$I_{2\omega} \propto (I_{\omega})^2$$

permitiendo esta relación identificar el mecanismo de conversión óptica de luz es un mecanismo de segundo armónico o un proceso de anti-Stokes (utiliza iluminación infrarroja invisible convirtiéndola en longitudes de onda inferiores visible) diferente.

## **3.4 Materiales Ópticos No-Lineales**

### **3.4.1. Antecedentes de Materiales Ópticos No-Lineales**

La interacción de la radiación electromagnética con la materia es un fenómeno muy común. Cuando un haz luminoso atraviesa un material transparente o semitransparente, por ejemplo, el vidrio de una ventana, podemos percibir que la radiación no sufre modificaciones significativas en sus propiedades, tales como su longitud o frecuencia, su amplitud, su polarización, su intensidad, etc. Este tipo de interacción que no modifica las propiedades de onda se conoce como interacción lineal. Un fenómeno no lineal ocurre cuando alguna de las propiedades de onda se modifica; ciertos fenómenos como enfocamiento y desenfocamiento de la luz pueden ser generados en materiales que obedecen el efecto fotorrefractivo, el cual consiste en un cambio reversible del índice de refracción. Otro de los fenómenos no lineales es el de doblaje de frecuencia o suma de frecuencias, como una consecuencia de una interacción entre el material y la onda electromagnética, conocido como fenómeno óptico no lineal de segundo orden. Sin embargo los fenómenos no lineales no son evidentes cuando la fuente de radiación es poco intensa y dispersa, por lo que su contribución en los fenómenos ópticos cotidianos es prácticamente imperceptible. También existen los fenómenos ópticos no lineales de tercer orden, cuarto orden etc. pero para poder observar estos fenómenos se necesitan fuentes láser cada vez más intensos. Los compuestos formados por nano-cristales metálicos en matrices aislantes han sido objeto de especial interés en los últimos años debido a sus propiedades ópticas no-lineales de tercer orden. En particular, se han publicado valores extremadamente elevados de la susceptibilidad óptica no-lineal de tercer orden y un tiempo de respuesta ultrarrápida en el caso de los nano-compuestos de Cu. Los materiales que presentan propiedades ópticas no lineales de tercer orden son fundamentales para los interruptores ópticos e informática, así como para adaptadores ópticos.

El nacimiento de la óptica no lineal comienza en 1875, cuando J. Kerr observó que un campo eléctrico inducía cambios en el índice de refracción del disulfuro de Carbono ( $CS_2$ ), fenómeno conocido hoy día como *efecto Kerr*. Este efecto es proporcional al cuadrado del campo. Poco tiempo después, en 1883 se observó otro fenómeno similar provocado por un campo eléctrico lineal sobre cuarzo, denominado *efecto Pockels*, en el que la birrefringencia inducida es proporcional a la primera potencia del campo eléctrico aplicado. Sin embargo, la explosión en el campo de la óptica no lineal no se produce hasta la década de los 60's, a principios del año de 1960, se desarrollaron dispositivos láser para producir rayos altamente monocromáticos y de gran intensidad. En 1961 se documentó el primer efecto ONL en un cristal de cuarzo por Paul Franken. Solamente algunos meses después de la primera puesta en marcha de una fuente láser por Maiman en 1960<sup>[1]</sup>, realizaron la primera demostración de generación del segundo armónico en la cual a partir de un haz de luz a la frecuencia  $\omega$  obtuvieron una frecuencia  $2\omega$ . Propagaron el haz de un láser de rubí a 694.2 nm a través de un cristal de cuarzo y observaron la creación de un haz de luz ultravioleta a 347.1nm, en la figura 13 es mostrado el efecto.

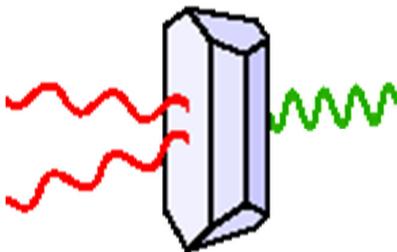


Figura 13. Fenómeno óptico lineal y no lineal en un material.

En un principio se utilizaron cristales inorgánicos, como el Niobato de litio ( $LiNbO_3$ ) y el fosfato de potasio dihidrogenado (KDP), los cuales presentan efectos ONL de segundo orden intensos y con buena resistencia al daño óptico. En los últimos 20 años se ha encontrado que los materiales cristalinos y poliméricos de tipo orgánico; por ejemplo los compuestos formados por aminoácidos que han sido reportados como materiales que exhiben respuesta óptica no lineal, son la L-arginina y L-histidina <sup>[2]</sup>. También se ha reportado la síntesis de compuestos a base de aminoácidos en

combinación con sales inorgánicas, tal como el Fluoruro de L-arginina, los cuales muestran mejores propiedades físicas y ONL, tales como respuesta ultrarrápida, constantes dieléctricas más bajas, mejores características de procesamiento y una elevada resistencia al daño óptico, todo lo cual los hace más útiles en el diseño y construcción de dispositivos optoelectrónicos.

En el 2002, se reportó la síntesis de cristales semiorgánicos a base del aminoácido Glicina ( $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ ) y de la sal Nitrato de Sodio ( $\text{NaNO}_3$ ), este material es conocido en la literatura como Glicina-Nitrato de Sodio (GSN) Narayan y Dharmaprakash<sup>[8]</sup> reportaron que presenta el doble de eficiencia de la señal de segundo armónico en comparación con fosfato de Potasio dihidrógeno (KDP).

En trabajos posteriores se reporta la síntesis y las propiedades de doblado de frecuencia de L-Alanina ( $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2$ ) con Nitrato de Sodio ( $\text{NaNO}_3$ )<sup>[9]</sup>. La síntesis se llevo a cabo mediante el método de evaporación lenta. El cristal obtenido se muestra en la figura 14.

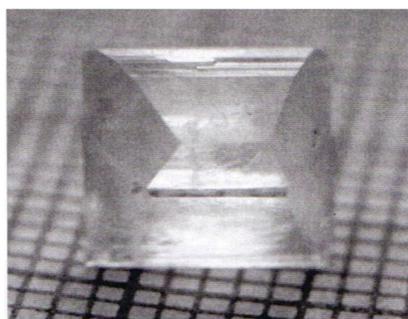


Figura 14. Cristal de LASN.

En trabajos más recientes se reporta la síntesis, crecimiento y propiedades fisicoquímicas de la óptica no lineal de Segundo orden de cristales de L-Treonina ( $\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}_3$ ). La L-Treonina es un aminoácido polar y su momento dipolar es casi igual a la de agua, el agua desionizada fue encontrada como mejor solvente para la cristalización de cristales de L-treonina. La síntesis se

llevo a cabo mediante el método de evaporación lenta <sup>[10]</sup>. El cristal obtenido se muestra en la figura 15.

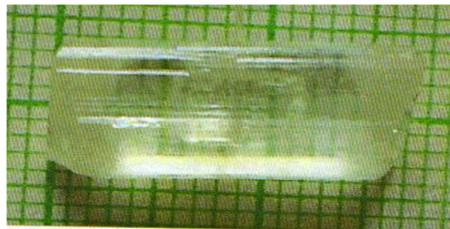


Figura 15. Cristal de L-Treonina crecido por evaporación lenta.

Por otro lado, recientemente se reportó la síntesis de cristales semiorgánicos a base del aminoácido L-Prolina ( $C_5H_9NO_2$ ) y Cloruro de Litio (LiCl); el cual presenta el doble de eficiencia de la señal de segundo armónico en comparación con fosfato de Potasio dihidrogenado (KDP)<sup>[11]</sup>.

Entre los aminoácidos, todos excepto la Glicina, son caracterizados por carbonos quirales, un protón donante del grupo carboxílico (-COOH) y un grupo amino aceptor (-NH<sub>2</sub>). La Prolina es un aminoácido abundante en colágeno y excepcional entre los aminoácidos porque este es el único en el cual el grupo amino es la parte de un anillo de pirrolidina, haciéndolo así rígido y direccional en sistemas biológicos. La L-Prolina ha sido explotada para la formación de sales con diferentes ácidos orgánicos e inorgánicos. La L-Prolina expone dos veces más alto la generación de segundo armónico que la de fosfato de Potasio dihidrogenado (KDP).

La síntesis de L-Prolina con Cloruro de Litio (LiCl), fue desarrollada mediante el método de evaporación lenta. En la cual se utilizó L-Prolina y Cloruro de Litio en una concentración equimolar en agua didestilada, formada la solución acuosa a temperatura ambiente se deja evaporar a temperatura controlada.

Los cristales obtenidos por este método son de dimensiones grandes como se puede apreciar en la figura 16.

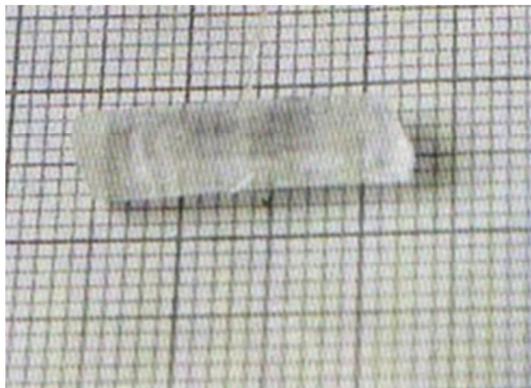


Figura 16. Cristal de LPLCM crecido por evaporación lenta.

Dado que los cristales de LPLCM fueron obtenidos por primera vez, se caracterizaron las propiedades físicas básicas para su identificación. El estudio de XRD del cristal muestra que la cristalización de LPLCM es monoclinica. Los parámetros de célula de unidad observados son  $a=7.6799 (10) \text{ \AA}$ ,  $b=5.0744 (5) \text{ \AA}$ ,  $c= 10.3360 (15) \text{ \AA}$ ,  $\alpha=\text{gamma}=90^\circ$ ,  $\beta=105.861(16)^\circ$  y el cristal pertenece al grupo espacial  $P2_1$ .

En la figura 17 se presenta el espectro FTIR del cristal cultivado LPLCM que fue registrado usando KBr, en la región de frecuencia  $400\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$ ; se empleó el espectrómetro Perkin-Elmer. El pico en  $340 \text{ cm}^{-1}$  es asignado a OH de las vibraciones de estiramiento de  $\text{H}_2\text{O}$  (O-H). El pico en  $3191 \text{ cm}^{-1}$  corresponde estrechamente al NH. La ausencia de cualquier banda IR fuerte en  $1700 \text{ cm}^{-1}$  indica la existencia del  $\text{COO}^-$  el ion en la forma de Zwitterionica. El Pico en  $1527 \text{ cm}^{-1}$  se le asigna a  $\text{NH}_2^+$  en la deformación del plano de LPLCM. Las vibraciones de  $\text{COO}^-$  son observadas en  $414$  y  $603 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. El pico en  $1423 \text{ cm}^{-1}$  es característico de la vibración de N-H. El pico en  $1329 \text{ cm}^{-1}$  es asignado al grupo  $\text{CH}_2$  de LPLCM.

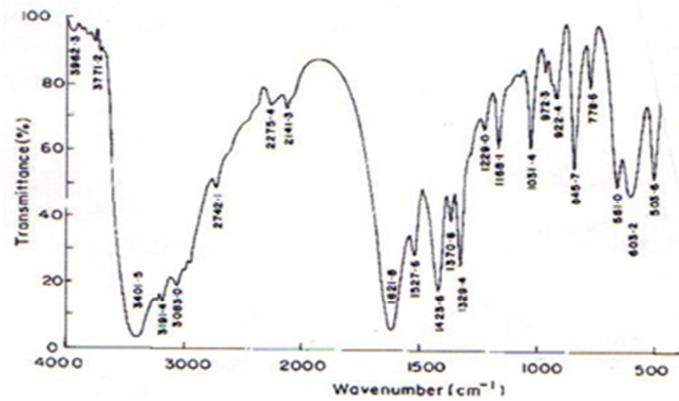


Figura 17. Espectro FTIR de LPLCM.

En lo referente a UV-Vis, esta técnica es utilizada en el estudio de compuestos a base de aminoácidos dentro de la rama de la óptica no lineal ya que es una propiedad muy importante de cristales para aplicaciones fotónica es que presente una amplia ventana de transparencia. En la figura 18 se muestra la gráfica con los valores de transmitancia en el rango de 200 a 1200 nm, no hay ninguna absorción apreciable en la gama de longitud de onda 300-1100 nm, tal cual el caso de los aminoácidos y la transmitancia es aproximadamente 60% en esta gama de longitud de onda.

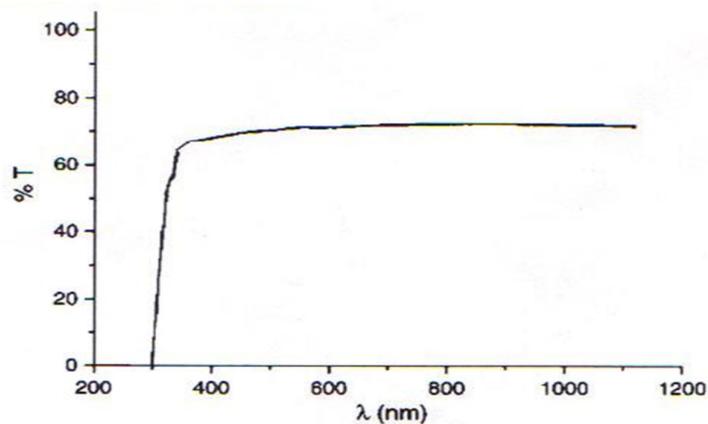


Figura 18. Espectro de transmisión en el rango UV-VIS-NIR.

Así el estudio de transmitancia óptica muestra que LPLCM es un buen candidato para generación de segundo armónico.

## 4. OBJETIVOS

### Objetivo General:

- Síntesis y estudio de las propiedades ópticas no lineales de cristales de L-Prolina- KCl en el proceso de recristalización.

### Objetivos particulares:

1. Sintetizar cristales de L-Prolina-KCl, por medio de la técnica de saturación por evaporación lenta.
2. Realizar un estudio del tamaño y morfología de los cristales.
3. Estudiar las propiedades estructurales por medio de rayos X para obtener un patrón de difracción.
4. Realizar análisis mediante espectroscopia de Absorción UV-Vis-NIR, para determinar la región de transparencia.
5. Análisis TGA-DTA, para conocer el rango de estabilidad térmica.
6. Realizar experimentos de Generación de Segundo Armónico (SHG) para demostrar el doblamiento de frecuencia y estudios sobre la eficiencia.

## 5. Técnicas Experimentales

### 5.1. Síntesis de cristales

Los cristales utilizados en este trabajo, fueron crecidos mediante el uso de la técnica de evaporación lenta de una solución acuosa. El equipo utilizado consiste en: balanza, espátula, vaso precipitado, una parrilla de agitación, solvente (agua didestilada), peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ ), reactivos de L-Prolina (LP); marca Sigma-Aldrich (con pureza >99.99 %) y Cloruro de Potasio (KCl); marca Sigma-Aldrich (con pureza de 99.9995%).

Esta técnica de crecimiento consiste básicamente en las siguientes etapas:

- Se prepara una solución mediante la adición de la mezcla de los precursores, L- Prolina (LP) y Cloruro de Potasio (KCl) en 100ml de agua didestilada; en proporción (1:1) molar, 11.5 gr de L-Prolina y 7.5 gr de KCl, después el sistema es sometido a una agitación constante hasta que la mezcla se haya disuelto totalmente, es decir, tenemos una solución homogénea.
- Son agregadas 2 gotas de peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ ) a la solución; para evitar la formación de hongo. La solución resultante se deja reposar a temperatura ambiente. Durante este período existe un reacomodo de moléculas producto de las múltiples colisiones, formando partículas cada vez de mayor tamaño.

- Posteriormente se da el fenómeno de nucleación, esto es cuando las moléculas que se recombinan crecen hasta un tamaño crítico (embriones) en el cual la solución se presenta sobresaturada con respecto al tamaño de dichas partículas. Los núcleos se encuentran en equilibrio inestable: si pierden unidades se disuelven y si las ganan se transforman en un cristal.
- Luego la solución tiende a un estado de equilibrio que favorece la adherencia de embriones con nuevas moléculas o unidades constructivas, con ello aumentan su volumen y finalmente precipitan los cristales.

La secuencia de etapas en la formación de un cristal es por consiguiente:

Agregado => embrión => núcleo => cristal

Se debe tener en cuenta que el tamaño y calidad de los cristales dependen de la concentración de los precursores con respecto al solvente, es decir, a bajas concentraciones los cristales crecen más grandes pero el tiempo de crecimiento es lento y para altas concentraciones los cristales crecen más rápido, son más pequeños y se forman racimos o ramas.

## 5.2. Métodos de caracterización

La literatura relacionada a este tipo de materiales menciona que es necesario, realizar caracterizaciones que involucren:

- Análisis fotográfico bajo microscopio óptico para determinar hábito del cristal.
- Difracción de Rayos X (XRD), se utiliza para tener una idea de la estructura cristalina del material.
- Análisis mediante espectroscopia de Absorción UV-Vis-NIR, para determinar la región de transparencia.
- Análisis DTA-TGA, para conocer el rango de estabilidad térmica.
- Experimentos de generación de segundo armónico para demostrar el doblamiento de frecuencia.

En este sentido se da una breve descripción de las técnicas mencionadas.

## 5.2.1 Microscopia Óptica

Esta técnica fue implementada con el objetivo de observar el tamaño y la morfología de los cristales obtenidos, el equipo utilizado es un microscopio óptico marca Olympus MIC-D; el cual es mostrado en la figura 19.



Figura 19. Microscopio óptico marca Olympus MIC-D.

Es un microscopio totalmente digital que utiliza una conexión USB a la computadora para producir imágenes que se visualizan en la pantalla del monitor. La clave del MIC-D es su diseño invertido: el lente mira hacia arriba a la platina (plataforma donde se coloca la muestra) en vez de hacia abajo a la muestra. Esto permite la observación con claridad impresionante de objetos grandes y placas con agua. Adicionalmente, es un sistema versátil de iluminación que permite la observación de materiales sólidos con luz reflejada. El sistema de iluminación también puede ser inclinado logrando un contraste excepcional. Hasta se puede usar luz polarizada.

Otra característica asombrosa del MIC-D es que no usa una serie de lentes fijos, sino un lente maestro que se aproxima (“zoom”) en una amplia relación 12 a 1. Esto permite variar fácilmente la magnificación por medio de un mango táctil sin mover la muestra. Y como el diseño invertido permite que la muestra esté casi siempre muy cerca del lente, apenas si se requiere ajustar el foco.

El corazón del MIC-D es una cámara digital CMOS que envía imágenes digitales directamente a la computadora. Los microscopios tradicionales usan oculares para mirar, lo que limita la observación una persona por vez. El MIC-D permite que varias e incluso muchas personas miren el monitor de la computadora simultáneamente, observando imágenes de una resolución de 310,000-píxeles a todo color. Las imágenes pueden ser capturadas instantáneamente, archivadas y modificadas.

### **5.2.2 Caracterización por Difracción de Rayos X (XRD)**

La técnica de difracción de rayos X es muy útil para la caracterización estructural de los materiales, ya que aporta información sobre las estructuras, las fases, la orientación preferencial y el grado de cristalinidad. Los picos que se obtienen en los perfiles de difracción de rayos X provienen de la interferencia constructiva de un haz monocromático de rayos X al ser dispersados por el conjunto de planos de la red paralelos al plano de difracción para ángulos específicos. Los ángulos para los que se produce esta interferencia constructiva pueden deducirse geoméricamente considerando que la diferencia del camino óptico entre los haces de rayos X tiene que ser un número entero de veces su longitud de onda, como se muestra en la figura 20, esto está expresado en la ley de Bragg<sup>[12]</sup>.

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

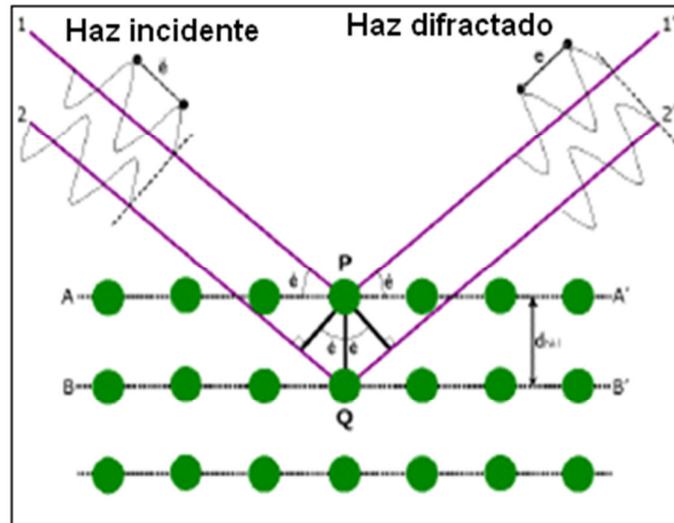


Figura 20. Técnica de difracción de rayos X.

De esta forma, la posición de los picos de difracción depende directamente de la distancia entre los planos que se encuentran paralelos al plano de difracción. Como cada material tiene una estructura cristalográfica diferente, el patrón de difracción de rayos X es único y característico, esto permite identificar qué fases están presentes en la muestra a estudiar.

El equipo que se utilizó para este análisis fue un difractómetro Bruker D8 Advance X-Ray Diffractometer; el cual es mostrado en la figura 21.

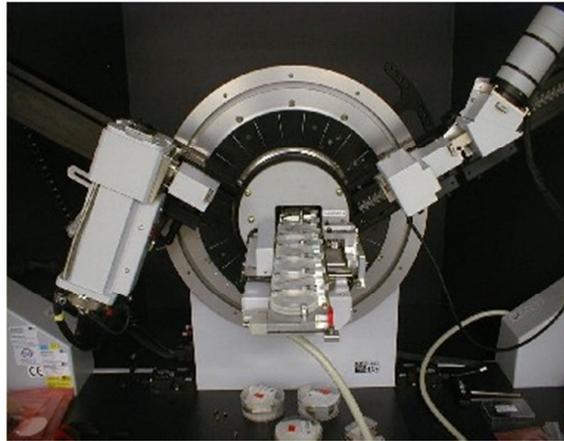


Figura 21. Difractómetro de rayos x.

El equipo está provisto de un cambiador automático de 9 posiciones en un carro lineal que puede comenzar a medir en posiciones de  $0^\circ$  de  $2\theta$ . Este sistema proporciona rotación a la muestra y opera con el goniómetro en posición vertical

La radiación monocromática incidente sobre la muestra es la correspondiente a la transición  $K\alpha$  de Cu que es de un valor de longitud de onda  $\lambda=1.540598 \text{ \AA}$ , el paso de barrido angular fue de  $0.02^\circ$  y un valor de  $2\theta$  de  $3-80^\circ$ . Para este análisis se requirió moler el cristal finamente en un mortero. La determinación de las fases cristalinas se realizó por medio de una comparación de los patrones obtenidos, con las cartas de difracción de la base de datos Cambridge Structural Database.

El software disponible a disposición del usuario es el siguiente:

- Paquete de programas DIFFRACT plus para la adquisición y evaluación de datos de difracción.
- Base de datos PDF que contiene la información completa (nombre, fórmula química, valores de espaciado e intensidad, índices de Miller, parámetros de celdilla, sistema cristalino, condiciones de medida y bibliografía) de las fichas de fases de difracción de polvo.

### 5.2.3 Espectroscopia ultravioleta-visible-infrarrojo (UV-VIS-NIR)

La técnica utilizada para obtener el espectro de absorción del material, consiste en medir directamente lo que se conoce como densidad óptica (D.O.) definida por la relación:

$$D.O. = \text{Log}_{10}(I_0 / I)$$

Donde  $I_0$  es la intensidad del haz incidente e  $I$  es la intensidad transmitida del haz que pasa a través de la muestra absorbente, de esta forma, se grafica densidad óptica contra longitud de onda.

Para obtener los espectros de absorción se utilizó un espectrofotómetro de doble haz Perkin - Elmer, modelo Lambda-19 UV/VIS/NIR ;(ultravioleta/visible/ cercano infrarrojo) mostrado en la figura 22, el cual trabaja en los siguientes rangos: UV - (180 – 300 nm), Visible - (300 – 850 nm), NIR - (850- 3200 nm). El equipo emplea una lámpara de deuterio para el intervalo comprendido de 180 nm a 350 nm y una de halógeno para el intervalo de 350 nm a 3200 nm. Además cuenta con dos detectores, uno opera en el intervalo de 180 nm a 850 nm y el otro en el intervalo de 850 nm a 3200 nm; para una obtención rápida de datos, éstos pueden obtenerse hasta cada 10 nm, el rango más pequeño para la obtención de datos es de 0.1nm.

En la figura 23 se presenta la parte óptica del equipo Lambda 19; la luz es emitida por las lámparas HL (lámpara de halógeno) y DL (lámpara de deuterio), después es filtrada por un doble monocromador con rango UV/VIS; el haz de luz es dividido por un disco recortador de haz C en dos, enviándolos por dos caminos ópticos diferentes. Un haz pasa por una muestra de referencia (R)

y el otro por la muestra no caracterizada (S) hasta llegar ambos al detector para posteriormente comparar las intensidades de luz transmitida por la muestra y la referencia. Finalmente el equipo registra los valores digitales de la intensidad de luz absorbida para cada longitud de onda respecto a la referencia utilizada. En los espectros de absorción se grafica, densidad óptica contra longitud de onda.



Figura 22. Fotografía del Espectrofotómetro.

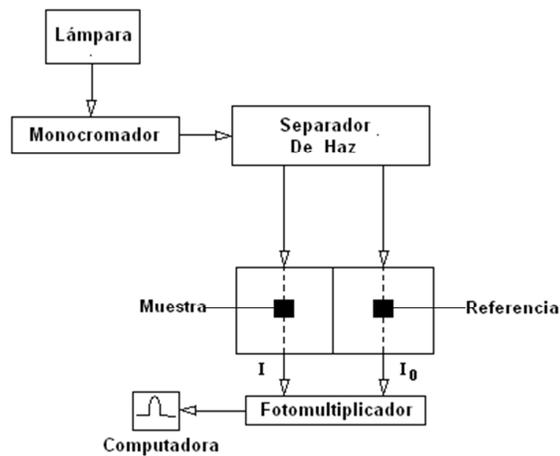


Figura 23. Diagrama Funcional del Espectrofotómetro.

#### **5.2.4 Análisis Termo-gravimétrico y Térmico Diferencial (TGA/DTA)**

La técnica TGA mide la variación de masa de una muestra como función de la temperatura. Las variaciones de la temperatura no siempre implican un cambio en la masa de la muestra, sin embargo, existen cambios que sí se acompañan de un cambio de masa, como la descomposición, la sublimación, la reducción y la evaporización. Estos cambios pueden ser medidos con un analizador termo-gravimétrico.

La técnica DTA mide la diferencia de temperatura entre la muestra y un material de referencia (térmica, física y químicamente inerte) en función del tiempo o de la temperatura cuando dicha muestra se somete a un programa de temperatura en una atmósfera controlada. En principio se trata de una técnica cualitativa que indica la temperatura a la cual tiene lugar el cambio energético en estudio y si el proceso es endotérmico o exotérmico. Los picos de DTA son el resultado tanto de cambios físicos, como de reacciones químicas inducidas por los cambios de temperatura en la muestra. Los procesos físicos que involucran a las curvas endotérmicas son: la fusión, la vaporización, la sublimación y la absorción de calor. Las curvas exotérmicas están asociadas a la adsorción y la cristalización del material. En las reacciones químicas las curvas endotérmicas son asociadas a la deshidratación, la reducción en una atmósfera gaseosa y la descomposición. Las reacciones exotérmicas incluyen la oxidación en el aire, la polimerización y las reacciones catalíticas. Una de las aplicaciones más importantes del análisis térmico diferencial es la obtención del diagrama de fase y el estudio de las transiciones de fase, siendo una manera

sencilla y exacta para determinar los puntos de fusión, ebullición y descomposición de compuestos orgánicos.

El equipo que se utilizó en esta técnica fue SDT 2960 Simultaneous TGA-DTA, marca TA Instruments, en un crisol de Alúmina  $\alpha$  como referencia, una atmósfera de 50 cm<sup>3</sup> de aire y una rampa de 10°C/min hasta 400°C. Para el análisis se colocó la muestra molida con peso aproximado de 7mg correspondiente al cristal de L-Prolina-KCl. En la figura 24 se muestra dicho equipo.

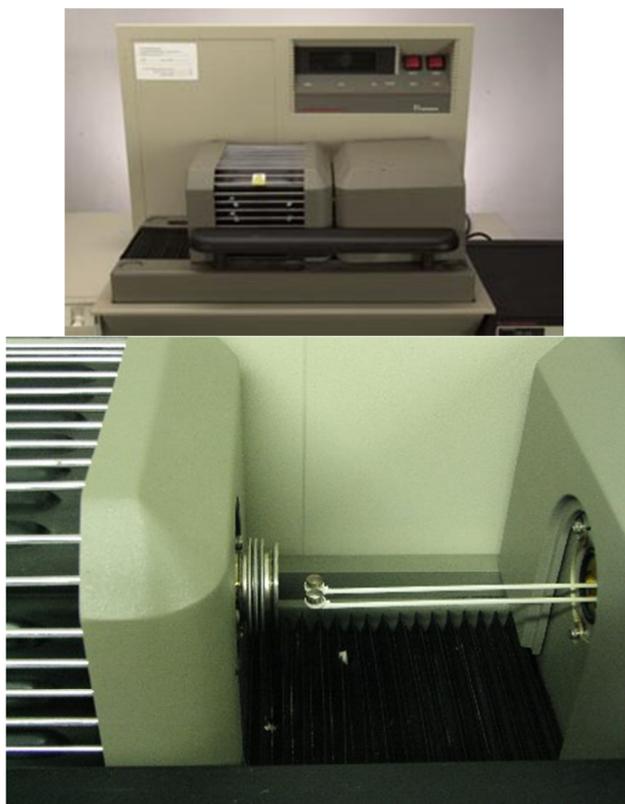


Figura 24. SDT 2960 Simultaneous TGA- DTA.

### 5.2.5 Generación del segundo armónico (SHG)

Para el análisis de la SHG se uso el método de Kurtz<sup>[13]</sup>, se molió la muestra en un mortero de ágata hasta obtener cristales de  $70\mu m$ , y posteriormente el polvo fue montado entre dos portaobjetos de vidrio, en un área homogénea de  $1\text{ cm}^2$  y se presionaron hasta lograr un espesor de 2.0 mm. En la figura 25 se muestra el diagrama experimental utilizado para medir la señal de segundo armónico.

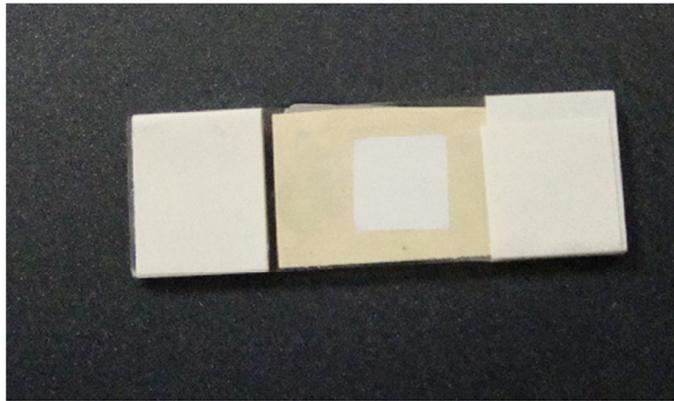


Figura 25. Muestra del cristal para realizar el análisis SHG.

La señal de SHG se generó exponiendo la muestra a radiación electromagnética de 1064 nm con una duración de 10 ns y frecuencia de 10 Hz, proveniente de un láser pulsado de Nd: YAG marca Quanta Ray INDI series. La señal de segundo armónico fue colectada mediante una fibra óptica de 10 micras de diámetro de espesor; marca Ocean Optics, acoplada a un monocromador marca Jobin Yvon modelo TRIAX 550 y procesada por un detector Intensificada ICCD modelo Spectrum Two, marca Jobin Yvon. La medición de SHG se realizó según el arreglo experimental descrito en las figuras 26 y 27.

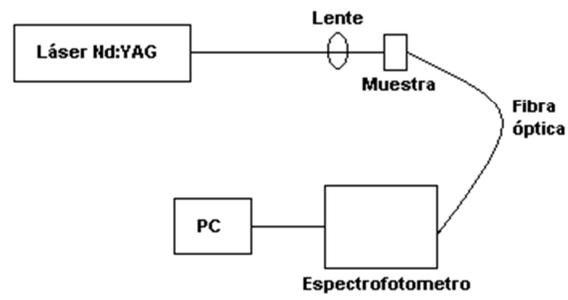


Figura 26. Diagrama esquemático para la generación y caracterización del segundo armónico.

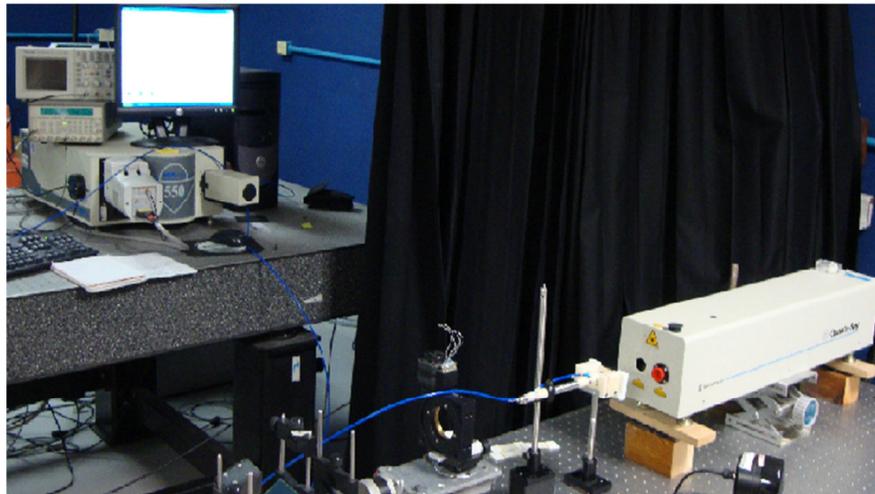


Figura 27. Fotografía del equipo para la generación y caracterización del segundo armónico.

## 6. Resultados y discusión

### 6.1. Microscopia óptica

El cristal de L-Prolina-KCl se obtuvo en un período de 3 a 4 semanas. El tamaño del cristal está determinado por la cantidad de material disponible en la solución de los reactivos, por lo que es importante tomar en cuenta la solubilidad del material. En la figura 28 se muestra la imagen de un cristal de L-Prolina-KCl. La escala muestra un cristal de aproximadamente 100 $\mu$ m.

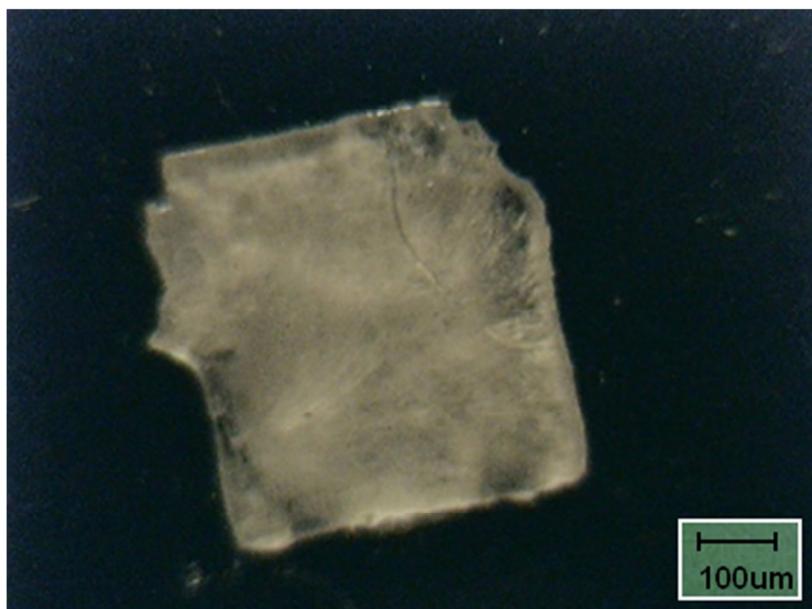


Figura 28. Cristal de L-Prolina-KCL.

Para ejemplificar las diferentes formas de los cristales obtenidos se muestran imágenes adicionales en la figura 29.

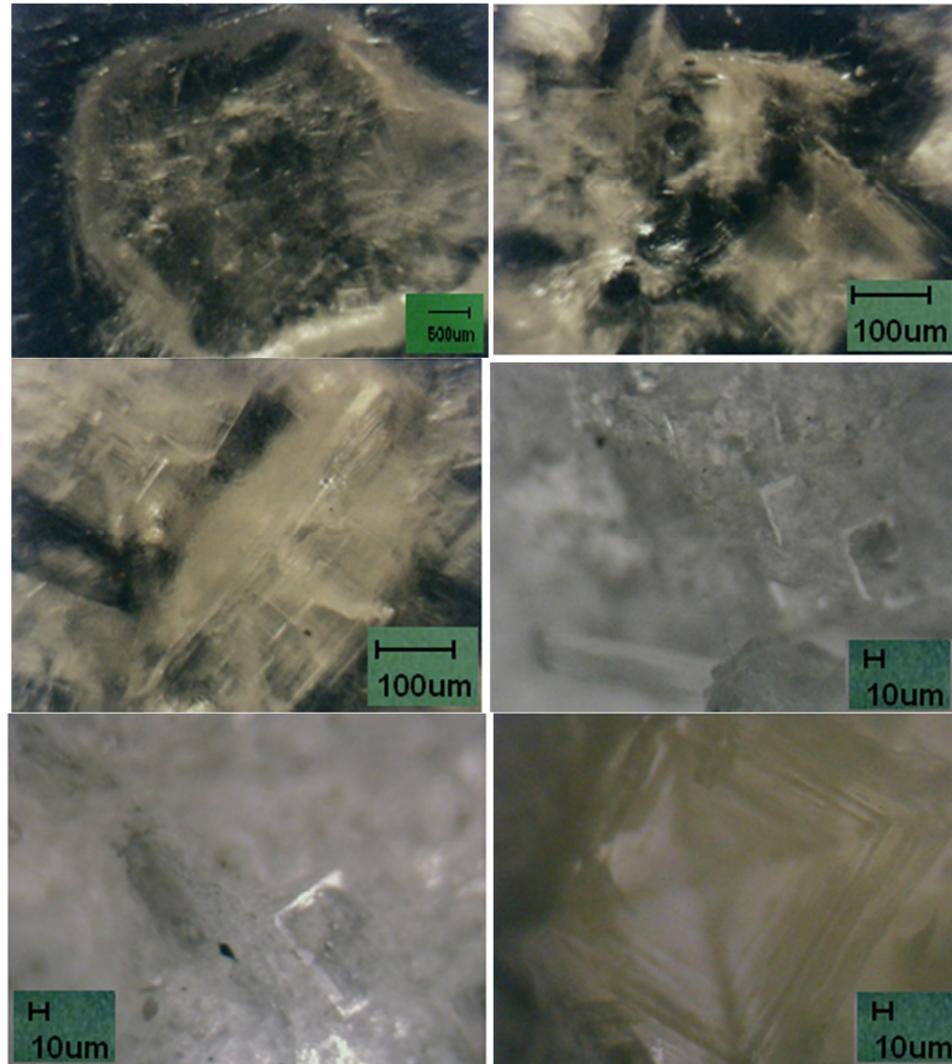


Figura 29. Cristal de L-Prolina -KCl.

## 6.2. Caracterización estructural. Resultados de XRD.

Con el objetivo de determinar las características estructurales del nuevo compuesto L-Prolina-KCl se llevo a cabo los experimentos de difracción de rayos x. En la figura 30 se presenta el patrón de difracción de rayos x para KCl. En este difractograma se observan dos picos máximos en  $2\theta = 24.58$ ,  $28.29$  grados, los cuales corresponden a los planos cristalográficos (111) y (3 0 1) respectivamente.

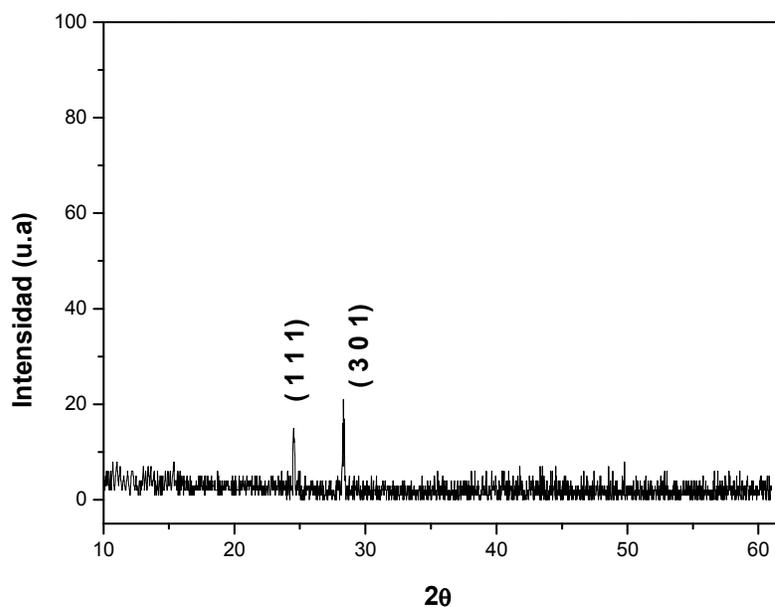


Figura 30. Patrón de difracción del KCl.

En la figura 31 se presenta el patrón de difracción de rayos x para L-Prolina. En este difractograma se observan 4 picos los cuales tienen su máximo en  $2\theta = 15.21, 18.12, 19.62, 24.78$  grados, los cuales corresponden a los planos cristalográficos (2 0 0), (2 1 0), (0 2 0) y (2 1 1) respectivamente.

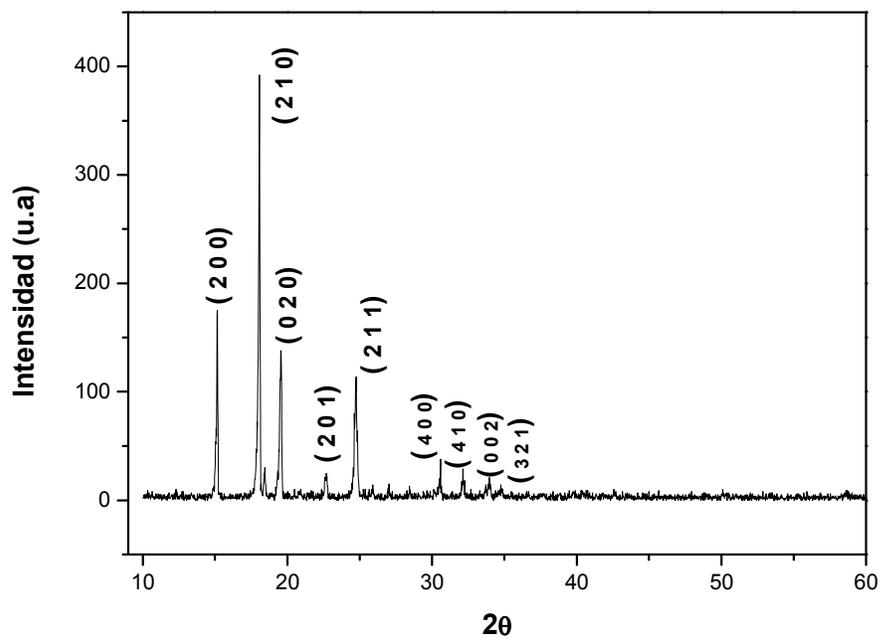


Figura 31. Patrón de difracción de L-prolina.

En la figura 32 se presenta el patrón de difracción de rayos x para L-Prolina-KCl, el cristal que estamos estudiando.

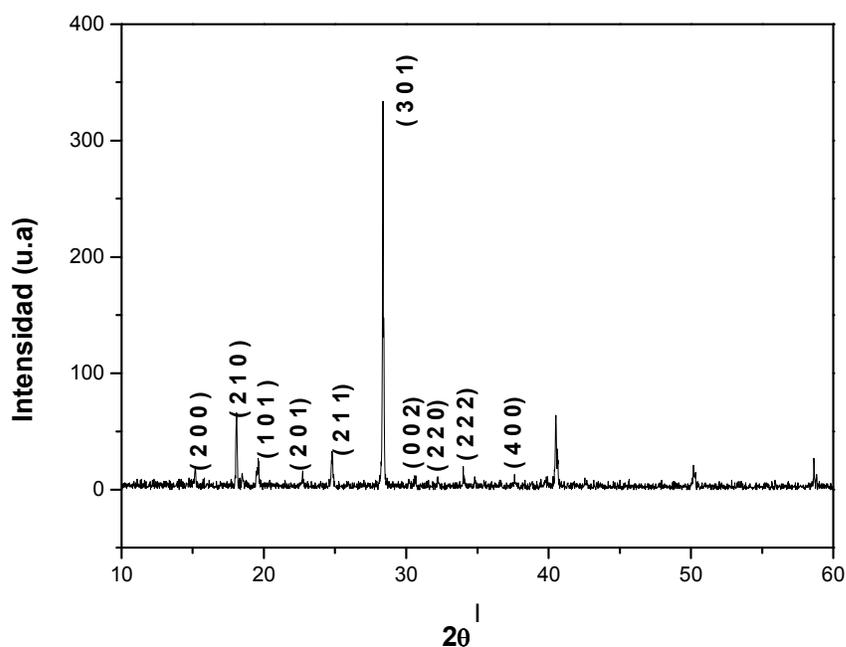


Figura 32. Patrón de difracción L-Prolina-KCl.

En este difractograma se observan los picos correspondientes a L-Prolina-KCl; para el sistema KCl; cúbico centrado en las caras con parámetros de red  $a = 6.2917 \text{ \AA}$ ,  $b = 6.2917 \text{ \AA}$  y  $c = 6.2917 \text{ \AA}$ , y para L-Prolina; ortorrómbico con parámetros de red  $a = 11.646 \text{ \AA}$ ,  $b = 9.037 \text{ \AA}$  y  $c = 5.26 \text{ \AA}$ .

Para visualizar los picos correspondientes a la nueva estructura cristalina se procedió a comparar los tres patrones de difracción de L-prolina, KCl y L-Prolina-KCl; la estructura muestra claramente 3 picos correspondientes a una nueva estructura cuyos máximos se encuentran en  $2\theta = 40.53, 50.18, 58.63$  grados esto es mostrado en al figura 33.

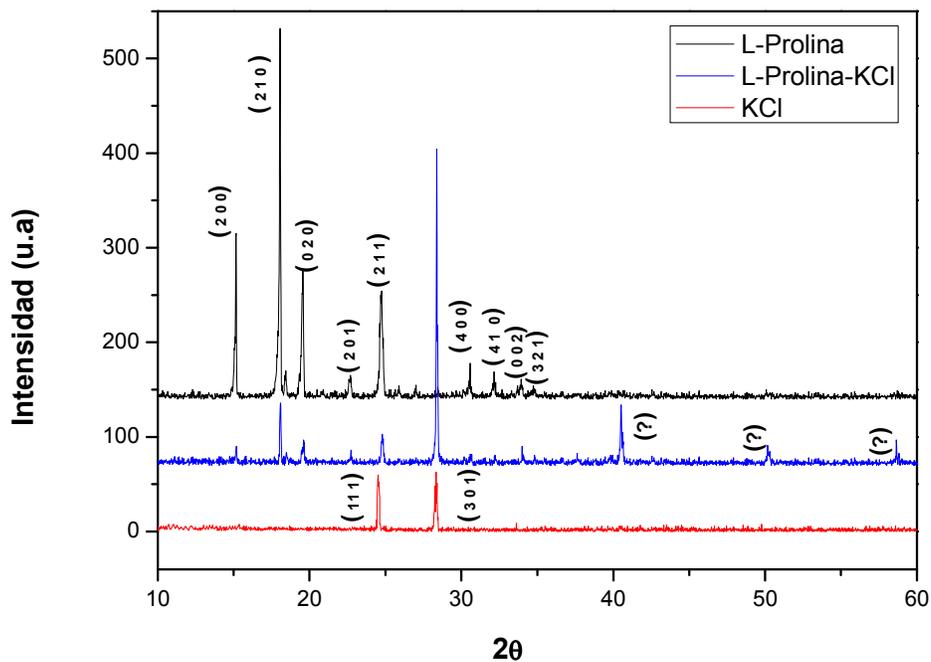


Figura 33. Patrón de difracción de L-prolina, L-Prolina-KCl y KCl.

Los resultados comparativos muestran que se tiene un nuevo compuesto formado a partir de L-Prolina-KCl. El patrón de difracción de rayos X presenta máximos de dispersión que no están presentes para las muestras puras de L-Prolina y KCl; este resultado muestra que el cristal L-Prolina-KCl presenta una nueva estructura no reportada anteriormente.

### 6.3. Caracterización por espectroscopia UV-VIS-NIR

En esta sección se presentan los resultados de las propiedades de absorción óptica en el rango UV-Vis-NIR. En la figura 34 se muestra el espectro de absorción para la muestra L-Prolina-KCl.

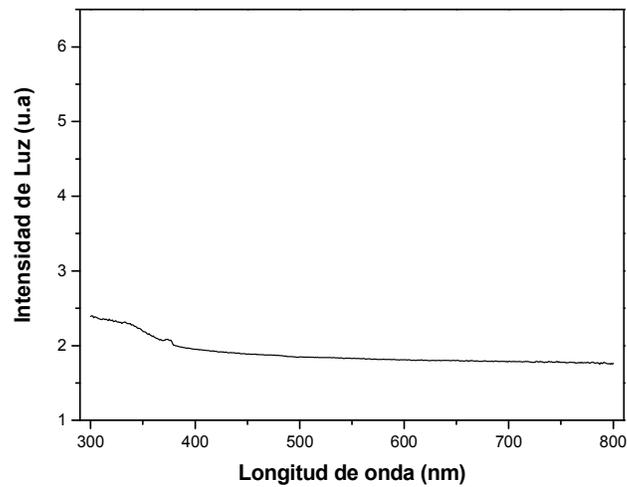


Figura 34. Absorción de L-Prolina- KCl.

Este resultado es de importancia ya que el nuevo material no presenta absorciones significativas en 532 nm, que es donde hay generación de segundo armónico por lo tanto no interferirá con ella.

## 6.4. Análisis Termo-Gravimétrico (TGA) y Térmico-Diferencial (DTA)

En la figura 35 se muestran las curvas de TGA-DTA obtenidas para la muestra L-Prolina- KCl, en esta grafica es posible observar que la muestra presenta el máximo de estabilidad térmica en 200°C. El TGA muestra que entre 200 y 260 °C la pérdida de peso es aproximadamente el 52%. Esto indica la pérdida de hidratación del agua (H<sub>2</sub>O) y de la L-prolina, ya que su punto de fusión es alrededor de los 228°C-233°C. Los picos endotérmicos en DTA alrededor de 213°C y 233°C con los hombros asociados indica el retiro gradual del agua durante esta gama de temperaturas. La agudeza del pico exotérmico en 221°C muestra el grado bueno de cristalinidad y pureza de la muestra.

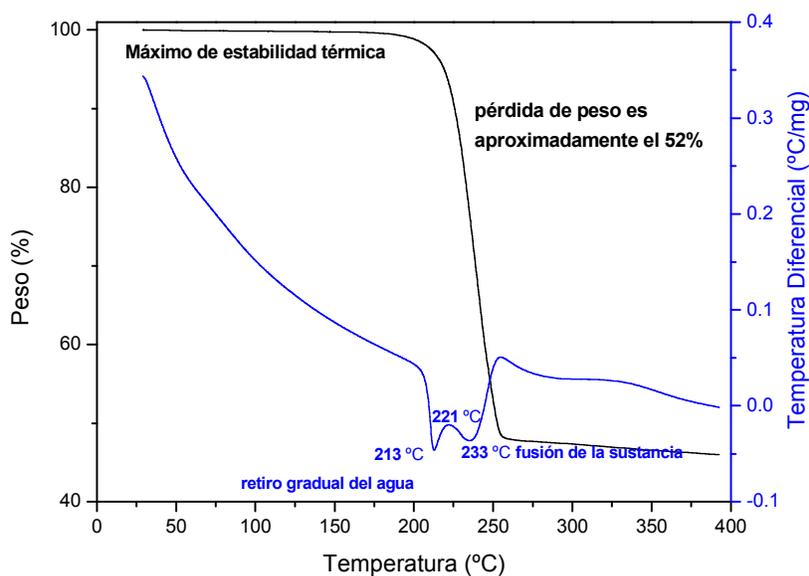


Figura 35. Curvas de TGA- DTA para la muestra L-Prolina-KCl.

Por otra parte, la composición L-Prolina-KCl presenta dos reacciones endotérmicas, esto puede ser efecto a que:

1. Debido a la descomposición del material una parte de este se transforma en una nueva estructura hasta llegar a un punto de equilibrio con respecto a la temperatura, pero, ya que la temperatura sigue aumentando esta finalmente se destruye.
2. Al realizar la síntesis, los precursores no logran mezclarse al 100% para formar el nuevo compuesto y por tanto existen varias estructuras en el material.

## 6.5. Generación del Segundo Armónico (SHG)

En la figura 36 se presenta el spot de la Señal de Generación de Segundo Armónico de la muestra L-Prolina-KCl composición 1:1, al ser expuesta a radiación electromagnética de longitud de onda de 1064 nm.



Figura 36. Spot de la señal de segundo armónico para L-Prolina-KCl.

En la figura 37 se presenta sus características espectrales.

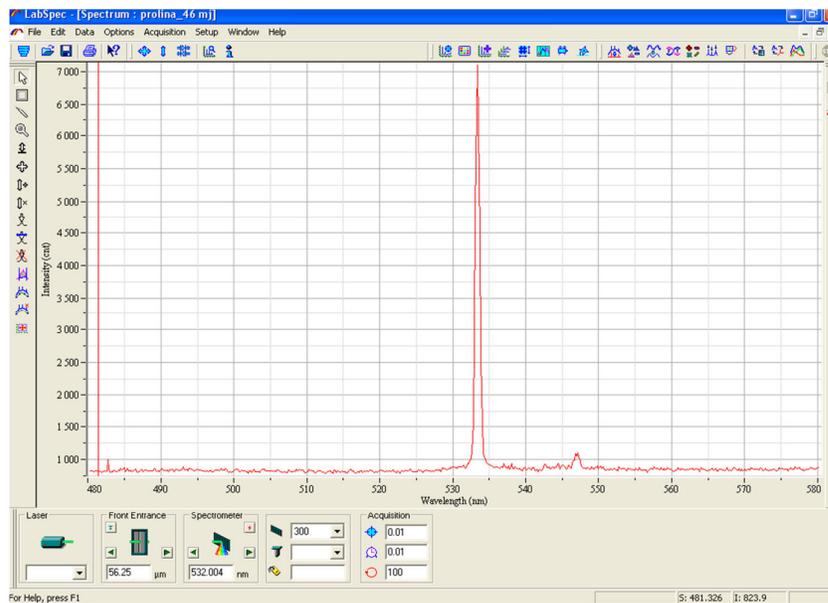


Figura 37. Características espectrales de la señal de segundo armónico.

Se realizó el estudio de la señal de segundo armónico, como función de la energía promedio de los pulsos de haz fundamental del láser de Nd:YAG. En las figura 38 se muestra el comportamiento de la eficiencia de conversión señal de doblado de frecuencia para diferentes energías de exposición a luz de 1064nm. Puede apreciarse de esta figura que el umbral de doblado de frecuencia para la L-Prolina–KCl, es menos a 70 mJ.

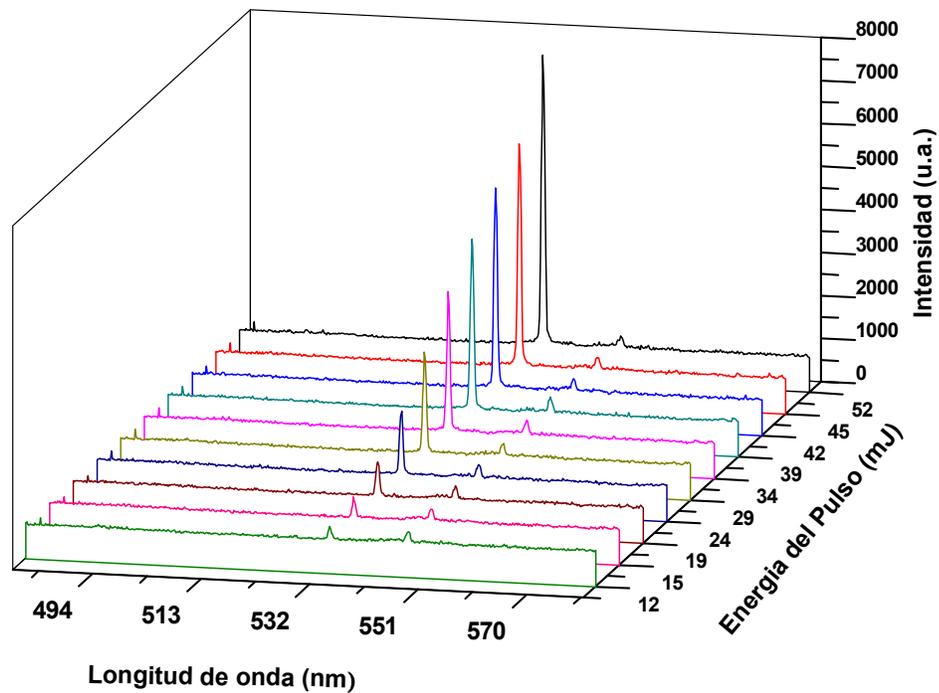


Figura 38. Comportamiento espectral en función de la intensidad del pulso de 1064 nm de la señal de segundo armónico

Una vez identificados los cristales de L-Prolina-KCl como un nuevo material que posee propiedades de doblado de frecuencia, se consideró conveniente realizar una comparación con otro material semiorgánico con propiedades ópticas no lineales. Dado que una de las primeras síntesis de

cristales semiorgánicos con propiedades ópticas no lineales, que se reportó (2002) fue el GSN; formado a partir de del aminoácido Glicina ( $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ ) y de la sal Nitrato de Sodio ( $\text{NaNO}_3$ ), Narayan y Dharmaprakash<sup>[3]</sup> reportaron que presenta el doble de eficiencia de la señal de segundo armónico en comparación con fosfato dihidrogenado de Potasio (KDP).

En la figura 39 se muestran los ajustes de los comportamientos de la intensidad de segundo armónico con respecto a la intensidad de 1064 nm de L-Prolina-KCl y GSN; se muestra que dichos comportamientos son de orden cuadrático, lo que confirma que el efecto observado es debido a un efecto no lineal de segundo orden y de doblado de frecuencia.

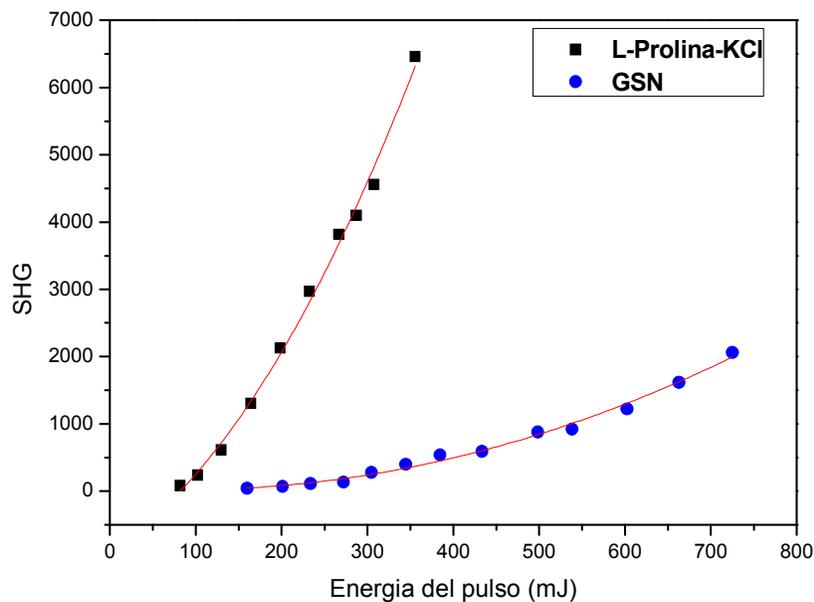


Figura 39. Ajuste cuadrático de la eficiencia para el láser construido a partir de la generación del segundo armónico para L-Prolina-KCl y GSN.

En la tabla 3 se muestran los resultados teóricos del ajuste cuadrático de la eficiencia para el láser construido a partir de la generación del segundo armónico para L-Prolina-KCl y GSN.

TABLA 3. Resultados teóricos del ajuste cuadrático de la eficiencia para el láser construido a partir de la generación del segundo armónico para L-Prolina-KCl y GSN.

Ecuación de ajuste $y = A + B*x + C*x^2$	
L-Prolina- KCl	GSN
A= -844.711887077569	A= 64.2419441510423
B= 7.41652156936154	B=-0.867226232433239
C= 0.03575	C= 0.00486492927901932

Los resultados obtenidos en la parte cuadrática de la ecuación de ajuste (dados por el parámetro C) muestran que el nuevo material L-Prolina-KCl presenta mayor eficiencia para generación de segundo armónico, respecto al GSN.

## 7. Conclusiones

En este trabajo se llevo a cabo la síntesis, caracterización y estudio de las propiedades ópticas de cristales semiorgánicos no lineales a base de L-prolina-KCl. Se sintetizaron cristales de L-Prolina-KCl mediante la técnica de saturación por evaporación lenta. Este método resulto ser eficiente para el crecimiento de los cristales; se obtuvo un cristal transparente e incoloro de dimensión 16 x 6 x 5 mm<sup>3</sup>.

Se llevo a cabo el estudio sistemático del tamaño y la morfología de los cristales de L-Prolina-KCl. El patrón de Difracción de Rayos X para los cristales de L-Prolina-KCl muestra la presencia de un nuevo material, que corresponde al sistema cristalográfico monoclinico. El análisis de las propiedades ópticas de los sistemas estudiados no presenta absorciones intrínsecas en la región del espectro electromagnético de interés para los efectos de doblaje de frecuencia, es decir, en 532 nm. Los resultados de estabilidad térmica revelan que en general la muestra es estable debajo de los 200 °C, conservando su estructura cristalina. En cuanto a las propiedades de doblaje de frecuencia, su eficacia SHG es mejor respecto a GSN.

Los resultados experimentales muestran que el cristal de L-Prolina-KCl es un buen candidato para aplicaciones ópticas no lineales por sus propiedades ópticas y térmicas.

Es de esperarse que existan otros materiales con la eficiencia mejorada para la generación de segundo armónico. Lo cual estimula a que se realicen posteriores investigaciones en este campo, con otros aminoácidos o variando los iones metálicos.

## 8. REFERENCIAS

- [1] Franken et al., Phys. Rev. Letters 7 pag.118, (1961).
- [2] T.Uma, Devi, N.Lawrence, R.RameshBabu, S. Selvanayagam, Helen Stoeckli-Evans y K.Ramamurthi, Crystal Growth & Design. No.3, Vol. 9, (2009).
- [3] Ozols, A.Facultad de Ingenieria , Universidad de Buenos Aires. Redes Cristalinas. Física del Estado Sólido. (2009).
- [4] Handbook of Chemistry and Physics, 71st edition, CRC Press, Ann Arbor, Michigan, 1990.
- [5] <http://www.sabelotodo.org/metalurgia/cristalmetal.html>
- [6] Sanchis, E. Ejea, J.Universidad de Valencia.Polarización de Cristales (2008).
- [7] Yariv, A.Quantum Electronics.(1975).
- [8] Narayan Bhat M. et al, vol. 235, (2002).
- [9] K.Sethuraman, R.RameshBabu, R. Gopalakrishnan and P.Ramasamy. Crystal Growth &Design No.6, vol. 8. (2008).
- [10] G.Ramesh Kumar and S.Gokul Raj. Hindawi Publishing Corporation. Advances in Materials Science and Engineering. (2009).
- [11] T.Uma Devi, N.Lawrence, R.RameshBabu, S. Selvanayagam, Helen Stoeckli-Evans y K.Ramamurthi .Crystal Growth & Design. No.3,Vol. 9, (2009).
- [12] Kittel Charles, introduction to solid state physics, ed 8th.
- [13] Pierre,J. Universidad de Antioqui. Programa PREPA. Curso de Óptica no-lineal. (2007).
- [14] ittyachan Reena et al (2003), Preema C. Thomas et al (2006).

- [15] K.Sethuraman, R.RameshBabu, R. Gopalakrishnan and P.Ramasamy. Crystal Growth & Design No.6, vol. 8. (2008).
- [16] T.Uma Devi, N.Lawrence, R.RameshBabu, S. Selvanayagam, Helen Stoeckli-Evans y K.Ramamurthi .Crystal Growth & Design. No.3,Vol. 9.(2009).
- [17] A. Kandasamy, R. Siddeswaran, P. Murugakoothan, SureshKumar and R. Mohan. Crystal Growth & Design No.2, vol. 7. (2007).
- [18] Terhune, R.W., fabricante, P. D., y salvaje, C. M. Phys. Inversor de corriente. Letras. 8: 404 (1962)
- [19] Bloembergen N, Chang R K, Jha S y heces C H Phys. Inversor de corriente. 174: 813 (1968).
- [20] Shen, Y. R. Ann. Inversor de corriente. Mater. Sci 16: 69-86 (1986).
- [21] Heinz, T. F. Fenómenos electromagnéticos superficiales no lineales; Norte-Holanda: Nueva York, 1991; Capítulo 5.
- [22] Lohner, F. P., Villaeys, A. A. Comunicaciones de la óptica 154: 217-224 (1998).
- [23] Cheikh-Rouhou, W., Sampaio, L. C., Bartenlian, B., Beauvillain, P., Brun, A., Ferré, B., Georges, P., Jamet, J. - P., Mathet, V., Stupakewicz, Andrei Diario del magnetismo y de los materiales magnéticos 240: 532-535 (2002).
- [24] Kikteva, Tanya; Estrella, Dmitry; Leach, Gary W. J. Phys. Quím. B 104: 2860-2867 (2000) .
- [25] Dick, Bernhard Física química 96: 199-215 (1985).
- [26] Estudio sobre láseres. Ana Amador y Fernando Rausch (frausch@bigfoot.com) Laboratorio 5 - Departamento de Física de la UBA, Buenos Aires, Argentina- Dic. 2000.

[27] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, Chemistry of the Elements, Pergamon Press, 1984.

[28] <http://web.utah.edu/unews/releases/02/may/amino.html> 22nd Amino Acid Reflects Genetic Versatility University of Utah Geneticists Write Science Commentary on Discovery], Universidad de Utah.

[29] Devlin, T. M. 2004. Bioquímica, 4ª edición. Reverté, Barcelona. ISBN 84-291-7208-4.

[30] Rodríguez-Sotres, Rogelio. La estructura de las proteínas

[31] Leninhger, 2000. Principios de bioquímica, Omega, Barcelona

[32] Pato Pino, 2008. Bioquímica II, Alfa, Buenos Aires.

## 9. APÉNDICES

### Apéndice A

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; sin embargo, mientras más se profundiza en el desarrollo matemático de las ondas electromagnéticas, las manipulaciones se complican, haciendo más tedioso y poco atractivo tales desarrollos, sin embargo, una alternativa más sencilla de manejar es la representación compleja de las ondas.

Considerando lo anterior, supongamos que una onda puede expresarse como

$$\psi(\vec{r}, t) = \vec{E}_0(\vec{r}) \cos(2\pi\nu t + \varphi(\vec{r})) \quad (\text{A.1})$$

Donde  $\vec{E}_0(\vec{r})$  es la amplitud de la onda que depende de la posición,  $\nu$  la frecuencia y  $\varphi$  es la fase de la onda.

La ecuación de onda (A.1) puede ser expresada en términos de una nueva función, la cual es compleja:

$$\varepsilon(\vec{r}, t) = \vec{E}_0(\vec{r}) e^{i\varphi} e^{i(2\pi\nu t)} \quad (\text{A.2})$$

Donde la ecuación (A.1) se relaciona con la ecuación (A.2) de la siguiente forma:

Sabemos que:

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

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

Tomando el conjugado de las exponenciales anteriores:

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

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

Luego hacemos la siguiente suma:

$$\begin{aligned} \varepsilon(\vec{r}, t) + \varepsilon * (\vec{r}, t) &= \vec{E}_0(\vec{r}) e^{i\varphi} e^{i(2\pi\nu t)} + \vec{E}_0(\vec{r}) e^{i\varphi*} e^{i(2\pi\nu t)*} \\ &= \vec{E}_0(\vec{r}) (e^{i\varphi} e^{i(2\pi\nu t)} + e^{i\varphi*} e^{i(2\pi\nu t)*}) = \vec{E}_0(\vec{r}) (e^{i(\varphi+2\pi\nu t)} + e^{i(\varphi+2\pi\nu t)*}) \\ &= \vec{E}_0(\vec{r}) (\text{cos}(\varphi + 2\pi\nu t) + i \text{sen}(\varphi + 2\pi\nu t) + \text{cos}(\varphi + 2\pi\nu t) - i \text{sen}(\varphi + 2\pi\nu t)) \end{aligned}$$

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

$$\varepsilon(\vec{r}, t) + \varepsilon * (\vec{r}, t) = 2\vec{E}_0(\vec{r}) \text{cos}(\varphi + 2\pi\nu t)$$

Luego recordando que  $\psi(\vec{r}, t) = \vec{E}_0(\vec{r}) \text{Cos}(2\pi\nu t + \varphi(\vec{r}))$  tenemos que:

$$\frac{1}{2} [\varepsilon(\vec{r}, t) + \varepsilon * (\vec{r}, t)] = \vec{E}_0(\vec{r}) \text{cos}(\varphi + 2\pi\nu t) = \psi(\vec{r}, t) = \text{Re}[\varepsilon(\vec{r}, t)]$$

Luego,

$$\psi(\vec{r}, t) = \text{Re}[\varepsilon(\vec{r}, t)] = \frac{1}{2} [\varepsilon(\vec{r}, t) + \varepsilon * (\vec{r}, t)] \quad (\text{A.3})$$

la función  $\varepsilon(\vec{r}, t)$  se conoce como función de onda compleja, puesto que si  $\psi(\vec{r}, t)$  satisface la ecuación de onda:

$$\nabla^2 \psi(\vec{r}, t) - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \psi(\vec{r}, t)}{\partial t^2} = 0 \quad (\text{A.4})$$

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

$$\nabla^2 \varepsilon(\vec{r}, t) - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \varepsilon(\vec{r}, t)}{\partial t^2} = 0 \quad (\text{A.5})$$

### Apéndice B

Supongamos que una onda puede expresarse como:

$$\psi(\vec{r}, t) = \vec{E}_0(\vec{r}) \cos(2\pi\nu t + \varphi(\vec{r})) \quad (\text{B.1})$$

Donde  $\vec{E}_0(\vec{r})$  es la amplitud de la onda que depende de la posición,  $\nu$  la frecuencia y  $\varphi$  es la fase de la onda.

La ec. (B.1) puede ser expresada en términos de una nueva función, la cual es compleja:

$$\varepsilon(\vec{r}, t) = \vec{E}_0(\vec{r}) e^{i\varphi} e^{i(2\pi\nu t)} \quad (\text{B.2})$$

donde la ec.(B.1) se relaciona con la ec.(B.2) de la siguiente manera (ver Apéndice A):

$$\psi(\vec{r}, t) = \text{Re}[\varepsilon(\vec{r}, t)] = \frac{1}{2} [\varepsilon(\vec{r}, t) + \varepsilon^*(\vec{r}, t)] \quad (\text{B.3})$$

la función  $\varepsilon(\vec{r}, t)$  se conoce como función de onda compleja, puesto que si  $\Psi(\vec{r}, t)$  satisface la ecuación de onda:

$$\nabla^2 \psi(\vec{r}, t) - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \psi(\vec{r}, t)}{\partial t^2} = 0 \quad (\text{B.4})$$

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

$$\nabla^2 \varepsilon(\vec{r}, t) - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \varepsilon(\vec{r}, t)}{\partial t^2} = 0 \quad (\text{B.5})$$

sustituyendo la ec.(B.2) en la ecuación de onda ec.(B.5) obtenemos:

$$\nabla^2 \left( \vec{E}_0(\vec{r}) e^{i\varphi} e^{i(2\pi\nu t)} \right) - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \left( \vec{E}_0(\vec{r}) e^{i\varphi} e^{i(2\pi\nu t)} \right)}{\partial t^2} = 0 \quad (\text{B.6})$$

Reacomodamos la ecuación anterior definiendo  $\omega = 2\pi\nu$  (la frecuencia angular):

$$e^{i\omega t} \vec{\nabla}^2 \left( \vec{E}_0(\vec{r}) e^{i\varphi} \right) - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \left( \vec{E}_0(\vec{r}) e^{i\varphi} e^{i\omega t} \right)}{\partial t^2} = 0 \quad (\text{B.7})$$

Desarrollando el segundo término de la ec.(B.7),

$$\begin{aligned} \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \left( \vec{E}_0(\vec{r}) e^{i\varphi} e^{i\omega t} \right)}{\partial t^2} &= \frac{1}{c^2} \vec{E}_0(\vec{r}) e^{i\varphi} \frac{\partial^2 (e^{i\omega t})}{\partial t^2} = \frac{1}{c^2} \left( \vec{E}_0(\vec{r}) e^{i\varphi} \right) (i\omega) \frac{\partial (e^{i\omega t})}{\partial t} \\ &= \frac{1}{c^2} \left( \vec{E}_0(\vec{r}) e^{i\varphi} \right) (i\omega)(i\omega e^{i\omega t}) = -\frac{\omega^2}{c^2} \vec{E}_0(\vec{r}) e^{i\varphi} e^{i\omega t} \end{aligned}$$

sustituyendo el resultado en la ec. (B.7) obtenemos,

$$\vec{\nabla}^2 \left( \vec{E}_0(\vec{r}) e^{i\varphi} e^{i\omega t} \right) + \frac{\omega^2}{c^2} \vec{E}_0(\vec{r}) e^{i\varphi} e^{i\omega t} = 0$$

Simplificando aún más,

$$\nabla^2 \varepsilon(\vec{r}, t) + k^2 \varepsilon(\vec{r}, t) = 0 \quad (\text{B.8})$$

La ec. (B.8) es conocida como **Ecuación de Helmholtz**, donde  $\varepsilon(\vec{r})$  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.

Consideremos el caso de una onda plana propagándose en dirección del eje  $z$ ; dicha onda se define como  $\varepsilon e^{-ikz}$ ; donde la amplitud  $\varepsilon$  cumple que  $\varepsilon = \varepsilon(\vec{r})$  sea una función que varía lentamente con  $\vec{r}$ . Para un haz bien colimado la amplitud  $\varepsilon(\vec{r})$  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:

$$\varepsilon = \varepsilon(\vec{r})e^{-ikz} \quad (\text{B.9})$$

Donde la variación de la amplitud  $\varepsilon(\vec{r})$  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.(B.9) en la ec.(B.8),

$$\nabla^2(\varepsilon(\vec{r})e^{-ikz}) + k^2(\varepsilon(\vec{r})e^{-ikz})=0 \quad (\text{B.10})$$

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:

$$\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial^2 x} + \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial^2 y} + \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial^2 z} - 2ik \frac{\partial \varepsilon}{\partial z} + k^2 \varepsilon = 0 \quad (\text{B.11})$$

## Apéndice C

Para la solución de la ecuación de onda no-lineal;

$$\nabla^2 \vec{E} - \frac{\varepsilon}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = \mu_0 \frac{\partial^2 P_{nl}}{\partial t^2} \quad (C.1)$$

Consideraremos que la onda del campo electromagnético consta de la superposición de tres ondas planas monocromáticas que se propagan en la dirección  $z$ ,

$$E(z, t) = \sum_{n=1}^3 e_n E_n(z) e^{i(k_n z - \omega_n t)} + c. c \quad (C.2)$$

Donde  $e_n$  es el vector unitario de polarización de la onda y las frecuencias  $\omega_n$  satisfacen la siguiente ecuación:

$$\omega_3 = \omega_1 + \omega_2 \quad (C.3)$$

Como las ondas son planas y viajan en la dirección  $z$ , solamente las derivadas parciales con respecto a  $z$  en el Laplaciano que aparece en la ecuación (B.11 de Apéndice B) son distintas a cero.

$$\frac{\partial^2 E}{\partial z^2} - 2ik \frac{\partial E}{\partial z} + k^2 E = 0 \quad (C.4)$$

Con estas consideraciones el primer término de la ecuación de onda (C.1) está dado por:

$$\nabla^2 E(z, t) = \sum_{n=1}^3 e_n e^{ik_n z} e^{-i\omega_n t} \left[ \frac{\partial^2 E_n}{\partial z^2} - 2ik_n \frac{\partial E_n}{\partial z} + k^2 E_n \right] \quad (C.5)$$

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

$$\left| \frac{\partial^2 E_n}{\partial z^2} \right| \ll \left| \frac{\partial E_n}{\partial z} \right| \quad (\text{C.6})$$

Así la ecuación (C.5) queda entonces:

$$\nabla^2 E(z, t) = \sum_{n=1}^3 e_n e^{ik_n z} e^{-i\omega_n t} \left[ -2ik_n \frac{\partial E_n}{\partial z} + k^2 E_n \right]$$

Desarrollando la sumatoria;

$$\begin{aligned} e_1 e^{ik_1 z} e^{-i\omega_1 t} \left[ -2ik_1 \frac{\partial E_1}{\partial z} + k^2 E_1 \right] + e_2 e^{ik_2 z} e^{-i\omega_2 t} \left[ -2ik_2 \frac{\partial E_2}{\partial z} + k^2 E_2 \right] \\ + e_3 e^{ik_3 z} e^{-i\omega_3 t} \left[ -2ik_3 \frac{\partial E_3}{\partial z} + k^2 E_3 \right] \end{aligned}$$

Derivando explícitamente los otros dos términos en la ecuación (C.1) e igualando términos que oscilen a la misma frecuencia, se obtienen tres ecuaciones acopladas:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} &= \frac{\partial^2 \left[ \sum_{n=1}^3 e_n E_n(z) e^{i(k_n z - \omega_n t)} \right]}{\partial t^2} = \frac{\partial \left[ \sum_{n=1}^3 e_n (-i\omega_n) E_n(z) e^{i(k_n z - \omega_n t)} \right]}{\partial t} \\ &= \sum_{n=1}^3 e_n (-i\omega_n)^2 E_n(z) e^{i(k_n z - \omega_n t)} = \sum_{n=1}^3 e_n (\omega_n)^2 E_n(z) e^{i(k_n z - \omega_n t)} \end{aligned}$$

Desarrollando tenemos que;

$$e_1 (\omega_1)^2 E_1(z) e^{i(k_1 z - \omega_1 t)} + e_2 (\omega_2)^2 E_2(z) e^{i(k_2 z - \omega_2 t)} + e_3 (\omega_3)^2 E_3(z) e^{i(k_3 z - \omega_3 t)}$$

Por otro lado desarrollamos el tercer término de la ec. (C.1):

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 P_{nl}}{\partial t^2} &= \frac{\partial^2 [\epsilon_0 \chi^{(2)} E^2]}{\partial t^2} = \frac{\partial^2 [\epsilon_0 \chi^{(2)} E^* E]}{\partial t^2} \\ &= \frac{\partial^2 [\epsilon_0 \chi^{(2)} E^* E]}{\partial t^2} = \frac{\partial^2 [\epsilon_0 \chi^{(2)} (\sum_{n=1}^3 e_n E_n(z) e^{i(k_n z - \omega_n t)})^* (\sum_{n=1}^3 e_n E_n(z) e^{i(k_n z - \omega_n t)})]}{\partial t^2} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{\partial^2 [\epsilon_0 \chi^{(2)} (\sum_{n=1}^3 e_n E_n^*(z) e^{-i(k_n z - \omega_n t)}) (\sum_{n=1}^3 e_n E_n(z) e^{i(k_n z - \omega_n t)})]}{\partial t^2} \\
&= \frac{\partial [\epsilon_0 \chi^{(2)} (\sum_{n=1}^3 e_n (i\omega_n) E_n^*(z) e^{-i(k_n z - \omega_n t)}) (\sum_{n=1}^3 e_n (-i\omega_n) E_n(z) e^{i(k_n z - \omega_n t)})]}{\partial t} \\
&= \left[ \epsilon_0 \chi^{(2)} \left( \sum_{n=1}^3 e_n (i\omega_n)^2 E_n^*(z) e^{-i(k_n z - \omega_n t)} \right) \left( \sum_{n=1}^3 e_n (-i\omega_n)^2 E_n(z) e^{i(k_n z - \omega_n t)} \right) \right] \\
&= \left[ \epsilon_0 \chi^{(2)} \left( \sum_{n=1}^3 e_n (-\omega_n^2) E_n^*(z) e^{-i(k_n z - \omega_n t)} \right) \left( \sum_{n=1}^3 e_n (\omega_n^2) E_n(z) e^{i(k_n z - \omega_n t)} \right) \right]
\end{aligned}$$

Haciendo los desarrollos tenemos:

$$\begin{aligned}
&= [\epsilon_0 \chi^{(2)} (e_1 (-\omega_1^2) E_1^*(z) e^{-i(k_1 z - \omega_1 t)} - e_2 (\omega_2^2) E_2^*(z) e^{-i(k_2 z - \omega_2 t)} \\
&\quad - e_3 (\omega_3^2) E_3^*(z) e^{-i(k_3 z - \omega_3 t)}) (e_1 (\omega_1^2) E_1(z) e^{i(k_1 z - \omega_1 t)} \\
&\quad + e_2 (\omega_2^2) E_2(z) e^{i(k_2 z - \omega_2 t)} + e_3 (\omega_3^2) E_3(z) e^{i(k_3 z - \omega_3 t)})] \\
&= \epsilon_0 \chi^{(2)} \left( -\omega_1^4 E_1^2 - \omega_2^4 E_2^2 - \omega_3^4 E_3^2 - \omega_1^2 \omega_2^2 E_1^*(z) E_2(z) e^{-i(k_1 z - \omega_1 t - k_2 z + \omega_2 t)} \right. \\
&\quad - \omega_1^2 \omega_3^2 E_1^*(z) E_3(z) e^{-i(k_1 z - \omega_1 t - k_3 z + \omega_3 t)} \\
&\quad - \omega_2^2 \omega_1^2 E_2^*(z) E_1(z) e^{-i(k_2 z - \omega_2 t - k_1 z + \omega_1 t)} \\
&\quad - \omega_2^2 \omega_3^2 E_2^*(z) E_3(z) e^{-i(k_2 z - \omega_2 t - k_3 z + \omega_3 t)} \\
&\quad - \omega_3^2 \omega_1^2 E_3^*(z) E_1(z) e^{-i(k_3 z - \omega_3 t - k_1 z + \omega_1 t)} \\
&\quad \left. - \omega_3^2 \omega_2^2 E_3^*(z) E_2(z) e^{-i(k_3 z - \omega_3 t - k_2 z + \omega_2 t)} \right)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& e_1 e^{ik_1 z} e^{-i\omega_1 t} \left[ -2ik_1 \frac{\partial E_1}{\partial z} + k^2 E_1 \right] + e_2 e^{ik_2 z} e^{-i\omega_2 t} \left[ -2ik_2 \frac{\partial E_2}{\partial z} + k^2 E_2 \right] \\
& + e_3 e^{ik_3 z} e^{-i\omega_3 t} \left[ -2ik_3 \frac{\partial E_3}{\partial z} + k^2 E_3 \right] \\
& = \mu_0 \epsilon_0 \chi^{(2)} \left( -\omega_1^4 E_1^2 - \omega_2^4 E_2^2 - \omega_3^4 E_3^2 - \omega_1^2 \omega_2^2 E_1^*(z) E_2(z) e^{-i(k_1 z - \omega_1 t - k_2 z + \omega_2 t)} \right. \\
& - \omega_1^2 \omega_3^2 E_1^*(z) E_3(z) e^{-i(k_1 z - \omega_1 t - k_3 z + \omega_3 t)} \\
& - \omega_2^2 \omega_1^2 E_2^*(z) E_1(z) e^{-i(k_2 z - \omega_2 t - k_1 z + \omega_1 t)} \\
& - \omega_2^2 \omega_3^2 E_2^*(z) E_3(z) e^{-i(k_2 z - \omega_2 t - k_3 z + \omega_3 t)} \\
& - \omega_3^2 \omega_1^2 E_3^*(z) E_1(z) e^{-i(k_3 z - \omega_3 t - k_1 z + \omega_1 t)} \\
& \left. - \omega_3^2 \omega_2^2 E_3^*(z) E_2(z) e^{-i(k_3 z - \omega_3 t - k_2 z + \omega_2 t)} \right) \\
& + \frac{\epsilon}{c^2} \left[ e_1 (\omega_1)^2 E_1(z) e^{i(k_1 z - \omega_1 t)} + e_2 (\omega_2)^2 E_2(z) e^{i(k_2 z - \omega_2 t)} \right. \\
& \left. + e_3 (\omega_3)^2 E_3(z) e^{i(k_3 z - \omega_3 t)} \right]
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& e_1 e^{ik_1 z} e^{-i\omega_1 t} \left[ -2ik_1 \frac{\partial E_1}{\partial z} \right] + e_2 e^{ik_2 z} e^{-i\omega_2 t} \left[ -2ik_2 \frac{\partial E_2}{\partial z} \right] + e_3 e^{ik_3 z} e^{-i\omega_3 t} \left[ -2ik_3 \frac{\partial E_3}{\partial z} + \right. \\
& \left. k^2 E_3 \right] = \\
& \mu_0 \epsilon_0 \chi^{(2)} \left( -\omega_1^4 E_1^2 - \omega_2^4 E_2^2 - \omega_3^4 E_3^2 - \omega_1^2 \omega_2^2 E_1^*(z) E_2(z) e^{-i(k_1 z - \omega_1 t - k_2 z + \omega_2 t)} - \right. \\
& \omega_1^2 \omega_3^2 E_1^*(z) E_3(z) e^{-i(k_1 z - \omega_1 t - k_3 z + \omega_3 t)} - \\
& \omega_2^2 \omega_1^2 E_2^*(z) E_1(z) e^{-i(k_2 z - \omega_2 t - k_1 z + \omega_1 t)} - \\
& \omega_2^2 \omega_3^2 E_2^*(z) E_3(z) e^{-i(k_2 z - \omega_2 t - k_3 z + \omega_3 t)} - \\
& \omega_3^2 \omega_1^2 E_3^*(z) E_1(z) e^{-i(k_3 z - \omega_3 t - k_1 z + \omega_1 t)} - \\
& \left. \omega_3^2 \omega_2^2 E_3^*(z) E_2(z) e^{-i(k_3 z - \omega_3 t - k_2 z + \omega_2 t)} \right) + \left[ \left( \frac{\epsilon}{c^2} - k^2 E_1 \right) e_1 (\omega_1)^2 E_1(z) e^{i(k_1 z - \omega_1 t)} + \right. \\
& \left. \left( \frac{\epsilon}{c^2} - k^2 E_2 \right) e_2 (\omega_2)^2 E_2(z) e^{i(k_2 z - \omega_2 t)} + \left( \frac{\epsilon}{c^2} - k^2 E_3 \right) e_3 (\omega_3)^2 E_3(z) e^{i(k_3 z - \omega_3 t)} \right]
\end{aligned}$$

Igualando términos que oscilen a la misma frecuencia, se obtienen tres ecuaciones acopladas:

$$\begin{aligned}
& e_1 e^{ik_1 z} e^{-i\omega_1 t} \left[ -2ik_1 \frac{\partial E_1}{\partial z} \right] + e_2 e^{ik_2 z} e^{-i\omega_2 t} \left[ -2ik_2 \frac{\partial E_2}{\partial z} \right] + e_3 e^{ik_3 z} e^{-i\omega_3 t} \left[ -2ik_3 \frac{\partial E_3}{\partial z} \right] \\
& = \mu_0 \epsilon_0 \chi^{(2)} \left( -\omega_1^2 \omega_2^2 E_1^*(z) E_2(z) e^{-i(k_1 z - \omega_1 t - k_2 z + \omega_2 t)} \right. \\
& \left. - \omega_1^2 \omega_3^2 E_1^*(z) E_3(z) e^{-i(k_1 z - \omega_1 t - k_3 z + \omega_3 t)} - \omega_2^2 \omega_3^2 E_2^*(z) E_3(z) e^{-i(k_2 z - \omega_2 t - k_3 z + \omega_3 t)} \right)
\end{aligned}$$

$$\frac{dE_1}{dz} = - \frac{\mu_0 \epsilon_0 \chi^{(2)} \omega_2^2 \omega_3^2 E_2^*(z) E_3(z) e^{-i(k_2 z - \omega_2 t - k_3 z + \omega_3 t)}}{-2ik_1 e^{ik_1 z} e^{-i\omega_1 t}}$$

$$\frac{dE_2}{dz} = - \frac{\mu_0 \epsilon_0 \chi^{(2)} \omega_1^2 \omega_3^2 E_1^*(z) E_3(z) e^{-i(k_1 z - \omega_1 t - k_3 z + \omega_3 t)}}{-2ik_2 e^{ik_2 z} e^{-i\omega_2 t}}$$

$$\frac{dE_3}{dz} = - \frac{\mu_0 \epsilon_0 \chi^{(2)} \omega_1^2 \omega_2^2 E_1^*(z) E_2(z) e^{-i(k_1 z - \omega_1 t - k_2 z + \omega_2 t)}}{-2ik_3 e^{ik_3 z} e^{-i\omega_3 t}}$$

Luego  $c^2 = \frac{1}{\epsilon_0 \mu_0}$ ;  $\omega = k \cdot v$ ;  $n = \frac{c}{v}$  donde  $c$  es la velocidad de la luz,  $\epsilon_0$  es la permitividad eléctrica del vacío,  $\mu_0$  permeabilidad magnética del vacío,  $\omega$  es la frecuencia angular,  $k$  el número de onda,  $v$  es la velocidad de la onda,  $n$  es el índice de refracción.

$$\frac{dE_1}{dz} = \frac{\chi^{(2)} \omega_2^2 \omega_3^2 E_2^*(z) E_3(z) e^{-i(k_2 z - \omega_2 t - k_3 z + \omega_3 t + k_1 z - \omega_1 t)}}{2i\omega_1 c n_1}$$

$$\frac{dE_2}{dz} = \frac{\chi^{(2)} \omega_1^2 \omega_3^2 E_1^*(z) E_3(z) e^{-i(k_1 z - \omega_1 t - k_3 z + \omega_3 t + k_2 z - \omega_2 t)}}{2i\omega_2 c n_2}$$

$$\frac{dE_3}{dz} = \frac{\chi^{(2)} \omega_1^2 \omega_2^2 E_1^*(z) E_2(z) e^{-i(k_1 z - \omega_1 t - k_2 z + \omega_2 t + k_3 z - \omega_3 t)}}{2i\omega_3 c n_3}$$

Como  $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$  ;

$$\frac{dE_1}{dz} = \frac{\chi^{(2)} \omega_2^2 (\omega_1 + \omega_2)^2 E_2^*(z) E_3(z) e^{-i(k_2 z - \omega_2 t - k_3 z + \omega_3 t + k_1 z - \omega_1 t)}}{2i \omega_1 c n_1}$$

$$\frac{dE_2}{dz} = \frac{\chi^{(2)} \omega_1^2 \omega_3^2 E_1^*(z) E_3(z) e^{-i(k_1 z - \omega_1 t - k_3 z + \omega_3 t + k_2 z - \omega_2 t)}}{2i \omega_2 c n_2}$$

$$\frac{dE_3}{dz} = \frac{\chi^{(2)} \omega_1^2 \omega_2^2 E_1^*(z) E_2(z) e^{-i(k_1 z - \omega_1 t - k_2 z + \omega_2 t + k_3 z - \omega_3 t)}}{2i \omega_3 c n_3}$$

Entonces:

$$\frac{dE_1}{dz} = \frac{\chi^{(2)} \omega_1^2 E_2^*(z) E_3(z) e^{-i(k_2 z - \omega_2 t - k_3 z + \omega_3 t + k_1 z - \omega_1 t)}}{2i \omega_1 c n_1}$$

$$\frac{dE_2}{dz} = \frac{\chi^{(2)} \omega_2^2 E_1^*(z) E_3(z) e^{-i(k_1 z - \omega_1 t - k_3 z + \omega_3 t + k_2 z - \omega_2 t)}}{2i \omega_2 c n_2}$$

$$\frac{dE_3}{dz} = \frac{\chi^{(2)} \omega_1^2 \omega_3^2 E_1^*(z) E_2(z) e^{-i(k_1 z - \omega_1 t - k_2 z + \omega_2 t + k_3 z - \omega_3 t)}}{2i \omega_3 c n_3}$$

Simplificando obtenemos:

$$\frac{dE_1(z)}{dz} = i \frac{\omega_1}{2c n_1} \chi_{ef}^{(2)} E_2^* E_3 e^{i\Delta k z} \quad (4.4.25)$$

$$\frac{dE_2(z)}{dz} = i \frac{\omega_2}{2c n_2} \chi_{ef}^{(2)} E_1^* E_3 e^{i\Delta k z} \quad (4.4.26)$$

$$\frac{dE_3(z)}{dz} = i \frac{\omega_3}{2c n_3} \chi_{ef}^{(2)} E_1^* E_2 e^{i\Delta k z} \quad (4.4.27)$$

Donde  $\Delta k = k_3 - k_2 - k_1$  y  $\chi_{ef}^{(2)} = \hat{e}_1 \cdot \chi^{(2)} : \hat{e}_2 \hat{e}_3$  es la susceptibilidad efectiva de 2° orden.