



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO**

---

---

**FACULTAD DE CIENCIAS**

**Estudio angular del espectro de emisión de un láser  
aleatorio**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:**

**Físico**

**P R E S E N T A :**

**Francisco Tenopala Carmona**



**DIRECTOR DE TESIS:  
Dr. Crescencio García Segundo  
2013**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



# Agradecimientos

Agradezco sinceramente:

- A mis padres, por darme siempre lo mejor.
- A Crescencio, por dirigir esta tesis, por todas las buenas charlas y por aguantar mis desacuerdos.
- A los doctores Juan Hernández Cordero y Augusto García Valenzuela, por compartir su conocimiento y por las discusiones que enriquecieron enormemente este trabajo.
- A los doctores Alejandro Reyes Esqueda y Pedro Quinto Su, por sus observaciones y por dar el visto bueno a este trabajo.
- Al Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico de la UNAM, por brindar el espacio y los materiales necesarios para la realización de este trabajo.
- Al Instituto de Ciencia y Tecnología del Distrito Federal, por el apoyo económico otorgado para la realización de este trabajo, incluyendo la beca para realización de tesis, dentro del marco del proyecto “Termografía funcional en ambiente no controlado”, con número de convenio: ICyTDF/33/2012.
- Al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica de la UNAM, por el apoyo económico otorgado para la realización de este trabajo, incluyendo la beca para realización de tesis.
- A la *Optical Society of America*, por el apoyo económico otorgado para la difusión de este trabajo en el *Advanced Photonics Congress 2012*.
- A la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional Autónoma de México, por mi formación como físico.
- A María, por su apoyo en todo momento y, en especial, por su gran apoyo con la edición de esta tesis.
- A mis compañeros y amigos de Ciencias, por su apoyo durante la carrera.





# Resumen

En este trabajo se propone un método de estudio de los láseres aleatorios que se basa en mediciones angulares de su espectro. A través de la aplicación de este método de estudio en un sistema compuesto de una suspensión de nanopartículas de dióxido de silicio ( $SiO_2$ ), suspendidas en una disolución metanol-agua al 50 %v/v, se llega a una descripción cualitativa del sistema láser aleatorio y de los factores que influyen en las características del mismo. Con el fin de realizar una caracterización lo más completa posible, en el estudio angular se utilizan muestras con diferentes concentraciones de nanopartículas de  $SiO_2$  y con concentración fija del pigmento orgánico Rodamina 6G. Asimismo, se realiza un estudio del fenómeno de esparcimiento en un medio compuesto únicamente por la suspensión de nanopartículas en solución metanol-agua. Ambos estudios son comparados y relacionados.

Con estos estudios se concluye la existencia de un volumen óptimo de medio para la generación del fenómeno láser aleatorio con propiedades espectrales estables. A su vez se concluye la importancia de las mediciones angulares cuando se busca estudiar el fenómeno en cuestión. Finalmente se discuten los alcances de este método de estudio de los láseres aleatorios, tales como su aplicación en la caracterización de medios biológicos, y se proponen modificaciones que podrían ayudar a mejorar la comprensión y la aplicación del fenómeno.



# Índice general

<b>1. Introducción</b>	<b>9</b>
<b>2. Marco teórico</b>	<b>11</b>
2.1. Esparcimiento de la luz . . . . .	11
2.1.1. Aproximación de Rayleigh . . . . .	12
2.1.2. Teoría de Mie . . . . .	13
2.2. Láseres . . . . .	17
2.2.1. Cavidades resonantes . . . . .	17
2.2.2. Emisión láser . . . . .	20
2.2.3. Láseres de pigmento . . . . .	23
2.3. Láseres aleatorios . . . . .	26
<b>3. Desarrollo experimental</b>	<b>33</b>
3.1. Esparcimiento . . . . .	34
3.2. Caracterización del pigmento . . . . .	37
3.3. Espectro de emisión láser aleatorio . . . . .	38
<b>4. Resultados y discusión</b>	<b>41</b>
4.1. Esparcimiento . . . . .	42
4.1.1. Esparcimiento contra energía de bombeo . . . . .	42
4.1.2. Esparcimiento contra ángulo y concentración . . . . .	44
4.2. Caracterización del pigmento . . . . .	45
4.3. Espectro de emisión láser aleatorio . . . . .	48
4.3.1. Láser aleatorio . . . . .	48
4.3.2. Distribción angular de la emisión de láser aleatorio . . . . .	50
4.3.3. Propiedades espectrales . . . . .	55
<b>5. Síntesis de resultados y conclusiones</b>	<b>71</b>



# Capítulo 1

## Introducción

A lo largo de las últimas dos décadas, el fenómeno láser aleatorio ha sido motivo de discusión en la comunidad científica, así como motivo de fuerte especulación acerca de sus posibles aplicaciones, tanto en el área de investigación básica como en la de investigación tecnológica.

Este fenómeno se genera cuando la luz es amplificada dentro de un medio aleatorio con propiedades de medio ópticamente activo, es decir, capaz de producir emisión estimulada de luz. La naturaleza aleatoria del medio produce esparcimiento múltiple de la luz que viaja a través de él, incrementando la longitud del camino -aleatorio- que recorre la luz con posibilidad de amplificarse. La diferencia entre este tipo de sistemas y los láseres convencionales es lo que ha causado interés en su estudio durante los últimos veinte años.

El problema principal en torno al estudio del láser aleatorio se debe principalmente a la dificultad en la caracterización del medio aleatorio, de modo que la importancia de la investigación en este tema radica precisamente en dicho problema, pues una vez descrito el fenómeno de manera completa y efectiva sus propiedades podrán ser aplicadas en un gran número de tareas, como la medicina[11], la fotónica[12] y la imagenología[10].

Así pues, esta tesis parte del problema de la caracterización del medio aleatorio y tiene como objetivo describir las propiedades de la emisión láser generada en él. Por lo tanto se propone hacer un mapeo experimental, lo más completo posible, tomando como referencia la relación entre los parámetros medibles del fenómeno láser aleatorio y las propiedades del medio aleatorio en que se genera.

La suposición básica que se plantea es que se puede establecer la relación entre las propiedades de la emisión y las características del medio. Sin embargo, el medio aleatorio comprende una amplia gama de sistemas, desde los más simples e idealizados hasta medios tan complejos como los fluidos o los tejidos biológicos. La variedad en las características y la naturaleza de estos sistemas vuelve a su caracterización un problema de muchas variables. Por ello, es necesario entonces establecer patrones de estudio de estos medios

para poder tener puntos de comparación entre las diferentes perspectivas de estudios realizables.

Buscando establecer estos patrones, en este trabajo se plantea un método experimental que puede ser utilizado para diferentes sistemas aleatorios. En él se trata de estudiar la mayor cantidad de parámetros independientes del fenómeno láser aleatorio de manera simultánea, con un arreglo experimental simplificado en el que se pueden variar diferentes parámetros en los instrumentos utilizados para medir características específicas del fenómeno.

El estudio se basa en la medición de cuatro diferentes parámetros propios de la interacción de la luz con el medio aleatorio: intensidad de la luz esparcida por el medio, intensidad de la emisión láser generada por el medio, ancho espectral de la emisión láser y longitud de onda de la misma. Estas cuatro variables se miden para varios valores de la concentración de partículas esparcidoras, propia del medio esparcidor, y para varios valores de la energía del bombeo del láser aleatorio y del ángulo de medición, tomado con respecto a la dirección de incidencia del bombeo, variables propias de la medición.

De esta manera, el método de estudio aquí presentado ha sido pensado para su utilización en la caracterización de medio aleatorio con miras a su posible aplicación, principalmente en el análisis de muestras biológicas. Sin embargo, debido a la complejidad y variedad de los medios aleatorios es claro que para realizar dicha aplicación se requiere de un trabajo más extenso.

Para que la caracterización realizada fuera lo más completa posible y para poder darle un sentido a los resultados obtenidos, fue necesario realizar una investigación exhaustiva de los principios físicos involucrados en este fenómeno. En el capítulo dos se presenta una revisión de los fenómenos involucrados en el láser aleatorio así como una descripción de este último para el régimen en el que se trabaja en esta tesis.

En el capítulo tres se revisa el arreglo experimental y los métodos de medición y de análisis de los datos obtenidos. En el capítulo cuatro se presentan y se discuten los resultados y finalmente en el capítulo cinco se discute el alcance de este trabajo.

## Capítulo 2

# Marco teórico

### 2.1. Esparcimiento de la luz

Debido a que el fenómeno láser aleatorio requiere de un medio esparcidor para generarse, se debe tratar primero el fenómeno de esparcimiento, particularmente en un medio compuesto de nanopartículas de dióxido de silicio ( $SiO_2$ ), que son las que se utilizaron como esparcidores en los experimentos realizados para esta tesis.

Cuando un campo de radiación incide sobre un material, pueden ocurrir diferentes procesos:

- Transmisión, si el campo de radiación es capaz de propagarse a través del medio
- Absorción, si el medio tiene las características necesarias para absorber la energía del campo de radiación
- Reflexión, si la interacción del medio con el campo de radiación tiene como resultado el cambio en la dirección de propagación del campo de radiación sin que dicho campo se transmita a través del material
- Esparcimiento, si el material es desordenado y ocurren combinaciones de transmisión y reflexión del campo de radiación

La ocurrencia de cada uno de los fenómenos arriba mencionados está determinada por la capacidad de interacción entre el campo de radiación y la materia en cuestión, que a su vez están determinados por las características de cada uno de ellos.

Cuando la luz atraviesa un medio que absorbe o desvía la luz, la intensidad de la luz emergente guarda la siguiente relación con la intensidad de la luz incidente, llamada Ley de Lambert-Beer:

$$I = I_0 e^{-\alpha_{ext} x} \quad (2.1)$$



En donde  $I_0$  es la intensidad de la luz incidente,  $x$  es el espesor del medio y  $\alpha_{ext}$  es el coeficiente de extinción del medio. Dicho coeficiente de extinción es una forma de cuantificar la interacción de la radiación con el medio, y está dado por la siguiente expresión:

$$\alpha_{ext} = \alpha_{abs} + \alpha_{sca} \quad (2.2)$$

En donde  $\alpha_{abs}$  es el coeficiente de absorción y  $\alpha_{sca}$  es el coeficiente de esparcimiento, que miden la capacidad de un medio de absorber o esparcir la luz, y se relacionan con las secciones transversales de extinción, absorción y esparcimiento mediante:

$$\alpha_{ext} = N\sigma_{ext} \quad (2.3)$$

$$\alpha_{abs} = N\sigma_{abs} \quad (2.4)$$

$$\alpha_{sca} = N\sigma_{sca} \quad (2.5)$$

En donde  $N$  es el número de partículas por unidad de volumen y  $\sigma_{ext}$ ,  $\sigma_{abs}$  y  $\sigma_{sca}$  son las *secciones transversales* de extinción, absorción y esparcimiento, respectivamente.

De los fenómenos antes mencionados, el que se trata en este trabajo es el esparcimiento de la luz, en particular cuando es producido por un medio coloidal compuesto por nanopartículas de  $SiO_2$  en un líquido. Debido a ello, en esta tesis no se toman en cuenta los efectos de absorción de las nanopartículas. Esta importante consideración se justifica experimentalmente en la sección 3.1 de este trabajo.

Existen dos aproximaciones principales para tratar el fenómeno de esparcimiento, el régimen de Mie y el régimen de Rayleigh. La aproximación más rigurosa para tratar esparcidores esféricos de cualquier tamaño es la teoría de Mie.

### 2.1.1. Aproximación de Rayleigh

En esta aproximación se consideran esparcidores lo suficientemente pequeños, comparados con la longitud de onda, como para desprestigiar cualquier interacción con la superficie de la partícula esparcidora. De esta manera, se puede considerar a los esparcidores como pequeños dipolos emitiendo radiación del tipo:

$$\vec{E} = \frac{k^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_M} [\vec{r} \times (\vec{r} \times \vec{p})] \frac{e^{i(kr-\omega t)}}{r^3} \quad (2.6)$$

$$\vec{H} = \frac{k^2}{4\pi\epsilon_M\sqrt{\mu_0\epsilon_0}} (\vec{r} \times \vec{p}) \frac{e^{i(kr-\omega t)}}{r^2} \quad (2.7)$$

En donde  $\vec{E}$  y  $\vec{H}$  son los campos de intensidad eléctrica y magnética respectivamente y  $\epsilon_M$  es la función dieléctrica del medio. Por otro lado se asume que, en el punto de observación, los campos se propagan en dirección radial y que  $\vec{p}$  está relacionado con el campo eléctrico externo incidente  $\vec{E}_0$  mediante:

$$\vec{p} = \epsilon_0 \epsilon_M \underline{\underline{\alpha}} \vec{E}_0 \quad (2.8)$$

En donde  $\underline{\underline{\alpha}}$  es el tensor de polarizabilidad del medio, que por simplicidad se supone diagonal.

Con estas aproximaciones se puede llegar[1] a que los coeficientes de extinción y de absorción de cada partícula son:

$$\sigma_{ext} = k \cdot \text{Im} \left( \sum_{i=1}^3 \alpha_i \right) + \frac{k^4}{6\pi} \sum_{i=1}^3 |\alpha_i|^2 \quad (2.9)$$

$$\sigma_{sca} = \frac{k^4}{6\pi} \sum_{i=1}^3 |\alpha_i|^2 \quad (2.10)$$

Además, la distribución angular de la radiación satisface que:

$$\frac{\partial \sigma_{sca}}{\partial \Omega} = \frac{k^4}{24\pi^2} \frac{1 + \cos^2(\theta)}{2} \sum_{i=1}^3 |\alpha_i|^2 \quad (2.11)$$

En donde la función  $\cos^2(\theta)$  se debe a la radiación con polarización paralela al eje de polarización de los esparcidores y el término 1 se debe a la radiación con polarización perpendicular al eje de polarización de los esparcidores.

Si el tamaño del esparcidor aumenta, esta aproximación deja de ser válida debido a las interacciones de la radiación con los dipolos microscópicos que se presentan en la superficie de la partícula.

### 2.1.2. Teoría de Mie

Supongamos una onda plana incidiendo sobre una superficie esférica en dirección  $z$ . Si utilizamos el método de separación de variables para resolver la ecuación de Helmholtz (caso estacionario) para el campo de potencial eléctrico de este sistema en coordenadas esféricas, la solución está dada por:

$$\Phi_{par,nm}(r, \theta, \phi) = z_n(kr) P_{nm}(\cos(\theta)) \cos(m\phi) \quad (2.12)$$

en el caso de la solución par, y:

$$\Phi_{impar,nm}(r, \theta, \phi) = z_n(kr)P_{nm}(\cos(\theta))\text{sen}(m\phi) \quad (2.13)$$

en el caso de la solución impar. En estas expresiones  $P_{nm}$  son los polinomios asociados de Legendre y  $z_n$  puede ser cualquiera de los 4 tipos de funciones de Bessel esféricas: funciones de Bessel, funciones de Neuman, o funciones de Henkel de primer o segundo tipo, dependiendo de la región (dentro o fuera de la partícula esparcidora) en la que se encuentre el campo.

A partir de estas soluciones, y definiendo:

$$\vec{M}_{nm} = \nabla \times (\Phi_{nm}r) \quad (2.14)$$

$$\vec{N}_{nm} = \frac{1}{k} \nabla \times M_{nm} \quad (2.15)$$

se puede llegar[1] a una aproximación para la onda incidente que considera la partícula como una superposición de emisores multipolares:

$$\vec{E}_{inc} = E_0 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{i^n(2n+1)}{n(n+1)} \left[ \vec{M}_{impar,n1}^{(1)}(k_M) - i\vec{N}_{par,n1}^{(1)}(k_M) \right] \quad (2.16)$$

$$\vec{H}_{inc} = \frac{-k_M E_0}{\omega_0 \mu_0} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{i^n(2n+1)}{n(n+1)} \left[ \vec{M}_{par,n1}^{(1)}(k_M) + i\vec{N}_{impar,n1}^{(1)}(k_M) \right] \quad (2.17)$$

En donde  $k_M = kn_M$  es el número de onda del campo de radiación en el medio en el que se encuentra la partícula y el superíndice (1) denota el uso de las funciones esféricas de Bessel ( $j_n$ ) para la obtención de  $\vec{M}_{nm}$  y  $\vec{N}_{nm}$ , lo que garantiza la continuidad del campo centrado en la partícula esférica.

Luego, para la onda esparcida:

$$\vec{E}_{sca} = -E_0 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{i^n(2n+1)}{n(n+1)} \left[ b_n \vec{M}_{impar,n1}^{(3)}(k_M) - ia_n \vec{N}_{par,n1}^{(3)}(k_M) \right] \quad (2.18)$$

$$\vec{H}_{sca} = \frac{k_M E_0}{\omega_0 \mu_0} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{i^n(2n+1)}{n(n+1)} \left[ a_n \vec{M}_{par,n1}^{(3)}(k_M) + ib_n \vec{N}_{impar,n1}^{(3)}(k_M) \right] \quad (2.19)$$

El superíndice (3) denota el uso de las funciones de Henkel de primer tipo ( $h^{(1)}$ ), resultado de suponer a la onda esparcida como una onda esférica.

En caso de tener un campo armónico con relación al tiempo ( $e^{i\omega t}$ ), se deben usar las funciones de Henkel de segundo tipo ( $h^{(2)}$ ).

Finalmente, para la onda dentro de la partícula:

$$\vec{E}_1 = E_0 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{i^n(2n+1)}{n(n+1)} \left[ \beta_n^1 \vec{M}_{impar,n1}^{(1)}(k_1) - i\alpha_n^1 \vec{N}_{par,n1}^{(1)}(k_1) \right] \quad (2.20)$$

$$\vec{H}_1 = \frac{-k_1 E_0}{\omega_0 \mu_0} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{i^n(2n+1)}{n(n+1)} \left[ \alpha_n^1 \vec{M}_{par,n1}^{(1)}(k_1) + i\beta_n^1 \vec{N}_{impar,n1}^{(1)}(k_1) \right] \quad (2.21)$$

Los coeficientes  $a_n$ ,  $b_n$ ,  $\alpha_n^1$  y  $\beta_n^1$  se pueden obtener aplicando las condiciones de frontera del problema:

$$\left( \vec{E}_{inc} + \vec{E}_{sca} \right) \times \hat{e}_r|_{r=R} = \vec{E}_1 \times \hat{e}_r|_{r=R} \quad (2.22)$$

$$\left( \vec{H}_{inc} + \vec{H}_{sca} \right) \times \hat{e}_r|_{r=R} = \vec{H}_1 \times \hat{e}_r|_{r=R} \quad (2.23)$$

Una vez obtenidos los campos de intensidad eléctrica y magnética, se puede obtener la tasa de energía absorbida ( $W_{abs}$ ) o esparcida ( $W_{sca}$ ) en la superficie de la esfera y la energía de la onda incidente. Esto se logra realizando un balance de flujo de energía mediante la integración del vector de Poynting correspondiente a cada campo, tomando como superficie de integración la definida por un radio mayor o igual al de la superficie de la esfera. Una vez obtenidos dichos flujos de energía, se pueden obtener las secciones transversales de extinción y de esparcimiento dividiendo entre la intensidad de la radiación incidente:

$$\sigma_{ext} = \frac{W_{ext}}{I_0} \quad (2.24)$$

$$\sigma_{sca} = \frac{W_{sca}}{I_0} \quad (2.25)$$

que a partir de las ecuaciones (2.18), (2.19), (2.20) y (2.21) toman la forma:

$$\sigma_{ext} = \frac{2\pi}{k_M^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \text{Re}(a_n + b_n) \quad (2.26)$$

$$\sigma_{ext} = \frac{2\pi}{k_M^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) (|a_n|^2 + |b_n|^2) \quad (2.27)$$

Para conocer la distribución angular de la intensidad de la luz esparcida, debemos fijarnos en la parte angular del vector de Poynting correspondiente al campo esparcido:

$$E_{sca,\theta}H_{sca,\phi}^* - E_{sca,\phi}H_{sca,\theta}^* = \frac{I_0}{k_M^2 R^2} [i_{\perp}(\theta)\sin^2\phi + i_{\parallel}(\theta)\cos^2\phi] \quad (2.28)$$

En donde  $i_{\perp}(\theta)$  e  $i_{\parallel}(\theta)$  son las intensidades de la luz esparcida, con polarización perpendicular y con polarización paralela al plano definido por la dirección de la onda incidente y la dirección de la onda esparcida, respectivamente. Estas dos cantidades se expresan explícitamente como:

$$i_{\perp}(\theta) = \left| \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2n+1}{n(n+1)} \left[ a_n \frac{P_{n1}(\cos(\theta))}{\text{sen}(\theta)} + b_n \frac{\partial P_{n1}(\cos(\theta))}{\partial \theta} \right] \right|^2 \quad (2.29)$$

$$i_{\parallel}(\theta) = \left| \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2n+1}{n(n+1)} \left[ a_n \frac{\partial P_{n1}(\cos(\theta))}{\partial \theta} + b_n \frac{P_{n1}(\cos(\theta))}{\text{sen}(\theta)} \right] \right|^2 \quad (2.30)$$

De modo que se puede conocer la distribución angular de esparcimiento para un medio diluido, es decir, un medio en el que la luz esparcida por una partícula no interactúa de manera significativa con otra partícula del medio.

Dicha distribución está dada por:

$$\frac{\partial \sigma_{sca}}{\partial \Omega} = \frac{1}{k_M^2} [i_{\perp}(\theta) + i_{\parallel}(\theta)] \quad (2.31)$$

Cabe mencionar que el análisis de un sistema de muchas partículas se convierte en un problema mucho más complicado debido a la aparición del esparcimiento múltiple, en el cual la luz interactúa en promedio con más de una partícula antes de abandonar al mismo.

Considerando entonces una distribución aleatoria de partículas esparcidoras de luz, un tratamiento como el que realizó Mie para una sola partícula, en el que se da una descripción analítica del campo de radiación después de ser esparcido, parece una idea descabellada.

Por este motivo se han desarrollado teorías tales como la *Teoría del Medio Efectivo*, en la que se considera al medio esparcidor y a sus coeficientes ópticos como funciones continuas en el espacio dentro del medio, pero la validez de esta teoría se restringe al dominio en el que el tamaño de las partículas esparcidoras es mucho menor que la longitud de onda del campo de radiación.

Por otro lado, cabe señalar que, debido a las dimensiones de las nanopartículas y a la longitud de onda del campo de radiación utilizados en este trabajo, un estudio teórico del mismo requeriría del tratamiento de Mie, pues el tamaño de las nanopartículas utilizadas no es despreciable en comparación con la longitud de onda de la emisión láser utilizada.

## 2.2. Láseres

### 2.2.1. Cavidades resonantes

#### Amplificación

Una parte fundamental para un láser convencional es su cavidad resonante. Entendemos como cavidad resonante aquella que consiste en superficies reflectoras que contienen un medio dieléctrico no activo en su interior. En esta cavidad puede existir una onda estacionaria que satisfaga las ecuaciones de Maxwell con sus condiciones de frontera correspondientes, de modo que el campo eléctrico en dicha configuración se puede escribir como:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = E_0 \mathbf{u}(\mathbf{r}) e^{i\omega t}. \quad (2.32)$$

Consideremos un campo con un frente de onda plano:

$$\mathbf{E}_0(\mathbf{r}, t) = E_0 e^{-i(kx - \omega t)} \hat{\mathbf{e}}_x \quad (2.33)$$

que incide a una cavidad de espejos planos en dirección normal a ellos como se muestra en la figura 2.1:

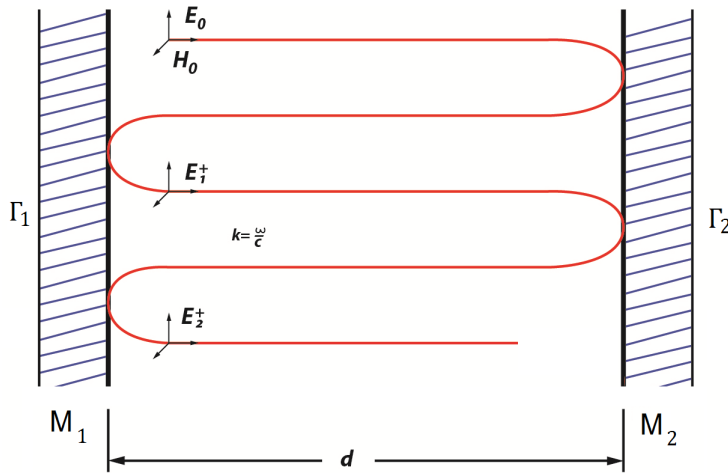


Figura 2.1: Onda plana incidiendo en una cavidad resonante de espejos planos de manera perpendicular[4]. La amplitud inicial del campo dentro de la cavidad es  $E_0$ , las superficies tienen una reflectancia  $R_1$  y  $R_2$ .

Supongamos que las superficies reflectoras tienen reflectancias  $R_1$  y  $R_2$  y que las superficies están separadas una distancia  $d$ . Después de una reflexión en cada superficie, constituyendo un ciclo completo, el campo se habrá modificado como sigue:

$$\mathbf{E}_1 = \mathbf{E}_0 R_1 R_2 e^{-i\phi} \quad (2.34)$$

En donde:

$$\phi = 2kd - 2q\pi \quad (2.35)$$

con  $q$  el número entero de longitudes de onda más grande que puede contener la cavidad.

De esta manera se puede demostrar[4] que el campo total, resultado de la superposición de un número entero de ciclos suficientemente grande, es:

$$\mathbf{E}_T = \mathbf{E}_0 \left( \frac{1}{1 - R_1 R_2 e^{i\phi}} \right) \quad (2.36)$$

Y también se puede llegar a una expresión para la intensidad de la luz que se transmite después de dicho número de ciclos:

$$I_{trans} = I_0 \left( \frac{(1 - R_1)(1 - R_2)}{(1 - \sqrt{R_1 R_2})^2 + 4\sqrt{R_1 R_2} \operatorname{sen} \left( \frac{\phi}{2} \right)} \right) \quad (2.37)$$

Para este ejemplo se ha considerado una cavidad de superficies reflectoras planas en las que las únicas pérdidas se dan debido a que  $R \neq 1$ . En otros tipos de cavidades, como las inestables, se debe considerar un factor de pérdidas debido a que hay luz que sale de ellas sin completar un número de ciclos lo suficientemente grande como para que la intensidad de salida satisfaga la ecuación (2.37). Sin embargo, lo que se debe notar y que se cumple para todas las cavidades resonantes es que:

$$I_{trans} \propto I_0 \quad (2.38)$$

Esto es importante, pues si este comportamiento cambia para una cierta intensidad  $I_0$ , quiere decir que aparecen efectos adicionales de absorción que se deben considerar en el comportamiento de la cavidad. El estudio realizado en esta tesis se limita al caso en el que se cumple la relación de proporcionalidad. La verificación de que esto sucede así en el sistema estudiado se muestra en el capítulo 4.

### Selectividad

Otro aspecto que se debe tomar en cuenta en las cavidades resonantes, y que se puede notar de la ecuación (2.36), es que cuando  $\phi \rightarrow 0$  y  $R_1, R_2 \rightarrow 1$ , entonces  $E_T \rightarrow \infty$ , es decir, si la frecuencia de la onda se aproxima más a la frecuencia de resonancia de la cavidad ( $\omega = kc$ ), la amplitud del campo puede aumentar enormemente. Al no existir un haz completamente monocromático ni superficies reflectoras planas perfectas, es imposible llegar a una intensidad infinita. Sin embargo, debe notarse que el campo que se propaga dentro de la cavidad puede aumentar varias veces su intensidad, siendo ésta mucho más grande que la intensidad de salida.

Por el contrario, si  $\phi \rightarrow \pi$ , entonces  $E_T$  alcanza su valor más bajo, causando que la intensidad de salida para las frecuencias más desfasadas de la de resonancia sea despreciable. De esta manera, la separación entre las superficies reflectoras de una cavidad determina qué frecuencias del campo se pueden amplificar dentro de la misma, dando paso a una selección de modos de oscilación.

En la realidad es imposible lograr una onda completamente monocromática, pero se pueden crear ondas de décimas o centésimas de nanómetro de ancho de banda, a las que se les llama ‘ondas cuasimonocromáticas’. Para determinar qué tan buena es una cavidad resonante, se utiliza el llamado ‘factor de calidad’ ( $Q$ ) de una cavidad, que se define de la siguiente manera:

$$Q = \frac{\nu_0}{\Delta\nu} = \frac{\omega_0}{\Delta\omega} \quad (2.39)$$

En donde  $\Delta\nu$  es el ancho a la mitad del máximo del espectro de frecuencias que pueden viajar dentro de la cavidad y  $\nu_0$  es la frecuencia pico de dicho espectro.

Otro factor en términos del cual se puede definir el factor de calidad es el ‘tiempo de vida promedio’ de un fotón dentro de la cavidad,  $\tau_p$ , que está relacionado con  $\Delta\nu$  por el principio de incertidumbre:

$$\tau_p = \frac{1}{\Delta\omega} \quad (2.40)$$

De manera que, combinando las ecuaciones (2.39) y (2.40), se llega a que:

$$Q = \tau_p \omega_0 \quad (2.41)$$



### 2.2.2. Emisión láser

#### Absorción y emisión de la luz

Dentro de los procesos de interacción de la radiación con la materia, el de mayor interés para esta tesis es el de absorción y emisión de la luz. Cuando un campo de radiación con una distribución de frecuencias e intensidades incide sobre un material, existe una cierta probabilidad de que ocurran todas las posibles interacciones de la luz con la materia. En el marco de este trabajo, la pregunta es: ¿cuáles son las condiciones que favorecen las interacciones de absorción y emisión de luz? Antes de tratar las condiciones favorables, se hará una breve revisión de la teoría cuántica de estos procesos, elaborada por A. Einstein[13].

Supongamos un sistema de dos niveles, con energías  $E_1 < E_2$  y con poblaciones de partículas por unidad de volumen  $N_1$  y  $N_2$  respectivamente, que se encuentra en presencia de un campo de radiación con una distribución de energía  $\rho(\nu)$ .

Como  $E_2 > E_1$ , las partículas que se encuentren en el nivel 2 tenderán a decaer espontáneamente al nivel 1, y para ello liberarán un fotón con las siguientes características:

- Energía  $h\nu = E_2 - E_1$
- Es emitido con polarización y dirección aleatorias
- La tasa de decaimiento de la población del nivel 2 será proporcional a dicha población, ya que cada partícula de ese nivel tiene la misma probabilidad de decaer, de acuerdo con:

$$\left. \frac{dN_2}{dt} \right|_{esp} = -A_{21}N_2 \quad (2.42)$$

El coeficiente  $A_{21}$  es llamado ‘coeficiente de emisión espontánea’.

Cabe aclarar que la emisión espontánea de un fotón es sólo una de las dos posibles maneras que tiene la partícula de decaer de manera espontánea; la otra es la transición no radiativa, en la que la energía se libera en cualquier otra forma, como por ejemplo, en forma de energía cinética transferida a las partículas aledañas.

Ahora, en presencia del campo de radiación, las partículas que se encuentren en el nivel 1 podrán tomar del campo la suficiente energía como para saltar al nivel 2, esto siempre que el espectro de frecuencias del campo contenga la frecuencia necesaria tal que  $h\nu = E_2 - E_1$ . A dicho proceso se le llama absorción, y está descrito por:

$$\frac{dN_2}{dt}|_{abs} = B_{12}N_1\rho(\nu) = -\frac{dN_1}{dt}|_{abs} \quad (2.43)$$

El último proceso que puede ocurrir es la emisión estimulada, que ocurre cuando una partícula en el nivel 2 decae al nivel 1 en presencia de un fotón con la energía exacta  $h\nu = E_2 - E_1$ , que induce a la partícula a decaer. Dicho decaimiento produce un fotón con la misma fase, dirección, frecuencia y polarización que aquél que indujo el decaimiento. Este proceso está descrito por la relación:

$$\frac{dN_2}{dt}|_{est} = B_{21}N_2\rho(\nu) = -\frac{dN_1}{dt}|_{est} \quad (2.44)$$

De esta manera, mediante el uso de la ley de radiación de Plank:

$$\rho(\nu) = \frac{8\pi n^2 n_g^2 \nu^2}{c^3} \frac{h\nu}{\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) - 1} \quad (2.45)$$

en donde  $n$  es el índice de refracción del medio y  $n_g$  es el índice de grupo, y usando el resultado proporcionado por la física estadística[4]:

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{g_2}{g_1} \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right) = \frac{B_{12}\rho(\nu)}{A_{21} + B_{21}\rho(\nu)} \quad (2.46)$$

en donde  $g_1$  y  $g_2$  son las degeneraciones de los niveles 1 y 2 respectivamente, se puede llegar a las relaciones entre los coeficientes:

$$B_{12}g_1 = B_{21}g_2 \quad (2.47)$$

$$\frac{A_{21}}{B_{21}} = \frac{8\pi n^2 n_g h \nu^3}{c^3} \quad (2.48)$$

### Ensanchamiento

Así como no existe una onda electromagnética completamente monocromática, tampoco existen transiciones entre niveles completamente definidas, es decir, si un grupo de átomos decae de un nivel  $E_2$  a otro más bajo  $E_1$ , habrá átomos que decaigan a un subnivel  $E_1 + \delta E$  y habrá átomos que decaigan desde otro  $E_2 + \delta E$  por diferentes razones; éstas son tales como incertidumbre cuántica, colisiones entre átomos, variaciones isotópicas del

material, efecto Zeeman, efecto Stark, efecto Doppler o por acoplamiento de momentos angulares, entre otros. De esta manera, se puede definir una función  $g(\nu)$  que represente una distribución de las frecuencias de emisión de una transición sobre un valor central  $\nu = \frac{E_2 - E_1}{h}$ . La forma de dicha función varía dependiendo del tipo de ‘ensanchamiento’ de la línea de emisión. Algunos ejemplos acerca del tratamiento del ensanchamiento de línea se encuentran en la referencia [4]. Es importante mencionar que la distribución de ensanchamiento de línea para cada sistema es válida para los 3 procesos de las transiciones radiativas.

### Amplificación

Con los conceptos anteriores, se puede obtener una expresión para la amplificación de un campo de radiación que incide sobre un material, considerando la incidencia en una cierta dirección  $z$  y con una polarización determinada. La intensidad del campo para cada frecuencia  $I_\nu$  dependerá entonces de los siguientes factores:

- Energía de los fotones
- Dirección apropiada
- Polarización apropiada
- Ensanchamiento de línea
- Razón de la transición
- Número de átomos involucrados en la transición

De modo que el cambio en la intensidad de la radiación está dado por:

$$\Delta I_\nu = \begin{array}{cccccc} 1 & & 2 & & 3 & & 4 & & 5 & & 6 \\ h\nu & \times & B_{21} \frac{I_\nu}{c/n_g} & \times & g(\nu) & \times & 1 & \times & 1 & \times & N_2 \Delta z \\ -h\nu & \times & B_{12} \frac{I_\nu}{c/n_g} & \times & g(\nu) & \times & 1 & \times & 1 & \times & N_1 \Delta z \\ +h\nu & \times & A_{21} \Delta \nu & \times & g(\nu) & \times & \frac{1}{2} & \times & \frac{d\Omega}{4\pi} & \times & N_2 \Delta z \end{array}$$

Si ahora consideramos razones de cambio y utilizamos las relaciones entre los coeficientes de absorción y emisión, podemos llegar a la ecuación:

$$\frac{dI_\nu}{dz} = \left[ A_{21} \frac{\lambda^2}{8\pi n^2} g(\nu) \right] \left[ N_2 - \frac{g_2}{g_1} N_1 \right] I_\nu \triangleq \gamma(\nu) I_\nu \quad (2.49)$$

El término entre corchetes de la izquierda es conocido como ‘sección transversal de emisión estimulada’ y el término entre corchetes de la derecha es el que da la condición para que exista amplificación:

$$N_2 > \frac{g_2}{g_1} N_1 \quad (2.50)$$

Finalmente, integrando la ecuación para  $I_\nu$  con respecto a  $z$ , se obtiene la ecuación de la ganancia:

$$I_\nu(z) = I_\nu(0)e^{\gamma(\nu)z} \quad (2.51)$$

De modo que para obtener amplificación mediante emisión estimulada de un campo de radiación, se deben establecer condiciones para que se cumpla la condición de ganancia:

$$\gamma(\nu) > 0 \quad (2.52)$$

### 2.2.3. Láseres de pigmento

Los pigmentos orgánicos son sustancias de color que se usan para dar dicho color a otras sustancias. En la década de los 60 se descubrió su utilidad en el campo de los láseres sintonizables[14] debido a que, contrario a lo que ocurre con los láseres de gas y de tierras raras, los láseres de pigmento son capaces de generar emisión estimulada en anchas bandas de energía en vez de hacerlo en niveles discretos, debido al ensanchamiento de sus niveles de energía.

El sistema que se describió en la sección anterior fue un sistema de dos niveles, el cual es el más simple que se puede considerar para la emisión láser. Sin embargo, el sistema correspondiente a los pigmentos orgánicos (como el pigmento utilizado en esta tesis) no es un sistema de dos niveles, sino que es más complicado.

En la figura 2.2 se muestra un diagrama de niveles de energía de una molécula de pigmento orgánico en una solución líquida. El sistema está constituido por dos escaleras: una escalera de estados singulete  $S_n$ ,  $n = 0, 1, 2, \dots$ , en donde  $S_0$  es el estado base,  $S_1$  es el primer estado singulete excitado,  $S_2$  el segundo, etc.; y una escalera de estados triplete  $T_1, T_2, T_3, \dots$ . De esta manera, para cada estado singulete  $S_n$  de mayor energía que el estado base, existe un estado triplete de menor energía  $T_n$ . En conjunto, los estados triplete forman una escalera de estados asociados a los estados singulete.

Cada nivel energético está ensanchado debido a contribuciones de energía rotacional y vibracional de las moléculas, creando un cuasicontinuo de estados superpuestos sobre cada nivel energético de los electrones, incluyendo el estado fundamental  $S_0$ .

Cuando ocurre el bombeo de un láser de pigmento, la moléculas, originalmente en el estado base, pasan a un estado singulete excitado  $S_n$  ( $n \geq 1$ ) para

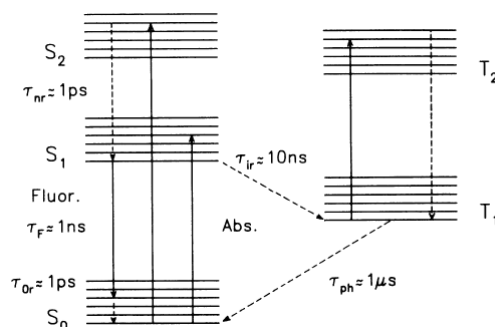


Figura 2.2: Diagrama de niveles de energía de una molécula de pigmento[17]. Las líneas sólidas indican transiciones radiativas y las líneas punteadas indican transiciones no radiativas.

luego decaer en cuestión de picosegundos al menor subnivel de  $S_1$  mediante transiciones no radiativas. Una vez que las moléculas se encuentran en el menor subnivel de  $S_1$ , puede ocurrir la emisión láser debido al decaimiento radiativo del menor subnivel de  $S_1$  a cualquiera de los subniveles superiores de  $S_0$ . Es en esta transición, llamada fluorescencia, en donde puede ocurrir emisión láser debido a que la vida media del estado más bajo de  $S_1$  es de nanosegundos, dando tiempo suficiente para que ocurra emisión estimulada. Finalmente, una vez que la molécula se encuentra en uno de los subniveles superiores de  $S_0$ , decae nuevamente en cuestión de picosegundos al estado base mediante transiciones no radiativas. Una vez en el estado base, la molécula puede ser reexcitada.

Como se puede notar en la figura 2.2, la molécula también puede decaer del subnivel más bajo de  $S_1$  hasta el subnivel más bajo de  $T_1$  mediante transiciones no radiativas. Este decaimiento tiene una vida media de diez nanosegundos y se puede considerar dentro de las pérdidas del medio, por lo que este tipo de transiciones es poco deseada y depende de las características físico-químicas de la molécula en cuestión. La formación de estados triplete puede ser inducida por perturbaciones internas o externas del material, sobre todo en soluciones altamente concentradas. Sin embargo, dichas pérdidas son bajas debido a que esta transición tiene un cambio de espín total  $\Delta S = 1$ , y para que exista se requiere que haya acoplamiento espín órbita y excitaciones específicas de modos rotacionales de la molécula, generalmente inducidas por interacciones con las moléculas vecinas. La probabilidad de formar estados tripletes depende la composición y estructura molecular del pigmento y del solvente en el que se encuentre disuelto.

En caso de llegar a formarse estados triplete, estos pueden ser reexcitados a tripletes superiores, ya sea por absorción del bombeo o por la reabsorción de la fluorescencia de otras moléculas. Si esto ocurre, las moléculas pueden permanecer en ellos por varios microsegundos debido a que la vida media

del decaimiento del subestado más bajo de  $T_1$  al estado base es de microsegundos, es decir, tres órdenes de magnitud mayor que la escala de tiempo en la que puede ocurrir la emisión estimulada. Esto hace a los estados triplete poco deseados y es algo que se debe evitar en un láser de pigmento. Para que las transiciones a estados triplete sean de baja eficiencia, se debe elegir el solvente y la concentración de pigmento adecuados.

Por otro lado, para obtener un láser eficiente se debe maximizar el número de decaimientos del estado  $S_1$  por emisión estimulada sobre los procesos que compiten, tales como la emisión espontánea y las transiciones no radiativas. Un parámetro que determina la relación entre la luz absorbida y la fluorescencia es la ‘eficiencia cuántica de fluorescencia’, que es la probabilidad de que una molécula emita un fotón por fluorescencia por cada fotón absorbido, y está definida como sigue:

$$\phi = \frac{1}{1 + (k_{st} + k_{ss})\tau} \quad (2.53)$$

En donde  $k_{st}$  es la tasa de decaimientos del primer estado singulete excitado al primer estado triplete y  $k_{ss}$  es la tasa de decaimientos no radiativos del nivel  $S_1$  al nivel  $S_0$ .

Cabe mencionar que las transiciones del estado base  $S_0$  a cualquier estado singulete  $S_n$  son permitidas, aunque para lograr la transición para  $n > 1$  se requieren fotones con mucha energía. Por otro lado, la transición del estado base a cualquier estado  $T_i$  es de espín prohibido, de manera que los electrones sólo pueden entrar a la escalera de estados triplete a través de un estado singulete excitado.

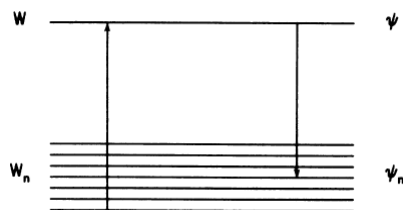


Figura 2.3: Diagrama simplificado de niveles de energía de una molécula de pigmento[17]. Consiste en un estado singulete excitado  $W$  y un conjunto de  $n$  subniveles  $W_n$  superpuestos debido a estados vibracionales y rotacionales con energías cercanas a la del estado base.

Si son despreciados los decaimientos de todos los niveles y subniveles superiores al subnivel inferior de  $S_1$  debido a su duración de picosegundos, y despreciados los decaimientos no radiativos de los estados triplete al estado base debido a su tiempo de vida mucho mayor al del nivel  $S_1$ , que es de nanosegundos, se puede simplificar el sistema[16] como se muestra en la

figura 2.3. Este modelo fue propuesto por H. Fu y H. Haken en 1987 y consiste en un sistema de niveles en el que hay un único estado singulete excitado  $W$  y un conjunto de  $n$  subniveles superpuestos  $W_n$  con energías cercanas a la del estado base. Como en el modelo original, el ensanchamiento del estado base se debe a estados vibracionales y rotacionales.

### 2.3. Láseres aleatorios

Desde su predicción teórica en 1967[31] y su descubrimiento experimental en 1986[32], el fenómeno láser aleatorio ha sido fuente de debate debido a la dificultad de su descripción física detallada. Por esto, se han propuesto características y propiedades de un láser aleatorio con miras a establecer una definición y a estandarizar las propiedades del fenómeno en cuestión[34,29]. Debido a que no existe aún una definición formal de un láser aleatorio, este fenómeno se describe aquí por medio de una comparación con un láser convencional.

En este último, la amplificación de la luz se lleva a cabo en una cavidad resonante en donde se confina la luz y en donde está un medio capaz de producir ganancia. Los arreglos que definen la cavidad pueden tener diferentes configuraciones y elementos como espejos, rejillas, prismas, etc., pero con la constante de que las dimensiones de la cavidad siempre están bien definidas.

En un láser aleatorio la luz y el medio de ganancia se confinan en un medio esparcidor. Cuando se bombea luz coherente dentro del medio, la luz es esparcida por el medio esparcidor y amplificada por el medio de ganancia mediante una gran cantidad de rebotes de la luz dentro del medio. De esta manera, aunque no se puede hablar de una cavidad bien definida, se puede observar una clara influencia del medio esparcidor en la emisión del medio a través un angostamiento del espectro y, bajo ciertas condiciones, a través de la aparición de diferentes modos de emisión láser[19,29,33-36]. Es importante recalcar que estas características no se observan en el espectro de emisión del medio de ganancia cuando no se confina en el medio esparcidor, de modo que este último es un factor crucial para que haya una amplificación por emisión estimulada notable. Debido a la clara influencia del medio esparcidor en el fenómeno láser aleatorio, se ha intentado relacionar a dicho medio con una cavidad de láser convencional. El problema al intentar hacer esta relación es que la distancia entre los esparcidores no es una constante, sino que sigue una distribución probabilística con un cierto camino libre medio entre esparcidores.

Según la teoría estadística[3], el camino libre medio entre dos esparcidores está dado por la siguiente expresión:

$$l = \frac{1}{n\sigma_{sc}} \quad (2.54)$$

En donde  $n$  es el número de esparcidores por unidad de volumen y  $\sigma_{sc}$  es la sección eficaz de esparcimiento del medio.

Una definición de un láser aleatorio se encuentra en la referencia [34], y es la siguiente:

“Es una estructura o material óptico que satisface los siguientes dos criterios:

1) La luz es múltiplemente esparcida debido a un arreglo aleatorio y amplificada debido a emisión estimulada

2) Existe un umbral, debido a esparcimiento múltiple, por encima del cual la ganancia total es mayor que las pérdidas totales”.

Es importante señalar que esta definición sólo pone una condición sobre el camino libre medio entre los esparcidores, y es que debe ser menor que el tamaño del sistema para que se pueda hablar de esparcimiento múltiple.

La razón de peso para intentar relacionar el camino libre medio entre los esparcidores con las propiedades de una cavidad es su influencia en factores característicos de un láser, como lo son la longitud de onda[26,28,29], el umbral de emisión láser[28, 30] y la coherencia espacial[27].

Aunque no se ha logrado encontrar una relación precisa entre el camino libre medio óptico y las longitudes de onda de emisión de los láseres aleatorios, el parámetro en cuestión sirve también para establecer una diferencia entre tres regímenes de estudio[33,20]:

- El régimen cuasibalístico, en el que el tamaño del sistema es del orden de la longitud de camino libre medio óptico ( $l \sim L$ ). En este régimen, los esparcidores influyen poco sobre el espectro de emisión, causando únicamente un cambio en la dirección de la Emisión Espontánea Amplificada (ASE) hacia todas direcciones. El ASE es emisión estimulada que se genera cuando la emisión espontánea de las moléculas del medio activo se amplifica dentro del mismo, y que tiene longitud de onda, fase o dirección diferentes a la del láser externo. Puede llegar a tener un espectro bastante reducido, pero no tendrá las propiedades de coherencia, duración del pulso o comportamiento lineal contra la potencia de bombeo, que tiene la emisión láser.
- El régimen difusivo, en el que el tamaño del sistema es mucho mayor que la longitud de camino medio óptico, pero esta última es mucho mayor que la longitud de onda de la emisión ( $L \gg l \gg \lambda$ ). En este régimen (que es en el que se centra este trabajo), el medio esparcidor influye en las propiedades espectrales y temporales de la emisión láser debido a que la luz pasa más tiempo dentro del medio que dentro de un medio que no contiene esparcidores.
- El régimen de localización de Anderson, en el que el tamaño del sistema es mucho mayor que la longitud de camino medio óptico y esta última es comparable o menor que la longitud de onda de la emisión



( $L \gg l \sim \lambda$ ). En este régimen, los esparcidores están tan cerca unos de otros que la luz puede llegar a quedar atrapada en ciclos cerrados aleatorios tardando mucho más tiempo en salir que en el régimen difusivo. Debido a la existencia de dichos ciclos, la distancia entre los esparcidores debería ser aún más determinante para la emisión de láser aleatorio, lo que convierte a este tipo de sistemas en un objeto de investigación muy atractivo.

Para el régimen difusivo, Wiersma y Langedijk propusieron un modelo[20] que describe la propagación de la luz en un medio con ganancia. Dicho modelo se compone de tres ecuaciones diferenciales acopladas que se deben resolver numéricamente (en el trabajo original son cuatro ecuaciones, pero se pueden reducir a tres ecuaciones para el caso del presente trabajo) y que describen el flujo del haz de bombeo, el flujo de la emisión láser y la población de moléculas de pigmento en el primer estado excitado.

El modelo propuesto por Wiersma y Langedijk es el siguiente:

Cuando el haz de bombeo entra en el medio aleatorio compuesto por esparcidores y medio activo, su intensidad sigue la Ley de Lambert-Beer (ecuación 2.1) debido a la absorción de luz por parte de las moléculas del medio activo. Dicha absorción crea una región de gran población de moléculas de medio activo en el estado excitado metaestable, que decrece conforme a la misma ley de Lambert-Beer, pues es proporcional a la intensidad del haz de bombeo (Figura 2.4). Esta región, en la que la concentración de moléculas en el estado excitado es mayor, es en donde se puede generar la mayor cantidad de emisión estimulada. En la presencia de un fotón que viaja a través de dicha región, que puede ser bombeado o producido por fluorescencia del medio y que es capaz de generar emisión estimulada (si cumple la condición de tener una energía igual a la de la transición radiativa de la molécula de medio activo), se generará una avalancha de fotones, emitidos por emisión estimulada, que viajarán por caminos aleatorios dentro del medio debido a los esparcidores.

Se debe resaltar que es dentro de la región que contiene las moléculas de medio activo excitadas en donde se puede generar la emisión estimulada. Si los fotones salen de esta región, no la generarán y además, en ciertos casos, pueden ser absorbidos por el medio activo no excitado. Sin embargo, como los fotones siguen un camino aleatorio, pueden regresar a la región excitada y volver a producir emisión estimulada, amplificando la luz. Estos procesos de amplificación y de inactividad/absorción se repiten a lo largo del camino aleatorio que recorre la luz dentro del medio hasta que sale de él.

Este fenómeno fue descrito por Wiersma y Langedijk para un experimento en el que la emisión estimulada se genera con un láser adicional que se apunta hacia el medio aleatorio. La descripción se realiza en términos de la intensidad del bombeo, de la intensidad de emisión estimulada, la emisión de ASE y de la población del primer estado excitado de las moléculas, por

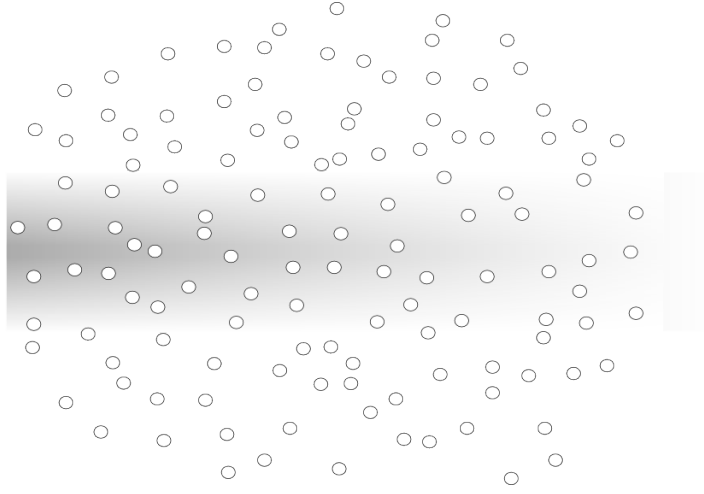


Figura 2.4: Cambio en la intensidad del haz de bombeo al penetrar en el medio aleatorio con pigmento. La región oscura es en donde puede haber una mayor amplificación de la luz debido a que tiene la mayor densidad de moléculas en el primer estado excitado simultáneamente por absorción de bombeo.

las siguientes ecuaciones:

$$\frac{\partial W_p}{\partial t} = D\nabla^2 W_p - \sigma_{abs} v_p (n_{tot} - n_1) W_p + \frac{1}{l_t} I_{in} \quad (2.55)$$

$$\frac{\partial W_l}{\partial t} = D\nabla^2 W_l + \sigma_{em} v_p n_1 W_l + \frac{I_l}{l} \quad (2.56)$$

$$\frac{\partial W_A}{\partial t} = D\nabla^2 W_A + \sigma_{em} v_p n_1 W_A + \frac{1}{\tau} n_1 \quad (2.57)$$

$$\frac{\partial n_1}{\partial t} = \sigma_{abs} v_p (n_{tot} - n_1) W_p - \sigma_{em} v_p n_1 (W_l + W_A) - \frac{1}{\tau} n_1 \quad (2.58)$$

En donde  $W_p = W_p(\vec{r}, t)$  es la densidad de energía del haz de bombeo,  $D$  es la constante de difusión del medio,  $\sigma_{abs}$  y  $\sigma_{em}$  son las secciones transversales de absorción y de emisión del medio, respectivamente,  $v_p$  es la velocidad de fase de la luz en el medio,  $l_t$  es el camino libre medio de transporte entre esparcidores,  $I_{in}$  es la intensidad del haz de bombeo,  $W_l = W_l(\vec{r}, t)$  es la densidad de energía del láser con el que se genera emisión estimulada,

$W_A = W_A(\vec{r}, t)$  es la densidad de energía de la emisión espontánea amplificada,  $\tau$  es el tiempo de vida del estado excitado,  $n_{tot}$  es la concentración total de moléculas de pigmento y  $n_1 = n_1(\vec{r}, t)$  es la concentración de moléculas en el primer estado excitado.

En la primera ecuación se puede ver que la densidad de flujo de energía del haz de bombeo está compuesta por: un término de difusión, un término correspondiente a la absorción del pigmento (con signo negativo, pues representa pérdidas) y un término correspondiente a una fuente que representa haz de bombeo incidente. En la segunda ecuación se puede ver que la densidad de flujo de energía de la luz láser se compone de: un término de difusión, un término correspondiente a la emisión del medio y un término correspondiente a una fuente que es el haz de estimulación incidente. En la tercera ecuación podemos observar que la densidad de flujo de energía de ASE se compone de: un término de difusión, un término correspondiente a la emisión del pigmento y un término correspondiente a una fuente que es la emisión espontánea de la población del primer estado excitado de la molécula. Finalmente, en la cuarta ecuación podemos observar que la razón de cambio del primer estado excitado con respecto al tiempo se compone de: un término de absorción del bombeo por parte de las moléculas de pigmento, uno de emisión de las mismas y otro de emisión espontánea. Los signos negativos de estos últimos términos se deben a que los electrones abandonan el primer estado excitado al emitir un fotón.

Es importante notar que la concentración de moléculas de medio activo en el primer estado excitado depende de la posición y del tiempo, por lo que la amplificación y la ganancia no serán las mismas para todo punto dentro del medio activo.

Para un sistema láser aleatorio en el que la emisión estimulada no se genera utilizando un láser externo, sino que se genera únicamente por la amplificación de ASE hasta llevarla a ser láser, S. Gottardo realizó una modificación al modelo de Wiersma y Langedijk[7], reduciendo la descripción del modelo a un sistema de tres ecuaciones diferenciales parciales:

$$\frac{\partial W_p}{\partial t} = D\nabla^2 W_p - \sigma_{abs} v_p (n_{tot} - n_1) W_p + \frac{1}{l_t} I_{in} \quad (2.59)$$

$$\frac{\partial W_l}{\partial t} = D\nabla^2 W_l + \sigma_{em} v_p n_1 W_p + \frac{1}{\tau} n_1 \quad (2.60)$$

$$\frac{\partial n_1}{\partial t} = \sigma_{abs} v_p (n_{tot} - n_1) W_p - \sigma_{em} v_p n_1 W_p - \frac{1}{\tau} n_1 \quad (2.61)$$

Nótese que la modificación consistió en sustituir el término de fuente de la emisión láser por la emisión espontánea de las moléculas de medio activo.

Es importante mencionar que los láseres aleatorios en el régimen difusivo tienen una coherencia espacial muy baja[39,27]. En cambio, para medios cercanos al régimen de localización de Anderson, se ha logrado obtener un aumento de esta propiedad de la emisión de láser aleatorio[38].

Debido a la poca coherencia espacial del sistema láser aleatorio en el régimen diluido, no se puede aproximar dicho sistema como un resonador tipo Fabry-Perot como en los láseres convencionales. Consecuentemente, la selección de la longitud de onda no se debe a una cavidad resonante, sino al sistema de niveles de energía del medio activo. Sin embargo, algunos grupos han realizado experimentos que permiten hablar de “modos extendidos” [35,34] que consisten en superposiciones constructivas y coherentes a lo largo de longitudes mucho mayores que la longitud de camino medio óptico entre los esparcidos. En cambio, en el régimen de localización de Anderson sí se ha logrado observar comportamientos espectrales similares a los de un resonador tipo Fabry-Perot [19], por lo que en ese tipo de sistemas se habla de “modos localizados” en los que la superposición coherente ocurre en longitudes comparables a la longitud de camino medio óptico entre los esparcidos.

Estas aproximaciones han levantado una gran discusión acerca de la explicación del fenómeno láser aleatorio. Recientemente, fue publicado un artículo en el que se reporta la convivencia de modos extendidos y modos localizados dentro del mismo sistema[36] y se plantea una explicación de lo observado que podría terminar con la discusión, pero su tratamiento está más allá del alcance de esta tesis, pues las condiciones y la instrumentación están limitadas al régimen diluido.



## Capítulo 3

# Desarrollo experimental

El objetivo de los experimentos realizados en el presente trabajo, fue la caracterización de los fenómenos de esparcimiento y láser aleatorio, esto como función de las propiedades del medio en el cual se llevaron a cabo dichos fenómenos; la caracterización del fenómeno láser aleatorio por ser el principal objeto de estudio de este trabajo y la caracterización del fenómeno de esparcimiento de la luz por ser el factor principal que permite la existencia del láser aleatorio.

Para obtener la mayor exactitud posible en dicha caracterización, fue necesario identificar la mayor cantidad de parámetros independientes que se pudieran conocer para llevar a cabo mediciones eficientes de los mismos.

Los parámetros que se mantuvieron fijos a lo largo de los experimentos fueron los siguientes:

- Para ambas mediciones (esparcimiento y láser aleatorio) se utilizó una suspensión de nanopartículas de  $SiO_2$  en una solución de agua-metanol en una relación 1:1 en volumen.
- Las nanopartículas fueron preparadas por el método de Stöber[21]. Se asumió que su forma es esférica. Su diámetro fue medido mediante esparcimiento de la luz con un medidor *Zetasizer Nanoseries*, obteniendo un valor de 203nm con una dispersión en tamaño del 16 %.

Con el objetivo de tener una caracterización completa de los fenómenos antes mencionados, ésta se realizó en función de tres diferentes parámetros:

- Ángulo de medición
- Concentración de esparcidos
- Potencia de bombeo

### 3.1. Esparcimiento

Se prepararon muestras de nanopartículas disueltas en la solución agua-metanol con las siguientes concentraciones:

	nanopartículas/mL	Fracción de volumen
1	$1,051 \times 10^{11}$	$4,620 \times 10^{-4}$
2	$2,522 \times 10^{11}$	$1,109 \times 10^{-3}$
3	$6,304 \times 10^{11}$	$2,772 \times 10^{-3}$
4	$1,261 \times 10^{12}$	$5,544 \times 10^{-3}$
5	$2,638 \times 10^{12}$	$1,160 \times 10^{-2}$
6	$3,982 \times 10^{12}$	$1,751 \times 10^{-2}$

Los valores de concentración se determinaron evaporando las muestras y obteniendo el porcentaje en peso de las nanopartículas. Después se obtuvo la fracción de volumen mediante la densidad del  $SiO_2$ [6]. Una vez obtenido el volumen de  $SiO_2$  presente en 1mL de disolvente, se asumió a las nanopartículas como esferas del diámetro medido con el Zetasizer y se dividió el volumen total entre el volumen de una de las esferas.

Para todos los experimentos se utilizó el arreglo experimental mostrado en la figura 3.1.

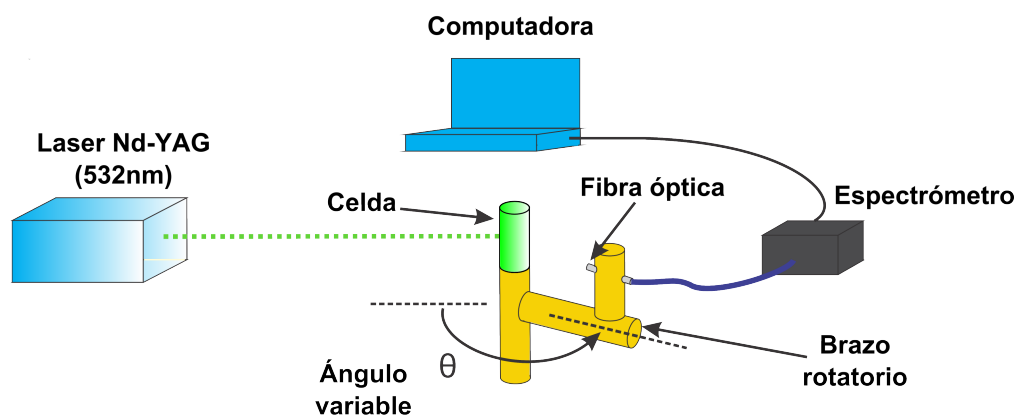


Figura 3.1: Arreglo experimental de mediciones angulares de esparcimiento. La suspensión de nanopartículas en solución se colocó en la celda. Se bombeó con un láser pulsado de 532nm a la celda. La fibra óptica, montada en un brazo rotatorio, se desplazó sobre el plano del bombeo para medir la distribución angular de la luz esparcida por la muestra.

La dinámica de los experimentos consistió en hacer incidir un haz proveniente de un láser pulsado de Nd-YAG, de una duración de  $\sim 7$ ns por pulso

con frecuencia de 10Hz, sobre el centro de la celda cilíndrica en la que se colocó la muestra a analizar. Se montó un brazo rotatorio con el objetivo de sostener y desplazar una fibra óptica de 1mm de diámetro de apertura colocada a 280mm de la superficie de la celda y sobre el plano definido por el haz incidente. La fibra óptica se conectó a un espectrómetro de alta resolución Ocean Optics HR400, el cual, a su vez, se conectó a una computadora con el software de análisis espectroscópico *Overture*, de la empresa Ocean Optics. La resolución en longitud de onda del espectrómetro fue de 0.13nm con una incertidumbre del 2 % del FWHM y la incertidumbre en intensidad fue menor al 5 %.

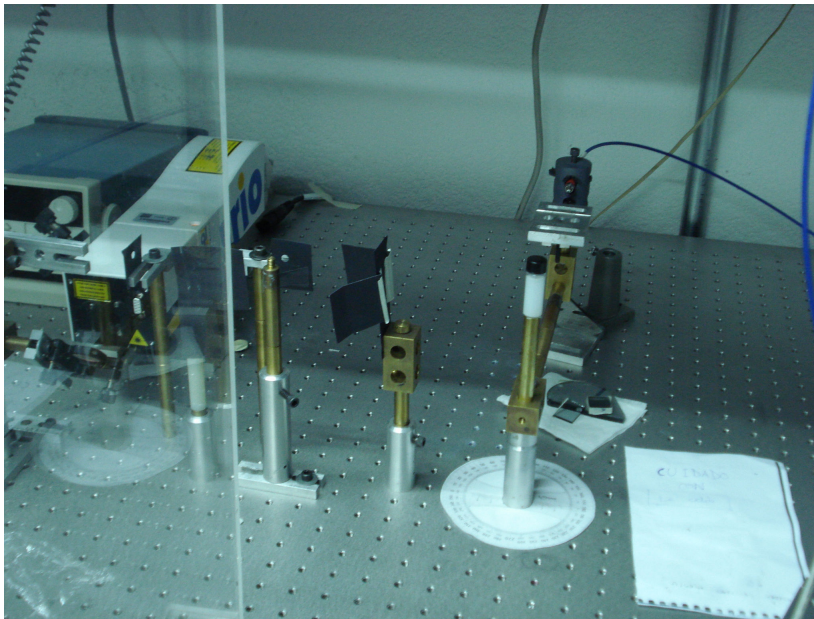


Figura 3.2: Fotografía del arreglo experimental de mediciones angulares de esparcimiento. En ella se observa un arreglo de espejos (del lado izquierdo) utilizado para dirigir al haz desde el láser hasta la muestra. También se observan algunos diafragmas hechos de cartoncillo negro utilizados con fines de alineación.

Para evitar capturar luz proveniente de reflexiones del haz sobre la superficie de la celda (no proveniente del esparcimiento provocado por las nanopartículas), ésta se inclinó  $1.5^\circ$  sobre la vertical de modo que la luz reflejada pasó por encima de la fibra óptica.

Se tomaron mediciones del espectro registrado por el espectrómetro cada  $10^\circ$  en un intervalo comprendido entre los  $20^\circ$  (que fue el ángulo más chico al que fue posible medir sin obstruir el haz de bombeo) y los  $180^\circ$ . No se midió en ángulos mayores a  $180^\circ$  más que una vez, en la que se corroboró que la distribución es simétrica con respecto al eje de incidencia del haz debido a



la simetría del experimento. Cabe mencionar que dicha condición de simetría en la distribución angular fue de gran utilidad para reducir los tiempos de alineación en los experimentos posteriores.

Los datos de cada espectro registrado se obtuvieron con 100 promedios de la integración de la señal del espectrómetro durante 100ms, es decir, se promedió 100 veces la señal registrada por el espectrómetro de la luz proveniente de un único pulso del haz de bombeo.

El tiempo de cada barrido angular fue de 15min aproximadamente. Es importante señalar esto para mencionar también que no hubo precipitación de las nanopartículas de la muestra a lo largo de los experimentos. Esto asegura que la concentración de esparcidores en la región de interacción del bombeo con la muestra fue constante a lo largo de las mediciones efectuadas con cada una de ellas. Por otro lado, cabe mencionar que tampoco se observó aglomeración de las nanopartículas. La aglomeración es algo que difícilmente ocurre en suspensiones acuosas con el tipo de nanopartículas utilizadas, debido a que su superficie se polariza eléctricamente al interactuar con los iones presentes en el agua. Más información al respecto se encuentra en la referencia [1].

Se llevaron a cabo las mediciones angulares descritas anteriormente para siete diferentes energías por pulso del haz de bombeo (4.2mJ, 6.3mJ, 9.4mJ, 13.8mJ, 19.5mJ, 25.5mJ y 29.6mJ) y para cada concentración preparada, de modo que se obtuvieron espectros de esparcimiento para cada ángulo, concentración y energía de bombeo determinados.

Debido a la magnitud del intervalo de energías de bombeo utilizadas, para evitar la saturación de los fotodetectores del espectrómetro, fueron colocados diferentes atenuadores (filtros de densidad neutral) frente a la fibra óptica para así modular la cantidad de luz en el espectrómetro. El porcentaje de luz transmitida fue previamente medido para poder calcular la relación entre la intensidad de la luz antes y después de pasar por los atenuadores.

Para calcular la intensidad del esparcimiento registrada en cada espectro, se siguieron los pasos descritos a continuación:

- Se calculó el promedio del ruido en el espectrómetro de la siguiente manera:

$$R_{prom} = \frac{\sum_{i=1}^n I(\lambda_i)}{n} \quad (3.1)$$

En donde  $I(\lambda_i)$  es el número de cuentas registradas por el espectrómetro para una cierta longitud de onda,  $\lambda_1 = 330nm$  y  $\lambda_n = 500nm$ . Se integró de 350nm a 500nm debido a que, al sólo haber luz con longitudes de onda cercanas a 532nm, las cuentas registradas

por el espectrómetro correspondientes al resto del espectro se interpretaron como ruido.

- Para obtener la intensidad de la luz esparcida en cada espectro, se sumaron las cuentas para las longitudes de onda entre 530nm y 535nm y se restó el ruido correspondiente para cada longitud de onda involucrada, es decir:

$$I_{sc} = \sum_{j=1}^n [I(\lambda_j) - R_{prom}] \quad (3.2)$$

Con  $I_{sc}$  la intensidad de la luz esparcida,  $\lambda_1 = 530nm$  y  $\lambda_n = 535nm$

De esta manera se obtuvo la intensidad de la luz esparcida correspondiente a cada espectro medido.

Con los datos obtenidos, se graficó la intensidad de la luz esparcida en función del ángulo, de la potencia de bombeo y de la concentración de nanopartículas de las muestras.

### 3.2. Caracterización del pigmento

Pese a la gran cantidad de información que se tiene acerca del pigmento Rodamina 6G, también se sabe que sus espectros de absorción y emisión pueden variar dependiendo del solvente en el que se encuentren. Como el solvente utilizado en el presente trabajo fue una solución metanol-agua al 50% v/v, fue necesario realizar una caracterización de los espectros de absorción y emisión del pigmento. Para la obtención de dichos espectros, se utilizó una fuente de luz blanca Fiber-Lite DC-950 de la empresa Dolan-Jenner, un espectrómetro Ocean Optics HR4000 y una muestra compuesta por una disolución  $2,5 \times 10^{-3}$  M de Rodamina 6G en la solución metanol-agua previamente descrita, que es la concentración a la cual se obtiene la máxima eficiencia láser con el pigmento utilizado[15][22], alcanzando valores entre 0.90 y 0.93[23].

Por otro lado, debido a que la Rodamina 6G es un pigmento capaz de producir emisión estimulada, el fenómeno de Emisión Espontánea Amplificada (ASE) forma parte de la emisión del pigmento cuando se bombea con luz coherente. Por ello, para tener una idea completa del fenómeno, se debe hacer un seguimiento Fluorescencia→ASE→Láser aleatorio.

Para la caracterización de ASE, se utilizó el arreglo experimental mostrado en la sección 3.1, sustituyendo la celda cilíndrica por una celda de cuarzo cuadrada y utilizando como muestra la solución de pigmento + metanol + agua (es decir, sin nanopartículas). La fibra se colocó a  $90^\circ$  y se varió la energía de bombeo desde 3.5mJ hasta 7.8mJ por pulso.

De las mediciones de ASE se obtuvo también la variación de la intensidad de la emisión de ASE con respecto a la energía de bombeo de la siguiente manera:

- Se obtuvo el número de cuentas correspondientes a cada longitud de onda de emisión de ASE:

$$I_{ASE}(\lambda_i) = I(\lambda_i) - R_{prom} \quad (3.3)$$

En donde  $I_{ASE}(\lambda_i)$  es el número de cuentas correspondientes a la emisión de ASE para cada longitud de onda,  $I(\lambda_i)$  es el número de cuentas registradas por el espectrómetro para cada longitud de onda y  $R_{prom}$  es el ruido promedio en el espectrómetro, que fue calculado de la manera descrita en la sección 3.1.

- Se obtuvo la densidad de energía correspondiente a la emisión de ASE para cada longitud de onda:

$$E(\lambda_i) = I_{ASE}(\lambda_i) \frac{h}{c} \quad (3.4)$$

En donde  $E(\lambda_i)$  es la densidad de energía correspondiente a cada longitud de onda,  $I_{ASE}(\lambda_i)$  es el número de cuentas de la emisión de ASE para cada longitud de onda,  $h$  es la constante de Planck y  $c$  es la velocidad de la luz en el vacío.

- Posteriormente se obtuvo la energía correspondiente a cada espectro de emisión de ASE:

$$E = \sum_{i=1}^n E(\lambda_i) \quad (3.5)$$

En donde  $\lambda_1$  y  $\lambda_n$  se tomaron como las longitudes de onda correspondientes al principio y al fin de la base del pico de emisión de ASE.

### 3.3. Espectro de emisión láser aleatorio

El arreglo experimental y la dinámica utilizada para la medición del espectro de emisión láser aleatorio fueron los mismos que los utilizados para medir la distribución angular de esparcimiento, salvo porque se añadió a las muestras la cantidad suficiente del pigmento Rodamina 6G para tener una

concentración de pigmento  $2,5 \times 10^{-3}$  molar. Además, para este experimento se utilizaron seis energías por pulso de bombeo adicionales, dando un total de trece energías de bombeo utilizadas (4.2mJ, 5.0mJ, 6.3mJ, 7.8mJ, 9.4mJ, 11.4mJ, 13.8mJ, 16.8mJ, 19.5mJ, 22.5mJ, 25.5mJ, 27.9mJ y 29.6mJ). Cabe señalar que se eligió el pigmento Rodamina 6G debido a su alta eficiencia cuántica de fluorescencia (su eficiencia de formación de estados tripletes es del 1% o menor[24, 25]) y también debido a que es un pigmento bien estudiado.

Las variables medidas en cada espectro registrado fueron: intensidad, energía, ancho a la mitad del máximo (FWHM) y longitud de onda pico de la emisión láser aleatorio.

Los procedimientos seguidos para medir cada una de estas variables fueron los siguientes:

#### 1. Intensidad

- Se obtuvo la correspondiente a cada longitud de onda de la emisión láser de la siguiente manera:

$$I_{RL}(\lambda_i) = I(\lambda_i) - R_{prom} \quad (3.6)$$

En donde  $I_{RL}(\lambda_i)$  es el número de cuentas correspondientes a la emisión del láser aleatorio para cada longitud de onda,  $I(\lambda_i)$  es el número de cuentas registradas por el espectrómetro para cada longitud de onda y  $R_{prom}$  es el ruido promedio en el espectrómetro, que fue calculado de la manera descrita en la sección 3.1.

#### 2. Energía

- Utilizando el número de cuentas de la emisión del láser aleatorio para cada longitud de onda, se obtuvo la densidad de energía por longitud de onda de la siguiente manera:

$$E(\lambda_i) = I_{RL}(\lambda_i) \frac{h}{c} \quad (3.7)$$

- Posteriormente se obtuvo la energía de cada espectro de emisión láser de la siguiente manera:

$$E = \sum_{i=1}^n E(\lambda_i) \quad (3.8)$$

En donde  $\lambda_1$  y  $\lambda_n$  se tomaron como las longitudes de onda correspondientes al principio y al fin de la base del pico de emisión láser.

### 3. Longitud de onda pico

- Se registró la longitud de onda del máximo del pico de emisión láser aleatorio.

### 4. FWHM

- Se eliminó el ruido del espectro mediante la siguiente traslación:

$$I_r(\lambda_i) = I(\lambda_i) - R_{prom} \quad (3.9)$$

- Se determinaron las longitudes de onda a la izquierda ( $\lambda < \lambda_{pico}$ ) y a la derecha ( $\lambda > \lambda_{pico}$ ) de la longitudes de onda pico para las cuales:

$$I(\lambda_{izq}) = I(\lambda_{der}) = \frac{I(\lambda_{pico})}{2} \quad (3.10)$$

- Se determinó el FWHM como:

$$FWHM = \lambda_{der} - \lambda_{izq} \quad (3.11)$$

Es necesario mencionar que en los cálculos correspondientes a los espectros en cuya medición se utilizaron atenuadores, para obtener la intensidad de la emisión antes de ser atenuada, se aplicó la siguiente transformación:

$$I_{real}(\lambda_i) = \frac{I_{medida}(\lambda_i)}{A} \quad (3.12)$$

En donde  $A$  representa la fracción de intensidad que pasó a través de los atenuadores y se obtuvo de la siguiente manera:

$$A = \frac{I_{atenuada}}{I_0} = cte. \quad (3.13)$$

Cabe mencionar que la incertidumbre en la medición de  $A$  fue menor al 8% en todas las mediciones dentro del intervalo de energías utilizado.

## Capítulo 4

# Resultados y discusión

En este capítulo se presentan y se discuten los resultados en diferentes secciones y subsecciones. El propósito por el cual se exponen los resultados y se realiza la discusión simultáneamente es que, de esta manera, se tendrá un mejor entendimiento del fenómeno láser aleatorio y de sus complicaciones.

Así pues, en la primera sección se presentan los resultados obtenidos en los experimentos correspondientes a las mediciones de esparcimiento, en dos diferentes subsecciones: en la primera se presenta la dependencia de la intensidad de la luz esparcida con la energía de bombeo y en la segunda se muestra la dependencia de la distribución angular de esparcimiento contra los cambios de concentración de esparcidores.

En la segunda sección se presentan los resultados relativos a la caracterización del pigmento y se discute lo que pueden representar para el fenómeno láser aleatorio.

En la tercera sección se presentan los resultados correspondientes a las mediciones de láser aleatorio relacionados con la intensidad y el umbral de la emisión láser en tres subsecciones: en la primera se muestra la justificación de que se le llame emisión láser a la luz medida, con base en un análisis de los espectros de emisión; en la segunda se presentan los resultados que confirman la dependencia de la intensidad de láser sobre las variaciones en la energía de bombeo, en el ángulo de medición y en la concentración de esparcidores; en la tercera subsección se muestran los resultados correspondientes a las mediciones del FWHM y la longitud de onda pico de la emisión del láser aleatorio, al variar la potencia de bombeo, el ángulo de medición y la concentración de esparcidores. A lo largo de esta tercera sección se relacionan los resultados con el modelo de láser aleatorio expuesto en la sección 2.3, junto con las propiedades espectrales de la molécula de Rodamina 6G, y al final se señala la mayor complicación de este estudio.

## 4.1. Esparcimiento

Las mediciones de esparcimiento nos permiten determinar las propiedades de un sistema aleatorio en términos de su interacción con la luz. Por ejemplo, en la ecuación 2.54 podemos observar que un parámetro importante en un medio aleatorio, como lo es el camino libre medio, se encuentra descrito en términos de la sección transversal de esparcimiento  $\sigma_{sc}$ . Por otro lado, las mediciones de esparcimiento también nos hablan de la respuesta del medio aleatorio ante la radiación incidente. De esta manera, en este trabajo las mediciones del fenómeno de esparcimiento nos permitieron indagar hasta qué punto el fenómeno de láser aleatorio está gobernado por el fenómeno de esparcimiento, es decir, hasta qué punto los cambios en el esparcimiento de la luz en un medio se ven reflejados en las propiedades del fenómeno láser aleatorio generado en el mismo medio. Con estos objetivos en mente, se presentan aquí los resultados correspondientes a las mediciones del fenómeno de esparcimiento.

### 4.1.1. Esparcimiento contra energía de bombeo

Un parámetro importante en la descripción del fenómeno láser es el número de fotones dentro del medio activo. Como en este trabajo uno de los parámetros variados fue la energía del haz de bombeo, primero se determinó si el medio aleatorio responde de la misma manera cuando se incrementa la energía de bombeo, es decir, si un incremento en la energía de bombeo representa únicamente un incremento en el número de fotones dentro del medio y no la aparición de fenómenos que modifiquen la respuesta de las partículas esparcidoras.

En la figura 4.1 se presenta un conjunto de cuatro gráficas. Éstas corresponden a mediciones de esparcimiento realizadas con muestras compuestas de diferentes concentraciones de nanopartículas. En todos los casos se ha graficado la intensidad de la luz esparcida contra la energía de bombeo para todos los diferentes ángulos de medición.

Como podemos observar en la figura 4.1, para un ángulo fijo con una concentración fija, la intensidad de la luz esparcida aumenta de manera lineal contra la energía de bombeo. Esto se observó para todas las concentraciones de nanopartículas utilizadas. El comportamiento lineal entre dichas variables representa que la fracción de la radiación incidente absorbida por el medio se mantuvo constante al incrementar la energía de bombeo. A su vez, esto significa que un incremento en dicha energía representó únicamente un incremento en el número de fotones dentro del medio esparcidor y que no se produjeron fenómenos adicionales a los ya contemplados.

Es importante señalar que en las gráficas no se muestran ajustes lineales por motivos de presentación. Sin embargo, para todos los ajustes lineales realizados se obtuvo un factor de ajuste  $R^2$  mayor a 0.96 (mayor a 0.99 en el

90% de los casos), lo que nos habla de que el comportamiento de los datos en efecto es lineal.

Cabe añadir que durante el desarrollo de los experimentos no se observó precipitación, ni ablación, ni aglomeración de las nanopartículas, por lo que se puede considerar al medio como constante en sus propiedades a lo largo de las mediciones.

Una vez estudiado el efecto en la variación de la energía de bombeo en el esparcimiento del medio, se revisarán los efectos de la variación del ángulo de medición y del cambio en la concentración de esparcidores sobre la intensidad de la luz esparcida por el medio.

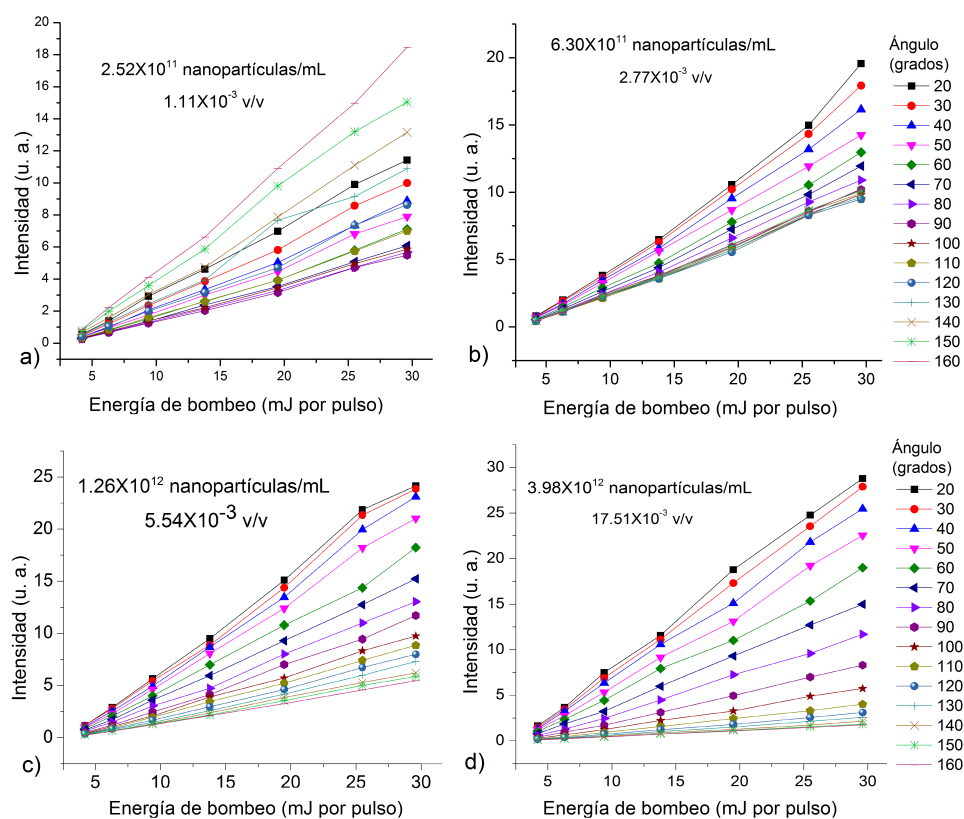


Figura 4.1: Intensidad de la luz esparcida contra energía de bombeo. Se puede observar que, para todas las concentraciones fijas y todos los ángulos fijos, la intensidad de la luz esparcida aumenta de manera lineal contra la energía de bombeo.



### 4.1.2. Esparcimiento contra ángulo y concentración

Supongamos un medio compuesto por esparcidores ideales, es decir, partículas tales que esparzan el 100 % de la luz que incide sobre ellas. Si las diluimos en un medio finito y transparente, para una concentración de esparcidores muy baja, la mayor parte de la luz atravesará el medio sin interactuar con las partículas. Por otro lado, la probabilidad de que la misma fracción de luz interactúe con dos partículas diferentes es muy baja. En estos casos se considera que la misma porción de luz sólo interactúa con una partícula y después abandona el medio (*single scattering*).

Si comenzamos a incrementar lentamente la concentración de esparcidores, veremos cómo gradualmente aumenta la cantidad de luz que se desvía de la dirección original (*componente coherente de esparcimiento*), y se corre hacia la dirección contraria a la incidente (*back scattering*). Además, llegará una concentración para la que la misma porción de luz sea esparcida más de una vez dentro del medio, aumentando el tiempo que permanece y la longitud de camino óptico que recorre dentro del mismo.

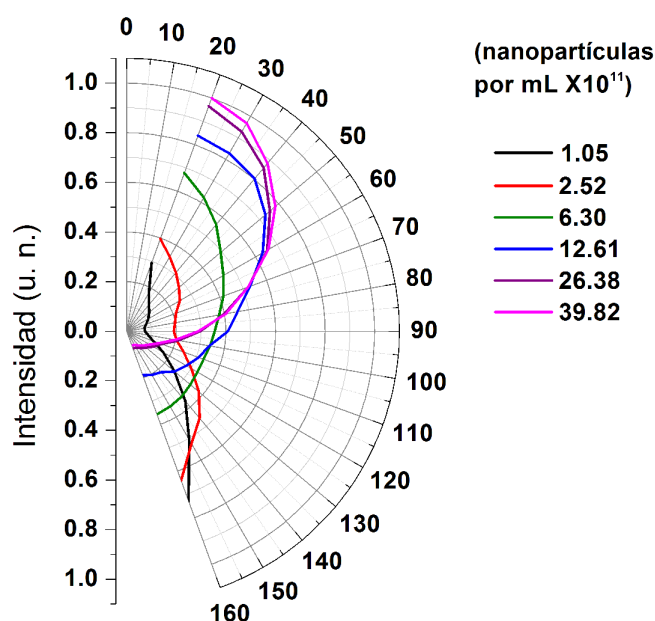


Figura 4.2: Variación de la distribución angular de la luz esparcida para varias concentraciones de nanopartículas y una energía de bombeo de 29.6mJ por pulso. Se observa que, para la concentración más baja de nanopartículas, la mayor parte de la luz es esparcida hacia el frente (*forward scattering*) y al aumentar la concentración, la distribución de la luz se corre hacia atrás (*back scattering*).

Ahora imaginemos el límite en el que la concentración de esparcidores es lo suficientemente grande como para que el medio actúe como un reflector,

es decir, que la concentración de esparcidores sea tal que la luz ya no pueda entrar al medio, o sólo entre a una pequeña porción del mismo. Tomando en cuenta las dos aproximaciones mencionadas, debe existir una concentración de partículas que maximice el número de fotones que no siguen la dirección coherente de esparcimiento, maximizando también el número de eventos de esparcimiento dentro del medio. Con el objetivo de encontrar esta concentración, se estudió el cambio en la distribución angular de la intensidad de la luz esparcida al cambiar la concentración. La gráfica de los datos se muestra en la figura 4.2

Como se puede observar en dicha figura, para la concentración más baja de esparcidores, la luz esparcida es más intensa hacia los ángulos cercanos a  $180^\circ$  (*forward scattering*) y, por otro lado, a dicha concentración corresponde la distribución con la intensidad más baja. La combinación de esos dos hechos nos habla de que el número de rebotes de la luz dentro del medio es menor para la concentración más baja y, consecuentemente, también representa que esto se verá reflejado en el fenómeno láser aleatorio con una amplificación muy pobre de la luz, pues el número de fotones que puede capturar el medio con esa concentración es muy bajo.

Mientras se aumentó la concentración de esparcidores, la distribución de la luz se corrió hacia los ángulos cercanos a  $0^\circ$  y aumentó de intensidad. Esto quiere decir que, al aumentar la concentración de esparcidores, hubo un mayor número de rebotes dentro del medio esparcidor, generando una mayor intensidad de la luz dentro del mismo. En consecuencia, esperamos que esto se vea reflejado en el fenómeno láser aleatorio como un incremento en la intensidad de la emisión, pues al haber una mayor población de fotones y un mayor número de rebotes, la intensidad de la luz y la longitud de camino óptico que ésta recorre antes de salir del medio es mayor. Una mayor población de fotones y una mayor longitud de camino óptico se deben traducir en una mayor amplificación de la luz.

## 4.2. Caracterización del pigmento

Siguiendo con un análisis separado del medio esparcidor y el medio activo, se estudiará el comportamiento de este último ante el incremento en la energía de bombeo. El análisis separado del medio esparcidor y el medio activo se puede hacer debido a que las moléculas del pigmento no interactúan con los esparcidores. Esta inferencia se puede hacer debido a que **no se observó ningún tipo de aglomeración ni de precipitación de nanopartículas ni de pigmento a lo largo de todos los experimentos**. Una vez analizados por separado, se discutirá cómo los dos fenómenos en cuestión influyen de manera conjunta en el fenómeno láser aleatorio.

Antes de presentar los resultados correspondientes a la emisión del pigmento con bombeo coherente, en la figura 4.3 se presentan los espectros de

absorción y de fluorescencia de la molécula de Rodamina 6G en la disolución metanol-agua utilizada. En dicha figura se puede observar que existe una región de traslape de las longitudes de onda de emisión y de absorción. Esto quiere decir que algunas moléculas pueden absorber la emisión de otras, siempre y cuando las primeras se encuentren en el estado base. Los efectos de esta reabsorción se discutirán posteriormente.

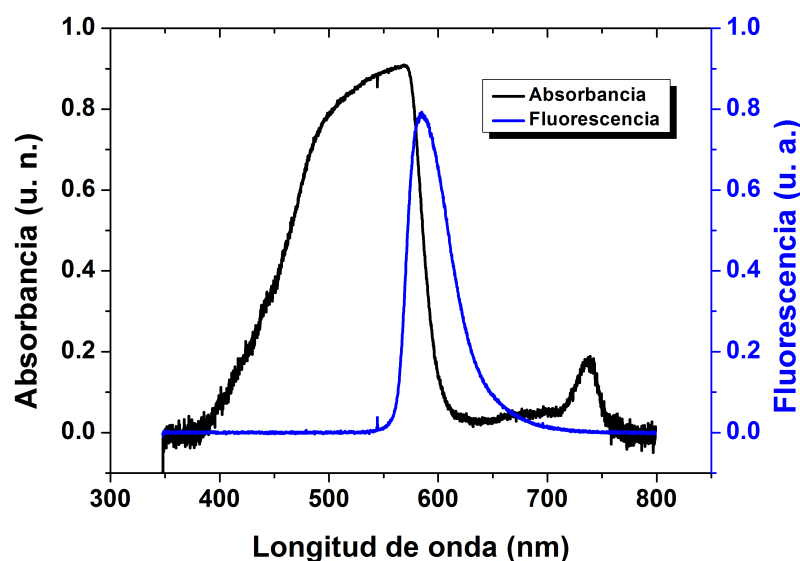


Figura 4.3: Espectros de absorción y de fluorescencia de la muestra de pigmento diluido en metanol-agua.

Cuando se substituyó la lámpara de luz blanca utilizada para obtener los espectros de absorción y emisión por el haz láser, la excitación de las moléculas se realizó de manera coherente. Esto quiere decir que se tuvo una gran cantidad de moléculas de pigmento excitadas simultáneamente, y de esta manera se pudo producir emisión estimulada.

En la figura 4.4, se puede observar la evolución del espectro de emisión de ASE del pigmento. Nótese que se observan varios picos desordenados que crecen de manera aleatoria. Esto se debe a que el único mecanismo de selección de longitud de onda es la estructura de niveles del pigmento y la luz no recorre una longitud de camino óptico suficiente como para que haya una longitud de onda predominante.

Comparando las figuras 4.3 y 4.4, se puede observar que la emisión de ASE aparece hacia las longitudes de onda en la región de traslape entre la zona de absorción y la zona de emisión de las moléculas de pigmento, es decir, hacia los 580nm. Es de notar que el pico de ASE no aparece sobre el máximo del espectro de fluorescencia, sino sobre la región correspondiente a las longitudes de onda más cortas de dicho espectro. Esto se debe a que las transiciones radiativas de mayor energía, que van del primer estado

singlete excitado a los subniveles de menor energía del estado base ensanchado, tienen un tiempo de vida media ligeramente menor que aquéllas a las que les corresponden diferencias de energía menores. Como una mayor energía implica menor longitud de onda, las transiciones con estas características tienen un tiempo de vida media ligeramente menor que las demás. Ya que el fenómeno de ASE representa una competencia entre longitudes de onda de emisión de las moléculas que logran generar emisión estimulada, es de esperarse que en un medio con una gran población de moléculas excitadas haya una mayor cantidad de fotones de la longitud de onda que aparezca primero, y es por ello que la mayor parte de la emisión estimulada la generan las más cortas.

Mientras se incrementa la energía de bombeo, la emisión de ASE se ensancha hacia las longitudes de onda de emisión más cortas que se encuentran dentro del espectro de absorción. Este aspecto se discutirá con mayor profundidad en la siguiente sección. Hasta ahora sólo es importante recordar la posición de los espectros de absorción y emisión, y también recordar que, al bombear con un haz coherente, aparece un pico de ASE en el espectro de emisión, que es mucho mayor que el de fluorescencia.

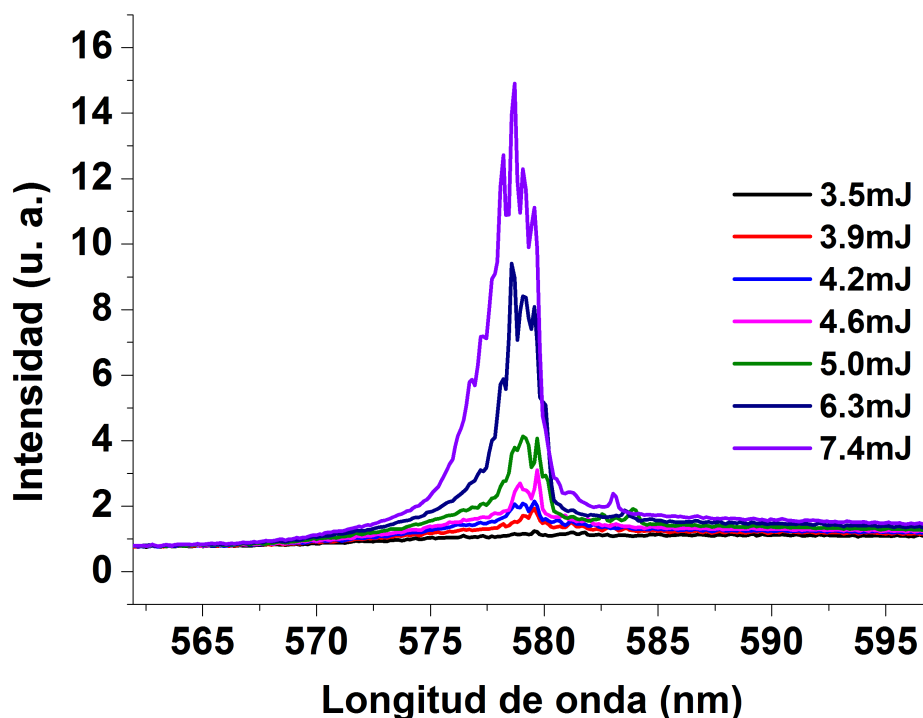


Figura 4.4: Evolución del espectro de emisión de la muestra de pigmento en solución agua-metanol al cambiar la energía de bombeo coherente. Los picos que se observan se deben a la emisión espontánea amplificada (ASE)

### 4.3. Espectro de emisión láser aleatorio

En esta sección se partirá de un análisis cualitativo de los espectros de emisión como justificación de la emisión láser, seguirá un análisis cualitativo del comportamiento de las características de la emisión (intensidad, FWHM y longitud de onda pico) y, con base en los resultados obtenidos, se llevará a cabo una discusión acerca del fenómeno láser aleatorio estudiado.

#### 4.3.1. Láser aleatorio

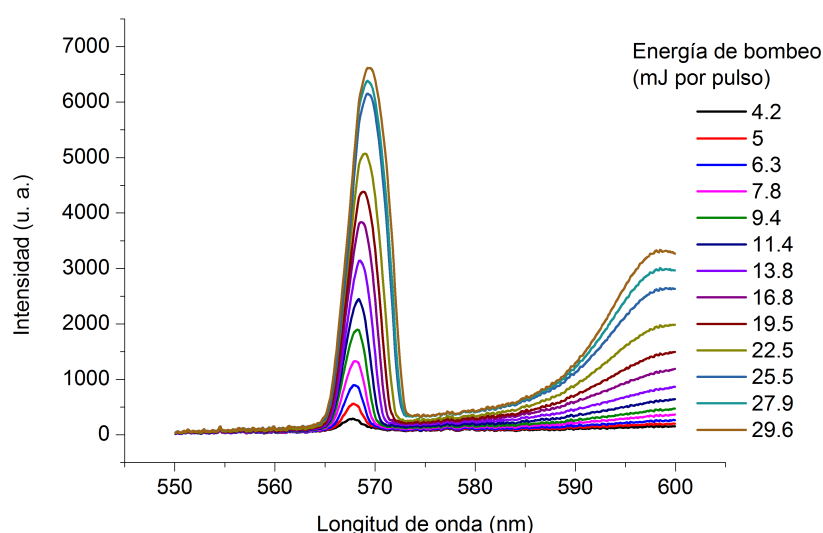


Figura 4.5: Variación del espectro de emisión del medio aleatorio al aumentar la energía de bombeo. Se observa un pico hacia los 570nm que no se observa en el espectro de fluorescencia de la Rodamina 6G, que tiene su pico hacia los 600nm y es más ancho. La muestra utilizada en esta gráfica tuvo una concentración de  $3,982 \times 10^{12}$  nanopartículas/mL. El ángulo de medición fue de  $160^\circ$

Como se muestra en la figura 2.2, en la que se presenta el diagrama simplificado de niveles de energía, cuando la molécula de pigmento Rodamina 6G decae de su primer estado excitado hacia el estado base ensanchado, lo puede hacer hacia cualquiera de los subniveles de dicho estado base. Esto genera el ancho espectro de fluorescencia que se muestra en la figura 4.3. Cuando se bombeó la solución de pigmento-metanol-agua con una fuente pulsada coherente, apareció en el espectro una serie de picos aleatorios muy cercanos y desordenados debidos al fenómeno de ASE. Estos picos se produjeron debido a la coherencia de la fuente, como se discutió en la subsección

anterior.

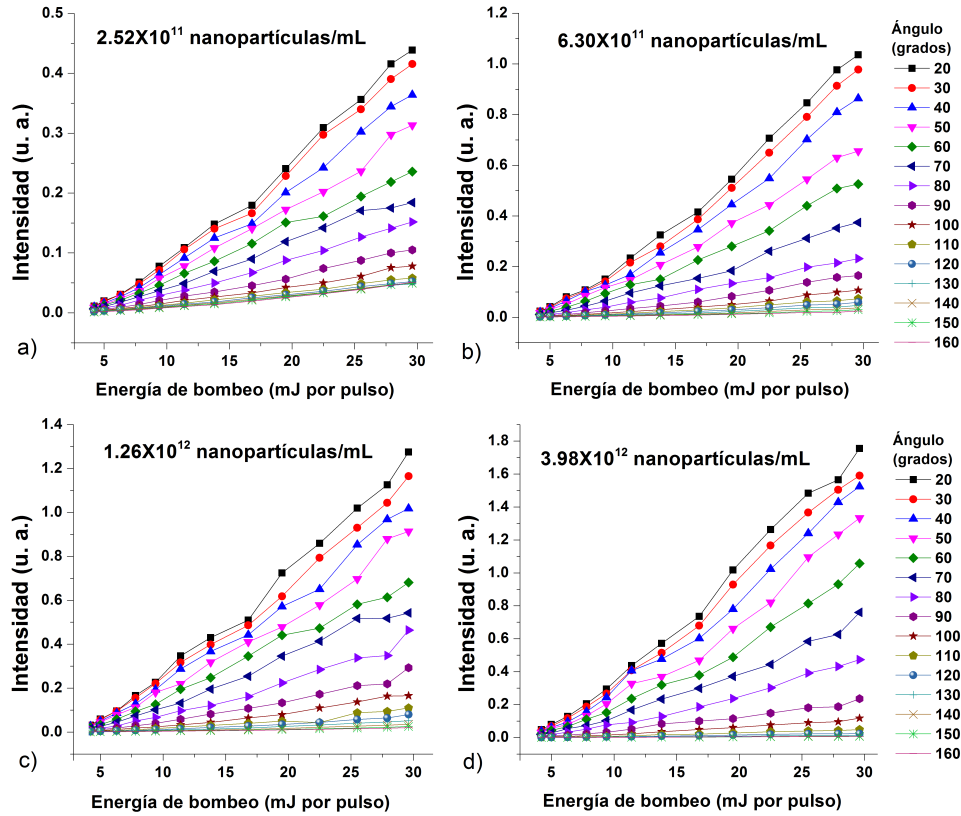


Figura 4.6: Variación de la intensidad de emisión láser contra la energía de bombeo para cuatro muestras con concentraciones de esparcidos diferentes. Aunque no se puede observar un claro cambio en la pendiente de la gráfica, se observa un comportamiento lineal contra la energía de bombeo característico de un láser.

Cuando se disolvió el pigmento en el medio aleatorio compuesto por la solución metanol-agua con nanopartículas suspendidas y se bombeó el medio resultante con el láser pulsado de 532nm, se observó la aparición de un pico en el espectro cuya forma no fue aleatoria. La intensidad de este pico aumentó al incrementar la energía de bombeo por encima de una energía umbral que dependió de la concentración de esparcidos, como se verá más adelante. La evolución del pico en el espectro se muestra en la figura 4.5. Se puede observar que este pico es más angosto y ordenado que el de ASE (Figura 4.4). Además, en la figura 4.6 se observa un conjunto de cuatro gráficas. En dicho conjunto se ha graficado la intensidad de la emisión del láser aleatorio contra la energía de bombeo, y se puede observar una tendencia lineal entre estas dos variables, característica de la emisión láser.

Es importante mencionar que no se muestran los ajustes lineales por motivos de presentación, pero éstos se realizaron para todas las gráficas correspondientes a ángulo de medición fijo y concentración de esparcidores fija, obteniendo un ajuste  $R^2$  mayor a 0.97 para cinco de las seis concentraciones de esparcidores utilizada. La única concentración para la cual el ajuste lineal fue menor a 0.97 fue aquella con  $2,64 \times 10^{12}$  nanopartículas/mL, en la que el factor  $R^2$  más bajo fue de 0.87.

En la referencia [8] se encuentra un análisis más detallado del umbral de emisión láser aleatorio en un medio compuesto por el mismo tipo de esparcidores y en el que se ha utilizado el mismo pigmento, de manera que en esta tesis basta decir que lo que se observó es efectivamente el fenómeno láser aleatorio dados los argumentos: a) angostamiento del espectro y surgimiento del pico, y b) linealidad de la energía de la emisión contra la energía de bombeo.

Algo que es de notar, comparando las figuras 4.3 y 4.5, es que el pico de emisión láser no se encuentra en el máximo de ASE, sino que se encuentra aún más corrido hacia longitudes más cortas dentro de la región de traslape entre el espectro de absorción y el espectro de emisión de la molécula de Rodamina 6G. Este punto se aclarará más adelante cuando se discutan las variaciones en las propiedades espectrales de la emisión del láser aleatorio.

#### 4.3.2. Distribución angular de la emisión de láser aleatorio

Si se observa la escala de las gráficas de la figura 4.6, se puede notar que la intensidad de la emisión es mucho mayor para las muestras con concentraciones altas de nanopartículas. Este comportamiento es acorde con lo que se esperaba a partir de los resultados de las mediciones de esparcimiento, pues cuando el medio es capaz de capturar más luz mediante los esparcidores, aumenta la densidad de moléculas de pigmento excitadas y se produce la inversión de población que favorece la emisión estimulada en un láser.

A continuación se revisarán los resultados correspondientes a la distribución angular de la emisión del láser aleatorio y se discutirá posteriormente la relación entre esta distribución y el fenómeno láser.

Recuérdese ahora la descripción de los láseres aleatorios en el régimen difusivo de la sección 2.3. Cuando el haz de bombeo incide en el medio, su forma es gaussiana. La combinación de su forma gaussiana y la disminución de su intensidad dentro del medio, de acuerdo a la Ley de Lambert-Beer, ocasionan que la distribución de la intensidad tenga, inicialmente, una especie de forma cónica (figura 2.4). Dentro de ese cono se tendrá la mayor cantidad de moléculas de pigmento que se encuentran en el primer estado excitado simultáneamente. Es en esta región en donde se tendrá la mayor amplificación y es en donde se generará la emisión láser, puesto que fuera de ella el número de moléculas que se encuentren simultáneamente en el primer estado excitado será mucho menor. Esto ocasionará que disminuya

drásticamente la probabilidad de tener emisión estimulada y que aumente la probabilidad de la reabsorción de la emisión por parte del pigmento no excitado.

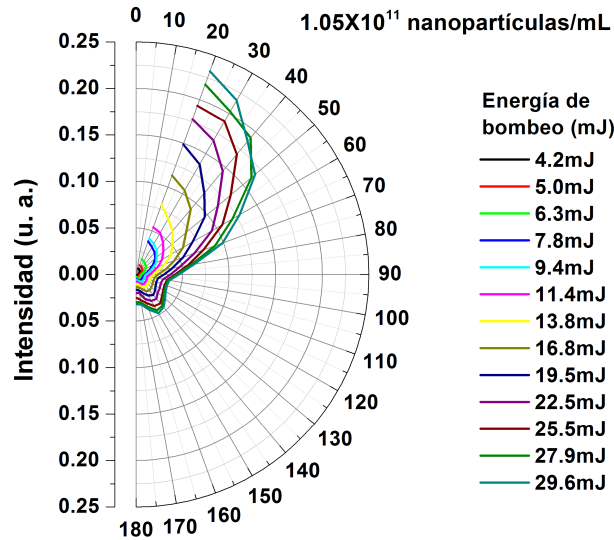


Figura 4.7: Distribución angular de la intensidad de emisión láser para la concentración  $1,05 \times 10^{11}$  nanopartículas/mL

Aunado a esto, el carácter difusivo del fenómeno indica que, cuando la luz sale de la región de amplificación, su intensidad disminuye a partir de la distribución inicial. Por lo tanto, entre más alejado esté el volumen en el que penetra el haz de bombeo de la superficie de la celda correspondiente a un cierto ángulo de medición, menor será la intensidad medida del láser aleatorio.

En las figuras 4.7 a 4.9 se muestran seis diferentes conjuntos de gráficas en los que se muestra la evolución de la distribución angular de la intensidad de la emisión del láser aleatorio para las seis diferentes concentraciones de nanopartículas utilizadas. En dichas gráficas se puede observar que la distribución de la emisión láser mantiene su forma al cambiar la energía de bombeo (lo cual es acorde con la variación lineal de la energía de emisión láser contra la energía de bombeo).

En la figura 4.7 se observa la distribución angular de la emisión láser correspondiente a la concentración más baja de esparcidores ( $1,05 \times 10^{11}$  nanopartículas/mL). En dicha gráfica se muestra que la intensidad de la emisión es mayor para ángulos cercanos a  $0^\circ$ . Conforme aumenta el ángulo de medición, la intensidad disminuye cada vez más rápidamente hasta llegar a un mínimo a los  $100^\circ$ . Posteriormente alcanza un máximo (de mucho menor intensidad que para los ángulos menores) a  $150^\circ$  y después vuelve a



disminuir.

Aquí es importante mencionar que para esta concentración, aparte de la intensidad de la emisión del láser aleatorio, se midió una intensidad mucho mayor en longitudes de onda correspondientes a la del haz de bombeo en los ángulos cercanos a  $180^\circ$ . Esto implica que la muestra no tuvo una concentración suficiente de esparcidores para retener la luz del haz de bombeo y lograr que las moléculas de pigmento la absorbieran completamente. De esta manera, se puede interpretar la región inicial de absorción de bombeo, a grandes rasgos, como una especie de cilindro que disminuye su intensidad conforme penetra dentro de la celda, tal como se muestra en el diagrama de la figura 2.4

Nótese ahora el lóbulo que aparece en la distribución hacia los  $150^\circ$ . Se planteó con anterioridad que, mientras más cerca esté la superficie de la celda de la región de absorción del bombeo, mayor será la intensidad medida de la emisión láser. Esto explica el hecho de que la intensidad a  $150^\circ$  sea mayor que a  $100^\circ$ , puesto que la superficie de la celda correspondiente a los  $100^\circ$  está más lejos de la región de absorción del bombeo que la superficie correspondiente a los  $150^\circ$ . Sin embargo, la superficie de la celda después de los  $150^\circ$  (digamos a los  $170^\circ$ ) está cada vez más cerca de la región inicial del bombeo y se ve que la intensidad de la emisión láser disminuye después de dicho ángulo. Esto se debe a que, hacia los ángulos cercanos a  $180^\circ$ , la luz no ha recorrido la longitud de camino óptico suficiente que necesita para amplificarse dentro de la región en donde se puede tener emisión estimulada. En otras palabras, el camino óptico que recorren los fotones que se miden hacia los  $180^\circ$ , entre su lugar de emisión por fluorescencia y la superficie de la celda, no es lo suficientemente grande como para lograr una amplificación semejante a la que se obtiene a  $150^\circ$ . Esto nos permite hacer una nueva inferencia acerca de este sistema: *existe un volumen de medio aleatorio óptimo, dependiente de la concentración de esparcidores, por debajo del cual la luz no recorrerá la suficiente longitud de camino óptico que necesita para amplificarse, y por arriba del cual la emisión láser comenzará a ser atenuada por el volumen de medio activo no excitado*. Este volumen óptimo dependerá de la geometría del medio, pues si se tiene un mismo volumen con mayor superficie, la luz escapará del medio sin haber sido amplificada lo suficiente.

Lo anterior se puede confirmar observando la evolución de la distribución al aumentar la concentración de esparcidores. En el conjunto de gráficas de la figura 4.8 se muestra la distribución correspondiente a una concentración mayor,  $2,52 \times 10^{11}$ . En ese conjunto de gráficas podemos observar que el “lóbulo”, que para la concentración menor tenía su máximo a  $150^\circ$ , para la nueva concentración lo alcanza a  $160^\circ$  y, además, la diferencia entre la intensidad a ángulos cercanos a  $0^\circ$  y la intensidad a ángulos cercanos a  $180^\circ$  es mayor.

El hecho de que la relación entre la intensidad a ángulos cercanos a  $0^\circ$  y

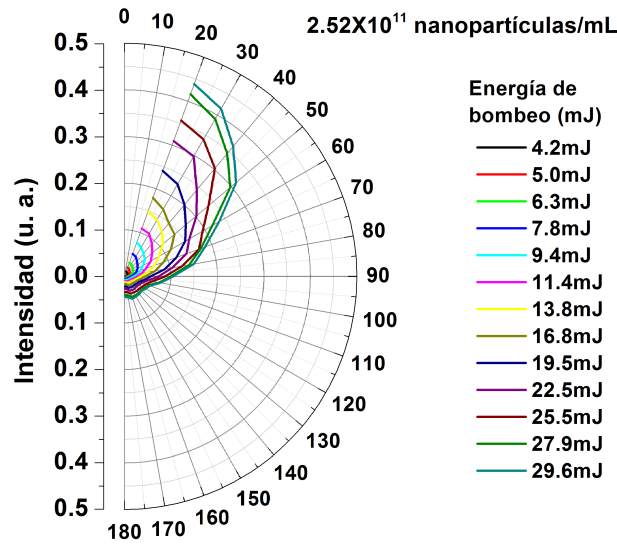


Figura 4.8: Distribución angular de la intensidad de emisión láser para la concentración  $2,52 \times 10^{11}$  nanopartículas/mL

la correspondiente a ángulos cercanos a  $180^\circ$  haya cambiado de esa manera, representa que el medio con la mayor concentración de esparcidores es capaz de capturar una fracción mayor del haz de bombeo en la región cercana a la superficie de incidencia, y es cada vez menor la fracción, tanto del haz de bombeo como de la emisión láser del medio aleatorio, que alcanzan a llegar a la región opuesta a la superficie de incidencia debido al aumento en la longitud de camino óptico por aumento en la concentración de esparcidores. A su vez, el corrimiento en la posición del “lóbulo” representa que la luz es capaz de recorrer una mayor longitud de camino óptico en un volumen menor debido al aumento en la concentración de esparcidores, es decir, el volumen de medio aleatorio necesario para obtener amplificación disminuye al aumentar la concentración de esparcidores.

Las gráficas correspondientes a las otras cuatro concentraciones de esparcidores se muestran en la figura 4.9. En ellas ya no se observa el lóbulo mencionado en el párrafo anterior y, además, se observa que la intensidad cada vez es mayor para los ángulos menores a  $90^\circ$  y menor para los ángulos mayores a  $90^\circ$ .

Finalmente, comparando los seis conjuntos de gráficas, se puede observar que el cambio en la intensidad de la emisión láser con respecto al ángulo de medición, en el intervalo de  $20^\circ$  a  $60^\circ$ , es cada vez menor al aumentar la concentración de esparcidores. Esto se puede relacionar directamente con el cambio en la distribución de la luz esparcida contra concentración de esparcidores que se mostró en la sección 4.1.2, pues las gráficas de esparcimiento

contra ángulo de medición se observa la misma tendencia en la intensidad de la luz esparcida (aunque las distribuciones de esparcimiento y láser aleatorio no son iguales para las mismas concentraciones).

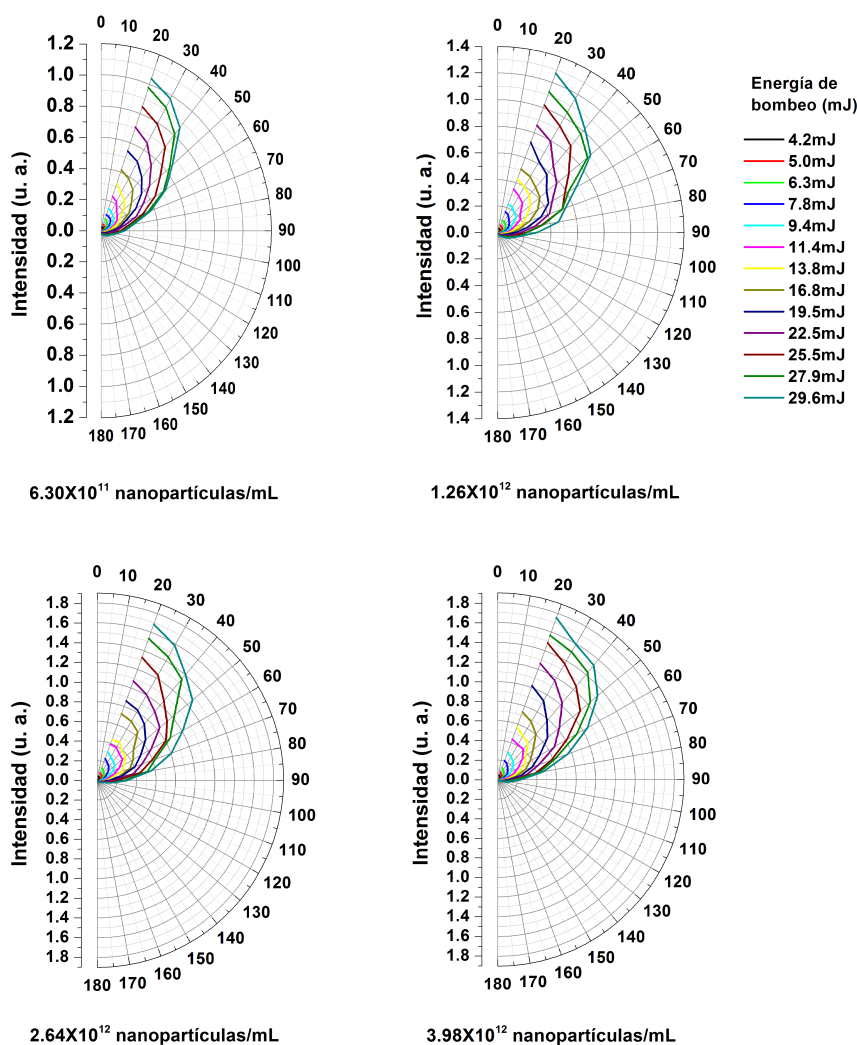


Figura 4.9: Distribución angular de la intensidad de emisión láser para las concentraciones  $6,30 \times 10^{11}$ ,  $1,26 \times 10^{12}$ ,  $2,64 \times 10^{12}$  y  $3,98 \times 10^{12}$  nanopartículas/mL

La distribución mostrada en esas gráficas se puede relacionar directamente con la densidad de moléculas de pigmento excitadas dentro del medio aleatorio, ya que dicha densidad es directamente proporcional a la intensidad de la luz del bombeo dentro del medio.

De esta manera, el corrimiento del grueso de la distribución de luz de

bombeo esparcida por las nanopartículas hacia la región entre los  $20^\circ$  y los  $90^\circ$  tuvo dos consecuencias: 1) una mayor amplificación de la luz en menos volumen de medio aleatorio debido al aumento de la densidad de moléculas de pigmento excitadas, y 2) la superficie de la celda comprendida entre los ángulos en cuestión está cada vez más cerca de la región de absorción de bombeo al aumentar la concentración de esparcidores. Estas dos consecuencias tuvieron implicaciones directas en las propiedades del espectro de la emisión láser del medio aleatorio. Dichas implicaciones se revisarán a continuación.

### 4.3.3. Propiedades espectrales

Una vez establecida la relación entre la distribución angular de la intensidad de la luz esparcida y la intensidad de la emisión láser aleatorio, se revisará la evolución de las propiedades del espectro de emisión al variar los parámetros establecidos (ángulo de medición, concentración de esparcidores y energía de bombeo).

Como se comprobó en la subsección anterior, la emisión del láser aleatorio está íntimamente ligada a la distribución del bombeo esparcido, pues éste genera una distribución inicial de moléculas en el primer estado excitado. A su vez, se mostró que la emisión láser es más intensa entre más cercana sea la superficie de la celda a la región con mayor población de moléculas excitadas. También se mostró que la intensidad de la emisión láser es mayor para las muestras con mayor concentración de nanopartículas, esto debido a que un medio con mayor presencia de esparcidores puede, por un lado, capturar una mayor cantidad de luz de bombeo que genera una mayor cantidad de moléculas de pigmento excitadas simultáneamente, y por otro, aumentar la longitud de camino óptico recorrido por la emisión del pigmento dentro del medio, generando mayor emisión estimulada.

Con base en lo anterior y haciendo una analogía con un láser convencional, se pueden hacer algunas especulaciones acerca de las propiedades de la emisión láser como, por ejemplo, que en las regiones en donde ésta tiene mayor intensidad se debe observar (tentativamente) un mayor angostamiento en el pico de emisión. Sin embargo, a continuación se verá que las propiedades de la emisión del láser aleatorio tienen un comportamiento más complicado que las de la emisión láser en un resonador, esto debido a que hay una mayor influencia por parte de las propiedades del medio activo.

En esta subsección se presentan los resultados correspondientes a las mediciones de los espectros de emisión láser y de su FWHM. Simultáneamente, se realiza una discusión acerca de la relación entre las propiedades del espectro y el medio aleatorio.

Los resultados se presentarán en tres partes: en la primera, los espectros correspondientes a dos diferentes concentraciones de nanopartículas al variar la energía de bombeo; en la segunda se presentan los resultados de

la evolución angular del espectro para energía de bombeo y concentración fijas; en la tercera parte, los correspondientes a la evolución del espectro al variar la concentración de esparcidores, manteniendo el ángulo de medición y la energía de bombeo fijas.

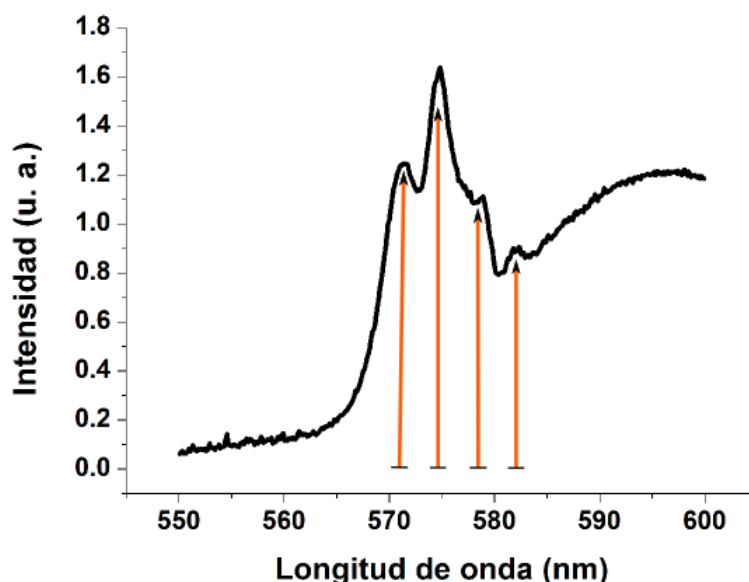


Figura 4.10: Competencia de diferentes longitudes de onda que presentan emisión estimulada. La concentración de la muestra fue  $1,051 \times 10^{11}$  nanopartículas/mL. La energía de bombeo fue de  $5,0mJ$  por pulso y el ángulo de medición fue de  $140^\circ$ .

Como introducción a la presentación de los resultados de las mediciones espectrales, en la figura 4.10 se muestra el espectro de emisión medido a  $140^\circ$ ; la muestra utilizada fue la de menor concentración de esparcidores y la energía de bombeo utilizada fue cercana a la energía umbral de dicha muestra. En esta figura se puede observar la competencia de varias longitudes de onda de emisión. Este tipo de competencia varió con el ángulo de observación, pero no tuvo las variaciones de medición a medición como los tuvo el espectro de ASE que se muestra en la figura 4.4. Los picos más definidos en el espectro de la figura 4.10 representan una mayor emisión estimulada, aunque se sigue observando la presencia de varios picos. Posteriormente se verá que al aumentar la intensidad del bombeo, se selecciona aún más la longitud de onda, dando lugar a únicamente uno o dos picos en el espectro. La selección, evolución, posición en el espectro y relación con el fenómeno láser de estos picos se presenta y se discute a continuación.

En la figura 4.11 se observa la evolución del espectro de emisión láser al incrementar la energía de bombeo, utilizando la muestra con concentración

de  $2,52 \times 10^{11}$  (concentración baja), a dos diferentes ángulos de medición:  $40^\circ$  y  $140^\circ$ . Se escogió presentar estos dos ángulos en particular debido a su posición, uno con emisión favorecida por *back scattering* y otro con emisión favorecida por *forward scattering*.

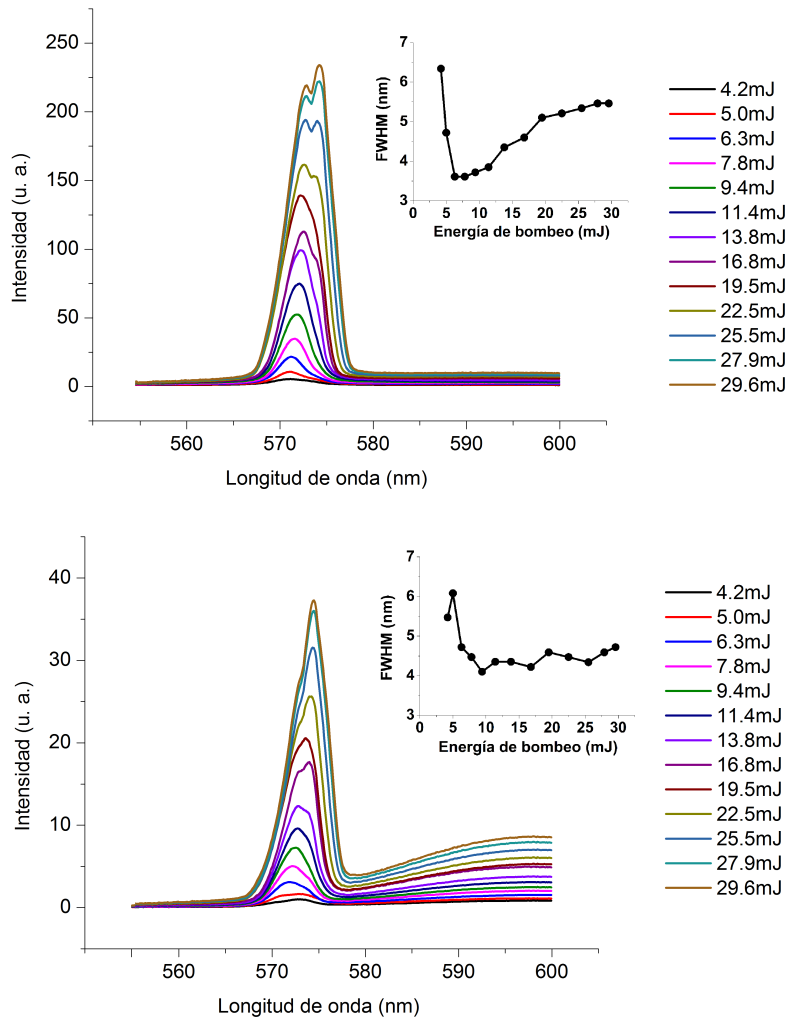


Figura 4.11: Evolución del espectro de emisión láser para la muestra con concentración de  $2,52 \times 10^{11}$  nanopartículas/mL al incrementar la energía de bombeo. El ángulo de medición fue de  $40^\circ$  (arriba) y  $140^\circ$  (abajo). En los recuadros se muestra el FWHM contra la energía de bombeo.

Para ambos ángulos de medición se observa que primero aparece un pico hacia los 571nm y, al seguir incrementando la energía de bombeo, aparece un segundo pico desplazado hacia el rojo aproximadamente unos dos nanómetros. Esta tendencia se puede observar para todas las concentraciones uti-

lizadas menores a  $2,64 \times 10^{12}$  nanopartículas/mL.

En la figura 4.12 se muestra la misma comparación para la concentración  $1,26 \times 10^{12}$  nanopartículas/mL. En ella se puede observar que el pico desplazado hacia el rojo comienza a aparecer con energías mayores que las correspondientes en la figura 4.11, es decir, entre mayor es la concentración de esparcidores, mayor es la energía de bombeo necesaria para generar el segundo pico en el espectro.

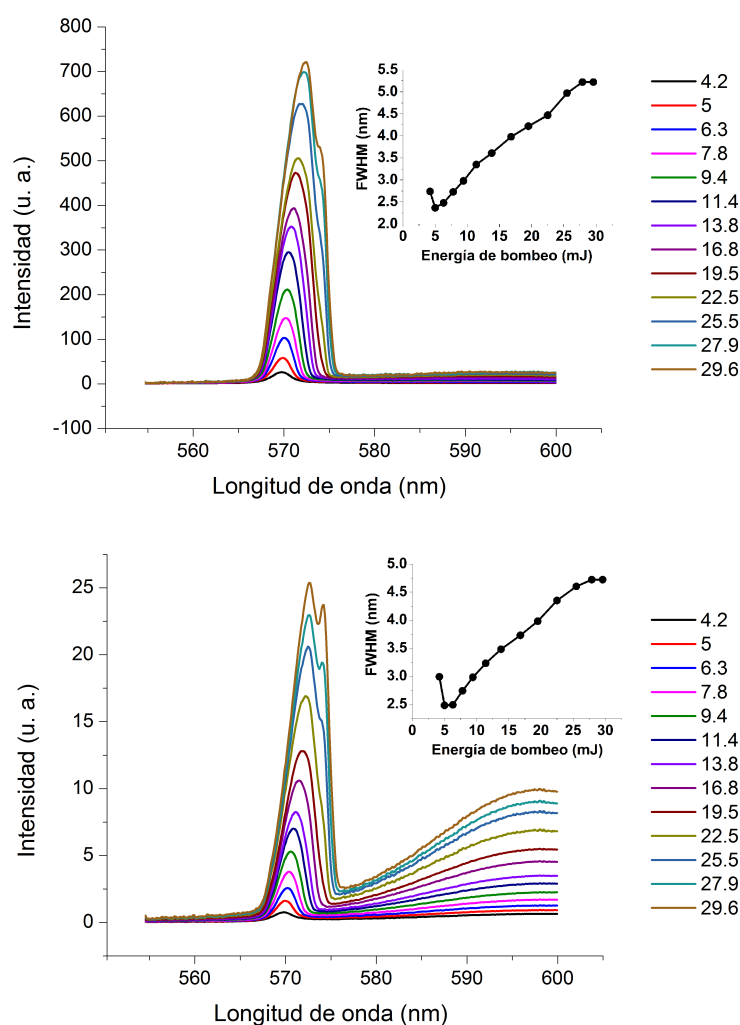


Figura 4.12: Evolución del espectro de emisión láser para la muestra con concentración de  $1,26 \times 10^{12}$  nanopartículas/mL al incrementar la energía de bombeo. El ángulo de medición fue de  $40^\circ$  (arriba) y  $140^\circ$  (abajo). En los recuadros se muestra el FWHM contra la energía de bombeo.

En el caso de la concentración más alta no se observó una competencia

entre picos de emisión. Sin embargo, se observó un ensanchamiento de 2nm únicamente hacia el rojo. La evolución completa de la competencia entre los picos de emisión no se presenta en esta tesis debido a la cantidad de gráficas que sería necesario presentar, pero dentro del intervalo de energía de bombeo utilizada, la competencia aquí señalada desapareció gradualmente al incrementar la concentración de esparcidos, y se dejó de ver un segundo pico de emisión en la concentración  $2,638 \times 10^{12}$ .

Combinando los resultados para concentraciones bajas y altas, se puede concluir que el incremento en la energía de bombeo favorece la emisión estimulada. Sin embargo, una vez que aparece el pico de emisión láser, dicho incremento favorece también a la aparición de longitudes de onda de emisión corridas hacia el rojo, y las favorece aún más que a las longitudes de onda que alcanzan la emisión estimulada para energías de bombeo más bajas. La discusión de estos resultados se realizará más adelante, una vez que se presenten los resultados que muestran la evolución del espectro al variar ángulo y concentración de esparcidos, para tener un panorama más amplio del fenómeno.

Los recuadros en las figuras 4.11 y 4.12 muestran el cambio en el FWHM al cambiar la energía de bombeo. Se puede observar en todos los casos que, para las energías más bajas de las gráficas, el FWHM disminuye rápidamente al aumentar la energía de bombeo hasta alcanzar un valor mínimo. Posteriormente, al seguir incrementando la energía de bombeo, el FWHM crece más lentamente. Se puede notar que el cambio en el FWHM al incrementar la energía de bombeo es mayor para la concentración más alta y para los ángulos de  $40^\circ$  en los dos casos. Esta tendencia ocurre en general dentro del intervalo de energías de bombeo utilizado; el FWHM aumenta más rápidamente (después del mínimo) entre mayor es la concentración y entre menor es el ángulo de medición.

Para las concentraciones más altas utilizadas, la razón de cambio entre el FWHM y la energía de bombeo tendió al mismo valor al aumentar la concentración de nanopartículas, es decir, para las concentraciones de nanopartículas altas, la razón de cambio entre el FWHM y la energía de bombeo alcanzó una tendencia independiente del ángulo de medición y de la concentración.

Recordando los resultados de la sección 4.3.2, a mayor concentración de esparcidos y entre más cercano sea el ángulo de medición al ángulo de incidencia del haz de bombeo, mayor es la intensidad del láser aleatorio, es decir, mayor es la población de fotones dentro de la región correspondiente al medio aleatorio. Comparando estos resultados contra los de FWHM de los párrafos anteriores, se puede notar que una mayor población de fotones dentro del medio aleatorio (y consecuentemente una mayor intensidad de la emisión del láser aleatorio) implicó un ensanchamiento del pico de emisión láser. Se retomará este resultado para discutir la evolución angular del espectro, que se presenta a continuación.



En la figura 4.13 se presenta la evolución del espectro de emisión de la muestra con concentración de  $2,52 \times 10^{11}$  nanopartículas/mL al variar el ángulo de medición. Se puede notar que la intensidad decrece al incrementar dicho ángulo, acorde con los resultados de la sección 4.3.2.

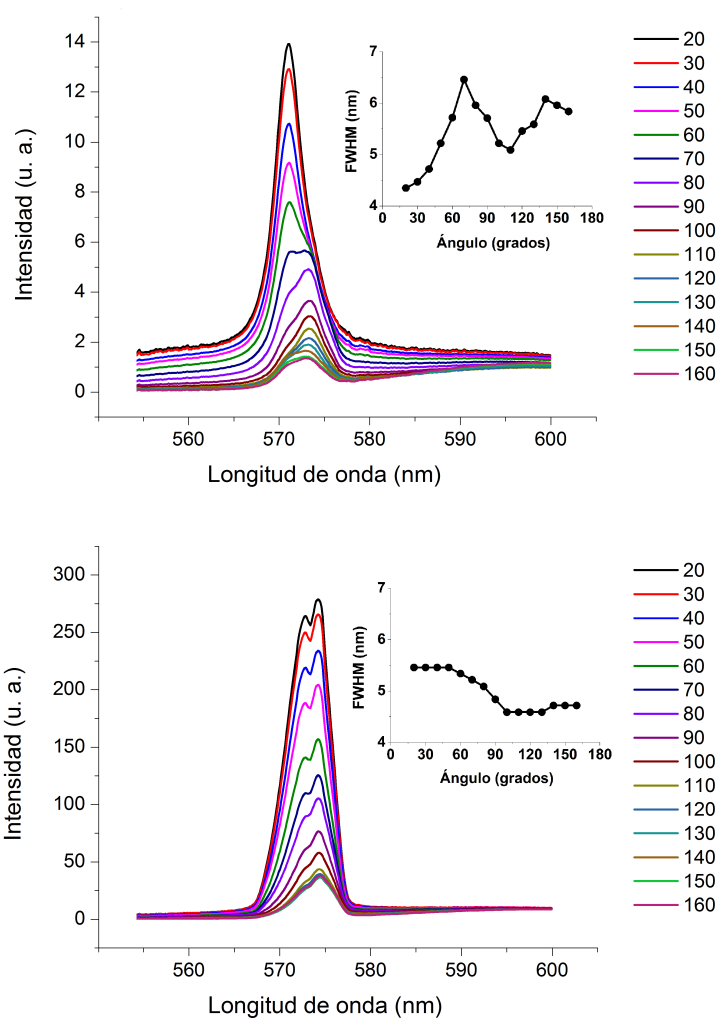


Figura 4.13: Evolución del espectro de emisión láser para la muestra con concentración de  $2,52 \times 10^{11}$  nanopartículas/mL al variar el ángulo de medición. La energía de bombeo fue de 5.0mJ (arriba) y 29.6mJ (abajo). En los recuadros se muestra el FWHM contra el ángulo de medición.

En cuanto a la evolución del espectro, nótese que en la familia de gráficas correspondiente a las mediciones con energía de bombeo de 5mJ/pulso, para los ángulos menores a  $70^\circ$  el pico en el espectro se encuentra hacia los 570nm. Al incrementar el ángulo de medición, comienza a aparecer un

segundo pico desplazado  $\sim 3\text{nm}$  hacia el rojo. A los  $70^\circ$  ambos picos tienen igual magnitud y para ángulos mayores el pico original deja de observarse, conservándose únicamente el pico desplazado hacia el rojo. Las consecuencias de esta evolución del espectro sobre el FWHM pueden observarse en el recuadro de la figura 4.13, en la que se observa que, para los ángulos de medición en los que sólo se puede observar un pico, el FWHM es menor que en las zonas de competencia clara entre los dos picos.

En el conjunto de gráficas inferior de la figura 4.13, correspondiente a las mediciones con energía de bombeo de  $29.6\text{mJ/pulso}$ , se puede observar que para todos los ángulos de medición los dos picos compiten dentro del espectro. Sin embargo, se puede observar también que al incrementar el ángulo de medición ocurre un “apagamiento” de las longitudes de onda más cercanas al azul. Esto se debe a que esa zona del espectro de emisión se encuentra dentro del espectro de absorción de la molécula de pigmento, de modo que las moléculas que no fueron excitadas por el bombeo (cuya población es mayor en la zona correspondiente a los ángulos de medición mayores a  $90^\circ$ ) absorben la emisión láser generada por las moléculas que sí lo fueron, apagando mayormente las longitudes de onda más cercanas al azul.

Nótese ahora la tendencia del FWHM del gráfico inferior de la figura 4.13: su valor es aproximadamente constante de los  $20^\circ$  a los  $50^\circ$ , que es la región de mayor intensidad de la emisión láser. Después de dicha región, se observa un decremento en el FWHM (ocasionado por el apagamiento de las longitudes de onda hacia el azul) hasta que alcanza un valor aproximadamente constante a los  $90^\circ$ .

Recordemos ahora la discusión referente al FWHM que se realizó, en párrafos anteriores, cuando se presentaron los resultados de la variación del espectro contra la energía de bombeo. Ahí se propuso que un incremento en el FWHM está directamente relacionado con el incremento en la intensidad de la emisión láser. Sin embargo, de ser así, se debería ver un constante decremento del FWHM en la gráfica inferior de la figura 4.13 al incrementar el ángulo de medición, pues se observa un decremento en la intensidad de la emisión láser. De hecho, esto sucede para los ángulos entre  $50^\circ$  y  $90^\circ$ , pero es de llamar la atención que no suceda así para los ángulos menores a  $50^\circ$  y mayores a  $90^\circ$ . Con los resultados anteriores es preciso reformular la proposición, lo que se hará después de revisar los siguientes gráficos.

En la figura 4.14 se presenta la evolución del espectro de emisión de la muestra con concentración de  $2,64 \times 10^{12}$  nanopartículas/mL al variar el ángulo de medición. En la parte superior se observa dicha evolución para una energía de bombeo de  $5\text{mJ/pulso}$ , mientras que en la parte inferior se muestra para una energía de bombeo de  $29.6\text{mJ/pulso}$ .

En ambos conjuntos de gráficas se puede observar un cambio notorio con respecto a los conjuntos de gráficas de la figura 4.13; ya no se observa una competencia entre picos en el espectro y tampoco un desplazamiento notorio

de la longitud de onda pico del espectro. Sin embargo, sí se observa aún el apagamiento de las longitudes de onda corridas hacia el azul al incrementar el ángulo de medición. Además se puede observar que el FWHM permanece constante en ambos casos, con un valor mayor para la energía de bombeo más alta.

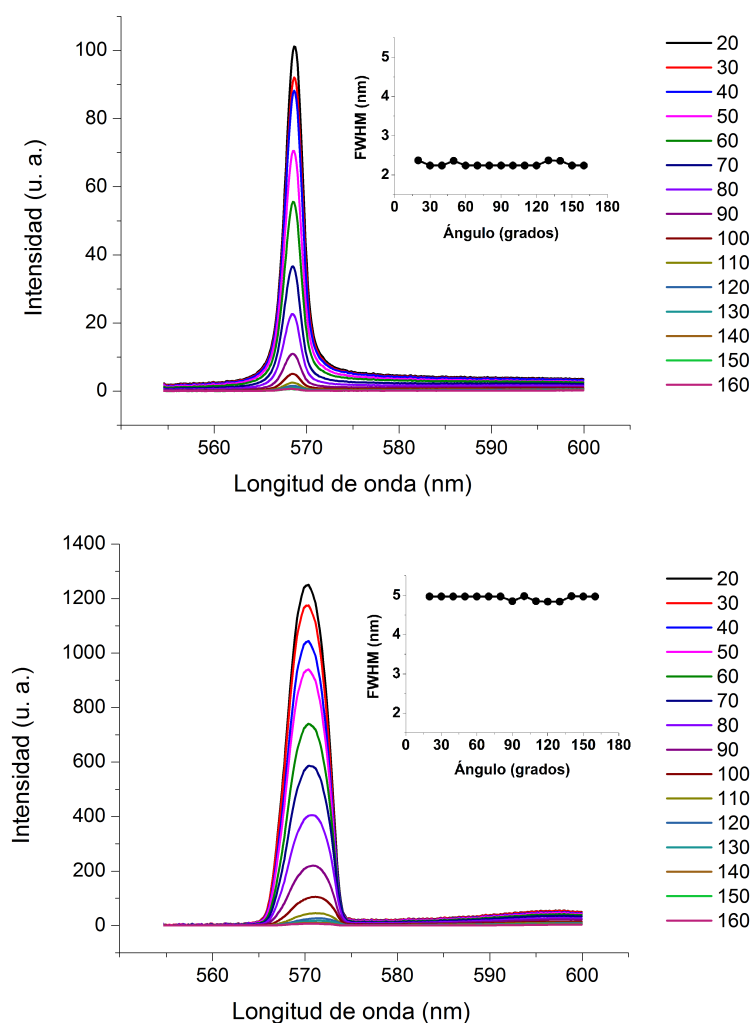


Figura 4.14: Evolución del espectro de emisión láser de la muestra con concentración de  $2,64 \times 10^{12}$  nanopartículas/mL al variar el ángulo de medición. La energía de bombeo fue de 5.0mJ (arriba) y 29.6mJ (abajo). En los recuadros se muestra el FWHM contra el ángulo de medición.

Este comportamiento constante del FWHM contra el ángulo de medición se observó para todas las concentraciones altas, a partir de  $6,30 \times 10^{11}$ , en un intervalo de energías de bombeo de 5.0mJ/pulso a 19.5mJ/pulso. Para las

energías de bombeo mayores se observó una variación en el FWHM, entre los  $20^\circ$  y  $160^\circ$ , menor a 1nm para las concentraciones  $6,30 \times 10^{11}$  y  $1,26 \times 10^{12}$  nanopartículas/mL, y menor a 0.5nm para las concentraciones  $2,64 \times 10^{12}$  y  $3,98 \times 10^{12}$  nanopartículas/mL, lo que es considerablemente menor a la variación ocasionada por el cambio en la energía de bombeo.

Con estos resultados es posible reformular la proposición concerniente al FWHM. Se ha mostrado ya que: 1) el aumento en la energía de bombeo lleva como consecuencia un incremento en el FWHM después de que este último alcanza un valor mínimo, siendo dicho mínimo una consecuencia del incremento en la emisión estimulada; 2) el incremento en el FWHM al variar la energía de bombeo es mayor para las concentraciones de esparcidores más altas, y 3) como se notó en la figura 4.13, la región que contiene una mayor densidad de pigmento no excitado puede ocasionar un apagamiento de las longitudes de onda de emisión más cercanas al azul al absorber parte de la emisión láser proveniente de la región de amplificación.

Sabemos que el incremento en la concentración de esparcidores implica una mayor cantidad de luz de bombeo esparcida dentro del medio aleatorio y, consecuentemente, mayor número de fotones del bombeo absorbidos por el pigmento. En otras palabras, a mayor concentración de esparcidores, habrá un mayor número de moléculas de pigmento excitadas debido al haz de bombeo. Además, el volumen de medio aleatorio que contiene una densidad alta de moléculas de pigmento excitadas será mayor al aumentar la energía del bombeo, ya que éste puede penetrar más en el medio aleatorio entre mayor sea su intensidad. Esto concuerda con el modelo del régimen difusivo expuesto en la sección 2.3, pues la región en donde es absorbida la mayor parte de fotones de bombeo es en donde se genera la emisión láser, y cuando dicha emisión viaja a través de la región en la que las moléculas no están excitadas, hay una alta probabilidad de tener reabsorción y consecuentemente un decremento de la emisión láser. De esta manera, entre más moléculas excitadas por el bombeo haya, menor será la probabilidad de reabsorción de la emisión. Sin embargo, tomando en cuenta el sistema de niveles ensanchados de la molécula de pigmento utilizada, es necesario realizar otra observación: **Si la población de moléculas de pigmento excitadas por el haz bombeo es demasiado alta, la probabilidad de tener una mayor competencia entre longitudes de onda de emisión será mayor, y se requerirá un mayor volumen de medio aleatorio para que la luz recorra, dentro de la región excitada, una longitud de camino óptico suficiente para disminuir el FWHM mediante emisión estimulada.** Es por ello que el FWHM aumenta al incrementar la energía de bombeo.

Con el conjunto de observaciones anteriores, es posible hacer la siguiente proposición: *Para un tamaño fijo de las partículas esparcadoras, existe un volumen óptimo de medio aleatorio, dependiente de la concentración de esparcidores y de la energía de bombeo, para el cual el ancho del espectro a la*

*mitad del máximo cumple las siguientes 2 condiciones:*

- *Tiene el mismo valor para cualquier ángulo de medición*
- *Es el mínimo que se puede alcanzar para la concentración de esparcidosores y energía utilizadas*

Por encima de ese volumen se observará un apagamiento de las longitudes de onda corridas hacia el azul, y por debajo se observará un ensanchamiento del espectro debido a que el camino óptico recorrido por los fotones, dentro del medio aleatorio, no es el suficiente para obtener el máximo de emisión estimulada. Estas condiciones son congruentes además con las observaciones hechas en la sección 4.3.2, en donde se mostró que la luz debe recorrer una cierta longitud de camino óptico, condición necesaria para generar emisión estimulada de intensidad mayor que la de ASE y que la de fluorescencia.

Haciendo una pausa en la discusión, es de suma importancia recordar que en la proposición anterior se ha considerado un tamaño de partículas esparcidasores fijo y una concentración de pigmento fija. Debido a que el tamaño de las partículas modifica el camino libre medio entre esparcidosores, y debido a que la concentración de pigmento modifica la población de moléculas que absorben y emiten, se espera que el volumen óptico dependa también de estos dos parámetros, pero su estudio va más allá del alcance de esta tesis.

Ahora, ¿qué representa ese volumen óptico? Se mencionó en el capítulo dos que, debido a la clara influencia de las características de los medios aleatorios en los cuales se genera el fenómeno láser aleatorio, en los últimos años se ha intentado relacionarlos con la cavidad de un láser convencional. En este caso, el volumen óptico que se plantea en el párrafo anterior está relacionado con una longitud de camino óptico dentro del medio aleatorio.

Como se menciona en la sección 2.3, mientras mayor sea la concentración de esparcidosores, mayor es el tiempo que pasa la luz dentro del medio y, consecuentemente, mayor es la longitud de camino óptico que recorre la luz dentro del mismo. Esto implica que a mayor concentración, mayor debe ser el número de fotones producidos por emisión estimulada y, por lo tanto, menor debe ser el FWHM. Continuando con la analogía con un láser convencional, si se lograra establecer una relación inversamente proporcional entre el FWHM y el tiempo promedio que permanece un fotón dentro del medio, podría establecerse un factor de calidad como el de la ecuación 2.41:  $Q = \tau_p \omega_0$ . Más aún, si se encontrara una relación entre la concentración de esparcidosores y el tiempo de vida promedio de los fotones (mediante la longitud de camino óptico recorrida dentro del medio), podría definirse el factor de calidad para un láser aleatorio específico en términos de concentración de esparcidosores y longitud de onda de la emisión. Este objetivo luce muy ambicioso todavía debido a la dificultad de encontrar dicho tiempo de vida promedio, pero es importante mencionarlo para su consideración en futuros trabajos. Al

respecto, en este trabajo se describe únicamente la relación entre el FWHM y la concentración de esparcidos.

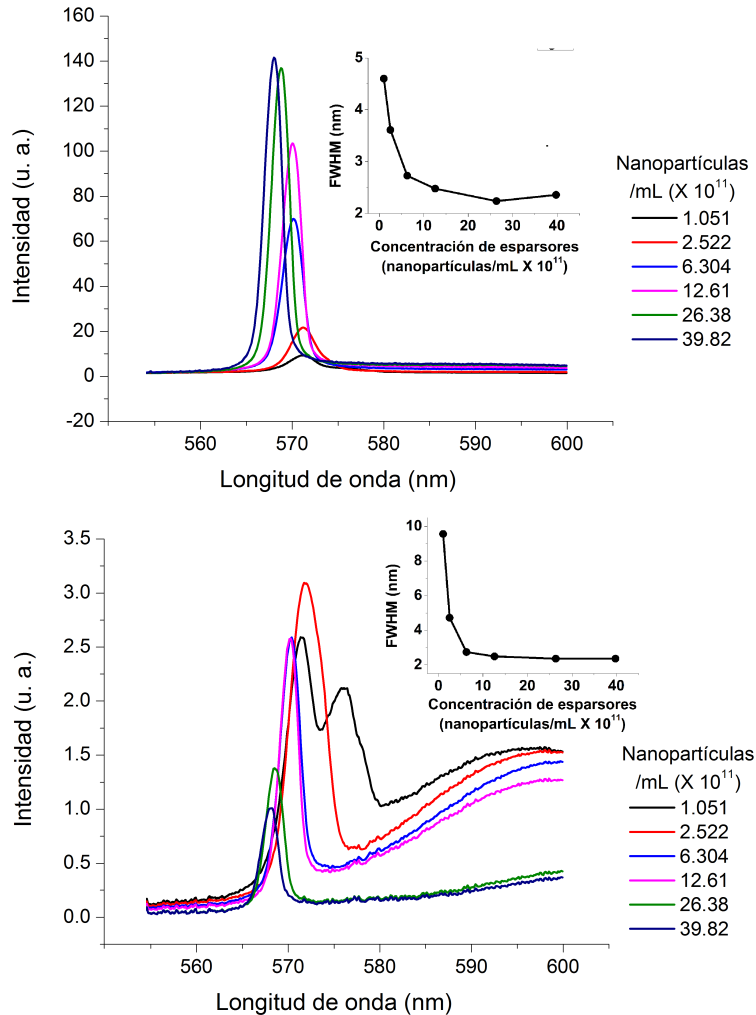


Figura 4.15: Evolución del espectro de emisión láser al variar la concentración de esparcidos para una energía de bombeo fija de 6.3mJ y un ángulo de medición de 40° (arriba) y de 140° (abajo). En los recuadros se muestra el FWHM contra la concentración de esparcidos.

En los recuadros de las figuras 4.15 y 4.16, se puede observar la variación del FWHM contra la concentración de esparcidos para energías de bombeo y ángulos de medición fijos. En dichos recuadros se puede observar cómo el FWHM disminuye al incrementar la concentración de esparcidos, lo que confirma las proposiciones anteriores; a mayor concentración, mayor es la longitud de camino óptico que debe recorrer la luz dentro del medio y,

por lo tanto, será mayor la selección de la longitud de onda por emisión estimulada. De esta manera, con los dos puntos de la proposición hecha, es posible relacionar el FWHM con las características del medio aleatorio.

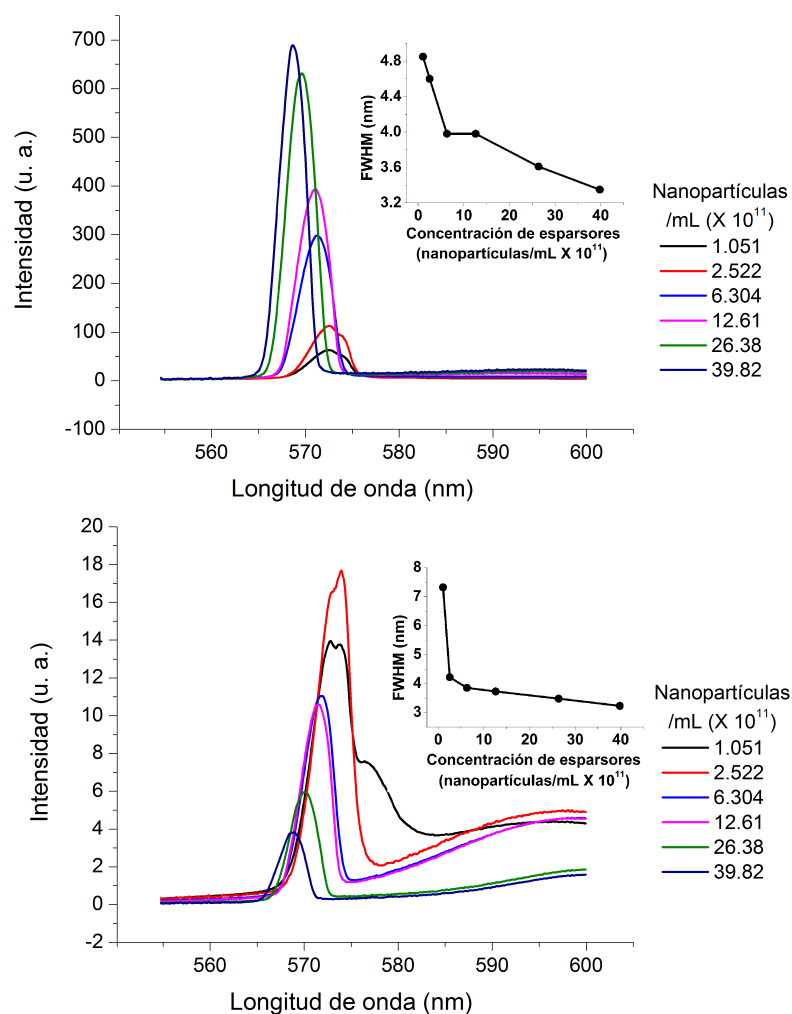


Figura 4.16: Evolución del espectro de emisión láser al variar la concentración de esparcidos para una energía de bombeo fija de 16.8mJ y un ángulo de medición de 40° (arriba) y de 140° (abajo). En los recuadros se muestra el FWHM contra la concentración de esparcidos.

Hasta ahora se ha realizado una descripción de la relación entre las propiedades del medio aleatorio y dos propiedades de la emisión de láser aleatorio, que son la intensidad de la emisión y el FWHM. Sin embargo, falta un parámetro cuyo tratamiento es un tanto más complicado y que se ha aplazado a lo largo de las secciones: la longitud de onda pico de la emisión.

La dificultad que implica tratar esta característica de la emisión del láser aleatorio se debe a la cantidad de elementos involucrados en su caracterización, sobre todo aquéllos que se relacionan directamente con la estructura de niveles de energía de la molécula de pigmento.

En las figuras 4.13 y 4.14 se puede observar que el incremento en el ángulo de medición favorece a las longitudes de onda más grandes, ya sea por el apagamiento de los picos de emisión de longitudes de onda más cortas en el caso de las concentraciones de esparcidores bajas, o por un ligero corrimiento hacia el rojo en el caso de las concentraciones altas. También se puede observar que, para las concentraciones altas, el corrimiento en la longitud de onda al variar el ángulo de medición es cada vez menor.

Esta tendencia se puede explicar con el espectro de absorción y emisión de la molécula de pigmento de la siguiente manera: como se ha discutido a lo largo de esta sección, debido a la absorción del bombeo por parte de las moléculas no excitadas, un ángulo de medición grande implica que la superficie correspondiente se encuentra más lejos de la región de mayor densidad de moléculas excitadas. Consecuentemente, para llegar a dicha superficie, la emisión láser tendrá que atravesar un mayor volumen con moléculas de pigmento no excitadas y tendrá mayor probabilidad de ser absorbida por ellas. Como la molécula de pigmento tiene mayor probabilidad de absorber las longitudes de onda más cortas de su espectro de emisión, el resultado en el incremento del ángulo de medición es el apagamiento de las mismas.

Al incrementar la concentración de esparcidores, el corrimiento hacia el rojo que se presenta al aumentar el ángulo de medición es cada vez menor. Esto se debe a que, tal como se revisó en la sección 4.3.2, un incremento en la concentración de esparcidores implica un mayor número de moléculas de pigmento excitadas por el bombeo. De esta manera, además de un incremento en la longitud de camino óptico recorrido por la luz dentro del medio, a mayor concentración de esparcidores habrá una menor probabilidad de reabsorción de la emisión del láser aleatorio, por lo que las longitudes de onda que decaen primero, es decir las más cortas, tienen una mayor oportunidad de generar emisión estimulada a lo largo de su camino dentro del medio.

Por otro lado, también se ha mostrado que el incremento en la energía de bombeo, para ángulos y concentraciones de esparcidores fijas, también ocasionó un corrimiento hacia el rojo de la longitud de onda de la emisión. Este corrimiento puede deberse a varios factores:

1. *Absorción de estados excitados*: La Rodamina 6G tiene un pico de absorción del primer estado excitado cerca de los 565nm[42], sin embargo, el corrimiento hacia el rojo se observa aún para las concentraciones en las que el pico de emisión está hacia los 572nm, es decir, lejos de la zona de absorción del estado excitado, y ocurre con la misma razón de corrimiento en longitud de onda contra energía de bombeo en ambos casos, por lo que es poco probable que dicho corrimiento se deba a esta



razón.

2. *Aumento de la probabilidad de emisión de longitudes de onda mayores:* Al aumentar la densidad de moléculas en el primer estado excitado, aumenta la probabilidad de que las moléculas tengan emisión estimulada hacia longitudes de onda mayores. Recordemos que, en efecto, el pico de fluorescencia está hacia los 590nm, lo que significa que hay una mayor probabilidad de que las moléculas emitan en dicha longitud de onda. El pico de emisión del láser aleatorio se encuentra corrido hacia longitudes de onda más cortas, pues son las que se emiten más rápidamente. Sin embargo, al aumentar la densidad de moléculas excitadas, aumenta la probabilidad de que se emitan longitudes de onda corridas hacia el pico de fluorescencia. Si a eso se le añade que un incremento en la energía de bombeo implica que se ha incrementado la densidad de moléculas excitadas, y que una concentración de esparcidores fija implica una longitud de camino óptico constante, entonces bajo estas condiciones debe disminuir la selección de la longitud de onda por parte del medio, pues la luz ya no recorre el suficiente camino a lo largo del medio aleatorio como para que las longitudes de onda que decaen primero, es decir las más cortas, puedan generar la mayor cantidad de emisión estimulada.
3. *Aparición de fenómenos de absorción de energía no radiativa por parte de la molécula de pigmento y aumento de la temperatura:* El incremento en la energía de bombeo puede ocasionar que los fenómenos fototérmicos que se han despreciado, tanto en la molécula de pigmento como en el medio esparcidor, puedan cobrar importancia. Sin embargo, el corrimiento hacia el rojo se observa desde las energías de bombeo bajas y es cada vez menor al seguir aumentando la energía de bombeo. Ciertamente es que el incremento en la temperatura del medio altera la estructura de niveles ensanchados de la molécula de pigmento, reduciendo la brecha entre el estado base ensanchado y el primer estado excitado. Sin embargo, para comprobar que dicho ensanchamiento es la causa del corrimiento observado, se requeriría un arreglo para medir fenómenos fototérmicos y ópticos de manera simultánea, por lo que es imposible precisar el motivo de este corrimiento utilizando únicamente los resultados de esta tesis.

La combinación de las 3 tendencias mostradas anteriormente (contra ángulo de medición, contra energía de bombeo y contra concentración de esparcidores) convierte a la caracterización del corrimiento de la longitud de onda, como función de las propiedades del medio, en un problema de mayor grado de dificultad, ya que involucra fenómenos de diversos tipos, principalmente procesos físico-químicos moleculares que van más allá del alcance de este trabajo.

Con estas observaciones concluye la descripción de los resultados, que se obtuvieron a lo largo de la realización del trabajo y que se presentan en esta tesis, acerca de la caracterización realizada de los fenómenos de esparcimiento y láser aleatorio, en términos del ángulo de medición, la energía de bombeo y la concentración de esparcidos.



## Capítulo 5

# Síntesis de resultados y conclusiones

En el capítulo anterior se mostró la dependencia de los fenómenos de esparcimiento y láser aleatorio en términos de tres diferentes parámetros, obteniendo las siguientes caracterizaciones:

- Esparcimiento
  - Como función de la energía de bombeo: se mostró que, dentro del intervalo de energías utilizado, la intensidad de la luz esparcida mantiene una relación lineal contra la energía de bombeo. Esto asegura la estabilidad del medio esparcidor durante la interacción con la radiación incidente.
  - Como función del ángulo de medición: Se mostró que la distribución angular de la luz esparcida varía con la concentración de esparcidores. Esto se debe a que la cantidad de eventos de esparcimiento aumenta con un incremento de dicha concentración. A su vez, este aumento en los eventos de esparcimiento incrementa la longitud de camino óptico dentro del medio, lo que influye de manera directa en la capacidad del medio de generar emisión estimulada si se le introduce un medio activo.
  
- Intensidad de emisión láser
  - Como función de la energía de bombeo: Se exhibió una relación lineal entre la intensidad de la emisión láser y la energía de bombeo, propia del fenómeno láser
  - Como función del ángulo de medición: Se mostró que la intensidad de la emisión láser disminuye al medir a ángulos cada vez mayores. Esto se debe a la reabsorción de la emisión por parte de moléculas de pigmento no excitadas, ya que la densidad de estas últimas es

mayor en las regiones más lejanas a la superficie de incidencia del haz de bombeo.

- Como función de la concentración de esparcidos: Se mostró un incremento de la emisión láser al incrementar la concentración de esparcidos debido a: 1) el incremento en la porción del haz de bombeo que puede capturar el medio al aumentar el número de esparcidos, y 2) el incremento en la longitud de camino óptico que recorre la emisión de las moléculas de pigmento dentro del medio aleatorio, con lo que se puede generar una mayor cantidad de emisión estimulada.

Por otro lado, no se observó un cambio sustancial en la distribución angular de la emisión láser al variar la concentración de esparcidos. Esto debido a la influencia de las moléculas de pigmento, que disminuyen exponencialmente la intensidad del haz de bombeo mientras éste viaja dentro del medio.

- Ancho del pico de emisión láser:
  - Como función de la energía de bombeo: Se observó que, al mantener el ángulo de medición fijo y la concentración de esparcidos fija, el FWHM aumentó al incrementar la energía de bombeo. Este comportamiento se debe a que el aumento en el número de moléculas de pigmento excitadas incrementa la probabilidad de tener competencia entre diferentes longitudes de onda de emisión.
  - Como función del ángulo de medición: Se observó que, por encima de una cierta energía de bombeo dependiente de la concentración de esparcidos, el FWHM se mantuvo constante para todos los ángulos de emisión. Para energías de bombeo por debajo de dicho valor, pero por encima del umbral de emisión láser, se observa un decremento en el FWHM al incrementar el ángulo de medición. Este decremento se debe al apagamiento de las longitudes de onda corridas hacia el azul por parte de las moléculas de pigmento no excitadas. Para energías de bombeo cercanas al umbral de emisión láser, se observaron fluctuaciones en el FWHM a lo largo del barrido angular, ocasionadas por la competencia entre diferentes longitudes de onda de emisión.
  - Como función de la concentración de esparcidos: Se observó una disminución del FWHM al aumentar la concentración de esparcidos. Esto ocurre ya que el aumento en la concentración de esparcidos incrementa longitud de camino óptico que recorre la emisión dentro del medio, favoreciendo la emisión estimulada y disminuyendo el ancho del espectro.

- Longitud de onda pico de la emisión
  - Como función de la energía de bombeo: Se observó que, al mantener el ángulo de medición y la concentración de esparcidores fijos, la longitud de onda pico de la emisión se corre hacia el rojo al incrementar la energía de bombeo. No fue posible determinar con exactitud la causa de este corrimiento, debido a que hay diversos factores involucrados, como la densidad de moléculas de pigmento excitadas y factores térmicos, que no fueron controlados.
  - Como función del ángulo de medición: Se observó que, por encima de cierta energía de bombeo dependiente de la concentración de esparcidores, la longitud de onda pico de la emisión no cambió a lo largo del barrido angular. Por debajo de dicha energía de bombeo, se observó un corrimiento hacia el rojo de la longitud de onda pico del espectro. Este corrimiento se debió al apagamiento de las longitudes de onda más cercanas al azul. El apagamiento fue consecuencia de la reabsorción de la emisión láser por parte de moléculas de pigmento no excitadas. Esto, aunado al resultado respectivo al FWHM, permite definir una cierta energía de bombeo umbral, dependiente de la concentración de esparcidores, por encima de la cual la longitud de onda pico de la emisión láser y el FWHM permanecerán constantes a lo largo del barrido angular. Cumpliendo dichas condiciones, se tendrá un sistema con propiedades espectrales estables.
  - Como función de la concentración de esparcidores: Se observó un corrimiento de la longitud de onda pico de la emisión láser al aumentar la concentración de esparcidores debido a: 1) el aumento en la longitud de camino óptico de la emisión dentro del medio, y 2) el aumento en el número de moléculas de pigmento excitadas simultáneamente. Estos dos factores provocan que las transiciones radiativas de la molécula de pigmento que tienen longitudes de onda más cortas, y que tienen un tiempo de vida medio menor, adquieran mayor oportunidad de generar emisión estimulada durante más tiempo, ocasionando el corrimiento observado en la longitud de onda de la emisión. A su vez, es importante mencionar aquí que el coeficiente de esparcimiento es mayor para las longitudes de onda más cortas, ya que esto también influye, aunque en menor medida, en que éstas recorran una mayor longitud de camino óptico dentro del medio, adquiriendo una probabilidad de generar emisión estimulada mayor que la que tienen las longitudes de onda más grandes.

Con los resultados anteriores se llegó a dos conclusiones importantes acerca del fenómeno láser aleatorio:

- En los láseres aleatorios, para un determinado tamaño de las partículas esparcidoras y para un medio activo determinado, existe un volumen óptimo de medio aleatorio tal que, siendo dependiente de la concentración de esparcidores y de la energía de bombeo, el FWHM será el mismo para todos los ángulos de medición y será el mínimo que se puede alcanzar en ese sistema.
- El ángulo de medición es un factor fundamental que se debe tomar en cuenta en los sistemas láser aleatorio. Esto queda confirmado si se toman en cuenta todas las variaciones en el espectro de emisión que se observaron para diferentes ángulos de medición.

La importancia del primer punto es que establece un objeto de estudio que puede mejorar el entendimiento de estos sistemas y, además, puede facilitar la comparación entre diferentes tipos de láseres aleatorios. Esto debido a que el volumen óptimo del que se habla en esta tesis debe ser un parámetro propio de dichos sistemas, y si se logra establecer una relación entre los volúmenes críticos de diferentes láseres aleatorios, se podría llegar a realizar predicciones y construcciones controladas de estos láseres.

La importancia del segundo punto es que señala que las propiedades espectrales de la emisión de los láseres aleatorios pueden variar dependiendo del ángulo de emisión. Esto puede complementar los esfuerzos que se han hecho recientemente por tratar de establecer las características observables de los láseres aleatorios. Por ejemplo, en la referencia [29] se proponen varias características que se deben observar en la emisión de un láser aleatorio y se comparan varias características de los sistemas aleatorios utilizados. Sin embargo, en ese trabajo nunca se especifica el ángulo de medición de los espectros que se comparan. De esta manera, el método aquí propuesto puede mejorar la comparación entre diferentes tipos de láseres aleatorios.

Conectando las dos conclusiones obtenidas, el volumen óptimo de medio aleatorio que se comenta en esta tesis establece las condiciones que debe tener un sistema láser aleatorio tal que, tomando en cuenta las condiciones de tamaño de partícula y medio activo, sus propiedades espectrales no presenten dependencia en el ángulo de medición, en el caso del FWHM, o varíen muy poco, en el caso de la longitud de onda pico.

Asimismo, en este trabajo se realizó una descripción del fenómeno láser aleatorio que da pie a estudios más minuciosos acerca de las propiedades del mismo, tales como su coherencia espacial, su polarización, su dependencia con la temperatura y su aplicación en diferentes medios coloidales; así como a estudios que varíen otros parámetros experimentales, como lo son el volumen de la muestra, la distancia y el tiempo de observación.

Por otro lado, con base en la dependencia del fenómeno en los parámetros implicados, se ha planteado un método para la caracterización de un medio capaz de producir emisión de láser aleatorio. Dicho método también puede ser útil para la caracterización de la emisión misma con miras a otras aplicaciones, como la identificación de muestras de diferentes naturalezas. Sin embargo, en este trabajo se ha tratado con un medio simplificado con componentes bien caracterizados a lo largo de los años, como son el dióxido de silicio y la Rodamina 6G. Para posteriores aplicaciones en áreas con gran interés en la caracterización de medios aleatorios, como la medicina o la biología, el problema aumentará enormemente su complejidad, ya que las sustancias utilizadas en dichas áreas tienen muchos más componentes que responden de manera diferente ante la interacción con la luz, volviendo mucho más difícil su estudio por el método aquí planteado.

Como última conclusión, en este trabajo se ha mostrado un método de caracterización del fenómeno láser aleatorio en un medio coloidal; se llegó a dos conclusiones importantes acerca del fenómeno láser aleatorio, que son la existencia del volumen óptimo de medio aleatorio y la importancia de las mediciones angulares, y se da pie al perfeccionamiento del método utilizado si se controlan parámetros como la temperatura de la muestra y se miden propiedades como la polarización y la coherencia de la emisión.





# Referencias

1. Quinten, M. (2011) *Optical properties of nanoparticle systems* 1a Edición, Wiley-VCH-Verl, Weinheim ISBN:978-3-527-41043-9.
2. van de Hulst, H. C. (1981) *Light scattering by small particles*. 1a Edición, Dover Publications, New York ISBN:0-486-64228-3.
3. van de Hulst, H. C. (1980) *Multiple Light Scattering. Tables, formulas and applications* Vols. 1 y 2 Academic Press, San Diego.
4. Verdeyen, J. T. (1995) *Laser electronics* 3a edición, Prentice Hall, New Jersey ISBN:0-13-706666-X.
5. Svelto, O. (1989) Hanna, D. *Principles of lasers* 3a edición, Plenum Press, New York ISBN:0-306-42967-5.
6. Greenwood, N. N.; Earnshaw, A. (1984) *Chemistry of the Elements* 2a edición, Pergamon Press, Oxford, pp. 393-99. ISBN 0-08-022057-6.
7. Gottardo, S. (2004) *Tunable photonic materials and random lasers*. Università degli studi di Firenze & European Laboratory for Non-linear Spectroscopy.
8. Cuando, N. (2011) *Láseres aleatorios de tinte basados en partículas de SiO<sub>2</sub>*. Universidad Nacional Autónoma de México.
9. Gacría, C. (1996) *Fotofísica en medios condensados (Caracterización de láseres de colorante)*. Instituto Nacional de Astrofísica, Óptica y Electrónica.
10. Redding, B., Choma M. A., Cao, H. (2012) *Nature Photonics* **90**, 355-359.
11. Polson, R. C., Vardeny, Z. V. (2004) *Appl. Phys. Lett.* **85** 1289-1291.
12. Lu, M. L., Lin, H. Y., Chen, T. T., Chen, Y. F. (2011) *Appl. Phys. Lett.* **99**, 091106.
13. Einstein, A. (1917) *Physics Zeitsch* **18** 121, 63-77.

14. Shank, C. V. (1975) *Rev. of Mod. Phys.* **47**, 3.
15. Penzkofer, A., Lu, Y., (1986) *Chemical Physics* **103**, 399-405.
16. Fu, H., Haken, H. (1987) *Phys. Rev. A* **36**, 4802.
17. Fu, H., Haken, H. (1988) *J. Opt. Soc. Am. B* **5**, 899.
18. Shank, C. V. (1975) *Rev. Mod. Phys.* **47**, 649-657.
19. Cao, H., Zhao, Y. G., Ho, S. T., Seeling, E. W., Wang, Q. H., H. Chang, R. P. (1999) *Phys. Rev. Lett.* **82**, 11, 2278-2281.
20. Wiersma, D. S., Lagendijk, A. (1996) *Phys. Rev. E* **54**, 4.
21. Stöber, W., Fink, A., (1968) *Journal of Colloid and Interface Science* **26**, 62-69.
22. Villagrán-Muniz, M., Garcia-Segundo, C., Ranea-Sandoval, H. F., Gogorza C., Bilmes, G. M. (1995) *Appl. Phys. B* **61**, 361-366.
23. Magde, D., Wong, R., Seybold, P. G. (2002) *Photochemistry and Photobiology* **75**, 4, 327-334.
24. Stracke, F. et al. (1999) *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **126**, 51-58.
25. Menzel, R., Thiel, E. (1998) *Chem. Phys. Lett.* **291**, 237.
26. Gottardo, S., Sapienza, R., García, P. D., Blanco, A., Wiersma D. S., López, C. (2008) *Nat. Phot.* **2**, 429-432.
27. Redding, B., Choma, M. A., Cao, H. (2011) *Optics Letters* **36**, 17.
28. Brito-Silva, A. M., Galembeck, A., Gomes, A. S. L., Jesus-Silva, A. J., de Araújo, C. B. (2010) *J. Appl. Phys.* **108**, 033508.
29. van der Molen, K. L., Mosk, A. P., Lagendijk, A. (2007) *Optics Communications* **278**, 110-113.
30. Yang, L., Feng, G., Yi, J., Yao, K., Deng, G., Zhou, S. (2011) *Applied Optics* **50**, 13.
31. Letokhov, V. S. (1967) *JETP Letters* **5**, 212-215.
32. Markushev, V. M., Zolin V. F., Briskina, Ch. M. (1986) *Sov. J. Quantum Elec.* **16**, 281-283.
33. Andreasen, J., Astaryan, A. A., Botten, L. C., Byrne, M. A., Cao, H., Ge, L., Labonté, L., Sebbah, P., Stone, A. D., Türeci H. E., Vanneste, C. (2011) *Advances in Optics and Photonics* **3**, 1.

34. Wiersma, D. S. (2008) *Nature Physics* **4**, 359-367.
35. Vanneste, C., Sebbah, P., Cao, H. (2007) *Phys. Rev. Lett.* **98**, 143902.
36. Fallert, J., Dietz, R. J. B., Sartor, J., Schneider, D., Klingshirn, C., Kalt, H. (2009) *Nature Photonics* **3**, 279 - 282.
37. Wiersma, D. S. (2009) *Nature Photonics* **3**, 246 - 248.
38. Ling, Y., Cao, H., Burin, A. L., Ratner, M. A., Liu, X., Chang, R. P. H. (2001) *Phys. Rev. A*, **64**, 063808.
39. Cao, H. (2003) *Waves in Random Media* **13**, 3.
40. Meng, X., Fujita, K., Murai, S., Tanaka, Katsuhisa (2009) *Phys. Rev. A* **79**, 053817.
41. Tulek, A., Polson, R. C., Vardeny, Z. V. (2010) *Nature Physics* **6**, 303 - 310.
42. Noginov, M. A., Caulfield, H. J., Noginova, N. E., Venkateswarlu P. (1995) *Optics Communications* **118** 430-437.