
ESTUDIO TEÓRICO DE LA MEDIDA DEL COEFICIENTE DE DIFUSIÓN EN LÍQUIDOS POR MÉTODOS ÓPTICOS DE INTERFEROMETRÍA HOLOGRÁFICA

Presentado por:

Yailinn Yadiana Calvo De Armas

**GRUPO ÓPTICA MODERNA
UNIVERSIDAD DE PAMPLONA**

**UNIVERSIDAD DE PAMPLONA
FACULTAD DE CIENCIAS BÁSICAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA Y GEOLOGÍA
PAMPLONA, NORTE DE SANTANDER**

2021

ESTUDIO TEÓRICO DE LA MEDIDA DEL COEFICIENTE DE DIFUSIÓN EN LÍQUIDOS POR MÉTODOS ÓPTICOS DE INTERFEROMETRÍA HOLOGRÁFICA

Presentado por:

Yailinn Yadiana Calvo De Armas

**Trabajo de Grado para optar al título de
Físico**

Directora:

Dra. Sc. Martha Lucía Molina Prado

**UNIVERSIDAD DE PAMPLONA
FACULTAD DE CIENCIAS BÁSICAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA Y GEOLOGÍA
PAMPLONA, NORTE DE SANTANDER**

2021

A mis padres, por siempre motivarme
a aprovechar mis virtudes;
a mis abuelos, por ser el apoyo constante y
necesario en momentos difíciles.

AGRADECIMIENTOS

El actual documento es resultado del esfuerzo y dedicación de múltiples personas. Aun cuando he sido yo quien lo ha escrito, su culminación y presentación no hubiese sido posible sin la cooperación constante y desinteresada de todos los seres que seguidamente nombraré, pues si son aquí mencionados es debido a que el apoyo brindado fue indispensable en tiempos difíciles.

El agradecimiento principal es para Dios y la Virgen María Auxiliadora, ya que fueron Ellos los dadores de salud, bienestar, fortaleza y, sin duda, sabiduría y disposición para salir adelante y culminar con éxito mi proceso formativo.

En segunda instancia y de manera muy sincera y especial, agradezco a la Dra. Martha Lucía Molina Prado por ofrecerme la oportunidad de hacer parte de su grupo de investigación y principalmente por asumir la responsabilidad de dirigir este trabajo, brindándome su constancia, experiencia y paciencia para conseguir tan soñado logro.

Del mismo modo, no puedo pasar por alto agradecer a todos y cada uno de mis compañeros de carrera, pues durante cinco años fueron un apoyo eficaz frente a las dificultades; espero habérselos retribuido de la manera más precisa.

A la Universidad de Pamplona y a los docentes que aquí conocí, pues siempre estuvieron dispuestos a brindar la ayuda necesaria en cada momento; al Departamento de Física y Geología, principalmente a los integrantes del Laboratorio de Metrología Óptica ya que fueron ellos quienes contribuyeron en este último proceso; a los jurados evaluadores de éste trabajo por regalarme su tiempo para la lectura del mismo y a su vez por sus aportes que contribuyeron enormemente al enriquecimiento de este documento.

Finalmente, y desde el sentimiento más gratificante que haya sentido nunca, a mi familia, particularmente a mis padres y abuelos por todos los sacrificios realizados día con día en pro de un logro, que ahora también es de ellos.

ÍNDICE

	Pág.
1. RESUMEN	1
2. MÉTODOS UTILIZADOS PARA EL CÁLCULO DEL COEFICIENTE DE DIFUSIÓN (CD)	2
2.1. Fenómeno de Difusión.....	2
2.2. Coeficiente de Difusión (CD).....	6
2.3. Métodos químicos de estimación en líquidos binarios	8
2.3.1. Coeficientes de difusión en soluciones de NO electrolitos.....	8
2.3.2. Coeficientes de difusión en soluciones de electrolitos.	13
2.4. Métodos experimentales para la determinación de CD	15
3. EFECTO FOTORREFRACTIVO	22
3.1. Modelo de Transporte de Bandas	23
3.2. Materiales Fotorrefractivos	26
3.3. Propiedades ópticas de los materiales fotorrefractivos.....	29
4. INTERFEROMETRÍA HOLOGRÁFICA	31
4.1. Grabación y Reconstrucción de Hologramas.	33
4.2. Generación de patrones de IH	38
4.2.1. Registro y reconstrucción de un Interferograma Holográfico de Doble Exposición (IHDE).....	38
4.2.2. Registro y reconstrucción de un Interferograma Holográfico de Tiempo Real (IHTR).....	41
4.2.3. Registro y reconstrucción de un Interferograma Holográfico de Tiempo Promediado (IHTP).....	43

5. FUNDAMENTO TEÓRICO PARA EL CÁLCULO DEL COEFICIENTE DE DIFUSIÓN (CD) UTILIZANDO INTERFEROMETRÍA HOLOGRÁFICA (IH)	45
5.1. Estudios previos de la aplicación de la IH en la determinación del CD	45
5.2. Cálculo del CD utilizando IHDE.....	53
5.2.1. Descripción del método de cálculo	66
5.3. Utilización de cristales fotorrefractivos como medios de registro de un IH	69
5.4. Ventajas de la implementación de la IH en el proceso de la difusión	74
CONCLUSIONES	76
APÉNDICES	78
Apéndice 1. Solución de la Segunda Ley de Fick o Ecuación de Difusión.	78
Apéndice 2. Relación lineal entre el gradiente de índice de refracción y la variación de concentración.....	83
REFERENCIAS	85

1. RESUMEN

Con la finalidad de determinar la técnica interferométrica más adecuada para el cálculo del coeficiente de difusión (CD) en sustancias en fase líquida, en el presente trabajo se realiza un estudio teórico de la medición del CD en líquidos utilizando la técnica óptica de Interferometría Holográfica (IH). Se tiene en cuenta como medio de registro un cristal fotorrefractivo, aprovechando que no se necesita revelado.

Para llevar a cabo el estudio, se realizó una revisión de las temáticas involucradas, como IH, el concepto de difusión y el efecto fotorrefractivo. A partir de la apropiación de estas temáticas, se identifican los tipos de IH: Doble Exposición, Tiempo Real y Tiempo Promediado.

Finalmente, se describe el análisis teórico fundamental para el cálculo del coeficiente de difusión en sustancias líquidas, teniendo en cuenta la técnica óptica de Interferometría Holográfica de Doble Exposición (IHDE).

Palabras claves: Difusión, interferometría, holografía, coeficiente de difusión.

2. MÉTODOS UTILIZADOS PARA EL CÁLCULO DEL COEFICIENTE DE DIFUSIÓN (CD)

Desde mediados del siglo XIX, la difusión ha sido analizada ampliamente en el campo científico. Este proceso se ha vuelto de gran interés para físicos, químicos e ingenieros, pues juega un papel importante en aquellos sistemas en los que se implica de alguna manera la transferencia de materia [1].

2.1. Fenómeno de Difusión

La difusión, en su descripción más básica, hace alusión a un fenómeno de transporte, más específicamente, al transporte de materia [2]; en la literatura, autores como Crank [3] señalan que la difusión es el proceso mediante el cual la materia se transporta en un sistema, de una región de alta concentración a una región de baja concentración, como resultado de movimientos moleculares aleatorios. El resultado de este fenómeno es la mezcla gradual de los materiales hasta que las concentraciones llegan a ser las mismas.

En términos más descriptivos, la difusión se refiere al transporte neto de elementos de una sola fase (sólido, líquido o gas) en ausencia de mezcla, ya sea por métodos mecánicos o por convección. Teórica y experimentalmente se ha demostrado la existencia de múltiples tipos de difusión, las cuales dependen del proceso que las genere: Difusión de presión (gradientes de presión), difusión térmica (gradientes de temperatura), difusión forzada (campos de fuerza externos) y aquella generada por gradientes de concentración [4].

En el presente trabajo, se desarrollará el estudio teórico únicamente del último caso, es decir, se tomará en cuenta la difusión isotérmica, isobárica y donde no existen campos de fuerzas externas aplicados.

Para desplegar el análisis, deben tenerse claramente definidos los conceptos de densidad de flujo y potenciales de difusión, pues el foco principal del

presente estudio, el coeficiente de difusión, es la constante de proporcionalidad que existe entre ellos [4]. En esta línea de ideas se tiene que:

$$J = \frac{dn_j}{dt} \cdot \frac{1}{A} \quad (2.1)$$

donde J es la densidad de flujo o flujo difusivo, el cual representa la variación de moles en el tiempo (dn_j/dt) o flujo molar a través del área de un plano; además se ha comprobado que el flujo molar debido al movimiento del fluido, a través de un plano es proporcional al área (A) del mismo y al gradiente de concentración (dC/dx):

$$\frac{dn_j}{dt} = -DA \frac{dC}{dx} \quad (2.2)$$

Combinando (2.1) y (2.2):

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (2.3)$$

Ésta fue precisamente la expresión a la que llegó Fick en su estudio de difusión, pues en 1855 reconoció la analogía referente a los movimientos moleculares aleatorios que existía entre la transferencia de calor y la difusión, siendo el primero en plantear la base cuantitativa del transporte de materia, a partir de la ecuación de conducción de calor, derivada por Fourier en años anteriores. En la expresión (2.3), él planteó que la velocidad con que se transfiere una sustancia que se difunde en el área unitaria de una sección, lo que se conoce como flujo de materia, es proporcional a su gradiente de concentración medido en dicha sección, con un factor de proporcionalidad D ; es precisamente esta hipótesis en la que se sostiene la teoría matemática de la difusión, siendo la expresión anteriormente mencionada la conocida 1^{ra} Ley de Fick en una dimensión. A dicho factor de

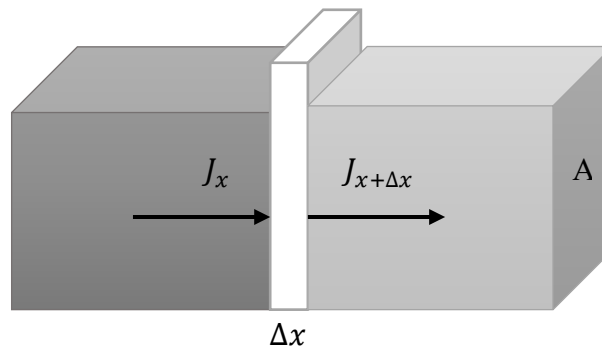
proporcionalidad D , Fick lo llamó “constante que depende de la naturaleza de las sustancias”, siendo identificado luego como coeficiente de difusión [5].

Como se mencionó en un principio, el paso aleatorio de las moléculas se lleva a cabo desde las regiones con mayor concentración hacia las regiones de menor concentración, generando que el flujo de sustancia se de en el sentido opuesto del gradiente de concentración; de ahí que la expresión contenga el signo negativo.

Teniendo en cuenta el coeficiente de difusión como punto principal de interés hay que considerar que dependiendo del caso, éste se toma como una constante (difusión en soluciones diluidas), depende intrínsecamente de la concentración (difusión en polímeros altos) o es independiente de la misma si esta y J se expresan en la misma unidad de cantidad, teniendo así unidades de $\frac{cm^2}{s}$ [3].

Ahora bien, es notable que en la expresión (2.3) solo se tienen en cuenta variaciones de la concentración respecto a la posición y no al tiempo, lo que se opone a los sistemas reales que son estudiados.

Figura 2.1.1. Desarrollo del proceso difusivo gracias a la variación de la posición y del tiempo.
Fuente: Autor



En la figura 2.1.1. se considera entonces un estado no estacionario donde los gradientes también son generados por la evolución temporal, aquí dos sustancias de fase líquida y con concentraciones distintas se encuentran inicialmente separadas por una barrera que impide que el proceso de difusión tenga lugar. El número de moles de la sustancia que se difundirá, a partir del punto x_0 , por unidad de tiempo se puede expresar como la

densidad de flujo por el área $J_x(x_0) \cdot A$ de acuerdo a (2.1), por lo que al comenzar la difusión, es decir, cuando el tabique sea eliminado, el flujo molar de la sustancia, ahora en difusión, que se desplaza por $x + \Delta x$ sería $J_x(x_0 + \Delta x) \cdot A$. En consecuencia, la variación en el número de moles de la sustancia que se difunde por unidad de tiempo en el sistema será:

$$\frac{dn_j}{dt} = J_x(x_0) \cdot A - J_x(x_0 + \Delta x) \cdot A = A[J_x(x_0) - J_x(x_0 + \Delta x)] \quad (2.4)$$

Teniendo en cuenta el volumen del tabique $V = A \cdot \Delta x$ y dividiendo esta última ecuación por el mismo, se obtiene:

$$\frac{1}{A \cdot \Delta x} \frac{\partial n}{\partial t} = \frac{1}{A \cdot \Delta x} A[J_x(x_0) - J_x(x_0 + \Delta x)] \quad (2.5)$$

Donde $n/V = C$, por lo que la parte izquierda expresa que la concentración de la sustancia que se difunde (soluto), variará respecto a la posición y el tiempo, reconociendo que, para un tiempo infinito, se alcanzará una disolución homogénea de concentración:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{[J_x(x_0) - J_x(x_0 + \Delta x)]}{\Delta x} \quad (2.6)$$

En el límite, cuando se retira el tabique y $\Delta x \rightarrow 0$, la expresión (2.6) coincide con la definición de derivada de una función $\left(\frac{\partial f}{\partial x} = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{f(x+\Delta x) - f(x)}{\Delta x}\right)$:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{\partial J_x}{\partial x} \quad (2.7)$$

Sustituyendo el flujo difusivo de la primera ley de Fick (2.3):

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x} \left(-D \frac{dC}{dx}\right) \quad (2.8)$$

Suponiendo que D no depende de la concentración, y por lo tanto tampoco de la posición, la expresión (2.8) toma la forma:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (2.9)$$

Ésta es la segunda Ley de Fick, también conocida como ecuación de difusión, e indica la manera en que la difusión causa que la concentración cambie con el tiempo. En dos o más dimensiones se hace uso del laplaciano que generaliza la segunda derivada, teniendo que $\frac{\partial C}{\partial t} = D \nabla^2 C$.

2.2. Coeficiente de Difusión (CD)

En la ecuación (2.9) se considera que el CD es independiente de la concentración, pero en el estudio de sistemas difusivos reales, este coeficiente es una función de la concentración, por lo que a la hora de efectuar el cálculo, para casos experimentales, hay que identificar si, dado el sistema en que la difusión se desarrolla entre dos soluciones, la diferencia en las concentraciones es muy pequeña (CD diferencial) o si por el contrario, es lo bastante significativa, implicando un cambio apreciable de concentración durante el proceso (CD integral).

En los análisis de tipo teórico, el que toma mayor relevancia es el CD diferencial pues es el más fácil de predecir, haciendo referencia a la teoría de sustancias en fase líquida, aunque imposible hacerlo de manera rigurosa, por lo que se recurre a realizar determinaciones aproximadas desde la utilización de pequeños gradientes de concentración.

Definido esto, de acuerdo a Albright y Mills [6] hay que determinar el tipo de proceso difusivo a estudiar, pues según sea este se pueden distinguir [1]:

- Coeficiente de intradifusión (D_A^t), a veces conocido como CD de trazador, utilizado para sistemas en los que se sigue la difusión de un componente en específico, en el seno de una mezcla homogénea.

- Coeficiente de auto difusión (D_{AA}), que corresponde a un caso especial de intradifusión en el que el sistema consta de un solo componente químico.
- Coeficiente de difusión mutua (D_{AB}), con el que se estudia la difusión en una mezcla compuesta por dos especies químicas; en ocasiones se utiliza el término CD de interdifusión.

Los coeficientes nombrados con anterioridad pueden ser calculados para diferentes tipos de difusión, dentro de las cuales se encuentran la libre, restringida o en estado estacionario, refiriéndose cada una a: el proceso que se da entre las sustancias en análisis antes de que este llegue a las paredes de la celda; la difusión que es estudiada cuando se alcanzan dos puntos específicos de los límites del recipiente y; aquella en la que la composición no cambia con el tiempo, es decir que no hay flujo de materia debido a que no existe un gradiente de concentración. Esta última es estudiada cuando el fenómeno se analiza en sólidos.

En el presente estudio teórico del cálculo del CD en sustancias líquidas, se desarrolla el análisis a partir del transporte de materia en una mezcla de dos componentes, antes de que se toquen las paredes de la celda; se está interesado en el valor que representa la facilidad con que un soluto en particular se mueve en un disolvente determinado, es decir, se toma como dato fundamental el **coeficiente de difusión mutua** (D_{AB}) en condiciones de **difusión libre**.

Para encontrar una expresión para el cálculo de este, es necesario solucionar la ecuación (2.4) (ver solución en Apéndice 1), para luego utilizar dicha solución en el desarrollo matemático a partir métodos ópticos de IH (Capítulo 5).

2.3. Métodos químicos de estimación en líquidos binarios

Desde un primer momento se ha mencionado que en el presente trabajo el estudio teórico para la estimación del CD se llevará a cabo en sustancias en fase líquida conformadas por dos componentes, es decir, aquellos líquidos que comúnmente se conocen como binarios. A partir del enfoque químico estos se dividen en dos tipos; aquellos en que existen iones libres debido a su composición, siendo capaces de conducir electricidad (electrolitos) y, esos en los que no se disocian iones inhabilitando su comportamiento como conductores (no electrolitos).

Ahora bien, desde que Fick desarrolló su 1ª Ley básica de la difusión, han sido propuestos gran número de métodos para calcular los coeficientes de difusión, siendo notable que los modelos para estimarlos en líquidos no son tan exactos como para gases. En un líquido la difusividad, aumenta cuando aumenta la temperatura, disminuye cuando aumenta el peso molecular, y casi no es afectada por la presión, por lo que químicamente aún no se ha propuesto un método completamente satisfactorio para el cálculo de CD.

La difusividad depende fuertemente de la concentración, por lo que en muchos casos sólo puede estimarse para concentraciones muy bajas, es decir a dilución infinita (indicado con un superíndice cero). Por lo tanto, D_{AB}^0 representa la difusividad de A a dilución infinita en B; es decir, que cada molécula de A está rodeada prácticamente de B puro [4].

A continuación, se mencionarán algunas aproximaciones teóricas desarrolladas con el fin de obtener valores cercanos de CD en líquidos binarios a dilución infinita, tanto en no electrolitos como en electrolitos.

2.3.1. Coeficientes de difusión en soluciones de NO electrolitos

- *Modelo de Stokes-Einstein*

Desarrollado desde la teoría hidrodinámica [2], en este modelo se asume que A es un soluto esférico moviéndose en un solvente B viscoso.

Si el fluido no se desliza en la superficie de la partícula que se difunde:

$$D_{AB}^0 = \frac{k_B T}{6\pi\mu_B r_A} \quad (2.11)$$

donde k_B es la constante de Boltzman, T es la temperatura μ_B es la viscosidad del solvente B y r_A el radio (hipotético) del soluto.

Para el caso en que el fluido no se adhiera sobre la sustancia que se difunde:

$$D_{AB}^0 = \frac{k_B T}{4\pi\mu_B r_A} \quad (2.12)$$

Este método sólo da resultados confiables para solutos de estructura molecular aproximadamente esférica y alto peso molecular (como es el caso para algunos polímeros y biomoléculas). Para moléculas que no cumplen con estas características, este modelo es de limitada aplicación práctica ya que llega a tener errores muy altos, pero se ha usado como base para desarrollar otras correlaciones.

- *Modelo de Wilke-Chang:*

Una correlación más antigua pero aun ampliamente utilizada para D_{AB}^0 , la técnica de Wilke-Chang es, en esencia, una modificación empírica de la relación de Stokes-Einstein:

$$D_{AB}^0 = 7.4 \times 10^{11} \frac{(\phi M_B)^{0.5} T}{\mu_B V_A^{0.6}} \quad (2.13)$$

donde:

D_{AB}^0 es el coeficiente de difusión mutua del soluto A en muy bajas concentraciones en el solvente B, cm^2/s .

M_B es el peso molecular del solvente B, g/mol .

T es la temperatura en Kelvin [K].

μ_B es la viscosidad del solvente B, cP (centipoise).

V_A es el volumen del soluto a su temperatura de ebullición normal, cm^3/mol .

ϕ es el factor de asociación del solvente B, (2.6 para agua, 1.9 para metanol, 1.5 para etanol, y 1.0 si no es un solvente asociado), adimensional.

El modelo de Wilke-Chang es bastante usado, pero en algunos casos puede llegar a tener errores elevados. Este método no debe emplearse cuando el soluto es agua.

- *Método de Tyn y Calus:*

Estos autores han propuesto que D_{AB}^0 puede ser estimado por la relación:

$$D_{AB}^0 = 8.93 \times 10^{-8} \left(\frac{V_A}{V_B^2} \right)^{\frac{1}{6}} \left(\frac{P_B}{P_A} \right)^{0.6} \frac{T}{\mu_B} \quad (2.14)$$

donde:

V_B es el volumen del soluto a su temperatura de ebullición normal, cm^3/mol .

P_A y P_B son paracoros para el soluto y el solvente; están relacionados a la tensión superficial del líquido, $P = V\sigma^{1/4}$, siendo σ la tensión superficial en $dyn/cm = g/s^2 = 10^{-3}N/m$ y V es el volumen molar cm^3/mol , ambos medidos a la misma temperatura. Por tanto, las unidades de P son $cm^3 \cdot g^{1/4}/s^{1/2} \cdot mol$. Estos valores son dados en tablas químicas.

Al emplear este método, los errores suelen estar por debajo del 10%.

El método tiene las siguientes restricciones:

1. No se debe emplear para difusión en solventes viscosos (alrededor de 20 cP o más).

2. Si el solvente es agua, usar los siguientes valores para el volumen molar y el paracoro:

$$V_B = V_{H_2O} = 18.7 \frac{cm^3}{mol}$$

$$P_B = P_{H_2O} = 52.6 cm^3 \cdot g^{\frac{1}{4}}/s^{\frac{1}{2}} \cdot mol$$

3. Si el soluto es agua, se debe considerar como un dímero y duplicar el volumen molar y el paracoro, por lo que se usa:

$$V_A = V_{H_2O} = 37.4 \frac{cm^3}{mol}$$

$$P_A = 2P_{H_2O} = 105.2 cm^3 \cdot g^{\frac{1}{4}}/s^{\frac{1}{2}} \cdot mol$$

4. Si el soluto es un ácido orgánico y el solvente no es metanol ni butanol, el ácido se debe tratar como un dímero, por lo que V_A , y P_A se deben multiplicar por dos.
5. Para el caso de solutos no polares difundiendo en monoalcoholes, los valores de V_B y P_B se deben multiplicar por un factor numéricamente igual a $8\mu_B$ donde μ_B es la viscosidad del solvente en cP.

Si se dispone de la tensión superficial de los componentes puros, la ecuación de Tyn y Calus se puede reacomodar haciendo uso de la definición del paracoro para llegar a:

$$D_{AB}^0 = 8.93 \times 10^{-8} \left(\frac{V_B^{0.266}}{V_A^{0.433}} \right) \left(\frac{\sigma_B}{\sigma_A} \right)^{0.15} \frac{T}{\mu_B} \quad (2.15)$$

Donde la tensión superficial de cada componente debe ser evaluada a la temperatura de ebullición correspondiente.

- *Método de Tyn y Calus simplificado:*

Muchos líquidos orgánicos tienen valores similares de tensión superficial, por lo que su efecto en el parámetro en la ecuación de Tyn y Calus se puede despreciar, simplificándose a:

$$D_{AB}^0 = 8.93 \times 10^{-8} \left(\frac{V_B^{0.266}}{V_A^{0.433}} \right) \frac{T}{\mu_B} \quad (2.16)$$

Esta ecuación no es aplicable si las tensiones superficiales son muy diferentes. Por lo tanto, no se debe usar si uno de los componentes es agua, que tiene una tensión superficial muy elevada.

En la obra de Reid, Prausnitz y Poling [4] se tratan más a fondo cada uno de estas relaciones, y otras desarrolladas a partir de estas, incluyendo tablas y gráficas donde se muestran los valores utilizados para cada parámetro de cada expresión, comparándolas entre ellas. Además, Ghai, Ertl y Dullien [7] llevaron a cabo una revisión bastante exhaustiva, describiendo fenomenológicamente el proceso de la difusión, desde las diversas teorías, modelos y métodos de difusión en mezclas binarias, tratando su investigación de un año después [8] sobre las teorías de mutua y auto difusión, en la que llevaron a cabo comparaciones precisas de estas con métodos experimentales.

De este apartado, se puede concluir que no se ha logrado compactar una relación general para la estimación del CD en líquidos de NO electrolitos, sino que para cada sistema y de acuerdo a las condiciones con que este se trabaje, habrá que hacer uso de la relación que más se ajuste, motivo por el cual, en la práctica se recurre a determinar el CD de manera experimental.

2.3.2. Coeficientes de difusión en soluciones de electrolitos.

Para el presente caso, la teoría de la difusión a dilución infinita o bajas concentraciones ha sido desarrollada más profundamente.

- *Electrolitos en agua – Ecuación de Nernst-Haskell:*

Cuando una sal se disocia en solución, no es la molécula completa la que se difunde sino los iones individuales. Sin embargo, la fuerte atracción electrostática hace que los iones se difundan con la misma rapidez en proporciones estequiométricas, para mantener la solución eléctricamente neutra.

Para soluciones diluidas de una única sal, en ausencia de un potencial eléctrico, la difusividad está dada por la ecuación de Nernst-Haskell [4]:

$$D_{AB}^0 = \frac{RT \left[\left(\frac{1}{|n_+|} \right) + \left(\frac{1}{|n_-|} \right) \right]}{F^2 \left[\left(\frac{1}{\lambda_+^0} \right) + \left(\frac{1}{\lambda_-^0} \right) \right]} \quad (2.17)$$

donde:

D_{AB}^0 es el coeficiente de difusión a dilución infinita, basado en concentraciones moleculares.

T es la temperatura.

R es la constante de los gases.

λ_+^0, λ_-^0 son las conductancias iónicas límite (concentración cero) del catión y el anión, respectivamente.

n_+, n_- son las cargas o valencias del catión y del anión.

F es la constante de Faraday (96500 C/g – equiv)

Las conductancias iónicas límite a 25°C para varios iones se encuentran en la siguiente tabla; para otras temperaturas, este parámetro, debe multiplicarse por un factor de $[1 + a(T - 25)]$, donde la temperatura está en °C y $a = 0.0139$ para H^+ , $a = 0.018$ para OH^- y $a = 0.02$ para todos los demás iones.

Tabla 2.1. Conductancias iónicas límite ($\text{cm}^2/\Omega \cdot \text{eq}$) en agua a 298 K [4].

Anión	γ_-^0	Catión	γ_+^0
OH^-	197.6	H^+	349.8
Cl^-	76.3	Li^+	38.7
Br^-	78.3	Na^+	50.1
I^-	76.8	K^+	73.5
NO_3^-	71.4	NH_4^+	73.4
ClO_4^-	68.0	Ag^+	61.9
HCO_3^-	44.5	Tl^+	74.7
HCO_2^-	54.6	$(1/2)\text{Mg}^{2+}$	53.1
CH_3CO_2^-	40.9	$(1/2)\text{Ca}^{2+}$	59.5
$\text{ClCH}_2\text{CO}_2^-$	39.8	$(1/2)\text{Sr}^{2+}$	50.5
$\text{CNCH}_2\text{CO}_2^-$	41.8	$(1/2)\text{Ba}^{2+}$	63.6
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2^-$	35.8	$(1/2)\text{Cu}^{2+}$	54
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2^-$	32.6	$(1/2)\text{Zn}^{2+}$	53
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^-$	32.3	$(1/3)\text{La}^{3+}$	69.5
HC_2O_4^-	40.2	$(1/3)\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$	102
$(1/2)\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	74.2		
$(1/2)\text{SO}_4^{2-}$	80		
$(1/3)\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	101		
$(1/4)\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	111		

- *Electrolitos en agua – con base en difusividades iónicas:*

La difusividad del compuesto iónico, también se puede estimar a partir de las difusividades de los iones individuales:

$$D_{AB}^0 = \frac{RT[|n_+| + |n_-|]}{F^2 \left[\frac{|n_+|}{D_-} + \frac{|n_-|}{D_+} \right]} \quad (2.18)$$

donde D_+, D_- son las difusividades en agua de los iones individuales.

Tabla 2.2. Difusividades de iones en agua a 25°C (cm^2/s) [57].

Anión	\mathfrak{D}_-	Catión	\mathfrak{D}_+
OH^-	5.28×10^{-5}	H^+	9.31×10^{-5}
F^-	1.47×10^{-5}	Li^+	1.03×10^{-5}
Cl^-	2.03×10^{-5}	Na^+	1.33×10^{-5}
Br^-	2.08×10^{-5}	K^+	1.96×10^{-5}
I^-	2.05×10^{-5}	Rb^+	2.07×10^{-5}
NO_3^-	1.90×10^{-5}	Cs^+	2.06×10^{-5}
CH_3COO^-	1.09×10^{-5}	Ag^+	1.65×10^{-5}
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-$	9.5×10^{-6}	NH_4^+	1.96×10^{-5}
SO_4^{2-}	1.06×10^{-5}	Mg^{2+}	7.1×10^{-6}
CO_3^{2-}	9.2×10^{-6}	Ca^{2+}	7.9×10^{-6}
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	9.8×10^{-6}	La^{3+}	6.2×10^{-6}

- *Polímeros:*

Se tiene poca información sobre difusividades de polímeros en solución ya que depende de múltiples factores, pero en general la difusividad es inversamente proporcional a la raíz cuadrada del peso molecular.

$$D_{AB} \propto \frac{1}{\sqrt{M_A}} \quad (2.19)$$

2.4. Métodos experimentales para la determinación de CD

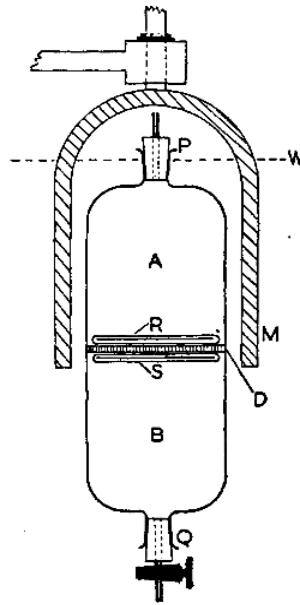
Como ya se mencionó con anterioridad, a pesar de las múltiples investigaciones realizadas, no se ha logrado generalizar, en una única expresión, una relación con la que se pueda caracterizar en los líquidos el CD de manera directa, pues para cada tipo de sistema es necesario tener diversas consideraciones que se ajusten al mismo. Debido a estas limitaciones, el procedimiento que se sigue cuando es necesario calcular este parámetro es hacerlo de forma experimental, a partir de la guía de los diversos métodos que existen en la literatura y que han sido desarrollados con notable interés, con el fin de que fuesen observables, durante el proceso difusivo, variables como la concentración, la distancia y el tiempo, satisfaciendo así las necesidades para alguna de las distintas expresiones básicas para el cálculo del CD.

Los métodos que se nombrarán a continuación son solo algunos entre los que existen y se caracterizan por utilizar alguna de las dos leyes de Fick para determinar los valores del CD. Cada técnica se diferencia en las condiciones que emplean para el desarrollo del experimento, además, cada una hace uso de procedimientos analíticos diversos; a partir de estas condiciones se clasifica el tipo de difusión estudiada, ya sea libre, restringida o en estado estacionario.

Método de diafragma poroso

También conocido como técnica de la célula de diafragma, este método está basado en la solución de la primera ley de Fick y fue introducido al mundo científico por Northrop y Anson [9], años después fue desarrollado por McBain y Dawson [10] y luego por Stokes [11], figura 2.4.1., quien lo llevó al estado en que actualmente se conoce.

Figura 2.4.1. Celda de diafragma agitada magnéticamente [11].



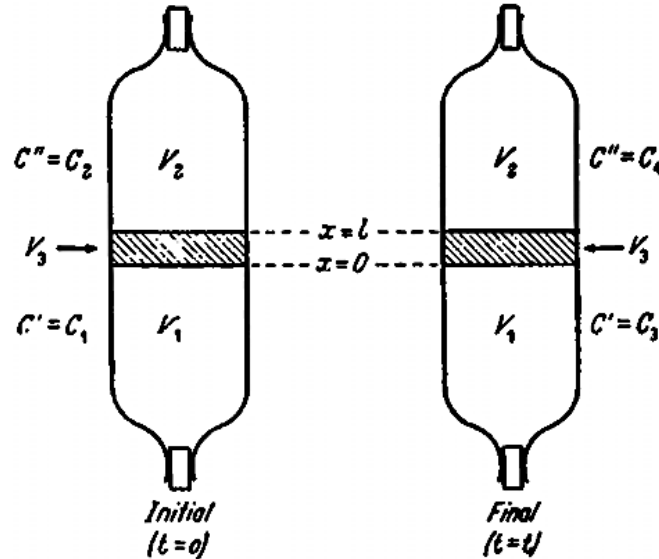
En esta técnica experimental, la difusión se da a través de un diafragma poroso que une dos celdas en las que se encuentran los líquidos con sus concentraciones respectivas. La idea fundamental de este método es eliminar los efectos perturbadores de la vibración y de las pequeñas fluctuaciones de temperatura confinando el proceso de difusión a los poros capilares de un diafragma de vidrio sintetizado [12]. Al dar solución a la primera ley de Fick, teniendo en cuenta diversos parámetros y condiciones de frontera de la figura 2.4.2., se llega a la expresión:

$$\ln \frac{c_1 - c_2}{c_3 - c_4} = \frac{A}{l} \left(\frac{1}{V_1} + \frac{1}{V_2} \right) \int_0^t D dt \quad (2.20)$$

Donde c_1 y c_2 son las concentraciones iniciales para los líquidos que intervienen en el proceso, c_3 y c_4 son las concentraciones al finalizar el

experimento, A es el área efectiva del diafragma, l la longitud del poro y V_1 y V_2 los volúmenes de los líquidos.

Figura 2.4.2. Condiciones de difusión en la célula de diafragma [12].



Para una celda con parámetros constantes se tiene $\frac{A}{l} \left(\frac{1}{V_1} + \frac{1}{V_2} \right) = \beta$ [13], por lo tanto:

$$D = \frac{1}{\beta t} \ln \frac{c_1 - c_2}{c_3 - c_4} \quad (2.21)$$

Hay que tener en cuenta que β se determina al calibrar el diafragma y conociendo los valores de las concentraciones al iniciar y finalizar la difusión para un tiempo t , es posible determinar el valor para el CD.

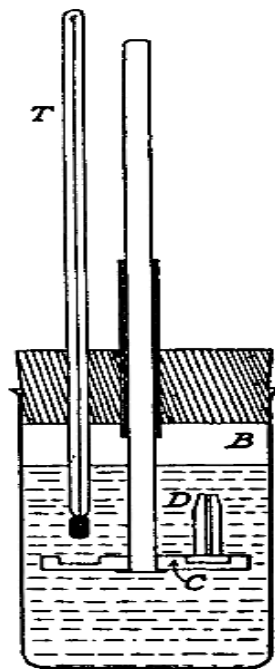
Este método ha sido utilizado ampliamente desde que se originó aunque han resaltado las diferencias en los valores del CD obtenidos por los diferentes autores, estas distinciones pueden deberse a posibles fuentes de error que posee el experimento; entre ellas se encuentra el considerar que las dimensiones del diafragma al iniciar se mantienen iguales aun después del experimento, pues en los poros de este puede quedar aire o vapor que modifican las condiciones, además al medir las concentraciones hay que ser muy precisos pues esto podría incidir en el cálculo final de D .

Hoy en día, aun cuando existen técnicas más recientes y precisas, este método de la célula de diafragma se sigue utilizando.

Técnica de trazador para medir auto difusión

Una de las técnicas que cumple esta condición es la de la célula capilar expuesta por Anderson y Saddington [14], esta consiste en que un tubo capilar uniforme de longitud conocida se llena con una solución “marcada isotópicamente” (técnica para rastrear el paso de una muestra de sustancia a través de un sistema), luego se sumerge en un recipiente mucho más grande que contiene una solución “isotópicamente normal” de la misma concentración, que se puede agitar suavemente. En la boca del capilar, la concentración c de la forma marcada se mantiene constante durante todo el experimento, dado a que el volumen del capilar es notablemente menor que el del recipiente [12]. El esquema se muestra en la figura 2.4.3.

Figura 2.4.3. Montaje de la célula capilar [14].



El procedimiento consiste en solucionar la ecuación de difusión o segunda ley de Fick, determinando el CD ya sea midiendo, después de un tiempo, el gradiente de concentración dentro del capilar o hallando la cantidad total de

materia que ingresa o sale del mismo; la variable más comúnmente medida es la última mencionada, debido a la facilidad para calcularla.

La expresión que relaciona la concentración y el CD, está dada por:

$$\bar{c} = \frac{8c_0}{\pi^2} \sum_{n=0}^{n=\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp \left[-\pi^2(2n+1)^2 \frac{Dt}{4a^2} \right] \quad (2.22)$$

Donde \bar{c} es la concentración media del tubo capilar después de un tiempo t , c_0 es la concentración inicial dentro del capilar y a es la longitud del mismo.

Esta técnica fue una de las más utilizadas en los primeros estudios de difusión, pero al necesitar tiempos considerablemente largos, a las dificultades analíticas y a que la diferencia de concentraciones entre las soluciones debe ser lo suficientemente pequeña, la técnica cayó en desuso hasta tiempo después en que se emplearon materiales radioactivos y se señaló la importancia de hallar una velocidad óptima de agitación con el fin de obtener buenos resultados [1].

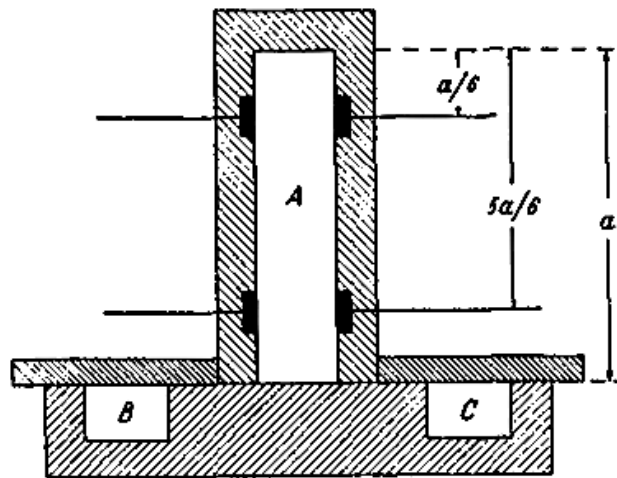
Técnicas conductimétricas

Para este caso el método consiste en mediciones a partir del análisis de condiciones para la difusión restringida, es decir, aquella en la que se permite que el proceso difusivo continúe hasta tocar las paredes de la célula o del tubo en el que tenga lugar. Esta se utiliza específicamente para la determinación de coeficientes de difusión de soluciones de electrolitos desde la determinación de la conductancia entre los extremos superior e inferior de una célula de difusión.

Harned y Nutall [15] fueron los pioneros en el uso de esta técnica; el esquema de la celda utilizada para llevar a cabo el cálculo se muestra en la figura 2.4.4., siendo Robinson [12] el que la describe al expresar que el canal de difusión A es rectangular en sección transversal, mientras que la altura a es medida con una precisión de aproximadamente 5 cm. Dicho canal está cerrado de forma permanente en la parte superior, mientras que en la parte

inferior encaja contra una placa deslizante que contiene dos pequeños depósitos, B y C, con la misma sección transversal que A, por lo que al deslizar de forma adecuada la placa, cualquiera de los dos reservorios puede dar continuación al canal principal. En posición invertida el canal A se llena con agua con conductividad y la placa se coloca en posición con el depósito B en línea con A. Al deslizar la placa hasta la posición deseada, se retira el exceso de agua dejando A completamente lleno, mientras que C es llenado con una solución salina en concentración adecuada. La celda es girada hacia arriba, instalándola en una caja termostatazada hermética con las precauciones más estrictas contra las vibraciones mecánicas. Con el fin de conseguir el equilibrio térmico, después de un día, la placa deslizante se mueve utilizando un control remoto, logrando ahora que la solución en el depósito C esté en línea con A.

Figura 2.4.4. Celda de difusión conductimétrica de Harned – Esquema [12].



Harned y French [16] desarrollaron la siguiente expresión para este tipo de método en la que relacionaron el CD con los valores para la conductividad obtenidos en dos puntos específicos de la celda de difusión ($x = a/6$ y $x = 5a/6$), sabiendo que a es la altura de la celda:

$$\frac{d}{dt} \ln \left[\frac{c_a}{6} - \frac{c_{5a}}{6} \right] = - \frac{\pi^2 D}{a^2},$$

de donde al integrar respecto al tiempo, se obtiene:

$$\ln \left[\frac{c_a}{6} - \frac{c_{5a}}{6} \right] = - \frac{\pi^2 D}{a^2} t + cte \quad (2.23)$$

Este método exige mucho cuidado y elaboradas precauciones para evitar problemas por vibración y convección térmica, debido a la larga duración de los recorridos [12], resaltando también que los valores que han sido obtenidos mediante esta técnica para el CD en soluciones de KCl se han utilizado como control de otras técnicas experimentales.

3. EFECTO FOTORREFRACTIVO

Observado por primera vez en 1966, el fenómeno de la fotorrefractividad fue descubierto cuando Ashkin [17] y sus colaboradores trabajaban con cristales de Niobato de Litio ($LiNbO_3$) y Tantalato de Litio ($LiTiO_3$); ellos notaron que al hacer incidir un rayo focalizado de alta intensidad sobre estos cristales se producía una distorsión en el perfil del haz transmitido, que aumentaba cuando la polarización de los haces era paralela al eje óptico del cristal [18], perturbando así la generación del segundo armónico; estos investigadores concluyeron que el índice de refracción del medio era alterado por el haz, por lo que denominaron a este efecto *daño óptico*.

El efecto fotorrefractivo es percibido al hacer incidir sobre el material dos haces de luz coherentes entre sí, que forman un patrón de interferencia sobre él. El fenómeno en sí consiste en la variación de índice de refracción o birrefringencia local generada debido a la acción de un campo eléctrico de carga espacial que se produce gracias a distribuciones de intensidades de luz espacialmente no homogénea sobre materiales electro-ópticos y fotoconductores. Un campo eléctrico aplicado a un material electroóptico produce cambios en sus propiedades ópticas, más específicamente en su índice de refracción, fenómeno conocido como efecto de Pockels. Por otro lado, la fotoconductividad significa que la luz de la longitud de onda adecuada es capaz de producir portadores de carga eléctrica que se mueven libremente, por difusión y/o deriva, bajo la acción de un campo eléctrico. La combinación de ambos efectos da lugar al efecto fotorrefractivo en el que la luz produce una modulación espacial de campo eléctrico basada en fotoconducción, la cual genera una modulación en el índice de refracción a través del efecto electroóptico. Este cambio se puede revertir mediante la acción de luz uniforme en el material ó mediante la relajación incluso en la oscuridad [19].

Una de las ventajas que ofrece el efecto fotorrefractivo sobre el resto de los fenómenos ópticos no lineales es la baja intensidad luminosa que se requiere para lograr excitar e inducir cambios en las propiedades ópticas de los

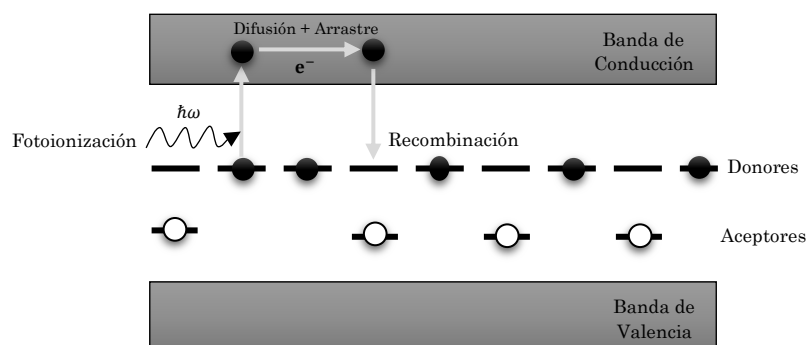
materiales, esto se traduce en equipos láser más compactos y de menor potencia, relativamente fáciles de integrar a un desarrollo tecnológico.

3.1. Modelo de Transporte de Bandas

Para el estudio del efecto fotorrefractivo, un modelo que tuvo amplia difusión en la comunidad científica y sigue vigente en la actualidad es el modelo teórico de transporte de bandas [20], el cual se constituye a partir de la fotogeneración de carga libre, bien sean electrones o huecos, desde niveles profundos dentro del GAP, que se desplazan por difusión y/o arrastre por la banda de conducción para luego recombinarse en trampas profundas que se encuentran en regiones espacialmente diferentes. Este modelo teórico fue sugerido por Kukhtarev en 1976, siendo desarrollado completamente en 1979 por Kiev, quién lo respaldó con numerosos resultados experimentales.

La representación del diagrama de energías de un material fotorrefractivo enmarcado desde el modelo Kukhtarev [18-20-21-22-23] se observa en la figura 3.1.1., donde se consideran impurezas donores y aceptores, asumiendo que las primeras son idénticas y que tienen el mismo estado energético por lo que ocupan un lugar intermedio entre la banda de valencia y la banda de conducción.

Figura 3.1.1. Diagrama de energía en material fotorrefractivo. Fuente: Autor.



En el esquema anterior, el sistema inicialmente se encuentra estable, por lo que las impurezas están en equilibrio, pero luego, al incidir radiación no

uniforme sobre el material, los donores se fotoionizan liberando electrones que viajan hacia la banda de conducción al desplazarse a través del cristal, dejando a su vez huecos. Después de cierto tiempo, estos electrones son recapturados por otros donores ionizados por los fotones provenientes de la luz inhomogénea, teniendo así una densidad de carga que a su vez genera el campo eléctrico de cargas espaciales, el cual es responsable de modular el índice de refracción del cristal debido al efecto electro-óptico.

Los modelos desarrollados posteriormente están basados en el conocido modelo Kukhtarev, el cual está descrito matemáticamente por un conjunto de ecuaciones diferenciales acopladas y no lineales, conocidas como ecuaciones del material. Estas corresponden a, ecuaciones de balance de poblaciones para los centros de impurezas fotorrefractivos y para los portadores de carga libre fotoionizados, ecuación de continuidad o conservación de la carga, ecuación de distribución de campo electrostático interno debido a una inhomogeneidad en la distribución de carga (ley de Gauss), y ecuación de transporte de carga dada por la densidad de corriente que incluye el transporte de portadores de carga libre por difusión y el transporte por arrastre debido al campo eléctrico [18]. Estas ecuaciones se describen a continuación:

Tabla 3.1. Ecuaciones del material del modelo teórico del transporte de bandas. [21, 22]

Descripción/Expresión	
<i>Ecuación de generación de centros ionizados</i>	Se consideran las densidades de los centros de impurezas donores (N_D), donores ionizados (N'_D), aceptores (N_A) y asimismo la densidad de los portadores de carga, siendo estos electrones libres en la banda de conducción (N); para representar la densidad de donadores neutros se tiene $N_D - N'_D$. De igual modo, teniendo en cuenta que N_D y N_A son constantes, el proceso que tiene lugar se describe a

partir de que la densidad de donores ionizados se eleva por la excitación de los electrones hacia la banda de conducción desde los centros neutros y disminuye debido a la recombinación de dichos electrones en sitios donores ionizados:

$$\frac{\partial N'_D}{\partial t} = (N_D - N'_D)(sI + \beta) - \gamma NN'_D \quad (3.1)$$

Donde $s = \alpha\xi/N_D\hbar\omega$ se conoce como sección eficaz de fotoionización que depende del coeficiente de absorción α , la eficiencia cuántica ξ y la energía del fotón $\hbar\omega$; I es la intensidad de la luz incidente, β el coeficiente asociado a la probabilidad de termoionización y γ la constante de recombinación característica del material.

Ecuación de continuidad

La tasa de generación de electrones es la misma que la tasa de ionización de las impurezas aun cuando los electrones son cargas móviles mientras que las impurezas ionizadas son estacionarias respecto a la red cristalina del cristal, de este modo el flujo de electrones puede afectar localmente la densidad de carga, por lo que teniendo en cuenta que \vec{j} representa la densidad de corriente y $-q$ la carga del electrón, la ecuación de continuidad se puede escribir como:

$$\frac{\partial N}{\partial t} - \frac{\partial N'_D}{\partial t} = \frac{1}{q} \vec{\nabla} \cdot \vec{j} \quad (3.2)$$

Ecuación de conductividad

El desplazamiento libre de los electrones por la banda de conducción, en cristales silenitas, puede darse por dos mecanismos de transporte: sea difusión en el que se conduce a una densidad de corriente de difusión isotrópica $\vec{j} = \mu k_B T \nabla N$, o por

arrastré en el que se da el transporte de cargas debido a un campo eléctrico \vec{E} , el cual produce una densidad de corriente de arrastre $\vec{J} = \mu N q \vec{E}$. A partir de lo anterior, la ecuación de conductividad se expresa:

$$\vec{J} = \mu N q \vec{E} + \mu k_B T \vec{\nabla} N \quad (3.3)$$

Ecuación de Poisson

Esta ecuación relaciona el campo eléctrico con la redistribución de carga en el cristal. A partir de que la densidad de carga local es $-q(N + N_A - N'_D)$, se tiene que:

$$\vec{\nabla} \cdot \epsilon \vec{E} = -q(N + N_A - N'_D) = \rho(r) \quad (3.4)$$

3.2. Materiales Fotorrefractivos

Como ya se mencionó, los materiales fotorrefractivos deben ser fotoconductores y electro-ópticos, siendo capaces de modificar sus propiedades bajo la incidencia de luz no uniforme. Además, es conocido que los cristales se caracterizan por contar con centros de impurezas y/o defectos que producen niveles electrónicos situados dentro del GAP de energías prohibidas que se encuentra entre la banda de valencia y la banda de conducción; al ser iluminado por radiación electromagnética espacialmente inhomogénea que cuente con una longitud de onda capaz de ionizar los centros donadores y/o aceptores, en el cristal se genera una densidad de carga libre, bien sean electrones en la banda de conducción, huecos en la banda de valencia o ambos, proporcional a la densidad local de la intensidad de la radiación. Dichos portadores de carga libre pueden desplazarse por algún mecanismo de transporte, ya sea por difusión, arrastre (drift) o efecto fotovoltaico, dependiendo este mecanismo de transporte del proceso aplicado y de la simetría del cristal con que se trabaje, para ser nuevamente

atrapados por impurezas que actúan como trampas y finalmente ser reexcitados.

Debido a la distribución no uniforme de la luz, generada por la interferencia de los dos haces, se obtiene una distribución no homogénea de cargas libres, de modo que en la zona espacial donde hay baja intensidad luminosa, la concentración de portadores de carga libre será menor al permanecer estos mayormente ligados a las impurezas. Esta redistribución no uniforme de la carga en el interior del cristal, produce un campo eléctrico local opuesto al desplazamiento de cargas libres. Eventualmente, el material logra un estado estacionario caracterizado por la redistribución no homogénea de la carga total, generando lo que se conoce como campo espacial de carga el cual es tan intenso que es capaz de modificar el índice de refracción del cristal, gracias al efecto electro-óptico lineal o efecto pockels [18].

A lo largo del avance científico, estos materiales se han logrado clasificar en cinco grupos:

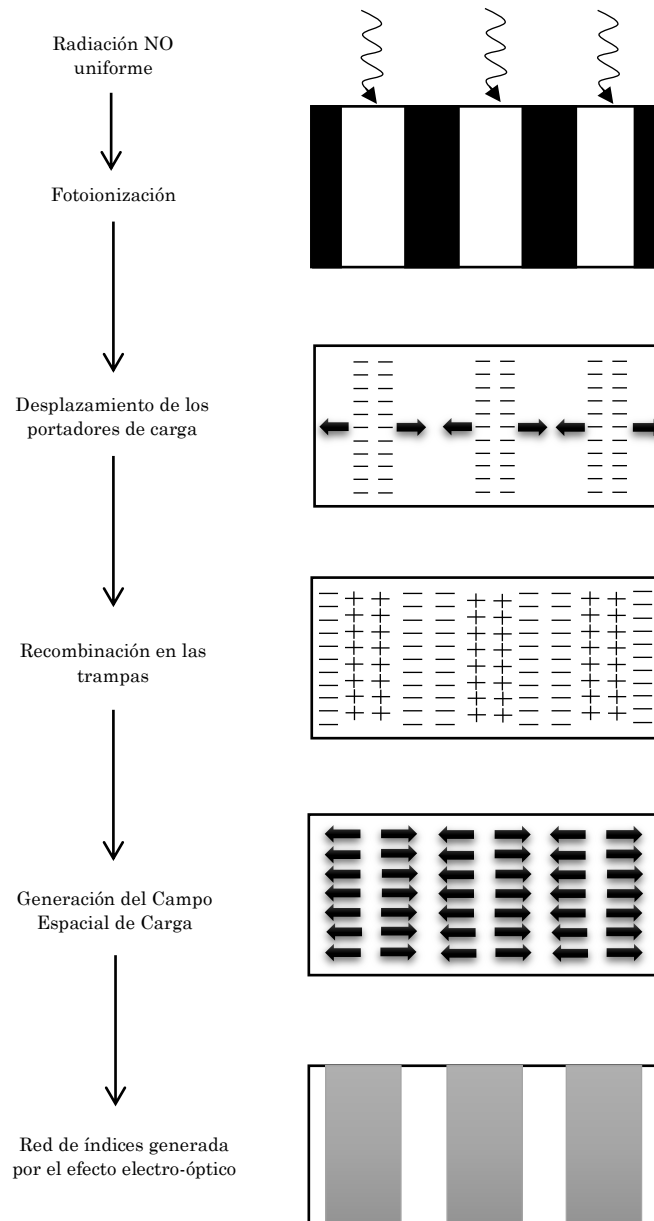
Tabla 3.2. Clasificación de Materiales Fotorrefractivos [18, 21, 22, 24].

Grupo	Materiales Fotorrefractivos
Ferroeléctricos	$LiNbO_3, LiTaO_3, BaTiO_3, KNbO_3, SBN$
Paraeléctricos (Silenitas)	$Bi_{12}SiO_{20}$ (BSO), $Bi_{12}GeO_{20}$ (BGO), $Bi_{12}TiO_{20}$ (BTO)
Semiconductores	$GaAs: Cr, InP: Fe, CdTe$
Cerámicas Piezoeléctricas	Tipo PLZT: $(Pb. La)(Zr. Ti)O_3$
Orgánicos	$poly(N - vinylcarbazole)$ o PV K, $poly(silane)$

En el interior de todo este tipo de materiales, el proceso que se desarrolla dado el efecto fotorrefractivo es el que se muestra en el esquema de la figura 3.2.1., donde al iluminar el cristal con radiación electromagnética no

homogénea, los portadores de carga migran a través de este, recombinándose luego en trampas ubicadas en las regiones espacialmente diferentes, produciendo una distribución no uniforme de cargas que origina el campo espacial de carga E_{SC} ; finalmente se produce una variación en el índice de refracción del material debido al efecto Pockels [18, 22].

Figura 3.2.1. Representación de los procesos involucrados en el efecto fotorrefractivo. Fuente: Autor.



3.3. Propiedades ópticas de los materiales fotorrefractivos

Los parámetros físicos más relevantes en los materiales fotorrefractivos varían a partir del tipo de aplicación a la que se destinen, teniendo en cuenta distintas características como lo son, una elevada eficiencia de difracción y capacidad de incremento en su índice de refracción para el caso en que estos se implementen en interconexiones ópticas reconfigurables o memorias asociativas, e incluso grandes coeficientes de ganancia si se utilizan en amplificación coherente; para cualquier caso cuando la utilidad se da en tiempo real, los materiales deben contar con una elevada velocidad de respuesta a la radiación. En cristales como el $LiNbO_3$ y el $BaTiO_3$ el alto coeficiente electro-óptico asegura un elevado incremento del índice de refracción, aun cuando la amplitud del campo espacial de carga no sea muy pronunciada; por otro lado, en los silenitas (BSO, BGO, BTO) o semiconductores ($GaAs, InP, CdTe$), los coeficientes electro-ópticos son significativamente menores, siendo así mismo su eficiencia de difracción, teniendo por otra parte como ventaja la gran velocidad de respuesta que muestran gracias a su baja constante dieléctrica, teniendo en cuenta que estos tiempos van desde la décima de segundo hasta el segundo en ferroeléctricos para intensidades del orden del Vatio por centímetro cuadrado (W/cm^2), mientras que en las silenitas el tiempo de respuesta no supera el milisegundo para niveles medios de intensidad del orden de diez milivatios por centímetro cuadrado [18].

Dentro de los parámetros más útiles para la clasificación de materiales fotorrefractivos se encuentran el tiempo de respuesta t_r y el tiempo de borrado t_b , estos valores son esenciales en el almacenamiento y eliminación de la información registrada en el cristal; además, el índice de refracción n , el coeficiente electro-óptico r , la constante dieléctrica ϵ y la sensibilidad fotorrefractiva S , la cual está definida como la densidad de energía necesaria para lograr una eficiencia de difracción del 1% para determinado espesor del cristal [18]; todos estos valores obtenidos a partir de una longitud de onda λ específica. En la tabla 4.3 se muestran los valores

de los parámetros anteriormente mencionados, para algunos de los cristales fotorrefractivos más habituales y con los que se cuenta en el LabMetrOpt.

Tabla 3.3. Parámetros intrínsecos en materiales fotorrefractivos [18, 19, 21, 25, 26].

Material	Parámetros ópticos						
	t_r (s)	t_b (s)	n	r ($\frac{pm}{V}$)	λ (μm)	ϵ	S^{-1} ($\frac{mJ}{cm^2}$)
<i>LiNbO₃</i>	1	10^6	$n_o = 2.33$ $n_e = 2.25$	$r_{33} = 31$	0.514	32	1000
<i>BSO</i>	10^{-3}	10^{-2}	$n = 2.54$	$r_{41} = 5$	0.633	56	3
<i>BTO</i>	10^{-3}	10^{-2}	$n_o = 2.58$ $n_e = 2.25$	$r_{41} = 5.17$	0.633	47	30

4. INTERFEROMETRÍA HOLOGRÁFICA

La interferometría holográfica (IH) se constituye a partir de dos conceptos básicos: la interferencia y la holografía, siendo en sí mismo el fenómeno de interferencia la base fundamental para la técnica holográfica.

Es conocido que el efecto de interferencia se produce al superponer dos o más ondas de luz coherentes entre sí, teniendo entonces un medio para comparar dos o más campos de ondas comprobando el patrón de interferencia resultante. Por otra parte, el nacimiento de la holografía se remonta a mediados del siglo XX, cuando Gabor [27] [28], demostró que, al iluminar el patrón de interferencia registrado por uno de los dos campos de ondas interferentes, se puede reconstruir el otro; este campo de ondas reconstruido consiste en distribuciones de amplitud y fase, además de la intensidad de la onda luminosa. Esta técnica permite entonces, almacenar toda la información tridimensional proveniente del objeto estudiado, iluminando el medio fotosensible con dos haces, el que proviene del objeto (haz objeto) y el que viene directamente de la fuente (haz de referencia).

Ahora bien, teniendo en cuenta que la invención del láser no fue hasta 1960, es razonable que Gabor no tuviera fuentes que proporcionaran luz con suficiente coherencia, por lo que produjo hologramas en línea, donde el objeto y las ondas de referencia viajaban en la misma dirección ortogonal al holograma; en esta línea de ideas, Leith y Upatnieks [29] fueron los primeros que aprovecharon la coherencia de la luz láser, generando hologramas fuera de eje en los que las ondas reconstruidas estaban lo suficientemente separadas, gracias a dar diferentes direcciones al objeto y a los haces de referencia.

A partir de esta época esencial para el avance de las técnicas ópticas, en distintos laboratorios y de manera independiente, se empezó a aplicar la IH donde se demostró que al poder almacenar la fase gracias a la holografía, por un lado, se logran registrar imágenes en tres dimensiones, mientras que

por el otro y de interés fundamental, se puede comparar la imagen del objeto en dos instantes distintos de tiempo, bien sea realizando dos exposiciones sobre un mismo medio o realizando una única exposición para luego comparar la imagen con el objeto real; la técnica desde estos dos modelos, fue implementada con el fin de estudiar desplazamientos y deformaciones en objetos difusores, analizando también medidas aerodinámicas [30-31].

En esta línea de ideas y con el propósito de definir esta técnica óptica, Kreis [32] mencionó que el registro holográfico y la reconstrucción de un campo de ondas es lo suficientemente preciso como para que los campos reconstruidos holográficamente se puedan comparar interferométricamente con un campo de ondas dispersado directamente por el objeto o con otro campo de ondas reconstruido holográficamente. En consecuencia, se puede definir la interferometría holográfica como la comparación interferométrica de dos o más campos de ondas, donde al menos uno de los cuales se reconstruye holográficamente. La composición de estas dos o más ondas constituye un interferograma holográfico, denominándose interferograma simplemente, al conjunto de franjas de interferencia registradas sobre una película fotográfica o visualizadas sobre una pantalla o en la retina del ojo [1].

Esta técnica asocia las ventajas de la holografía con la precisión de las mediciones interferométricas, por lo que al permitir almacenar los frentes de onda estos pueden ser reconstruidos posteriormente, pudiendo evocarlos de nuevo. Los frentes de onda, que son originalmente separados en el tiempo o espacio, pueden ser comparados por IH, permitiendo así determinar cualquier tipo de variación, por lo mínima que sea, en el objeto analizado, a partir de la longitud de onda de la luz utilizada, que generalmente es un láser que emite radiación, bien sea visible, infrarroja o ultravioleta, siendo esta la principal ventaja de la IH en relación a las técnicas interferométricas clásicas, ya que el análisis de la interferencia producida por imágenes de los estados simultáneos de un objeto no es posible mediante estas; a esto se le suma que los requerimientos de elevada calidad óptica en los materiales y

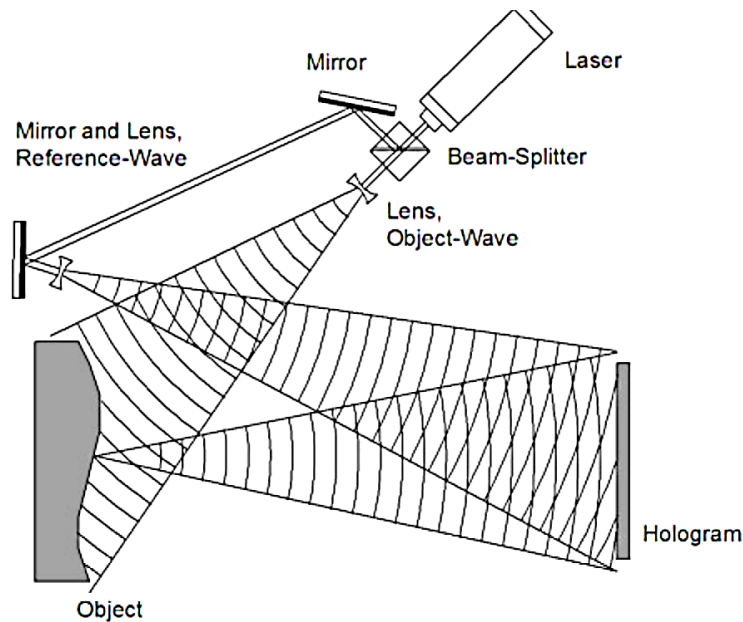
los problemas de alineamiento en el sistema óptico, típicos de la interferometría clásica, son mucho menores en la IH.

Es necesario tener en cuenta que las técnicas de holografía e IH difieren en el número de exposiciones registradas sobre un mismo material fotosensible. Para holografía basta con una exposición, mientras que en IH son necesarias al menos dos [32].

4.1. Grabación y Reconstrucción de Hologramas.

Grabado holográfico

Figura 4.1.1. Configuración holográfica básica [32].



Para llevar a cabo el desarrollo matemático de todo este proceso se seguirá el procedimiento realizado por Kreis [32]; teniendo en cuenta la figura 4.1.1., la descripción se hará a partir de una fuente puntual del objeto en estudio, asumiendo que la onda objeto (esférica) sea una onda reflejada por un punto de la superficie de un objeto P :

$$E_p = \frac{E_{0P}}{p} e^{i(kp+\phi)} \quad (4.1)$$

Donde p es la distancia entre el punto P y el punto $Q = (x, y, 0)$ sobre la placa fotográfica. En un principio no se tendrá en cuenta el factor temporal característico de la fase.

La onda de referencia se asume como una onda esférica emitida desde R :

$$E_R = \frac{E_{0R}}{r} e^{i(kr+\psi)} \quad (4.2)$$

Donde r es la distancia entre el punto R y el punto Q . En el medio fotosensible se registrará la intensidad:

$$\begin{aligned} I(x, y) &= |E_P + E_R|^2 = E_P E_P^* + E_R E_R^* + E_P^* E_R + E_P E_R^* \\ I(x, y) &= \frac{E_{0P}^2}{p^2} + \frac{E_{0R}^2}{r^2} + \frac{E_{0P}}{p} e^{-i(kp+\phi)} \frac{E_{0R}}{r} e^{i(kr+\psi)} + \frac{E_{0P}}{p} e^{i(kp+\phi)} \frac{E_{0R}}{r} e^{-i(kr+\psi)} \\ I(x, y) &= \frac{E_{0P}^2}{p^2} + \frac{E_{0R}^2}{r^2} + \frac{2E_{0P}E_{0R}}{pr} \cos[k(r-p) + \psi - \phi] \end{aligned} \quad (4.3)$$

Mientras E_P sea una onda esférica única, esta distribución de intensidad que varía espacialmente, pues $p = p(x, y)$ y $r = r(x, y)$, es el holograma de una fuente puntual, la fase ϕ de la onda objeto en relación con la fase ψ de la onda de referencia se codifica en la variación de intensidad. Lo mismo se aplica para un continuo de puntos de superficie del objeto de acuerdo con el principio de superposición.

Durante el tiempo de exposición t_B , la placa fotográfica recibe la energía:

$$B(x, y) = \int_0^{t_B} I(x, y) dt \quad (4.4)$$

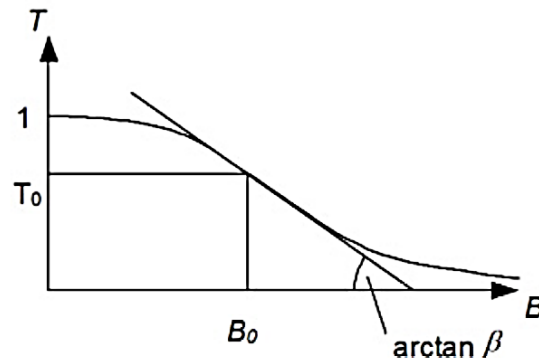
Al procesar, esta energía se traduce en un ennegrecimiento y un cambio en el índice de refracción, el cual se resume en el grado de transmisión complejo τ , que generalmente es una función de variación espacial

$$\tau = \tau(x, y) = T(x, y) e^{i\theta(x, y)} = T e^{i\theta} \quad (4.5)$$

Aquí se pueden analizar dos casos: para $\theta = cte$ o para $T = cte$, es decir, la generación de un holograma de amplitud o de un holograma de fase, respectivamente.

Si la placa expuesta se procesa para producir un holograma de amplitud, en el que por conveniencia se establece $\theta = cte = 0$, la transmisión real depende de la energía recibida B como se muestra en la figura 4.1.2.

Figura 4.1.2. Amplitud de Transmitancia (T) vs Energía recibida (B) [32].



Se debe trabajar en el rango lineal, donde la curva se aproxima por la línea para una intensidad temporal constante I .

$$\tau = T = \alpha - \beta B = \alpha - \beta t_B I \quad (4.6)$$

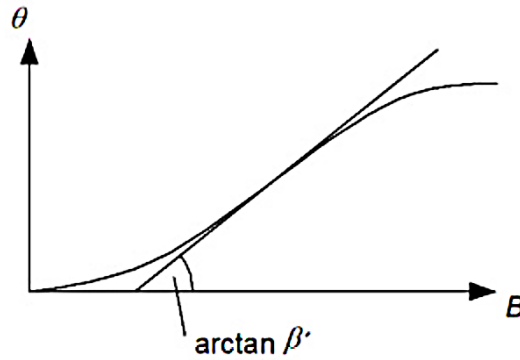
α representa una transmitancia de fondo uniforme y el valor positivo β es la pendiente de la amplitud de transmitancia. La transmitancia real resultante después de procesar es:

$$\begin{aligned} T &= \alpha - \beta t_B (E_P E_P^* + E_R E_R^* + E_P^* E_R + E_P E_R^*) \\ T &= \alpha - \beta t_B \left(\frac{E_{0P}^2}{p^2} + \frac{E_{0R}^2}{r^2} + \frac{E_{0P} E_{0R}}{pr} e^{i[k(r-p)+\psi-\phi]} + \frac{E_{0P} E_{0R}}{pr} e^{-i[k(r-p)+\psi-\phi]} \right) \\ T &= T_0 - \beta t_B \frac{E_{0P} E_{0R}}{pr} (e^{i[k(r-p)+\psi-\phi]} + e^{-i[k(r-p)+\psi-\phi]}) \\ T &= T_0 - \frac{2\beta t_B E_{0P} E_{0R}}{pr} \cos[k(r-p) + \psi - \phi] \end{aligned} \quad (4.7)$$

Donde T_0 es la transmitancia media $T_0 = \alpha - \beta t_B \left(\frac{E_{0P}^2}{p^2} + \frac{E_{0R}^2}{r^2} \right)$.

Ahora bien, si lo que se produce es un holograma de fase, donde por conveniencia se establece $T = cte = 1$, ($\tau = e^{i\theta}$), se debe permanecer en el rango lineal de la curva que describe el desplazamiento de fase efectivo θ contra la exposición, Fig. 4.1.3.

Figura 4.1.3. Desplazamiento de fase (θ) VS Energía recibida (B) [32].



Nuevamente se tiene un rango donde nos aproximamos por una línea:

$$\theta = \alpha' + \beta' t_B I \quad (4.8)$$

La transmisión compleja después de una expansión en serie de la exponencial, descuidando aquellos términos superiores a los lineales, es:

$$\tau = e^{i\theta(I)} \approx 1 + i\theta(I)$$

Obteniendo entonces para la transmitancia de fase:

$$\tau = e^{i\theta(I)} \approx (1 + i\alpha') + i\beta' t_B (E_P E_P^* + E_R E_R^* + E_P^* E_R + E_P E_R^*) \quad (4.9)$$

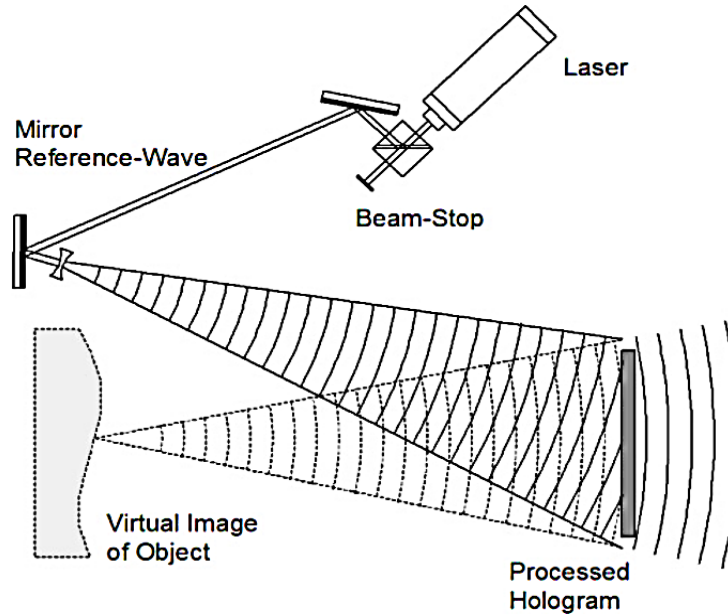
Teniendo así una expresión análoga a la relación (4.7)

Estas dos consideraciones para la transmitancia real y el grado de transmisión complejo, obtenidas para la producción y grabación de hologramas de amplitud y de fase, son de especial relevancia en el proceso de reconstrucción como se verá a continuación.

Reconstrucción óptica del campo de onda.

Para la reconstrucción óptica de la onda objeto, se ilumina la placa holográfica procesada, también conocida como holograma, con la onda de referencia E_R , como se muestra en la figura 4.1.4.

Figura 4.1.4. Reconstrucción holográfica [32].



Para un holograma de amplitud, se tiene la onda:

$$E_{reconstr} = TE_R$$

$$E_{reconstr} = \alpha E_R - \beta t_B E_R (E_P E_P^* + E_R E_R^* + E_P^* E_R + E_P E_R^*)$$

$$E_{reconstr} = (\alpha - \beta t_B (|E_R|^2 + |E_P|^2)) E_R - \beta t_B E_R^2 E_P^* - \beta t_B |E_R|^2 E_P \quad (4.10)$$

En la expresión (4.10), el primer término representa el orden de difracción cero, conocido también como *dc_term*; el segundo término, aunque con un factor multiplicativo, representa la imagen conjugada de la onda objeto; aquí hay que tener en cuenta que el frente de onda original divergía de P , por lo que el conjugado es un frente de onda que converge a un foco, incorporando así la **imagen real** del objeto; en el último término se tiene el frente original de la onda objeto E_P , multiplicado por la intensidad de la onda de referencia; aquí el frente de onda reconstruido produce una **imagen virtual** del objeto

que parece estar en el lugar que este ocupaba durante la grabación del holograma.

Dado que la onda del objeto completo, con amplitud y fase, se reconstruye, el registro holográfico y la escena reconstruida se pueden visualizar tridimensionalmente. Eso significa que podemos observar con una profundidad de enfoque y paralaje variables [32], siendo este último la desviación angular de la posición aparente del objeto, dependiendo del punto de vista que se elija.

Para la reconstrucción de un holograma de fase, el proceso es el mismo, teniendo en cuenta que para el campo de onda reconstruido se hace uso del grado complejo de transmisión hallado en (4.9), obteniendo términos que poseen las mismas características de las ondas en (4.10), explicadas con anterioridad.

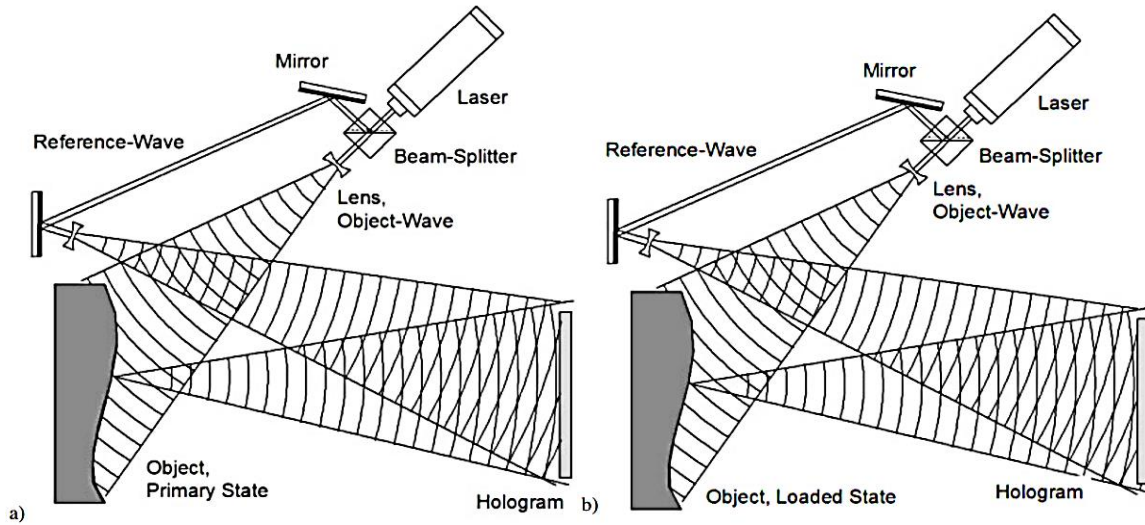
4.2. Generación de patrones de IH

4.2.1. Registro y reconstrucción de un Interferograma Holográfico de Doble Exposición (IHDE)

En este método de IH, dos frentes de onda, dispersados por un mismo objeto entre dos instantes distintos de tiempo t_1 y t_2 , son grabados consecutivamente sobre un mismo medio de registro. En la figura 4.2.1(a) se muestra el estado del objeto para la primera exposición en el instante de tiempo t_1 , mientras que en la figura 4.2.1(b) se lleva a cabo la segunda exposición para t_2 , donde hubo alguna variación en los parámetros del objeto analizado.

Figura 4.2.1. Grabación de un interferograma holográfico de doble exposición.

(a) Primera exposición, (b) Segunda exposición [32].



Sea la amplitud compleja del primer frente de onda registrado holográficamente desde un punto P :

$$E_1(P) = E_{01}(P)e^{i\phi(P)} \quad (4.11)$$

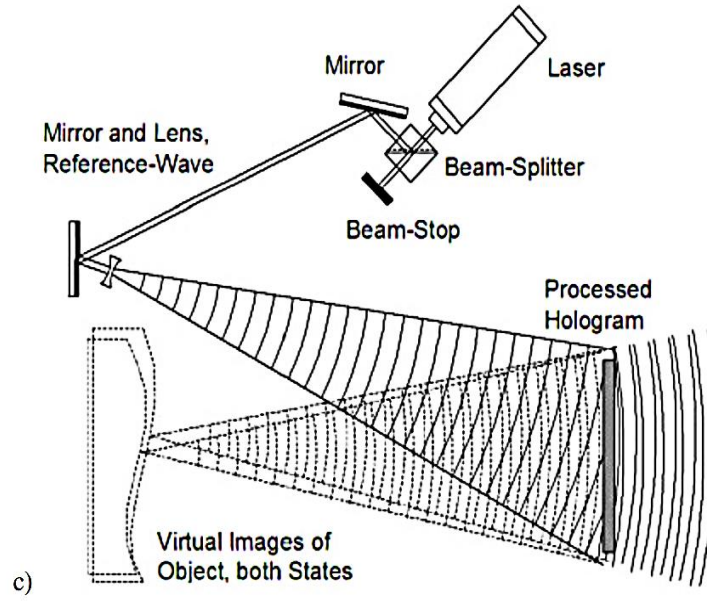
Donde $E_{01}(P)$ es la amplitud real y $\phi(P)$ es la distribución de fase, que varía espacialmente de una manera aleatoria debido a la microestructura del objeto refractante; P identifica cada punto del objeto.

La variación de un parámetro físico a ser medido, es decir, la forma del objeto, debida a la deformación de un objeto opaco o, como en el presente estudio, un cambio en la distribución del índice de refracción de un objeto transparente, cambia la distribución de fase en P en una cantidad $\Delta\phi(P)$, teniendo entonces que la amplitud compleja del segundo frente de onda a ser registrado holográficamente sobre el mismo medio es:

$$E_2(P) = E_{02}(P)e^{i[\phi(P)+\Delta\phi(P)]} \quad (4.12)$$

Al llevar a cabo el revelado del medio, ambos frentes de onda se reconstruyen simultáneamente como se muestra en la figura 4.2.2.

Figura 4.2.2. Reconstrucción de un Interferograma de Doble Exposición [32].



Estos interfieren generando una distribución de intensidad estacionaria de la forma:

$$I(P) = |E_1(P) + E_2(P)|^2$$

$$I(P) = (E_{01}(P)e^{i\phi(P)} + E_{02}(P)e^{i[\phi(P)+\Delta\phi(P)]})(E_{01}(P)e^{-i\phi(P)} + E_{02}(P)e^{-i[\phi(P)+\Delta\phi(P)]})$$

$$I(P) = I_1(P) + I_2(P) + \sqrt{I_1(P)I_2(P)}(e^{-i\Delta\phi(P)} + e^{i\Delta\phi(P)})$$

$$I(P) = I_1(P) + I_2(P) + 2\sqrt{I_1(P)I_2(P)} \cos[\Delta\phi(P)] \quad (4.13)$$

Para amplitudes iguales $E_{01}(P) = E_{02}(P)$:

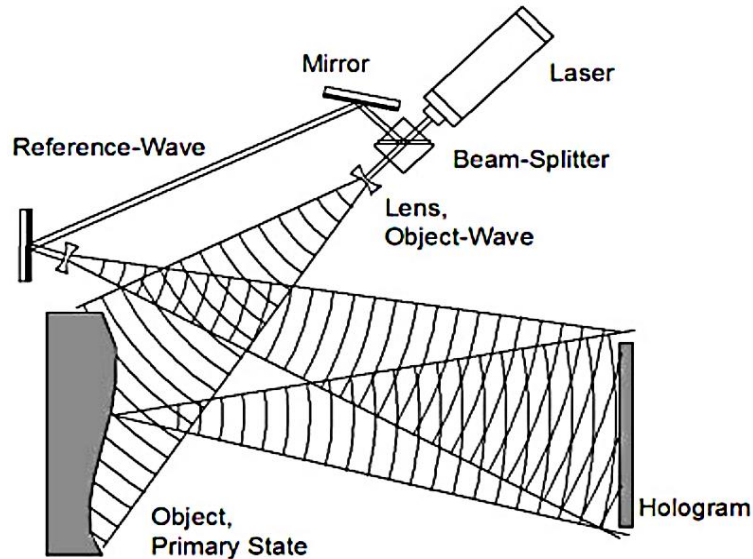
$$I(P) = 2I_1(P)\{1 + \cos[\Delta\phi(P)]\} \quad (4.14)$$

El cambio de fase $\Delta\phi$ es llamado *diferencia de fase de interferencia* o también fase de interferencia. Si la variación espacial de la fase de interferencia sobre la superficie observada reconstruida es baja, la distribución de intensidad (4.13) representa la irradiancia del objeto, modulada por un patrón de franjas de forma cosenoidal [32].

4.2.2. Registro y reconstrucción de un Interferograma Holográfico de Tiempo Real (IHTR)

Para este método, un único frente de onda, que corresponde a un estado referencial del objeto, se registra holográficamente, como se observa en la figura 4.2.3.

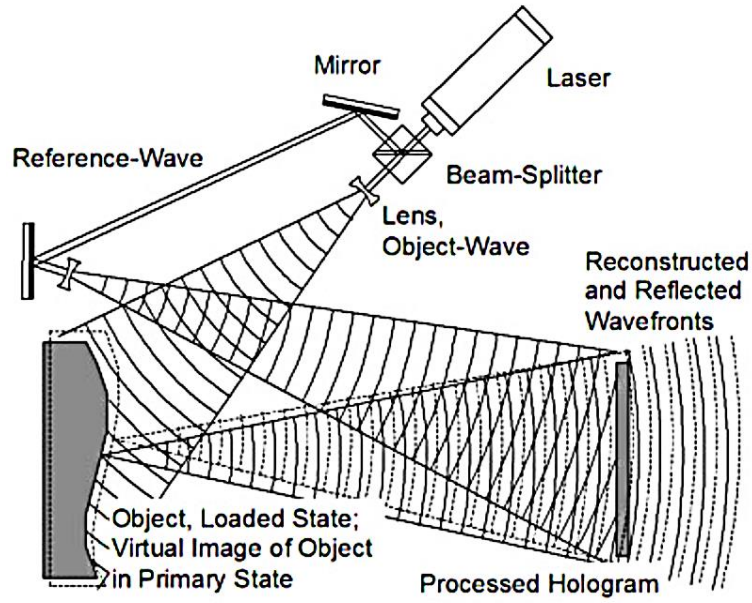
Figura 4.2.3. Registro de un Interferograma Holográfico de Tiempo Real [32]



Después del proceso, el holograma es ubicado nuevamente en la posición inicial de registro y al iluminarlo con la onda de referencia, el frente de onda de la imagen virtual reconstruida coincide con el frente de onda dispersado directamente por el objeto que aún se encuentra en su posición original.

Algún tipo de variación en el objeto cambiará el frente de onda dispersado y la superposición de este con el frente de onda original reconstruido holográficamente, genera un patrón de interferencia que podrá ser observado en tiempo real, figura 4.2.4. Es necesario saber que las variaciones dinámicas en el objeto, producirán variaciones observables de manera simultánea en el patrón de interferencia.

Figura 4.2.4. Reconstrucción de un Interferograma holográfico de tiempo real [32].



Hay que tener en cuenta que en IHDE e IHTR, la variación de intensidad en el patrón de franjas tiene forma cosenoidal. Sin embargo, mientras en la técnica de doble exposición se tienen franjas brillantes donde la fase de interferencia es un múltiplo par entero de π (máximos interferenciales), usando hologramas de amplitud, en el método de tiempo real obtenemos franjas donde $\Delta\phi(P)$ es un número impar de π . Esto es debido al signo negativo antes del tercer término, que describe la imagen virtual reconstruida, en la ecuación (4.10) correspondiente a la reconstrucción de un holograma:

$$E_{recons} = (\alpha - \beta t_B (|E_R|^2 + |E_P|^2)) E_R - \beta t_B E_R^2 E_P^* - \beta t_B |E_R|^2 E_P \quad (4.10)$$

En el método de doble exposición ambos frentes de onda llevan el mismo signo. Usando un holograma de fase en la técnica de tiempo real, se tiene el mismo signo positivo para los frentes de onda dispersados y reconstruidos, teniendo franjas brillantes para múltiples enteros pares de π así como con la técnica de doble exposición [32].

4.2.3. Registro y reconstrucción de un Interferograma Holográfico de Tiempo Promediado (IHTP)

En este apartado se mostrará únicamente la manera en que surgen algunas características de franjas distintas a las de tipo cosenoidal mencionadas en los casos anteriores. Se hace uso del método de tiempo real con un frente de onda grabado y reconstruido holográficamente que representa el objeto en su estado de reposo.

Considerando una vibración armónica que da lugar a una fase de interferencia que varía periódicamente en el tiempo:

$$\Delta\phi(P) \sin \omega t \quad (4.15)$$

Donde ω es la frecuencia angular de la vibración y $\Delta\phi(P)$ está relacionado a la amplitud máxima de vibración en un punto P del objeto. Si se asume iluminación y observación en dirección normal, como máxima amplitud $Z(P)$, se tiene que $\Delta\phi(P) = 4\pi Z(P)/\lambda$, ya que la luz viaja hacia y desde P a lo largo de $Z(P)$.

Durante la vibración en la técnica de tiempo real, en cada instante de tiempo t se genera un patrón de forma cosenoidal.

$$I(P, t) = 2I_1(P)\{1 - \cos[\Delta\phi(P) \sin \omega t]\} \quad (4.16)$$

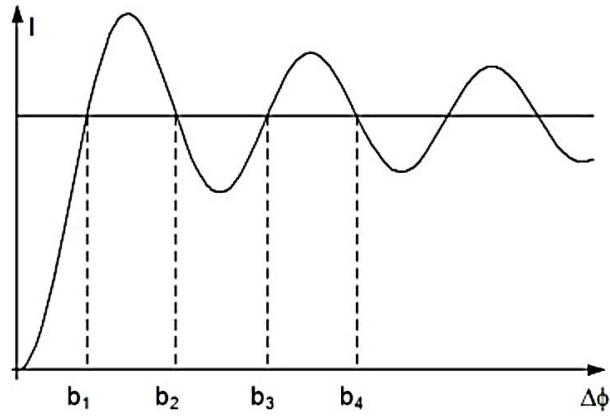
Si la frecuencia ω es más alta que la resolución temporal del sensor, se observa una intensidad promediada en el tiempo:

$$I(P) = 2I_1(P) \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T \{1 - \cos[\Delta\phi(P) \sin \omega t]\} dt$$

$$I(P) = 2I_1(P)\{1 - J_0[\Delta\phi(P)]\} \quad (4.17)$$

Aquí J_0 es la función de Bessel de orden cero de primera clase. Estas franjas tienen bajo contraste y se muestran en la figura 4.2.5. Este método es aplicado con frecuencia en el análisis de vibraciones holográficas.

Figura 4.2.5. Intensidad promediada por IH de tiempo real [32].



5. FUNDAMENTO TEÓRICO PARA EL CÁLCULO DEL COEFICIENTE DE DIFUSIÓN (CD) UTILIZANDO INTERFEROMETRÍA HOLOGRÁFICA (IH)

5.1. Estudios previos de la aplicación de la IH en la determinación del CD

A continuación, se dará a conocer, en orden cronológico, la manera en que se ha aplicado la IH para el cálculo del CD en sustancias en fase líquida.

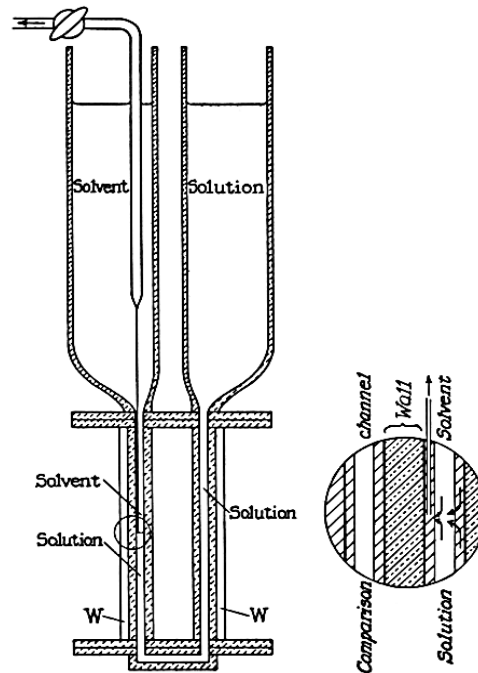
El estudio del proceso difusivo en líquidos, analizado mediante técnicas ópticas de interferometría, se data del siglo XIX. En 1880, Gouy descubrió un nuevo fenómeno de interferencia producido por un solo frente de onda que se había distorsionado al pasar a través de una columna de líquido que contenía un límite de difusión. Este autor ofreció una explicación cualitativa de lo observado, pero no mostró fotografías del proceso ni desarrolló ninguna teoría matemática. No fue hasta más de medio siglo después que el análisis teórico de todo este proceso comenzó; en su artículo, Longsworth [34], mencionó las diversas estrategias que existían hasta el momento para examinar la difusión, mostrando en uno de sus apartados los métodos ópticos que podrían ser implementados para evaluar la difusión entre dos líquidos, teniendo lugar entre ellos una ilustración del fenómeno de interferencia, a partir de la publicación de una fotografía que había tomado de las franjas.

A partir de esta revisión se estimuló el desarrollo de la primera teoría cuantitativa que explica el proceso, la cual fue presentada por Kegeles y Gosting [35], donde se relaciona el espacio y la intensidad del sistema de las franjas interferenciales con el coeficiente de difusión. En compañía de este artículo, Longsworth [36] hace su publicación, presentando una verificación experimental de dicha teoría, además de demostrar, a partir de un desarrollo

experimental del fenómeno, que las franjas de interferencia brindan un método potencialmente preciso para el estudio de la difusión.

Años después, con los antecedentes ya mencionados, Longworth [37] obtuvo valores para el CD en soluciones acuosas de aminoácidos, péptidos y azúcares a 1° C, a partir del método de difusión libre dentro de una celda de Tiselius modificada que se muestra en la figura 5.1.1., determinando un límite lo suficientemente marcado inicialmente entre la solución y el disolvente, para luego seguir su extensión con el tiempo, con ayuda de franjas interferenciales de Rayleigh; él utilizó expresiones que relacionan el peso molecular M o el volumen V , con el coeficiente de difusión D .

Figura 5.1.1. Celda de Tiselius modificada [37].



Por su parte, Caldwell y Babb [38], estudiaron la difusión en mezclas líquidas binarias con un comportamiento casi ideal, midiendo los CD mutua de estos sistemas, con un interferómetro de Mach-Zehnder, en una celda de difusión que se encontraba en un rango de temperatura de 15° a 40°C. En este estudio se verificó que los CD para estos sistemas ideales varían casi linealmente con la fracción molar de las sustancias, en todo el rango de concentración.

Teniendo las anteriores investigaciones como base, en las que aún no se tenía en cuenta la holografía, Becsey, Maddux, Jackson y Bierlein [39] fueron los primeros en aplicar la IH para el estudio de la difusión térmica en disoluciones, a partir de la técnica en tiempo real, donde estimaron la diferencia de camino óptico entre los rayos conjugados de luz que atravesaban la celda, sirviendo esto como información fundamental para la interpretación de sus interferogramas. No fue hasta el año siguiente que algunos de estos mismos autores [40] desarrollaron el primer trabajo en el que se determinó el CD isoterma en líquidos, implementando como técnica la IH; en su artículo ellos informan sobre el uso del método para el estudio de la difusión, sin variación de temperatura, desde una frontera. En su informe expresan que la principal ventaja de la técnica, es que no hay necesidad de lentes de alta calidad óptica en la celda de difusión ya que, dado que el holograma base se puede tomar con la celda llena de una solución homogénea, el interferograma en tiempo real se forma entre la imagen de la celda homogénea reconstruida y la imagen de la celda con la difusión en curso.

Desde este punto, se estableció una marca en cuanto a la utilización de la IH en el estudio de la difusión entre líquidos, pues como expresaron Shustin, Velichkina, Chernevich y Yakovlev [41], en ese tiempo en la técnica se encontraban más y más aplicaciones como un método sensible que hace posible, desde la rigurosidad inherente de la interferometría, medir pequeñas variaciones temporales del objeto investigado. Este grupo de estudiosos describieron los resultados del proceso difusivo por IH, a partir de tres exposiciones separadas por distintos instantes de tiempo, dando a conocer la teoría utilizada desde el desarrollo en serie de la función error, tomando únicamente el primer término de dicho procedimiento. La expresión implementada para el cálculo del CD fue:

$$D = \frac{x^2 \Delta t \delta x}{2t(x \delta t + \Delta t \delta x)} \quad (5.1)$$

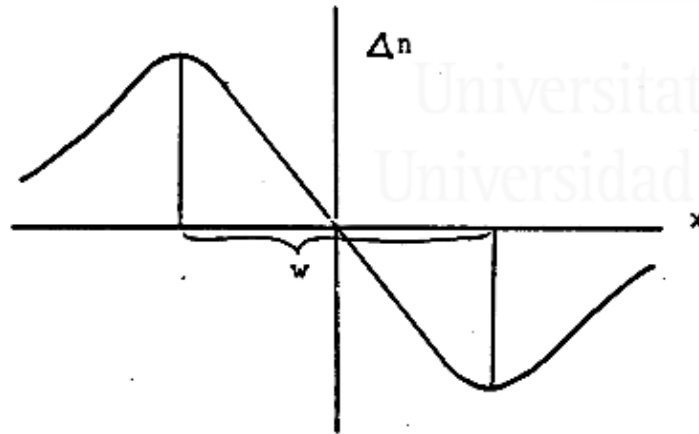
El principal inconveniente en este método está en que se trabaja con incrementos de tiempo muy pequeños entre cada exposición y, además, es notable que en la relación anterior aparecen desplazamientos entre las franjas produciendo que los errores relativos al efectuar las medidas de dichos desplazamientos sean bastante grandes. Cabe resaltar que este método solo es válido en el caso de que, como ya se mencionó, los intervalos de tiempo entre las exposiciones sean muy pequeños en comparación con el tiempo para el que se efectúa la primera exposición ($\Delta t \ll t_1$), por lo que el número de sistemas a los que se puede aplicar es bastante restringido.

Ahora bien, de acuerdo a la implementación de la IHDE para el estudio de la difusión libre en sistemas líquidos, se cuenta con la información consignada en tres trabajos correspondientes a esta línea cronológica que se ha seguido. En primera instancia, Bochner y Pipman [42] determinaron lo que ellos llamaron constantes de difusión libre, en alusión a los CD, en mezclas transparentes a partir de dicha técnica. La expresión con la que se calcularon los valores para este parámetro, se obtuvo al derivar la expresión para la variación de la concentración entre dos instantes de tiempo t_1 y t_2 , realizando luego una igualación a cero (Apartado 5.2), teniendo así:

$$D = \frac{w^2}{8} \frac{t_1^{-1} - t_2^{-1}}{\ln(t_2/t_1)} \quad (5.2)$$

Con la ecuación (5.2), solo es necesario conocer los tiempos en los que se hicieron las exposiciones y la distancia entre los puntos de inflexión w presentes en las franjas de interferencia; es justo en la localización de estas distancias (figura 5.1.2.) que se presenta el mayor inconveniente en el método ya que, en estos puntos, entre el máximo y mínimo existentes entre la curva de variación del gradiente de índice de refracción con la distancia, no aparecen franjas de interferencia.

Figura 5.1.2. Variación del gradiente de refracción (Δn) vs Posición (x) [1].



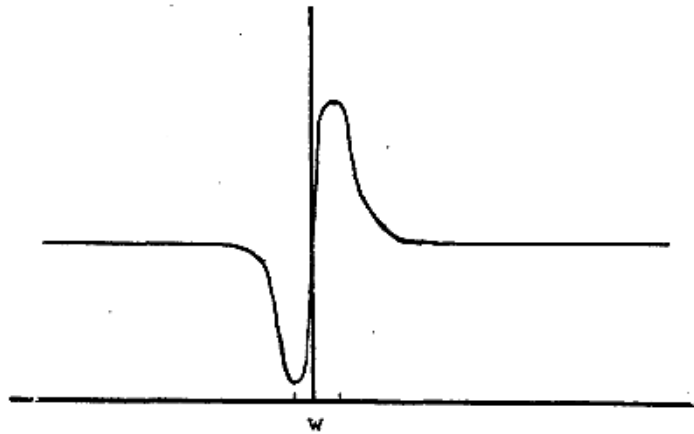
Posteriormente, implementando la misma técnica interferométrica Gabelmann-Gray y Fenichel [43], después de estudiar los diversos métodos de cálculo que existían hasta ese momento, intentaron encontrar un procedimiento que unificara la simplicidad del método desarrollado por Bochner y Pipman [42], con la obtención de un mayor número de valores del CD para cada experimento realizado. Ellos reemplazaron el valor de la función error por el primer término del desarrollo en serie, combinándolo luego con la condición de mínimo de una franja de interferencia (Apartado 5.2) y obteniendo finalmente la expresión:

$$D = \frac{x_2^2 - x_1^2}{4t} \ln \left[\frac{(2p + 1)x_1}{(2m + 1)x_2} \right]^{-1} \quad (5.3)$$

Con ésta, se logra calcular el CD conociendo las distancias x_1 y x_2 a que aparecen las franjas de orden m y orden p , respectivamente, y el tiempo t transcurrido desde el comienzo de la difusión. La principal ventaja expuesta por esta técnica, además de la simplicidad del cálculo, es el número de valores que se pueden obtener para el CD en cada interferograma. Hay que tener en cuenta que para cálculos experimentales la expresión que estos dieron a conocer se modifica, debido a requisitos temporales necesarios, utilizándola solo para pares de franjas del mismo orden y reemplazando el tiempo t_1 por un promedio entre ambos instantes de tiempo t_1 y t_2 para cada exposición (Capítulo 5).

La implementación de la técnica de IHTR, además de la de IHDE, para medir CD en mezclas transparentes fue hecha por Szydłowska y Janowska [44], quienes desarrollaron el mismo cálculo e implementaron la ecuación (5.2) expuesta por Bochner y Pipman [42], con la ventaja de que lograron resolver el inconveniente de ese método en relación a la determinación precisa de la distancia entre los puntos de inflexión w , mediante un sistema auxiliar de franjas de interferencia verticales que, debido a la difusión, se convierten en curvas parecidas a la de la figura 5.1.3., haciendo más fácil la medida de la distancia entre los puntos máximos y mínimos de la curva; esto fue conseguido al utilizar una lámina plano-paralela que se movía entre las dos exposiciones y producía dichas franjas verticales.

Figura 5.1.3. Forma de las franjas de interferencia [1].



A partir de todas las investigaciones anteriores, Fernández [1] desarrolló una técnica experimental de IH, que puede ser aplicada por doble exposición y tiempo real, para estudiar el transporte de masa entre dos líquidos. El método utilizado fue el descrito por Gabelmann-Gray [43], y en el que se basa el presente trabajo, estableciendo luego un cálculo propio, a partir de la modificación del anterior, para lograr obtener los CD de forma rigurosa y a la vez poder localizar de manera precisa la interface sin asumir que el proceso se da de modo simétrico. Del mismo modo, Fenichel [45] llegó a una expresión análoga a la propuesta por Gabelmann-Gray [43] implementando ambas técnicas de IH, pudiendo así describir un experimento que

complementó varios de los artículos anteriores y que puede ser realizado fácilmente con el equipo existente para cualquier configuración holográfica.

De aquí en adelante, Fernández [1] participó en múltiples artículos publicados posteriormente, en los que se siguió examinando el proceso de difusión en sistemas líquidos a partir de técnicas de IH, teniendo en cuenta su método desarrollado en 1983 (Capítulo 5); en conjunto, Ruiz, Celdran, Santos y, el autor ya mencionado, Fernández [46], dan a conocer de manera breve y precisa el desarrollo matemático del nuevo método para determinar el coeficiente de difusión en un sistema compuesto por KCl-agua, comparando los resultados obtenidos con el tratamiento desarrollado por Gabelmann-Gray [43] y Fenichel [45] sin ningún tipo de modificación, notándose la reproducibilidad en los valores ya existentes. Se resalta que una de las principales ventajas del nuevo método es la simplificación en el cálculo al utilizar pares de franjas del mismo orden de interferencia, además de que éste es válido para todo tipo de sistemas líquidos (electrolitos y no electrolitos), sin ningún tipo de restricción, ni siquiera temporal. Meses después, estos mismos autores [47] realizaron una descripción general de las características de la IH utilizada en el análisis de la difusión entre dos líquidos, describiendo la evolución de la técnica desde el descubrimiento de sus aplicaciones [40] hasta ese momento cuando ésta fue mejorada. En años posteriores, Fernández, Ruiz, Colom y Más [48], aplicaron el método para la determinación de CD de glicoles, comparando los resultados obtenidos con los valores reportados en la literatura teniendo estos, grandes aproximaciones.

En los informes posteriores a la fecha, los autores se fundamentan en el mismo modelo matemático incluyendo variaciones a la hora de calcular el CD de los sistemas estudiados debido a la configuración experimental escogida para la observación y grabación de las franjas de las que se obtiene la información necesaria, pues debido a los diversos avances tecnológicos, el registro de investigaciones sobre la difusión entre líquidos, evaluada desde

métodos de IH, se da aplicando estas técnicas desde un enfoque digital, conociéndose ésta como Interferometría Holográfica Digital.

Chhaniwal, Anand y Narayanamurthy [49-50] expresan que las ventajas de la digitalización de la IH radican en que: no se requiere ningún tipo de procesamiento a mitad del proceso, también es posible obtener la fase de interferencia entre dos instantes de tiempo cualesquiera para las que se obtiene el holograma digital; estas dos características no son posibles en la holografía convencional, y a lo anterior se le suma que las franjas se pueden mostrar en el monitor casi en tiempo real. Lo antes mencionado hace que el método sea adecuado para el seguimiento y estudio continuo del proceso de difusión. Un análisis similar fue realizado por Zhao, Li y Ma [51], aportando que, ya que el patrón de franjas es característico de cada solución en difusión, al monitorear el cambio en el sistema de franjas mediante un sistema digital, se puede estudiar el proceso de difusión que tiene lugar, más fácilmente.

Para finalizar y de acuerdo a todo lo antes mencionado, se hace necesario resaltar que Ambrosini, Paoletti y Rashidnia [52] ofrecen una descripción muy completa de las mediciones de difusión utilizando métodos ópticos, dentro de los cuales se incluyen interferometría, holografía, técnicas de moteado (speckle), entre otras, ofreciendo una visión muy completa, tanto teórica como gráfica, de esta clasificación.

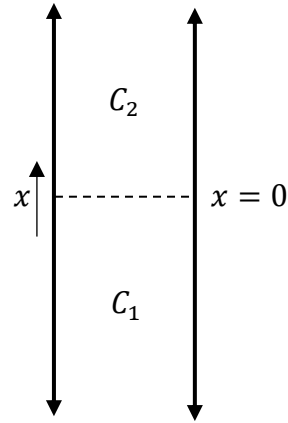
5.2. Cálculo del CD utilizando IHDE

La obtención de una expresión para la estimación del coeficiente de difusión en un sistema específico, haciendo uso de métodos ópticos de interferometría holográfica, implica el desarrollo de la solución de la Segunda Ley de Fick (ver solución en Apéndice 1) que rige el proceso de la difusión, imponiendo como condición la aparición de franjas interferenciales.

Los diversos métodos ópticos para determinar los coeficientes de difusión emplean alguna forma de celda en la que se puede establecer un límite definido entre dos columnas inicialmente uniformes de líquido de diferente concentración. Por tanto, existe una fuerte discontinuidad en el índice de refracción al comienzo del experimento; a medida que avanza la difusión, la discontinuidad es reemplazada por una región cada vez más amplia de cambio gradual del índice de refracción, que se estudia mediante disposiciones ópticas adecuadas [12].

Con el propósito de encontrar la relación para el cálculo del CD, que durante todo este proceso se asume constante, se procede a solucionar la Segunda Ley de Fick para el caso especial en el que las dos columnas de líquido se extienden a una distancia prácticamente infinita por encima y por debajo del límite que las separa, y es aplicable a columnas de longitud finita siempre que los tiempos considerados no sean lo suficientemente largos para detectar cambios en la concentración que tengan lugar antes de llegar a los extremos de la celda (difusión libre), especificando diversas condiciones de frontera o condiciones iniciales; de este modo, la solución estará compuesta por una serie de funciones de error o integrales relacionadas.

Figura 5.2.1. Celda “infinita” de difusión. Fuente: Autor



En la figura 5.2.1., se muestra una celda en la que la difusión, en la dirección de x , ocurre desde un límite inicialmente definido, que se conoce generalmente como interface, caracterizada por ser la zona de la celda de difusión en la que la variación del índice de refracción, para un primer tiempo de exposición t_1 y un segundo tiempo de exposición t_2 dados, es nula [59]; esta se encuentra entre dos columnas semi-infinitas de líquido con concentraciones iniciales C_1 y C_2 . Las condiciones de frontera están dadas por [12]:

$$\begin{aligned}
 \text{En } t = 0, \quad C &= C_1 & \text{para } 0 > x > -\infty \\
 C &= C_2 & \text{para } 0 < x < +\infty \\
 \text{En } t > 0, \quad C &= C_1 & \text{en } x = -\infty \\
 C &= C_2 & \text{en } x = +\infty
 \end{aligned} \tag{5.4}$$

Teniendo que $\eta = \frac{x}{2\sqrt{Dt}}$ (Apéndice 1), las condiciones de contorno establecidas en (5.4) pueden reescribirse de manera más sencilla así:

$$\begin{aligned}
 C &= C_1 & \text{para } \eta = -\infty \\
 C &= C_2 & \text{para } \eta = +\infty
 \end{aligned} \tag{5.5}$$

Esta reducción de las condiciones de frontera es posible sólo porque se considera que las columnas se extienden hasta el infinito, pues en $t = 0, \eta \rightarrow$

$-\infty$ y $\eta \rightarrow +\infty$ para todo x finito por debajo y por encima del límite respectivamente, y para t positivo, $\eta = \pm\infty$ corresponde a $x = \pm\infty$ [12].

Reescribiendo la segunda ley de Fick:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (5.6)$$

A partir de la correlación que existe entre η y C , la expresión anterior puede ser reducida de una ecuación diferencial parcial a una ordinaria así:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{dC}{d\eta} \frac{\partial \eta}{\partial t} = -\frac{x}{4(Dt^3)^{\frac{1}{2}}} \frac{dC}{d\eta} \quad \left| \quad \frac{\partial C}{\partial x} = \frac{dC}{d\eta} \frac{\partial \eta}{\partial x} = \frac{1}{2\sqrt{Dt}} \frac{dC}{d\eta} \right.$$

Por tanto,

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right) = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{D}{2\sqrt{Dt}} \frac{dC}{d\eta} \right) = \frac{D}{2\sqrt{Dt}} \frac{d^2 C}{d\eta^2} \frac{\partial \eta}{\partial x}$$

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right) = \frac{1}{4t} \frac{d^2 C}{d\eta^2}$$

Sustituyendo las derivadas en (5.6):

$$-\frac{x}{4(Dt^3)^{\frac{1}{2}}} \frac{dC}{d\eta} = \frac{1}{4t} \frac{d^2 C}{d\eta^2}$$

$$\frac{dC}{d\eta} = -\frac{\sqrt{Dt}}{x} \frac{d^2 C}{d\eta^2}$$

$$\frac{d^2 C}{d\eta^2} = -2\eta \frac{dC}{d\eta} \quad (5.7)$$

Reduciendo el orden de la ecuación diferencial, se propone el cambio de variable $\frac{dC}{d\eta} = p$, por lo que $\frac{dp}{d\eta} = \frac{d^2 C}{d\eta^2}$,

$$\frac{dp}{d\eta} = -2\eta p \rightarrow \int \frac{dp}{p} = -2 \int \eta d\eta$$

$$\ln[p] = -\eta^2 + cte$$

$$p = \zeta e^{-\eta^2}$$

$$\frac{dC}{d\eta} = \zeta e^{-\eta^2} \quad (5.8)$$

Donde ζ es una constante. Integrando (5.8)

$$C(x, t) = C_0 + \zeta \int_0^\eta e^{-\eta^2} d\eta \quad (5.9)$$

Donde C_0 es otra constante.

Las constantes C_0 y ζ pueden ser obtenidas a partir de las condiciones de contorno expresadas en (5.5), sabiendo que $\int_0^{\pm\infty} e^{-\eta^2} d\eta = \pm \frac{\sqrt{\pi}}{2}$ (Apéndice 1), así:

$$\begin{aligned} C_1 &= C_0 + \zeta \int_0^{-\infty} e^{-\eta^2} d\eta, & C_2 &= C_0 + \zeta \int_0^{\infty} e^{-\eta^2} d\eta, \\ C_1 &= C_0 - \frac{\sqrt{\pi}}{2} \zeta, & C_2 &= C_0 + \frac{\sqrt{\pi}}{2} \zeta \end{aligned} \quad (5.10)$$

Donde a partir de la resta y la suma de las concentraciones iniciales C_2 y C_1 se encuentran los valores de ζ y C_0 , respectivamente:

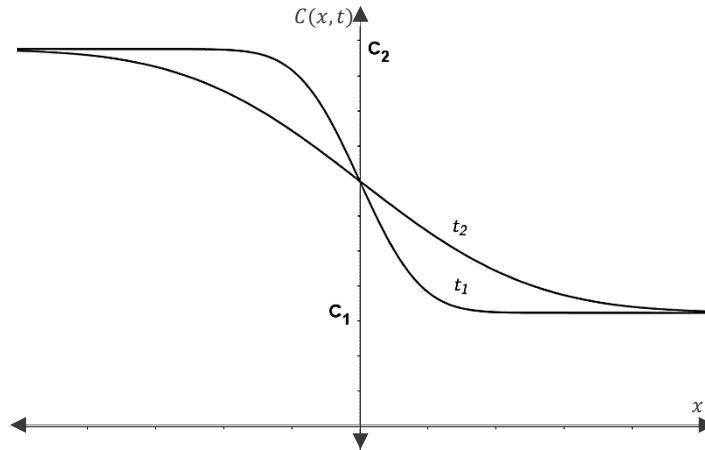
$$\boxed{\zeta = \frac{C_2 - C_1}{\sqrt{\pi}}} \quad \boxed{C_0 = \frac{C_1 + C_2}{2}} \quad (5.11)$$

Al reemplazar (5.11) en (5.9), finalmente se obtiene:

$$C(x, t) = \frac{C_1 + C_2}{2} + \frac{C_2 - C_1}{\sqrt{\pi}} \int_0^\eta e^{-\eta^2} d\eta \quad (5.12)$$

Esta es la solución en el caso de dos líquidos inicialmente separados en el punto $x = 0$ y con concentraciones iniciales C_1 y C_2 .

Figura 5.2.2. Perfiles de concentración para t_1 y $t_2 > t_1$. Fuente: Autor.



Analizando el proceso de difusión que está desarrollándose en la celda, se sabe que el gradiente de concentración cambia en función del tiempo ya que la concentración, para las exposiciones realizadas en t_1 y t_2 respectivamente (Figura 5.2.2.), está dada por las siguientes expresiones [46]:

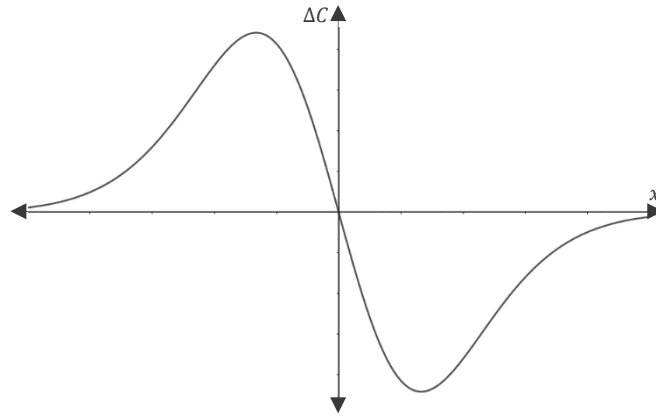
$$C(x, t_1) = \frac{C_1 + C_2}{2} + \frac{C_2 - C_1}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{x}{2\sqrt{Dt_1}}} e^{-\eta^2} d\eta, \quad \left| \quad C(x, t_2) = \frac{C_1 + C_2}{2} + \frac{C_2 - C_1}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{x}{2\sqrt{Dt_2}}} e^{-\eta^2} d\eta \right.$$

Interesados en la variación de la concentración:

$$C(x, t_1) - C(x, t_2) = \frac{C_2 - C_1}{\sqrt{\pi}} \left[\int_0^{\frac{x}{2\sqrt{Dt_1}}} e^{-\eta^2} d\eta - \int_0^{\frac{x}{2\sqrt{Dt_2}}} e^{-\eta^2} d\eta \right] \quad (5.13)$$

$$C(x, t_1) - C(x, t_2) = \frac{C_2 - C_1}{\sqrt{\pi}} \left[\int_{\frac{x}{2\sqrt{Dt_2}}}^{\frac{x}{2\sqrt{Dt_1}}} e^{-\eta^2} d\eta \right] \quad (5.14)$$

Figura 5.2.3. Diferencia de concentración entre las curvas de la Fig. 5.2.2. Fuente: Autor



El comportamiento de la expresión (5.14) se puede observar en la figura 5.2.3., en la cual se representa la diferencia entre las concentraciones para dos instantes de tiempo t_1 y $t_2 > t_1$, graficadas en la figura 5.2.2. A partir de esta expresión es que Bochner y Pipman [42] y, tiempo después, Szydłowska y Janowska [44], desarrollaron el método para hallar la expresión (5.2), la cual permite el cálculo directo del CD a partir de la derivación del gradiente de concentración, partiendo que en los puntos máximos y mínimos de una función se cumple que la derivada sea igual a cero. A partir de esta consideración, la derivada de la diferencia de concentración $C(x, t_1) - C(x, t_2)$ es:

$$\frac{d}{dx} [C(x, t_1) - C(x, t_2)] = 0$$

Además, se cumple que:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dx} C(x, t_1) &= \frac{d}{dx} C(x, t_2) \\ \frac{d}{d\eta_1} [C(x, t_1)] \frac{\partial \eta_1}{\partial x} &= \frac{d}{d\eta_2} [C(x, t_2)] \frac{\partial \eta_2}{\partial x} \end{aligned} \quad (5.15)$$

A partir de (5.12), $\frac{d}{d\eta} [C(x, t)] = \frac{c_1 - c_2}{\sqrt{\pi}} e^{-\eta^2}$ y sabiendo que $\frac{\partial \eta}{\partial x} = \frac{1}{2\sqrt{Dt}}$, sustituyendo en (5.15) se obtiene:

$$\frac{C_1 - C_2}{\sqrt{\pi}} e^{-\eta_1^2} \left(\frac{1}{2\sqrt{Dt_1}} \right) = \frac{C_1 - C_2}{\sqrt{\pi}} e^{-\eta_2^2} \left(\frac{1}{2\sqrt{Dt_2}} \right)$$

Simplificando términos y elevando al cuadrado:

$$\frac{\exp(-x^2/2Dt_1)}{t_1} = \frac{\exp(-x^2/2Dt_2)}{t_2}$$

Aplicando logaritmo natural para eliminar el exponencial:

$$-\frac{x^2}{2Dt_1} - \ln[t_1] = -\frac{x^2}{2Dt_2} - \ln[t_2]$$

$$\frac{x^2}{2D} \left(\frac{1}{t_1} - \frac{1}{t_2} \right) = \ln \left[\frac{t_2}{t_1} \right]$$

$$D = \frac{x^2 \left(1/t_1 - 1/t_2 \right)}{2 \ln \left[t_2/t_1 \right]} \quad (5.16)$$

A partir de la separación entre los dos puntos de inflexión $w = 2x$ [42], se obtiene la expresión (5.2)

$$D = \frac{w^2 \left(1/t_1 - 1/t_2 \right)}{8 \ln \left[t_2/t_1 \right]} \quad (5.2)$$

En esta expresión, el coeficiente de difusión solo depende de t_1 , t_2 y w que representa la distancia entre los extremos de las franjas.

La ecuación (5.2) fue la obtenida por Bochner y Pipman [42] en el 76 y luego por Szydłowska y Janowska [44] en el 82, con la diferencia de que para el primer caso la distribución de concentración debía calcularse primero a partir del patrón de franjas registrado y presentarse gráficamente para luego medir la distancia entre los extremos de dichas franjas; la ventaja establecida por el método que Szydłowska implementó, fue gracias al sistema de referencia aplicado, ya que las mediciones de la distancia x se pudieron realizar directamente en los interferogramas obtenidos [44].

Ahora bien, estableciendo la relación entre el coeficiente de difusión y su cálculo a partir del método óptico de interferometría holográfica, el holograma de doble exposición reconstruye el patrón de interferencia entre los dos tiempos, tomando el gradiente de índice de refracción mayor interés que la variación de la concentración. A partir de esto y teniendo en cuenta prácticas químicas para el estudio de las propiedades de sustancias líquidas a partir de refractometría, en las que se ha evidenciado el comportamiento lineal del índice de refracción en relación a la concentración ($\Delta n = \Delta C$) (Apéndice 2), es evidente que, durante el proceso de difusión, la variación de índices a partir de las dos exposiciones realizadas está dada por:

$$n(x, t_1) - n(x, t_2) = A \left[\int_0^{\frac{x}{2\sqrt{Dt_1}}} e^{-\eta^2} d\eta - \int_0^{\frac{x}{2\sqrt{Dt_2}}} e^{-\eta^2} d\eta \right] \quad (5.17)$$

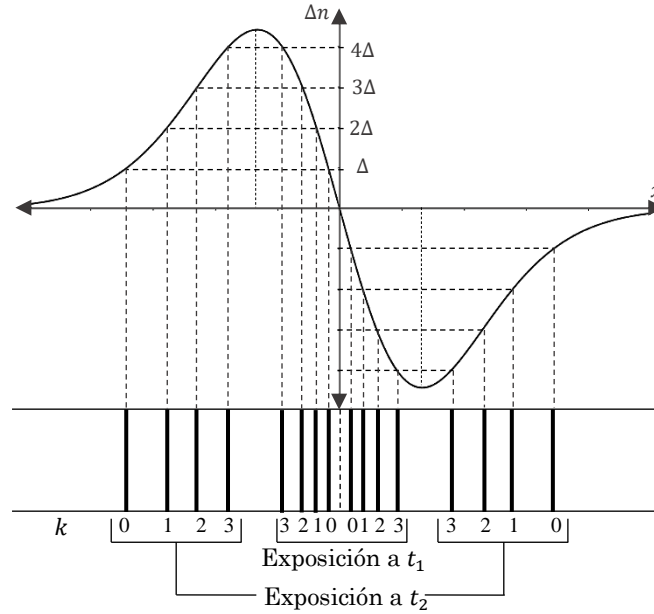
$$n(x, t_1) - n(x, t_2) = A \left[\int_{\frac{x}{2\sqrt{Dt_2}}}^{\frac{x}{2\sqrt{Dt_1}}} e^{-\eta^2} d\eta \right] \quad (5.18)$$

El comportamiento de esta expresión es similar al de la diferencia de concentración (Figura 5.2.3.) dada la linealidad entre n y C .

Teniendo en cuenta el fenómeno de interferencia e interesados en los puntos en los que aparecen franjas oscuras en el interferograma, es decir aquellos en donde se cumple que la diferencia de camino óptico (Δ) satisface la condición de mínimo, se tiene que $\Delta = (2k + 1)\frac{\lambda}{2}$, además, como ya fue mencionado con anterioridad, debido al proceso difusivo entre los líquidos, en la celda se genera un gradiente de índice de refracción que cambia gradualmente mientras el proceso va teniendo lugar, dado $\Delta n = \Delta C$. Al utilizar IH, en el cristal se registrará información del fenómeno para dos instantes de tiempo t_1 y t_2 , por lo que al analizar finalmente el interferograma producto de las dos exposiciones, las franjas habrán variado su posición respecto a los dos instantes de tiempo considerados. El patrón de

franja refleja la diferencia de concentración, y asimismo el gradiente de índice de refracción como se muestra en la figura 5.2.4.

Figura 5.2.4. (a) Asignación de órdenes de las franjas de interferencia. Fuente: Autor.



Cuando ΔC es equivalente a una diferencia de camino óptico Δ , particular para cada par de franjas, y sabiendo que Δ es proporcional a la distancia que la luz recorre en un medio con índice de refracción determinado, se tiene que $\Delta C = \Delta = \Delta n d$, por lo que se satisface la condición:

$$n(x, t_1) - n(x, t_2) = \Delta n = (2k + 1) \frac{\lambda}{2d} \quad (5.19)$$

donde:

k es el orden de interferencia de la franja considerada.

λ la longitud de onda de la luz utilizada.

d es el espesor de la celda que contiene la sustancia.

Por igualación de (5.18) y (5.19):

$$(2k + 1) \frac{\lambda}{2d} = A \left[\int_{\frac{x}{2\sqrt{Dt_2}}}^{\frac{x}{2\sqrt{Dt_1}}} e^{-\eta^2} d\eta \right] \quad (5.20)$$

Para la franja de orden m que aparece en la posición x_1 , se tiene: (5.21)

$$(2m + 1) \frac{\lambda}{2d} = A \left[\int_{\frac{x_1}{2\sqrt{Dt_2}}}^{\frac{x_1}{2\sqrt{Dt_1}}} e^{-\eta^2} d\eta \right]$$

Para la franja de orden p que aparece en la posición x_2 , se tiene:

$$(2p + 1) \frac{\lambda}{2d} = A \left[\int_{\frac{x_2}{2\sqrt{Dt_2}}}^{\frac{x_2}{2\sqrt{Dt_1}}} e^{-\eta^2} d\eta \right] \quad (5.22)$$

Despejando $\frac{\lambda}{2Ad}$ de (5.21) y (5.22) y procediendo a igualar, se obtiene:

$$\int_{\frac{x_1}{2\sqrt{Dt_2}}}^{\frac{x_1}{2\sqrt{Dt_1}}} \frac{e^{-\eta^2}}{2m + 1} d\eta = \int_{\frac{x_2}{2\sqrt{Dt_2}}}^{\frac{x_2}{2\sqrt{Dt_1}}} \frac{e^{-\eta^2}}{2p + 1} d\eta \quad (5.23)$$

De esta última expresión, es notable que, para hallar el coeficiente de difusión, se debe satisfacer la siguiente expresión:

$$\int_{\frac{x_1}{2\sqrt{Dt_2}}}^{\frac{x_1}{2\sqrt{Dt_1}}} \frac{e^{-\eta^2}}{2m + 1} d\eta - \int_{\frac{x_2}{2\sqrt{Dt_2}}}^{\frac{x_2}{2\sqrt{Dt_1}}} \frac{e^{-\eta^2}}{2p + 1} d\eta = 0, \quad \eta = \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \quad (5.24)$$

En este orden de ideas y con el requerimiento de encontrar una expresión sencilla para el cálculo del CD en la que se implementara la IH como técnica fundamental, se planteó un desarrollo en serie de la función error desde la variación del índice de refracción; este método fue dado a conocer por Shustin, Velichkina, Chernevich y Yakovlev [41] y luego por Gabelmann y Fenichel [43] [45].

Partiendo de la variación lineal del índice de refracción:

$$\Delta n(x, \Delta t) = n(x, t_2) - n(x, t_1)$$

Considerando el cambio en el índice de refracción, matemáticamente se puede escribir:

$$\Delta n(x, \Delta t) = \frac{\partial n(x, t)}{\partial x} dx + \frac{\partial n(x, t)}{\partial t} dt \quad (5.25)$$

Satisfaciendo la condición de mínimo y para una posición fija como la franja de orden m en x_1 :

$$\Delta n(x_1, \Delta t) = \frac{\partial n(x_1, t)}{\partial t} \Delta t = (2m + 1) \frac{\lambda}{2d} \quad (5.26)$$

Donde Δt es el tiempo entre las exposiciones. Para una segunda franja de orden p en x_2 :

$$\Delta n(x_2, \Delta t) = \frac{\partial n(x_2, t)}{\partial t} \Delta t = (2p + 1) \frac{\lambda}{2d} \quad (5.27)$$

Igualando las expresiones anteriores, (5.26) y (5.27):

$$\begin{aligned} \frac{1}{2m + 1} \frac{\partial n(x_1, t)}{\partial t} &= \frac{1}{2p + 1} \frac{\partial n(x_2, t)}{\partial t} \\ (2p + 1) \frac{\partial n(x_1, t)}{\partial t} &= (2m + 1) \frac{\partial n(x_2, t)}{\partial t} \end{aligned} \quad (5.28)$$

A partir de la dependencia lineal de $n(x, t)$ en $c(x, t)$ (Apéndice 2) y recordando que $n(x, t) = A \int e^{-\eta^2} d\eta$, se tiene que:

$$\frac{\partial n(x, t)}{\partial t} = A e^{-\eta^2} \left(\frac{x}{4\sqrt{Dt^{\frac{3}{2}}}} \right) \quad (5.29)$$

Reemplazando (5.29) en (5.28):

$$x_1(2p + 1)e^{-\eta_1^2} \left(\frac{A}{4\sqrt{Dt^{\frac{3}{2}}}} \right) = x_2(2m + 1)e^{-\eta_2^2} \left(\frac{A}{4\sqrt{Dt^{\frac{3}{2}}}} \right)$$

$$\ln[x_1(2p + 1)] + \frac{x_1^2}{4Dt} = \ln[x_2(2m + 1)] + \frac{x_2^2}{4Dt}$$

$$\ln \left[\frac{x_1(2p + 1)}{x_2(2m + 1)} \right] = \frac{x_2^2 - x_1^2}{4Dt}$$

Obteniendo finalmente la ecuación (5.3): (5.3)

$$D = \frac{x_2^2 - x_1^2}{4t} \ln \left[\frac{x_1(2p + 1)}{x_2(2m + 1)} \right]^{-1}$$

Esta fue la expresión encontrada por Gabelmann-Gray y Fenichel [43] para el coeficiente de difusión D , notándose su dependencia de la ubicación de las franjas (x_1 y x_2) y del tiempo transcurrido desde el inicio de la exposición; para recurrir a ésta en estudios experimentales, se debe hacer en casos muy restringidos ($\Delta t \ll t_1$) ya que, de no ser así los resultados obtenidos no serían lo necesariamente correctos en los sistemas frecuentemente estudiados.

Estas fuentes potenciales de error son causa de que la expresión se obtiene considerando únicamente el primer término del desarrollo en serie de la función error, función que converge con bastante lentitud, limitando la validez de esta expresión solo para el caso de franjas del mismo orden y con intervalos de tiempo, entre ambas exposiciones, mucho menores que el tiempo en que se efectúa la primera (t_1).

Dado lo anterior, esta última expresión se debe modificar, aplicándola únicamente a pares de franjas del mismo orden, es decir, donde ($p = m$) y donde además t es el valor medio entre los instantes t_1 y t_2 , por tanto $t = \frac{t_1 + t_2}{2}$.

$$D = \frac{x_2^2 - x_1^2}{2(t_1 + t_2) \ln \left(\frac{x_1}{x_2} \right)} \quad (5.30)$$

Con el fin de ilustrar la relación que existe entre las franjas de interferencia, representadas en cada interferograma de doble exposición, con el cálculo del CD, a continuación, se desarrolla un breve ejemplo con respecto a la medición de las distancias, a partir de la asignación de órdenes de las franjas luego de obtener los interferogramas.

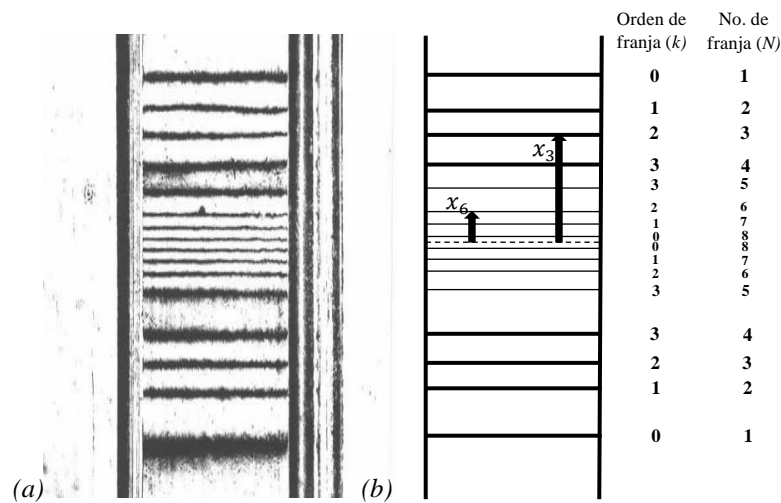
Para proceder a entender la manera en que se establecen los órdenes de cada franja de interferencia, hay que estudiar la curva producida por el gradiente

de índice de refracción, a partir de las dos exposiciones realizadas en instantes de tiempo t_1 y $t_2 > t_1$, con respecto a x (Figura 5.2.4.).

Teniendo el interferograma ampliado (para más información ver [1]), se asignan los órdenes correspondientes a cada franja, procediendo a medir las distancias a que aparecen las franjas desde la interface. A manera de ejemplo, en la tesis de Fernández [1] se calculó el CD de una solución de ácido fórmico al 5% en peso en agua bidestilada; para este sistema se realizaron varios interferogramas, pero aquí se esbozará el proceso para uno solo de ellos con el fin de hallar el CD.

El interferograma generado por doble exposición para este ejemplo, es el que se muestra en la figura 5.2.5.

Figura 5.2.5. (a) Interferograma agua - ácido fórmico al 5% [1], (b) Asignación de órdenes y números de franjas respectivos. Fuente: Autor.



Haciendo referencia a la expresión (5.30), donde además de los tiempos en los que se realizaron las exposiciones, son necesarias las distancias a las que se encuentran, desde la interface, pares de franjas del mismo orden, es fundamental aclarar que, en esta ecuación, x_2 hace alusión a la distancia que hay hasta la franja de interés para la exposición en t_2 , ubicándola a partir de la relación x_{k+1} ; para el caso de x_1 , que representa la distancia hasta la franja de un mismo orden pero para la exposición en t_1 , la distancia

se mide a partir del reconocimiento de la posición de la franja desde la expresión x_{N-k} .

Los datos reportados se presentan en la tabla 5.1., donde al conocer las distancias, anteriormente mencionadas, y asimismo los tiempos en los que se llevaron a cabo las exposiciones, se logró calcular el CD aproximado D_{aprox} , a partir de la expresión (5.30), para dicho interferograma.

Tabla 5.1. Valores para interferograma agua – ácido fórmico al 5%.

$t_1 = 900 \text{ s}$ $t_2 = 2100 \text{ s}$ $N_s = 8$ $N_i = 8$				
ZONA	ORDEN (k)	$X_{k+1}(\text{cm})$	$X_{N-k}(\text{cm})$	D_{aprox}
Superior	0	0.518	0.016	1.29
	1	0.427	0.053	1.43
	2	0.335	0.093	1.35
	3	0.241	0.162	1.35
Inferior	0	0.624	0.016	1.77
	1	0.459	0.050	1.57
	2	0.367	0.090	1.50
	3	0.278	0.149	1.47
D_{aprox} medio				1.46

5.2.1. Descripción del método de cálculo

De acuerdo con análisis prácticos en los que el proceso difusivo en líquidos es el foco principal y sabiendo que este trabajo se basa en el reconocimiento de la investigación desarrollada por Fernández [1], quedó demostrado que con la expresión (5.30) se lograron mejoras en los resultados de algunos sistemas pero, aun así, para otros esta transformación se constató insuficiente, motivo por el cual se descartó la estimación de coeficientes de difusión a partir de simplificaciones de la función error, procediendo a calcular el CD, de manera rigurosa, mediante la expresión (5.24).

Para conseguir resultados acordes con los valores reportados en la literatura, Fernández [1] desarrolló un proceso de cálculo, basado en un algoritmo de optimización, desarrollado para poder calcular el CD de manera más precisa. Este método está compuesto por tres etapas; la primera consistió en obtener un valor medio aproximado del CD (D_{approx}), a partir de las distancias en que aparecían las franjas interferenciales y de los tiempos en que se efectuaron las dos exposiciones, calculando, mediante la ecuación (5.30), un valor aproximado del CD para cada par de franjas del mismo orden.

En la segunda etapa, se tomó como punto de partida el resultado obtenido en la primera (D_{approx}), verificando el cumplimiento de la expresión (5.24), desde la obtención de estas dos integrales; en el caso de no cumplirse la igualdad a cero al restarlas, se realizaban ajustes a D_{approx} hasta hallar un valor con el que se disminuyera la diferencia entre las integrales, para cada par de franjas del mismo orden, consiguiendo un coeficiente de difusión riguroso (D_{rig}). Con todos los valores obtenidos se calculó un valor medio riguroso inicial y la respectiva desviación cuadrática media ($s(J)$) de cada uno de los valores obtenidos, para pares franjas del mismo orden, con respecto al valor medio [1].

Al llevar a cabo los experimentos, tanto de doble exposición como de tiempo real, fue evidente que para un interferograma específico, el valor del coeficiente de difusión riguroso tenía, la mayoría de las veces, valores notablemente distintos, comparando la zona superior con la zona inferior, por lo que con el propósito de obtener valores aproximados en ambas zonas, la tercera etapa consistió en reelegir la posición de la interface, representando la localización de esta, la mayor dificultad que trae consigo la utilización de este método.

El reposicionamiento de la interface influye directamente en la aparición de posiciones distintas de las franjas de interferencia, generando nuevos valores del CD que tienden a igualarse en la zona superior e inferior de la

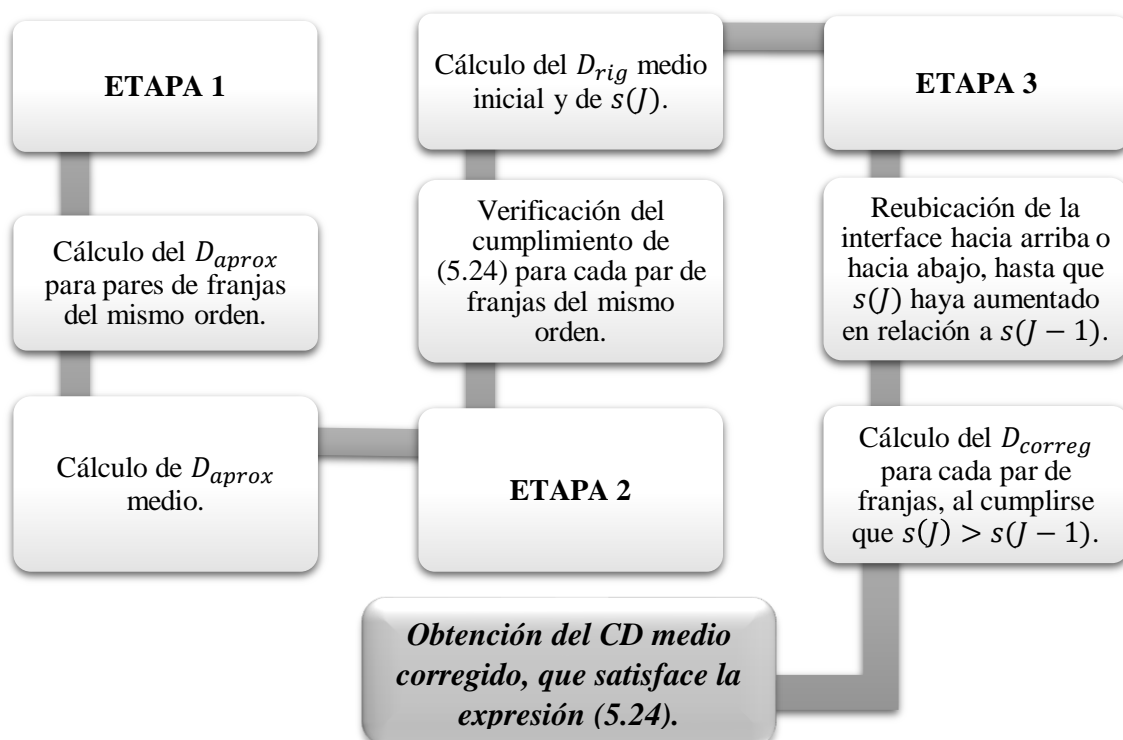
celda. Generalmente los valores obtenidos para el CD antes y después de reubicar la interface son bastante aproximados, sin embargo, se logró que la desviación típica de los coeficientes de difusión para el conjunto de franjas de cada interferograma se redujera considerablemente.

El ajuste a la posición del límite que separa los dos líquidos puede darse hacia arriba o hacia abajo, con un desplazamiento parcial de $0.001\text{cm} = 0.01\text{mm} = 10\ \mu\text{m}$, realizando todo el cálculo anterior y escogiendo como nueva ubicación el punto en que la desviación haya disminuido lo suficiente respecto al valor medido inicialmente.

Al final del proceso de cálculo se tiene una serie de valores del coeficiente de difusión (D_{correg}) para cada par de franjas del mismo orden de interferencia, dándose como valor del coeficiente de difusión para ese interferograma, el valor medio de estos valores corregidos, que también satisface la expresión (5.24), y la correspondiente desviación [1].

A continuación, en la figura 5.2.6. se muestra un organigrama de dicho proceso de cálculo.

Figura 5.2.6. Representación esquemática del proceso de cálculo. Fuente: Autor



5.3. Utilización de cristales fotorrefractivos como medios de registro de un IH

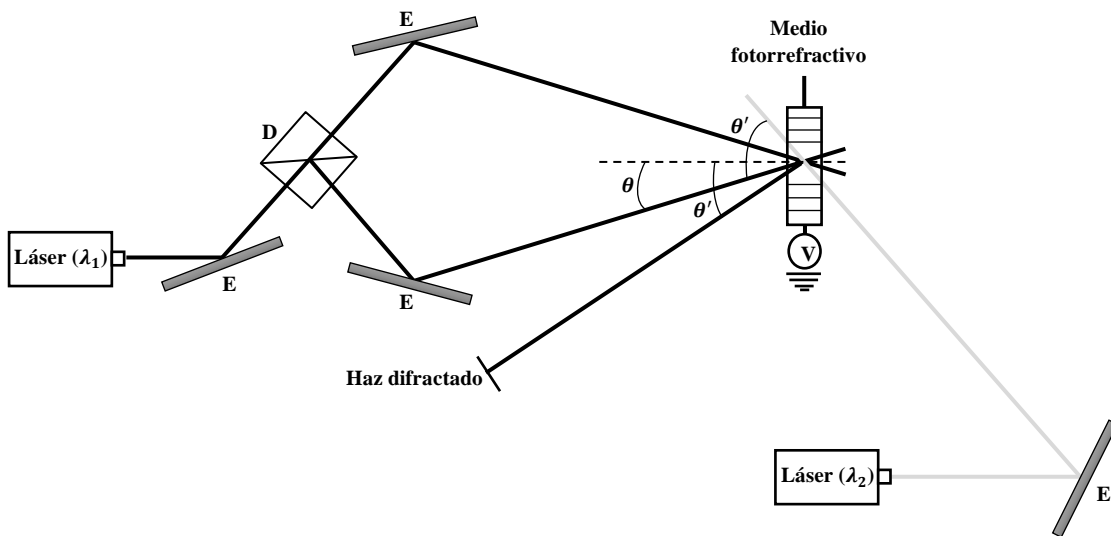
Como ya se ha mencionado, la IH es una técnica para observar la amplitud de las vibraciones o la deformación estática de una estructura. Para el interés actual, haciendo énfasis en la implementación de IHDE en la que dos hologramas de un mismo objeto son grabados antes y después de que éste sufra algún tipo de deformación [33] o variación de un parámetro físico como, en este caso, el índice de refracción, se plantea la utilización de un cristal fotorrefractivo como medio de registro del interferograma holográfico.

Este tipo de IH ha sido ampliamente utilizada en conjunto con técnicas convencionales de grabado holográfico, resaltando que para esto, el uso de materiales fotorrefractivos como los cristales de $LiNbO_3$ y BSO han sido de gran ayuda en múltiples investigaciones pues se reportó que estos actúan como un medio holográfico de volumen puro que no requiere procesamiento o revelado, reconociendo también que, para el primer caso, los hologramas formados tienen altas eficiencias de difracción y son borrables térmicamente [53] y para el segundo caso, se deja en claro que proporcionan la sensibilidad fotorrefractiva más conocida para la grabación de hologramas de volumen de fase [54].

En esta línea de ideas, se propone el uso de este tipo de materiales dadas sus múltiples ventajas, dentro de las que se encuentran la grabación óptica casi en tiempo real, su capacidad de reversibilidad, el número indefinido de ciclos de grabación y la resolución espacial muy alta, la cual es útil en dispositivos de visualización, procesamiento y almacenamiento de información óptica intercambiable y de alta capacidad. Además, es necesario indicar que en cristales fotorrefractivos el estado de grabación final no depende de la irradiancia ni de la energía total (irradiancia integrada en el tiempo) sino del patrón de modulación de la luz, y esto es particularmente interesante para la grabación con niveles bajos de irradiancia como suele ser el caso de las aplicaciones de procesamiento de imágenes [19]

En el montaje experimental en que se hace uso de la técnica holográfica en un cristal fotorrefractivo, se suele utilizar la situación experimental más favorable, a partir del grabado del holograma más sencillo posible: la interferencia de dos haces de luz localmente planos y coherentes. En la Figura 5.3.1. las líneas de color oscuro (negro) simbolizan los haces de grabado y la línea de color claro (gris), el haz de lectura [18].

Figura 5.3.1. Esquema del dispositivo experimental de la técnica holográfica. Fuente: Autor.



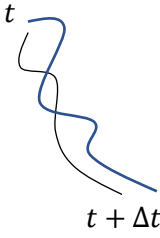
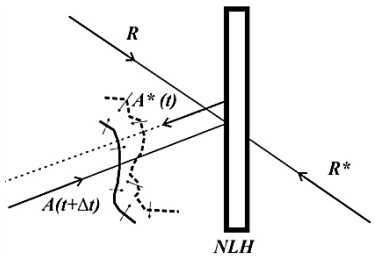
Ahora bien, haciendo alusión al uso de un cristal fotorrefractivo, específicamente del *BTO*, como medio de registro de la información necesaria para el cálculo del CD en sustancias líquidas, es indispensable saber que, como se aclara en el Capítulo 3, estos hacen parte del grupo de las silenitas, las cuales incluyen además el óxido de bismuto de silicio *BSO* y óxido de bismuto de germanio *BGO*. Estos materiales tienen una estructura cubica centrada en el cuerpo, grupo 23, con coeficiente electro-óptico no nulo y son ópticamente activos, además exhiben alta sensibilidad fotorrefractiva en la formación de una red holográfica de volumen, rápida respuesta, tiempos largos de almacenamiento bajo condiciones de oscuridad y reciclabilidad esencialmente ilimitada, siendo potencialmente útiles para dinámica en doble exposición [21].

Los métodos holográficos de doble exposición requieren una referencia en cada exposición, resaltando que el patrón de interferencia holográfico

observado tiene como haz de referencia el frente de onda inicial, en el que la interpretación de las franjas depende de la modificación realizada, que en el caso de la holografía convencional o de tiempo real es una conjugación de fase en la que la onda ($e^{i\phi(x,y)}$) se superpone con su onda compleja conjugada ($e^{-i\phi(x,y)}$), dando como resultado que la diferencia de fase que determina el patrón de interferencia sea el doble de la distribución de fase original ($\Delta\phi(x,y) = 2\phi(x,y)$), duplicándose así la sensibilidad del sistema; la onda conjugada puede obtenerse mediante procedimientos holográficos estáticos o dinámicos.

Usando procedimientos de holografía dinámica, puede compararse una onda conjugada grabada en un tiempo t con la onda conjugada actualizada en un tiempo $t + \Delta t$. Esto es posible cuando el holograma de tiempo t se va borrando por el holograma de tiempo $t + \Delta t$, por lo que dos frentes de onda pueden coexistir con amplitudes similares. Uno de éstos va desapareciendo cuando el holograma que lo genera se halla en proceso de ser borrado, mientras que el segundo, va surgiendo cuando el nuevo holograma está en proceso de grabarse. Entonces, se puede generar un interferograma transitorio generado por la superposición de las dos ondas reconstruidas durante el tiempo en que las respectivas amplitudes sean similares. Para este caso, las franjas interferenciales son determinadas por la diferencia de fase $\Delta\phi(x,y;t) = \phi(x,y;t + \Delta t) - \phi(x,y;t) \approx \frac{\partial\phi}{\partial t}$. Lo anterior se conoce como interferometría de autorreferencia temporal [55], y presenta las siguientes características:

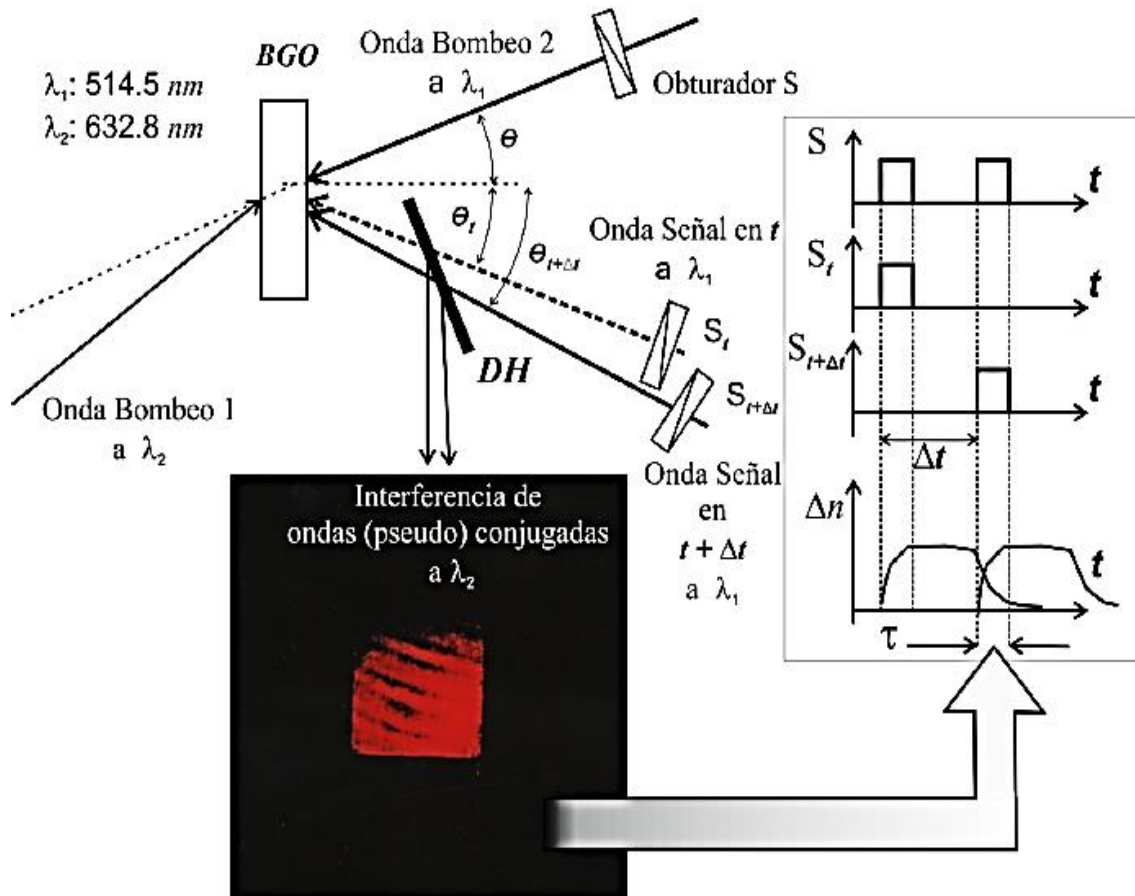
Tabla 5.2. Características de la Interferometría de Autorreferencia Temporal [55].

Desplazamiento	Superposición	Patrón de Interferencia (Desplazamiento pequeño)	Método
	$e^{2\pi i\phi(t)}$ $+ e^{2\pi i\phi(t+\Delta t)}$ $\Delta t = \text{constante}$	$1 + 2\pi \cos[\phi(t + \Delta t) - \phi(t)] \dots$ $= \sim \frac{\partial \phi}{\partial t}$	

En materiales holográficos dinámicos como los cristales fotorrefractivos puede grabarse un holograma de referencia en un tiempo t , con un tiempo de borrado relativamente largo. Momentos después, al grabar un siguiente frente de onda, para un tiempo $t + \Delta t$ y bajo condiciones de registro que no borren totalmente al primer holograma, se formará un patrón de interferencia momentáneo durante un tiempo τ (interferograma volátil) entre el primer frente reconstruido y el segundo, reunidos y observados con el divisor de haz (DH). Como puede irse grabando un segundo holograma a intervalos controlables con obturadores (S), se puede ir observando la evolución del frente de onda relativa al inicial mediante las franjas de interferencia holográfica [55].

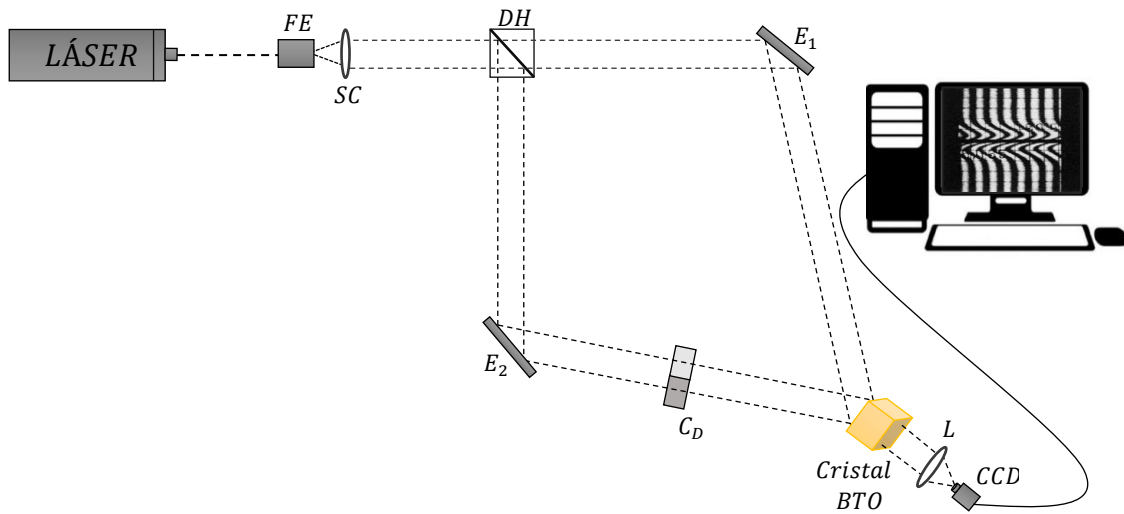
En la figura 5.3.2. se muestra un caso donde la grabación se realiza sobre un cristal *BGO*, con una longitud de onda a la cual este material es sensible ($\lambda_1 = 514.5 \text{ nm}$). La reconstrucción se lleva a cabo con radiación de una longitud de onda diferente ($\lambda_2 = 632.8 \text{ nm}$), para que la información anteriormente registrada no se borre, logrando así una lectura no destructiva.

Figura 5.3.2. Interferencia Holográfica con cristales fotorrefractivos $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ [55].



La esquematización del posible montaje óptico para el cálculo del CD en líquidos a través de la IH, se presenta en la figura 5.3.3. El proceso de difusión de los líquidos se produce en la celda de difusión (C_D). El cristal fotorrefractivo se utiliza como medio de registro, es decir, sobre el BTO se registran los interferogramas de las exposiciones realizadas durante el proceso de difusión [44], a través de una cámara (CCD).

Figura 5.3.3. Montaje experimental para la medida de CD a través del registro de interferogramas en un Cristal Fotorrefractivo (FE: filtrado espacial; SC: sistema de colimación; DH: divisor de haz; E_1 y E_2 : espejos; C_D : celda de difusión; L: lente; Cámara CCD). Fuente: Autor



5.4. Ventajas de la implementación de la IH en el proceso de la difusión

Una de las aplicaciones más importantes de la IH es que con ella se puede realizar un testeo no destructivo, pudiéndose aplicar a objetos opacos o, en el caso contrario, a objetos transparentes o traslucidos, mediante los cuales se logran determinar variaciones en el camino óptico gracias a la modificación de la distancia geométrica o a la variación en el índice de refracción; a estas dos formas se les conoce como IH por reflexión e IH por transmisión, respectivamente.

Como ya es sabido, el proceso difusivo entre dos líquidos, estudiado en el presente trabajo, se desarrolla dentro de una celda transparente, por lo que corresponde hacer el análisis aplicando la técnica óptica de IH por transmisión, observando las variaciones que se generan en medio de la celda al iniciar el proceso de difusión entre la solución más pesada, colocada en la zona inferior, y la solución más ligera, posicionada en la zona superior de la celda.

En este caso, la IHDE permite almacenar sobre el cristal fotorrefractivo la información correspondiente a la variación de la distribución de concentraciones y, por ende, índices de refracción, que tiene lugar en el sistema como consecuencia del proceso de difusión, entre dos instantes distintos de tiempo t_1 y t_2 , generando así un conjunto de franjas oscuras de interferencia en aquellos puntos en los que se cumple que la variación de índice de refracción es un número entero de semilongitudes de onda [1]. Son precisamente estas franjas las que permiten hallar el valor del coeficiente de difusión mediante el tratamiento adecuado (Capítulo 5), habiendo escogido el desarrollo para la IHDE, pues posee un método de trabajo más sencillo, entre las tres técnicas explicadas con antelación, de donde se descarta la última ya que en el presente estudio no se consideran las variables que esta analiza. El enfoque fuera distinto si el actual análisis se desplegara de manera experimental ya que, aunque en tiempo real el tratamiento es un poco más complicado, esta técnica brinda mayor control sobre el funcionamiento del sistema en el que se estudia la difusión, siendo más rápido en relación a que no es necesario esperar a que el experimento haya finalizado para reconocer si se operó bien o no durante este.

CONCLUSIONES

- En el presente trabajo se desarrolla un estudio teórico del proceso difusivo examinado desde la técnica de IH, más específicamente de IHDE, que conlleva a la estimación del CD en líquidos. El cálculo base fue el expuesto por Gabelmann-Gray [43], complementándolo con el modelo desarrollado por Fernández [1], el cual, hasta el momento, ha sido el que mejores resultados ha ofrecido sin tener ningún tipo de restricción, siendo aplicable a cualquier tipo de sistema líquido.
- El proceso difusivo que tiene lugar entre dos líquidos dentro de la celda donde se genera el fenómeno, produce un gradiente entre los índices de refracción de ambas soluciones. La variación ocurre en los lugares de franjas oscuras de interferencia, de ahí que se establezca la igualdad entre la variación del índice de refracción y la condición de mínimo de interferencia.
- Un posible medio de registro holográfico a considerar en un caso experimental es un cristal fotorrefractivo BTO, aprovechando la ventaja que estos materiales poseen en cuanto a registros dinámicos en el tiempo, además de evitar procesos de revelado intermedio, pudiéndose almacenar la información de ambas exposiciones.
- La ventaja del cristal fotorrefractivo radica en poder grabar gran número de imágenes a alta resolución, con la posibilidad de acceder a esta información muy rápidamente, pudiendo, mediante técnicas especiales, fijar el holograma durante largo tiempo, incluso meses, en condiciones de oscuridad en los materiales dado su tiempo de borrado.
- Para el desarrollo experimental de lo aquí expuesto, es necesario tener en cuenta múltiples parámetros a la hora de realizar la configuración óptica y al momento de la obtención de resultados; estos

no se encuentran aquí mencionados dado que no es el alcance del actual trabajo, pero pueden ser analizados en profundidad en la tesis de Fernández [1].

- El cálculo del CD en sustancias líquidas, utilizando técnicas ópticas de IHDE o IHTP se evalúa teniendo en cuenta la expresión:

$$D = \frac{x_2^2 - x_1^2}{2(t_1 + t_2) \ln\left(\frac{x_1}{x_2}\right)}$$

- Esta investigación abre una nueva posibilidad al reconocimiento del uso de materiales fotorrefractivos como un medio eficaz de registro de la información necesaria para desarrollar cálculos en diversos campos en los que se implemente IH, como es el caso del cálculo de CD en sustancias en fase líquida.

APÉNDICES

Apéndice 1. Solución de la Segunda Ley de Fick o Ecuación de Difusión.

La segunda Ley de Fick, también conocida como Ecuación de Difusión, es la expresión que rige este proceso; con ella se logra predecir la forma en que la difusión causa que la concentración cambie con el tiempo, asumiendo las variaciones respecto a la posición en una única dimensión, por lo que se soluciona entonces la ecuación:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (\text{A.1})$$

A partir de esta expresión se deducirá otra que relacione concentración, posición y tiempo. Considerando un sistema unidimensional que se extiende desde $x = 0$ a $x = \infty$ e implementando la siguiente función de prueba:

$$C(x, t) = g(t)e^{-\alpha x^2/t} \quad (\text{A.2})$$

Donde α es una constante. Es necesario tener en cuenta que se supone una función exponencial debido a la forma de la Segunda Ley de Fick, ya que la derivada de la exponencial es ella misma.

Derivando (A.2):

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{dg(t)}{dt} e^{-\alpha x^2/t} + g(t) \left(\frac{\alpha x^2}{t^2} \right) e^{-\alpha x^2/t} \quad (\text{A.3})$$

$$\frac{\partial C}{\partial x} = g(t) \left(\frac{-2\alpha x}{t} \right) e^{-\alpha x^2/t} \quad (\text{A.4})$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} &= \frac{-2\alpha g(t)}{t} e^{-\alpha x^2/t} - \frac{2\alpha x g(t)}{t} \left(\frac{-2\alpha x}{t} \right) e^{-\alpha x^2/t} \\ \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} &= \left(-\frac{2\alpha}{t} + \frac{4\alpha^2 x^2}{t^2} \right) g(t) e^{-\alpha x^2/t} \end{aligned} \quad (\text{A.5})$$

Sustituyendo las derivadas en (A.1):

$$\frac{dg(t)}{dt} e^{-\alpha x^2/t} + \left(\frac{\alpha x^2}{t^2}\right) g(t) e^{-\alpha x^2/t} = D \left(-\frac{2\alpha}{t} + \frac{4\alpha^2 x^2}{t^2}\right) g(t) e^{-\alpha x^2/t} \quad (\text{A.6})$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{g(t)} \frac{dg(t)}{dt} + \frac{\alpha x^2}{t^2} &= D \left(-\frac{2\alpha}{t} + \frac{4\alpha^2 x^2}{t^2}\right) \\ \frac{t^2}{g(t)} \frac{dg(t)}{dt} + \alpha x^2 &= D(-2\alpha t + 4\alpha^2 x^2) \\ \frac{t^2}{g(t)} \frac{dg(t)}{dt} + 2\alpha D t &= x^2(4\alpha^2 D - \alpha) \end{aligned} \quad (\text{A.7})$$

En (A.7) se observa claramente que para cualquier valor de x y de t , los términos de la derecha e izquierda son iguales a una constante, por tanto:

$$\frac{t^2}{g(t)} \frac{dg(t)}{dt} + 2\alpha D t = \beta \quad (\text{A.8}), \quad x^2(4\alpha^2 D - \alpha) = \beta \quad (\text{A.9})$$

De la expresión (A.9) se puede hallar el valor de α directamente; es reconocible que al variar x , esta expresión no puede ser constante, por tanto, para que se cumpla la condición β debe ser cero, teniendo así:

$$\begin{aligned} \beta &= x^2(4\alpha^2 D - \alpha) = 0 \\ \alpha(4\alpha D - 1) &= 0 \\ \boxed{\alpha = \frac{1}{4D}} & \end{aligned} \quad (\text{A.10})$$

Reemplazando el valor de α y β en (A.8)

$$\begin{aligned} \beta &= \frac{t^2}{g(t)} \frac{dg(t)}{dt} + 2Dt \left(\frac{1}{4D}\right) = 0 \\ \frac{t}{g(t)} \frac{dg(t)}{dt} + \frac{1}{2} &= 0 \\ \frac{dg(t)}{g(t)} &= -\frac{1}{2} \frac{dt}{t} \\ \ln[g(t)] &= \ln \left[t^{-\frac{1}{2}} \right] + a \end{aligned}$$

Aplicando exponencial

$$\boxed{g(t) = \frac{A}{t^{1/2}}} \quad (\text{A.11})$$

Sustituyendo (A.10) y (A.11) en la función de prueba (A.2):

$$C(x, t) = \frac{A}{t^{1/2}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}} \quad (\text{A.12})$$

Siguiendo el desarrollo hecho por Crank [3], se tiene en cuenta que la concentración se define como el número de moléculas por unidad de longitud, se parte de que la cantidad total de sustancia que se difunde en un cilindro de longitud infinita y sección transversal unitaria es:

$$M = \int_{-\infty}^{\infty} C dx \quad (\text{A.13})$$

Realizando el cambio de variable $\xi^2 = x^2/4Dt$ y reemplazando en (A.12):

$$M = 2A\sqrt{D} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\xi^2} d\xi$$

La integral anterior se soluciona a partir de las funciones error, multiplicando y dividiendo, en un primer momento la integral indefinida, por $2\sqrt{\pi}$

$$\frac{2\sqrt{\pi}}{2\sqrt{\pi}} \int e^{-\xi^2} d\xi = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \left[\frac{2}{\sqrt{\pi}} \int e^{-\xi^2} d\xi \right] = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \text{erf}(\xi)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\xi^2} d\xi = \int_{-\infty}^0 e^{-\xi^2} d\xi + \int_0^{\infty} e^{-\xi^2} d\xi$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\xi^2} d\xi = \left[\frac{\sqrt{\pi}}{2} \text{erf}(0) - \frac{\sqrt{\pi}}{2} \text{erf}(-\infty) \right] + \left[\frac{\sqrt{\pi}}{2} \text{erf}(\infty) - \frac{\sqrt{\pi}}{2} \text{erf}(0) \right]$$

Teniendo en cuenta las propiedades: $\text{erf}(0) = 0$, $\text{erf}(-\infty) = -1$ y $\text{erf}(\infty) = 1$.

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\xi^2} d\xi = \frac{\sqrt{\pi}}{2} [0 + 1 + 1 + 0]$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\xi^2} d\xi = \sqrt{\pi}$$

De modo que:

$$M = 2A\sqrt{\pi D} \quad (\text{A.14})$$

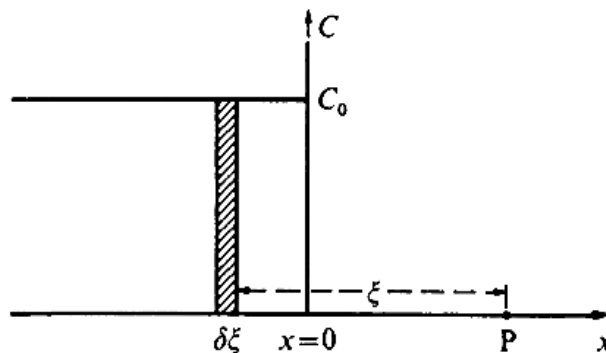
A partir de esta última expresión, es notable que la cantidad de sustancia M que se difunde permanece constante e igual a la cantidad de sustancia depositada inicialmente en el plano $x = 0$, por lo que al despejar A y sustituir en (A.12):

$$A = \frac{M}{2\sqrt{\pi D}}$$

$$C = \frac{M}{2\sqrt{\pi D t}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}} \quad (\text{A.15})$$

Considerando ahora que en la práctica la distribución inicial ocupa una región finita, se asumirá que la distribución extendida está compuesta por un número infinito de fuentes lineales, por lo que se procede a superponer el correspondiente número infinito de soluciones elementales. Para este caso, se tomará una región en la que en el estado inicial corresponde a $C = C_0$ para $x < 0$ y $C = 0$ para $x > 0$ para $t = 0$, como se muestra en la figura A.1.

Figura A.1. Distribución inicial extendida [3].



Donde la sustancia difusora se encuentra en un elemento de ancho $d\xi$ como una fuente en donde la cantidad de sustancia está dada por $C_0 d\xi$; entonces la concentración (A.15) en el punto P que se encuentra a una distancia ξ en el tiempo t es:

$$\frac{C_0 d\xi}{2\sqrt{\pi Dt}} e^{\frac{\xi^2}{4Dt}}$$

A partir de las condiciones iniciales se obtiene la solución completa sumando los elementos sucesivos $d\xi$:

$$C(x, t) = \frac{C_0}{2\sqrt{\pi Dt}} \int_x^\infty e^{\frac{\xi^2}{4Dt}} d\xi$$

Realizando el cambio de variable $\eta^2 = \frac{\xi^2}{4Dt}$

$$C(x, t) = \frac{C_0}{2\sqrt{\pi Dt}} \int_{\frac{x}{2\sqrt{Dt}}}^\infty e^{-\eta^2} (2\sqrt{Dt} d\eta)$$

$$C(x, t) = \frac{C_0}{\sqrt{\pi}} \int_{\frac{x}{2\sqrt{Dt}}}^\infty e^{-\eta^2} d\eta \tag{A.16}$$

Para solucionar esta integral, nuevamente se hace uso de las funciones error:

$$\text{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-\eta^2} d\eta$$

Para una integral con límites z e ∞ , donde $z = \frac{x}{2\sqrt{Dt}}$

$$\frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_z^\infty e^{-\eta^2} d\eta = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty e^{-\eta^2} d\eta - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-\eta^2} d\eta$$

$$\frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_z^\infty e^{-\eta^2} d\eta = [\text{erf}(\infty) - \text{erf}(0)] - [\text{erf}(z) - \text{erf}(0)]$$

$$\frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_z^\infty e^{-\eta^2} d\eta = 1 - \text{erf}(z) = \text{erfc}(z)$$

Multiplicando y dividiendo (A.16) por 2:

$$C(x, t) = \frac{C_0}{2} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{\frac{x}{2\sqrt{Dt}}}^\infty e^{-\eta^2} d\eta = \frac{C_0}{2} \text{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \tag{A.17}$$

$$C(x, t) = \frac{C_0}{2} \left[1 - \text{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \right] \tag{A.18}$$

$$C(x, t) = \frac{C_0}{2} - \frac{C_0}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{x}{2\sqrt{Dt}}} e^{-\eta^2} d\eta$$

Donde es notable en (A.18) que en $x = 0$ para todo $t > 0$, $C(x, t) = \frac{C_0}{2}$.

Apéndice 2. Relación lineal entre el gradiente de índice de refracción y la variación de concentración.

Siguiendo la investigación hecha por Gaffney [56] en la que utiliza el gradiente de índice de refracción para medir la difusividad entre líquidos, se parte de que el índice de refracción surge gracias al momento dipolar por unidad de volumen, relación que generalmente se conoce como vector de polarización \mathbf{P} , el cual es considerado linealmente dependiente del campo eléctrico en el caso de que el material de interés sea lineal, isótropo y homogéneo.

$$\mathbf{P} = \chi \varepsilon_0 \mathbf{E} \quad (\text{A.19})$$

Donde χ es la susceptibilidad eléctrica volumétrica del material y ε_0 es la permitividad eléctrica o constante dieléctrica en el vacío. Teniendo en cuenta la velocidad de fase de una onda electro magnética:

$$v = \sqrt{\frac{1}{\varepsilon \mu_0}} = \frac{c}{n} \quad (\text{A.20})$$

Donde c es la velocidad de la luz en el vacío, n el índice de refracción del material, μ_0 la permeabilidad magnética en el vacío y ε es la permitividad eléctrica absoluta del material, siendo esta expresada como $\varepsilon = (1 + \chi)\varepsilon_0$.

Reemplazando ε en (A.20)

$$\begin{aligned} \sqrt{\frac{1}{(1 + \chi)\varepsilon_0\mu_0}} &= \frac{c}{n} \\ \frac{1}{\sqrt{(1 + \chi)}} \frac{1}{\sqrt{\varepsilon_0\mu_0}} &= \frac{c}{n} \end{aligned} \quad (\text{A.21})$$

$$\pm(1 + \chi) = n^2$$

Dado que $\chi \geq 0$

$$\chi = n^2 + 1$$

Las moléculas del soluto y el solvente en una solución contribuirán a distintas susceptibilidades eléctricas, las cuales estarán dadas por χ_s y χ_{st} , respectivamente.

Si la fracción de volumen, definida como el volumen del constituyente (sea soluto o solvente) dividido por el volumen total de la suma de los constituyentes de la mezcla ($F_i = \frac{V_i}{\sum_j V_j}$) es F , entonces la susceptibilidad de la solución está dada por:

$$\chi = F\chi_s + (1 - F)\chi_{st} = F\chi_s + \chi_{st} - F\chi_{st} \quad (\text{A.22})$$

Se puede expresar la concentración C como una concentración de soluto relativa adimensional, definida como la relación entre el número de partículas de soluto por unidad de volumen en solución y el número de partículas de soluto por unidad de volumen en el soluto puro [65].

La fracción de volumen coincide con la concentración en soluciones ideales como las que se suponen en el presente estudio, donde el volumen de la solución es igual a la suma de los volúmenes del soluto y el solvente; por lo tanto, asumiendo el hecho de que C es igual a F y a partir de (A.22), se tiene:

$$\begin{aligned} n^2 + 1 &= C(n_s^2 + 1) + (n_{st}^2 + 1) - C(n_{st}^2 + 1) \\ n^2 &= Cn_s^2 + n_{st}^2 - Cn_{st}^2 \\ n^2 &= C(n_s^2 - n_{st}^2) + n_{st}^2 \end{aligned} \quad (\text{A.23})$$

Esta dependencia entre n y C se prueba experimental con un refractómetro de Abbe, donde se verifica la relación lineal que existe entre estos dos parámetros, utilizándose para estimar las concentraciones de azúcares en diversas sustancias. En esta última expresión son necesarios los índices de refracción del soluto y el solvente, obteniendo así valores para la concentración de la solución.

REFERENCIAS

- [1] J.L. Fernandez, *La interferometría holográfica como técnica experimental para la determinación de coeficientes de difusión en fase líquida*, Tesis doctoral, Departamento de Química Técnica, Universidad de Alicante, Alicante, 1983.
- [2] R.B. Bird, W. E. Stewart y E. N. Lightfoot, *Fenómenos de transporte. Un estudio sistemático de los fundamentos del transporte de materia, energía y cantidad de movimiento*, México: Ediciones Repla, S.A., 1987.
- [3] J. Crank, *The Mathematics Of Diffusion*, 2ª Edición, Oxford: Oxford University Press, 1975.
- [4] R. C. Reid, J. M. Prausnitz and B. E. Poling, *The Properties Of Gases & Liquids*, 4ª Edición, New York: McGraw-Hill, Inc., 1987, p. 577.
- [5] L. H. Juárez, *Modelos y problemas de difusión*, Departamento de Matemáticas, Universidad Autónoma Metropolitana, México, 2015.
- [6] J. G. Albright and R. Mills, "A Study of Diffusion in the Ternary System, Labeled Urea-Urea-Water, at 25° by Measurements of the Intradiffusion Coefficients of Urea", *The Journal of Physical Chemistry*, Vol. 69, No. 9, pp. 3120-3126, 1965.
- [7] R. K. Ghai, H. Ertl and F. A. L. Dullien, "Liquid Diffusion of Nonelectrolytes: Part I", *AIChE Journal*, Vol. 19, No. 5, pp. 881-900, 1973.
- [8] R. K. Ghai, H. Ertl and F. A. L. Dullien, "Difusivities and Viscosities of Some Binary Liquid Nonelectrolytes at 25°", *The Journal of Physical Chemistry*, Vol. 78, No. 22, pp. 2283-2291, 1974.
- [9] J. H. Northrop and M. L. Anson, "A Method for the Determination of Diffusion Constants and the Calculation of the Radius and Weight of the

Hemoglobin Molecule”, *The Journal of General Physiology*, Vol. 12, No. 4, pp. 543-554, 1929.

[10] J. W. McBain and C. R. Dawson, “The Difussion of Potassium Chloride in Aqueous Solution”, *The Royal Society A*, Vol. 148, No. 863, pp. 32-39, 1935.

[11] R. H. Stokes, “An Improved Diaphragm-cell for Diffusion Studies, and Some Tests of the Method”, *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 72, No. 2, pp. 763-767, 1950.

[12] R. A. Robinson and R. H. Stokes, *Electrolyte Solutions*, 2^a Edición, New York: Dover Publications, Inc., 2002.

[13] R. H. Stokes, “The Diffusion Coefficients of Eight Uni-univalent Electrolytes in Aqueous Solution at 25°”, *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 72, No. 5, pp. 2243-2247, 1950.

[14] J. S. Anderson and K. Saddington, “The Use Radioactive Isotopes in the Study of the Diffusion of Ions in Solution”, *Journal of the American Chemical Society*, pp. S381-S386, 1949.

[15] H.S. Harned and R. L. Nutall, “The Diffusion Coefficient of Potassium Chloride in Dilute Aqueous Solution”, *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 69, No. 4, pp. 736-740, 1947.

[16] H.S. Harned and D. M. French, “A Conductance Method for the Determination of the Diffusion Coefficients of Electrolytes”, *Annals of the New York Academy of Sciences*, Vol. 46, No. 5, pp. 267-283, 1945.

[17] A. Ashkin, G.D. Boyd, J.M. Dziedzic, R.G. Smith, A.A. Ballman, J.J. Levinstein and K. Nassan, “Optically-Induced Refractive Index Inhomogeneities in $LiNbO_3$ and $LiTaO_3$ ”, *Applied Physics Letters*, Vol. 9, No. 1, pp. 72-74, 1966.

[18] P. Vaveliuk, *Redes fotorrefractivas armónicas en el marco del Modelo Kukhtarev y sus extensiones*, Tesis doctoral, Departamento de Física, Universidad Nacional de La Plata, 2000.

-
-
- [19] J. Frejlich, *Photorefractive Materials. Fundamental Concepts, Holographic Recording and Materials Characterization*, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2007.
- [20] N.V. Kukhtarev, V.B. Markov, S.G. Odulov, M.S. Soskin, and V.L. Vinetskii. “Holographic storage in electrooptic crystals. i. steady state”, *Ferroelectrics*, Vol. 22, No. 1, pp. 949–960, 1978.
- [21] A.L. Villamizar, *Estudio de la Eficiencia de Difracción en Cristales Silenitas*, Tesis de pregrado, Departamento de Física, Universidad de Pamplona, 2017.
- [22] B.M. Barrera, *Influencia de la razón de concentración de impurezas del material en el acoplamiento cuasi-degenerado de dos ondas, en cristales fotorrefractivos*, Tesis de pregrado, Departamento de Física, Universidad de Pamplona, 2016.
- [23] L.J. Mendoza, *Mezcla de ondas en materiales fotorrefractivos*, Tesis de Maestría, Departamento de Física, Universidad de Pamplona, Colombia, 2009.
- [24] L.A. Guerra, *Holografía dinámica utilizando materiales fotorrefractivos*, Tesis de Maestría, Departamento de Física, Universidad de Pamplona, Colombia, 2009.
- [25] G. Rodríguez, “Cristales fotorrefractivos y algunas de sus aplicaciones interferométricas y holográficas”, Material de curso, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, 2013.
- [26] J. A. Acosta, *Optimización de un interferómetro adaptativo basado en los cristales fotorrefractivos de silenita*, Tesis de maestría, Departamento de Óptica, Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, 2008.
- [27] D. Gabor, “Microscopy by Reconstructed Wave-Fronts: I”, *The Royal Society A*, Vol. 197, No. 1051, pp. 454,487, 1949.

-
-
- [28] D. Gabor, "Microscopy by Reconstructed Wave-Fronts: II", *The Proceedings of the Physical Society*, Vol. 64, Parte 6, No. 378B, pp. 449,469, 1950.
- [29] E. N. Leith and J. Upatnieks, "Reconstructed Wavefronts and Communication Theory", *Journal of the Optical Society of America*, Vol. 52, No. 10, pp. 1123-1130, 1962.
- [30] R. E. Brooks, L. O. Heflinger and R. F. Wuerker, "Interferometry with a Holographically Reconstructed Comparison Beam", *Applied Physics Letter*, Vol. 7, No. 9, pp. 248-249, 1965
- [31] L.O. Heflinger, R. F. Wuerker and R. E. Brooks, "Holographic Interferometry", *Journal of Applied Physics*, Vol. 37, No. 2, pp. 642-649, 1966.
- [32] T. Kreis, *Handbook of Holographic Interferometry. Optical and Digital Methods*, Weinheim: Wiley-VCH, 2005.
- [33] R. Salcedo, *Aplicación de la interferometría holográfica al estudio de la capa de polarización en ósmosis inversa. Efecto de la convección natural*, tesis doctoral, Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Alicante, Alicante, 2006.
- [34] L. G. Longworth, "The Diffusion of Electrolytes and Macromolecules in Solution: A Historical Survey", *Annals of the New York Academy of Sciences*, Vol. 46, No. 5, pp. 211-241, 1945.
- [35] G. Kegeles and L. J. Gosting, "The Theory of an Interference Method for the Study of Diffusion", *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 69, No. 10, pp. 2516-2523, 1947.
- [36] L. G. Longworth, "Experimental Tests of an Interference Method for the Study of Diffusion", *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 69, No. 10, pp. 2510-2516, 1947.

-
-
- [37] L. G. Longworth, "Diffusion Measurements, at 1°, of Aqueous Solutions of Amino Acids, Peptides and sugars", *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 74, No. 16, pp. 4155-4159, 1952.
- [38] C. S. Caldwell and A. L. Babb. "Diffusion in Ideal Binary Liquid Mixture", *The Journal of Physical Chemistry*, Vol. 60, No. 1, pp. 51-56, 1956.
- [39] J. G. Becsey, G. E. Maddux, N. R. Jackson and J. A. Bierlein, "Holography and Holographic Interferometry for Thermal Diffusion Studies in Solutions", *The Journal Physical Chemistry*, Vol. 74, No. 6, pp. 1401-1403, 1970.
- [40] J. G. Becsey, N. R. Jackson and J.A. Bierlein, "Hologram Interferometry for Isothermal Diffusion Measurements", *The Journal of Physical Chemistry*, Vol. 75, No. 21, 1971.
- [41] O. A. Shustin, T. S. Velichkina, T. G. Chernevich and I. A. Yakovlev, "Diffusion Study by a Holographic Method", *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, Vol. 21, No. 1, pp. 24-25, 1975.
- [42] N. Bochner and J. Pipman, "A simple method of determining diffusion constants by holographic interferometry", *Journal of Physics D: Applied Physics*, Vol. 9, No. 13, pp. 1825-1831, 1976.
- [43] L. Gabelmann-Gray and H. Fenichel, "Holographic Interferometric Study of Liquid Diffusion", *Applied Optics*, Vol. 18, No. 3, pp. 343-345, 1979.
- [44] J. Szydłowska and B. Janowska, "Holographic Measurement of Diffusion Coefficients", *Journal of Physics D: Applied Physics*, Vol. 15, No. 8, pp. 1385-1393, 1982.
- [45] H. Fenichel, "Experiments on diffusion in liquids using holographic interferometry", *American Journal of Physics*, Vol. 52, No. 8, pp. 735-738, 1984.

-
-
- [46] F. Ruiz, A. Celdran, C. Santos y J. Fernández, “Holographic Interferometric Study of Free Diffusion: A New Mathematical Treatment”, *Applied Optics*, Vol. 24, No. 10, 1985.
- [47] F. Ruiz, J. Fernández, A. Celdran y C. Santos, “Liquid Diffusion Measurement by Holographic Interferometry”, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, Vol. 63, No. 5, 1985.
- [48] J. Fernández, F. Ruiz, J. Colom and F. Más, “Determination of Diffusion Coefficients of Glycols”, *Journal of Chemical & Engineering Data*, Vol. 41, No. 1, pp. 47-48, 1996.
- [49] V. K. Chhaniwal, A. Anand, and C. S. Narayanamurthy, "Diffusion coefficient measurement of transparent liquid solutions using digital holographic interferometry", *Optical Measurement Systems for Industrial Inspection IV*, Baroda, India: Proc. SPIE 5856, 2005, pp. 1109-1113.
- [50] A. Anand, V. K. Chhaniwal and C. S. Narayanamurthy, “Diffusivity Studies of Transparent Liquid Solutions by Use of Digital Holographic Interferometry”, *Applied Optics*, Vol. 45, No. 5, pp. 904-909, 2006.
- [51] C. Zhao, J. Li and P. Ma, “Diffusion studies in liquids by holographic interferometry”, *Optics & Laser Technology*, Vol, 38, No 8, pp. 658-662, 2006
- [52] D. Ambrosini, D. Paloletti and N. Rashidnia, “Overview of Diffusion Measurements by Optical Techniques”, *Optics and Lasers in Engineering*, Vol. 46, No. 12, pp. 852-864, 2008.
- [53] F.S. Chen, J.T. LaMacchia and D.B. Fraser, “Holographic Storage in Lithium Niobate”, *Applied Physics Letters*, Vol. 13, No. 7, pp. 223-225, 1968.
- [54] J.P. Huignard and J.P. Herriau, “Real-Time Double-Exposure Interferometry with $Bi_{12}SiO_{20}$ Crystals in Transverse Electrooptic Configuration”, *Applied Optics*, Vol. 16, No. 7, pp. 1807-1809, 1977.

[55] G. Rodríguez, *Apuntes de Interferometría Óptica Contemporánea. Ideas fundamentales*, Universidad Autónoma de Puebla, Puebla, México, 2013.

[56] C. Gaffney and C. Chau, “Using refractive index gradients to measure diffusivity between liquids”, *American Journal of Physics*, Vol. 69, No. 9, pp. 821-825, 2001.

[57] E.L. Cussler, *Diffusion Mass Transfer in Fluid Systems*, 3^a Edición, Cambridge: Cambridge University Press, 2009.