



**INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL**



**CENTRO DE INVESTIGACION EN CIENCIA APLICADA Y  
TECNOLOGIA AVANZADA**

**ESTUDIO DE LA DIFUSIVIDAD TÉRMICA EN LÍQUIDOS  
CONTENIENDO NANOPARTÍCULAS USANDO ESPECTROSCOPIA  
DE LENTE TÉRMICA**

**TESIS**

**Para obtener el grado de**

**Maestro en Ciencias**

**Especialidad en Tecnología Avanzada**

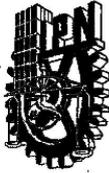
**Presenta**

**Ing. Rubén Gutiérrez Fuentes**

**Director**

**Dr. José Luis Jiménez Pérez**

México D.F., Octubre del 2005



# INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL SECRETARIA DE INVESTIGACION Y POSGRADO

## ACTA DE REVISION DE TESIS

En la Ciudad de México siendo las 11:00 horas del día 21 del mes de noviembre del 2006 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de Tesis designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de CICATA-IPN para examinar la tesis de grado titulada: Estudio de la difusividad térmica en líquidos conteniendo nanopartículas usando espectroscopia de lente térmica

Presentada por el alumno:

Gutiérrez Fuentes Rubén  
Apellido paterno materno nombre(s)

Con registro: 

A	0	5	0	1	8	7
---	---	---	---	---	---	---

aspirante al grado de: **MAESTRIA EN TECNOLOGIA AVANZADA**

Después de intercambiar opiniones los miembros de la Comisión manifestaron **SU APROBACION DE LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

### LA COMISION REVISORA

Director de tesis

Dr. José Luis Jiménez Pérez

*Jiménez Pérez José Luis*

*[Signature]*  
Dr. Julio G. Mendoza Alvarez

*[Signature]*  
Dr. José Luis Herrera Pérez

Dr. Jose Francisco Sanchez  
Ramirez

*[Signature]*

Dr. Alfredo Cruz Orea

*[Signature]*

EL PRESIDENTE DEL C

Dr. José Antonio Irán Díaz

*[Signature]*  
SECRETARIA DE INVESTIGACION EN CIENCIA  
AVANZADA Y TECNOLOGIA AVANZADA  
DEL IPN

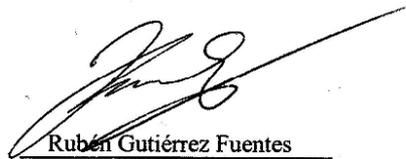


**INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**  
**SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO**

**CARTA CESION DE DERECHOS**

En la Ciudad de México D.F el día 21 del mes Noviembre del año 2006, el (la) que suscribe **Ing. Rubén Gutiérrez Fuentes** alumno (a) del Programa de **Maestría en Tecnología Avanzada** con número de registro A050187, adscrito a **CICATA LEGARIA**, manifiesta que es autor (a) intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección de **Dr. José Luis Jiménez Pérez** y cede los derechos del trabajo intitulado **Estudio de la difusividad térmica en líquidos conteniendo nanopartículas usando espectroscopia de lente térmica**, al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y/o director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección ruben\_tol@yahoo.com.mx. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.



Rubén Gutiérrez Fuentes

Nombre y firma

# Agradecimientos

Mi mayor agradecimiento al Dr. José Luís Jiménez Pérez, Profesor e investigador del CICATA-IPN, por su apoyo y paciencia en la dirección y realización de este proyecto de tesis.

Al Dr. Alfredo Cruz Orea, Profesor e investigador del CINVESTA-IPN por el apoyo brindado en la realización de los experimentos en el laboratorio, y las observaciones hechas, las cuales fueron de gran valor en la realización de esta tesis.

Al Dr. Francisco Sánchez, Profesor e investigador del CICATA-IPN, por su gran apoyo en proporcionarnos las muestras que se usaron a lo largo de esta tesis, sin ellas no se habría realizado.

Al Dr. José Antonio Días Góngora, Director del CICATA-IPN, Director del CICATA-Legaria.

A Ana Leticia Cardona del CICATA-IPN, que siempre estuvo dispuesta y atenta incondicionalmente en cada una de las necesidades para la realización de esta tesis.

A Rigoberto Carvajal del CICATA-IPN, por haber iniciado el estudio de la difusividad térmica usando la técnica de lente térmica en el CICATA-IPN dirigido por el Dr. José L. Jiménez.

# Dedicatoria

A Dios porque hasta aquí me ha ayudado y sé que El tiene todo en sus manos.

A mi querida madre que ahora se encuentra en la presencia del Creador y espero algún día compartirle las metas que alcance gracias a su impulso. A mi familia: mi padre Víctor Manuel; mis hermanos Tavo y Víctor; y a Anita y la pequeña Zuri, por el apoyo que durante tantos años me han brindado.

A Lucy García que últimamente me ha brindado un cariño muy grande y me apoyo a lo largo de esta tesis. A mis amigos, de la Iglesia B. A. A. en Toluca, del CICATA y del CINVESTAV.

# GLOSARIO DE TÉRMINOS

**Calor Q:** Es la energía en tránsito debido a una diferencia de temperatura "siempre que exista una diferencia de temperatura entre dos puntos, debe ocurrir una transferencia de calor del punto de menor al de mayor temperatura".

**Calor por conducción:** Cuando existe un gradiente de temperatura en un material estacionario, que puede ser un sólido o un fluido. Usamos este termino para referimos a la transferencia de calor que se producirá a través del material, el cual fluirá en ángulos rectos a la pared del material, si las superficies de las paredes son isotérmicas y el cuerpo es homogéneo e isotropico.

**Calor por convección:** Se refiere a la transferencia de calor que ocurrirá entre dos superficies de un fluido en movimiento cuando las superficies están a diferentes temperaturas, por medio de una mezcla.

**Calor por radiación térmica:** Todas las superficies con temperatura finita emiten energía en forma de ondas electromagnéticas. Por tanto, en ausencia de un medio, existe una transferencia neta por radiación entre una superficie fuente y una superficie receptor a diferentes temperaturas, parte de la energía se absorbe por el receptor y parte es reflejada por él.

**Calor específico c:** Mide la cantidad de calor que se requiere suministrar a un material por cada grado kelvin de elevación de temperatura. Mide la cantidad de calor por  $\text{cm}^3$  que puede almacenar o liberar por cada grado kelvin de variación de temperatura.

**Coefficiente de absorción óptica A:** Es la razón de absorción de radiación de calor a medida que penetra en un material, y es una propiedad característica del material, que depende del material, y varia con la longitud de onda.

**Coherencia:** Propiedad de las ondas electromagnéticas de estar en la misma longitud de onda y en fase unas con otras, es decir, que los máximos y mínimos ocurren al mismo tiempo.

**Conductividad térmica  $k$ :** Velocidad de flujo de transferencia de calor entre dos puntos bajo condiciones estacionarias por unidad de tiempo, por unidad de área de sección normal del material, por unidad de gradiente de temperatura a lo largo del material, entre los dos puntos. Es directamente proporcional a la velocidad de difusión del calor y a la cantidad de calor que puede almacenar o liberar el material.

**Densidad del material  $\rho$ :** Es la masa de una sustancia por unidad de volumen.

**Difusividad térmica  $D$ :** Cantidad de calor por unidad de área por unidad de tiempo dividido por el producto del calor específico, densidad y gradiente de temperatura. Mide la capacidad de un material para conducir energía térmica en relación con su capacidad para almacenar energía térmica. La razón de flujo de calor a través de un material, y la importancia de esta cantidad física se debe a que al igual que el coeficiente de absorción óptica, es única para cada material.

**Direccionalidad:** Es la propiedad de un láser de tener un ángulo de difracción muy pequeño provocando una divergencia intrínseca del haz, la cual solo depende de la abertura de la cavidad del láser por donde sale el haz.

**Dispersión:** Colisión u otra interacción que provoca el cambio en la energía electromagnética de una partícula en su dirección.

**Emisión:** Energía electromagnética que se propaga a partir de una fuente de radiación.

**Excitación:** Adición de energía a un sistema nuclear, atómico o molecular que transfiere esta energía a otros estados de energía.

**Fase  $\Phi$ :** Variable dependiente en una función periódica, etapa de un ciclo que una onda ha alcanzado en un momento dado (tomado a partir de cierto punto de referencia), parte fraccional de un periodo que varía con el tiempo. Es un parámetro adimensional que permite caracterizar el adelanto o atraso de las oscilaciones de una onda respecto de otra.

**Frecuencia f:** Numero de ciclos completos, periodos totales, de vibraciones por unidad de tiempo causados y mantenidos por una excitación periódica, usualmente sinusoidal.

**Longitud de onda  $\lambda$ :** Distancia de cualquier punto de una onda a un punto que tenga la misma fase en el subsiguiente ciclo. La longitud de onda  $\lambda$ , es igual a la velocidad de la fase  $v$ , dividida entre la frecuencia,  $f$ .

**Monocromaticidad:** Propiedad de una fuente de flujo de ondas electromagnéticas las cuales tienen la misma frecuencia y la misma longitud de onda, un ejemplo característico es el láser.

**Nanofluido:** liquido, que puede ser agua, etanol, metanol, etc. con nanopartículas (para este trabajo partículas metálicas).

**Nanopartículas:** Entidades cristalinas o amorfas con tamaño entre (1-100 nm) y con formas desde esféricas hasta formas irregulares.

**Onda térmica:** Propagación periódica de calor a través de un material.

**Radiación:** Proceso de emisión de energía electromagnética.

**Temperatura T:** La temperatura es la medida de la energía cinética de un sistema y una propiedad que determina si un sistema se halla o no en equilibrio térmico con otro sistema.

**Transferencia de calor.** Flujo de calor por unidad de tiempo por unidad de área debido a la diferencia de temperatura entre dos puntos específicos.

## GLOSARIO DE SÍMBOLOS

Símbolo	Nombre	Unidades
A	Coeficiente de absorción óptica	cm <sup>-1</sup>
C	Capacidad calorífica	J K <sup>-1</sup>
c	Calor específico	J g <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
ρ	Densidad de masa del material	g cm <sup>-3</sup>
k=Dρc	Conductividad térmica del material	J s <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
D=k/ρc=ω <sub>e</sub> <sup>2</sup> /4t <sub>c</sub>	Coeficiente de difusividad térmica	cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>
δ	Ángulo utilizado en la función Bessel	adimensional
E(r,t)	Componente eléctrica del haz láser	V cm <sup>-1</sup> , N C <sup>-1</sup>
E <sub>0</sub>	Amplitud de la componente eléctrica del haz	V cm <sup>-1</sup> , N C <sup>-1</sup>
Φ	Corrimiento de fase inducido en el haz de prueba	
φ	Ángulo usado en la función de Green	adimensional
γ	Ángulo de difracción del haz Gaussiano	adimensional
G(r,r',t)	Función de Green	adimensional
i	Unidad imaginaria	
I(r,t)	Intensidad del haz láser	W cm <sup>-2</sup>
I <sub>0</sub>	Amplitud de la intensidad del haz láser	W cm <sup>-2</sup>
J <sub>0</sub> (jrr'/2Dt)	Función de Bessel de orden cero	adimensional
ℓ <sub>0</sub>	Espesor de la muestra en la celda	cm
ℓ(r,t)= ℓ(r,t)	Variación del espesor de la muestra	
λ <sub>e</sub>	Longitud de onda del haz de excitación	cm
λ <sub>p</sub>	Longitud de onda del haz de prueba	cm
ω <sub>0</sub>	Cintura del haz láser	cm

<b>Símbolo</b>	<b>Nombre</b>	<b>Unidades</b>
$\omega_e$	Cintura del haz de excitación	cm
$\omega_{1p}$	Radio del haz de prueba en la celda	cm
$m=\omega_{1p}/\omega_e$	Parámetro de ajuste	adimensional
$n(r,t)=n(T)$	Variación del índice de refracción	adimensional
$n_0$	Índice de refracción inicial a una temperatura $T_0$	
$P_0$	Amplitud de la potencia del láser	W
$P_e(r,t)$	Potencia del haz de excitación	W
$P_p$	Potencia del haz de prueba	W
$Q(r)$	Calor generado debido a la absorción óptica	$J s^{-1} cm^{-3}$
$\theta$	Valor medido del ajuste	adimensional
$s(r,t)=s(T)$	Camino óptico del láser de prueba	adimensional
$t$	Tiempo	s
$T_0$	Temperatura inicial de la muestra	
$\omega_{0p}$	Cintura del haz de prueba	cm
$t_c=\omega_{0p}^2/4D$	Valor medido del ajuste (tiempo de relajación característico o tiempo crítico)	s
$U_p$	Intensidad compleja (láser de prueba)	$W/cm^2$
$V=Z_1/Z_c$	Parámetro de ajuste	adimensional
$\omega_i$	Radio del haz láser	cm
$\omega(Z)$	r medida donde el campo eléctrico cae a $(1/e)E_0$ , a una distancia Z de la cintura,	cm
$r$	Distancia radial desde el eje del haz láser	cm
$Z$	Eje de desplazamiento del haz del láser	cm
$Z_c=\pi\omega_{0p}^2/\lambda_p$	Distancia confocal	cm
$Z_1$	Distancia entre las cinturas de los láseres	cm

<b>Símbolo</b>	<b>Nombre</b>	<b>Unidades</b>
$Z_2$	Distancia de la muestra al plano detector	cm
$\Delta T(r,t)$	Gradiente de temperatura	K
$dn/dT$	Coeficiente de variación del índice de refracción con la temperatura	$K^{-1}$
$ds/dT$	Coeficiente de variación del camino óptico	$K^{-1}$

# ÍNDICE

- **Portada**
- **Agradecimientos**
- **Dedicatoria**
- **Glosario de Términos**
- **Glosario de Símbolos**
- **Índice de Tablas**
- **Índice de Figuras**
- **Índice de Conceptos**
- **Resumen**
- **Abstract**

# INDICE DE TABLAS

	<b>Página</b>
<b>Capítulo 1</b>	
<b>Capítulo 2</b>	
<b>Capítulo 3</b>	
Tabla 3.1	63
<b>Capítulo 4</b>	
<b>Capítulo 5</b>	
Tabla 5.1 Resultados obtenidos de los nanofluidos de partículas de oro	81
<b>Capitulo 6</b>	

# ÍNDICE DE FIGURAS

Página

## Capítulo 1

<b>Figura 1.1</b> Procesos termo-ópticos involucrados en la generación de la señal fototérmica.	19
---	----

## Capítulo 2

<b>Figura 2.1</b> Arreglo intracavidad en el cual se observa la celda dentro de la cavidad resonante junto al material activo del láser.	25
<b>Figura 2.2</b> Arreglo experimental de la lente térmica con dos láseres en modo desacoplado.	26
<b>Figura 2.3</b> Distribución Gaussiana.	27
<b>Figura 2.4</b> Efecto de la lente térmica en la muestra, iluminada por el haz de excitación.	27
<b>Figura 2.5</b> Efecto de la lente térmica, observado al pasar el haz de prueba.	28
<b>Figura 2.6</b> Formación de la lente térmica a) convergente y b) divergente.	29
<b>Figura 2.7</b> Divergencia de un haz Gaussiano.	31
<b>Figura 2.8</b> Representación del modelo de la lente térmica para un arreglo experimental en la configuración de dos haces desacoplados.	33
<b>Figura 2.9</b> Corrimiento de fase.	37
<b>Figura 2.10</b> Corrimiento de fase.	40
<b>Figura 2.11</b> Difracción de Fresnel.	41

## Capítulo 3

<b>Figura 3.1</b> Primer paso para el alineamiento del montaje experimental de la lente térmica.	45
<b>Figura 3.2</b> Posición del haz de prueba con respecto al de excitación.	55
<b>Figura 3.3</b> Posición del láser de Ar <sup>+</sup> y la conducción del haz hacia la muestra.	47
<b>Figura 3.4</b> Buscando la máxima intensidad del haz de prueba .	47

<b>Figura 3.5</b> Incorporación de las lentes a las distancias respectivas de la muestra.	48
<b>Figura 3.6</b> Diagrama del montaje experimental de la lente térmica en modo desacoplado utilizado en el experimento.	49
<b>Figura 3.7</b> Circuito electrónico del controlador del obturador.	58
<b>Figura 3.8</b> Diagrama de bloques del control del dispositivo de disparo en Labview.	52
<b>Figura 3.9</b> Panel frontal del control del dispositivo de disparo.	53
<b>Figura 3.10</b> Señal de las diferentes etapas del control electrónico del obturador y la curva característica de la lente térmica.	54
<b>Figura 3.11</b> Señal de un pulso dado por el obturador controlado por el programa en Labview. Y su respuesta en la lente térmica.	55
<b>Figura 3.12</b> panel de control del dispositivo de disparo, Terminal 3 de control a tierra y Terminal 2 entrada de disparo.	55
<b>Figura 3.13</b> terminales de control del dispositivo de disparo.	56
<b>Figura 3.14</b> Diagrama de bloques de la adquisición de datos para visualizar la estabilización del sistema.	57
<b>Figura 3.15</b> Diagrama de bloques del control de disparo del shutter y la adquisición de datos.	58
<b>Figura 3.16</b> Panel frontal del control del dispositivo de disparo y asistente para la adquisición de datos.	59
<b>Figura 3.17</b> Diseño del detector del haz del láser, con un fototransistor.	62
<b>Figura 3.18</b> Grafica del ajuste experimental del desplazamiento radial del pinhole	62
<b>Figura 3.19</b> Fotografía del montaje experimental para la medición de la cintura del láser.	62
<b>Figura 3.20</b> Grafica absorción de la Rhodamina.	64
<b>Figura 3.22</b> Ajuste experimental de la Rhodamina.	65
<b>Figura 3.23</b> Fotografía donde se observa la fluorescencia de la Rhodamina.	66

## **Capítulo 4**

<b>Figura 4.1</b> ilustración esquemática del método de químico de preparación de partículas metálicas de tamaño nanométrico.	70
<b>Figura 4.2</b> Representación esquemática de los métodos disponibles para preparar dispersiones coloidales de partículas metálicas por reducción química.	71
<b>Figura 4.3</b> Ilustración esquemática de los procesos de reducción de sales metálicas en presencia de polímeros estabilizadores.	72

<b>Figura 4.4</b> Arreglo experimental para la síntesis de dispersiones coloidales de nanopartículas metálicas.	73
---	----

## **Capítulo 5**

<b>Figura 5.1</b> espectro de absorción UV-Vis de las soluciones.	77
<b>Figura 5.2</b> imágenes de TEM que corresponde a la distribución del tamaño de las nanopartículas de Au.	78
<b>Figura 5.3</b> señal típica de la LT en función del tiempo, para los nanofluidos con nanopartículas de Au de diferentes tamaños.	80
<b>Figura 5.4</b> Incremento lineal de la difusividad térmica del nanofluido cuando se incrementa el tamaño de las partículas.	81
<b>Figura 5.5</b> Espectro de absorción óptica de nanopartículas bimetálicas Au/Pd con diferente relación molar.	83
<b>Figura 5.6</b> Micrografía electrónica y tamaño de distribución de partícula normalizada de las nanopartículas bimetálicas con diferente relación molar de Au/Pd: (a) oro, (b) 12/1, (c) 5/1, (d) 1/1, (e) 1/5, y (f) paladio.	84
<b>Figura 5.7</b> Tiempo de evolución de la señal de TL para nanopartículas bimetálicas con diferente relación molar de Au/Pd: (a) oro, (b) 12/1, (c) 5/1, (d) 1/1, (e) 1/5, y (f) paladio.	87
<b>Figura 5.8</b> Difusividad térmica de nanofluidos para diferentes composiciones de las nanopartículas bimetálicas de Au/Pd.	87

## **Capítulo 6**

<b>Figura 6.1</b> relación del tamaño de la partícula con la difusividad térmica.	89
---	----

# ÍNDICE DE CONCEPTOS

	Página
<b>Resumen</b>	17
<b>Abstract</b>	18
<b>Capítulo 1 Introducción</b>	19
<b>Bibliografía</b>	23
<b>Capítulo 2 lente térmica</b>	
2.1 Introducción Histórica	24
2.2 Formación de la Lente Térmica	26
2.3 Modelo Teórico	29
2.3.1 Características del haz Gausiano	30
2.3.2 Modelo teórico de la lente térmica (modo desacoplado)	32
2.3.3 Determinación del gradiente de temperatura local en la muestra $\Delta(r,t)$	34
2.3.4 Determinación del gradiente del índice de refracción $(dn/dT)$ inducido por el gradiente de temperatura y corrimiento de fase del haz de prueba	36
2.3.5 Determinación de la intensidad del campo eléctrico del láser de prueba en el detector	40
<b>Bibliografía</b>	44
<b>Capítulo 3 Montaje Experimental de la Lente Térmica</b>	
3.1 Montaje de la lente térmica	45
3.1.1 Alineamiento del montaje de la lente termica	45

<b>3.2 Dos modos de controlar el obturador (shutter)</b>	<b>50</b>
<b>3.3 Sustitución del osciloscopio por una tarjeta NI USB 6009 en el montaje experimental de la lente térmica.</b>	<b>56</b>
<b>3.4 Descripción del experimento de la lente térmica.</b>	<b>60</b>
<b>3.5 Determinación de los parámetros geométricos del sistema usando Un pinhole.</b>	<b>61</b>
<b>3.6 Comprobación de la calibración por muestra conocida</b>	<b>63</b>
<b>Bibliografía</b>	<b>67</b>

## **Capítulo 4 Líquidos con nanopartículas metálicas (nanofluidos)**

<b>4.1 Introducción</b>	<b>68</b>
<b>4.2 Nanofluidos de partículas metálicas.</b>	<b>69</b>
<b>4.3 Condiciones experimentales de preparación de nanolíquidos conteniendo partículas metálicas.</b>	<b>72</b>

## **Capítulo 5 Resultados Experimentales**

<b>5.1 Introducción.</b>	<b>74</b>
<b>5.2 Difusividad térmica en nanofluidos de partículas de Au.</b>	<b>76</b>
<b>5.3 Difusividad térmica de nanopartículas bimetálicas Au/Pd en agua.</b>	<b>81</b>
<b>Bibliografía</b>	<b>88</b>

## **Capítulo 6 Conclusiones y perspectivas**

<b>Apéndice A Solución de la ecuación de calor por la función de Green</b>	<b>91</b>
--	-----------

## Resumen

Se mejoro el montaje experimental de la técnica de la espectroscopia de *Lente Térmica (L. T.)*, la cual es altamente sensible y no-destructiva para el estudio de la difusividad térmica de líquidos con nanopartículas metálicas. Usamos la configuración experimental de dos láseres en el modo desacoplado, que mostró ser el montaje más sensible para nuestro estudio. Se construyeron circuitos electrónicos para la detección óptica y para controlar un obturador, basado en el proceso de acortar el tiempo de iluminación, generando pulsos de 10 a 1000 ms aproximadamente permitiendo la elección de la duración del pulso dentro de este intervalo de tiempo. Se utilizo también un software para el procesamiento de datos, determinando experimentalmente los tiempos característicos del transiente de la lente térmica, luego de compararlo con las expresiones teóricas de la lente térmica; los resultados mostraron que las muestras de nanofluidos (líquidos con nanopartículas) presentan cambios en la difusividad térmica. Estos estudios de las propiedades térmicas pueden contribuir a entender el transporte térmico entre nanopartículas y el líquido que las circundan, para la optimización de sistemas debido a la contribución de las nanopartículas.

## **Abstract**

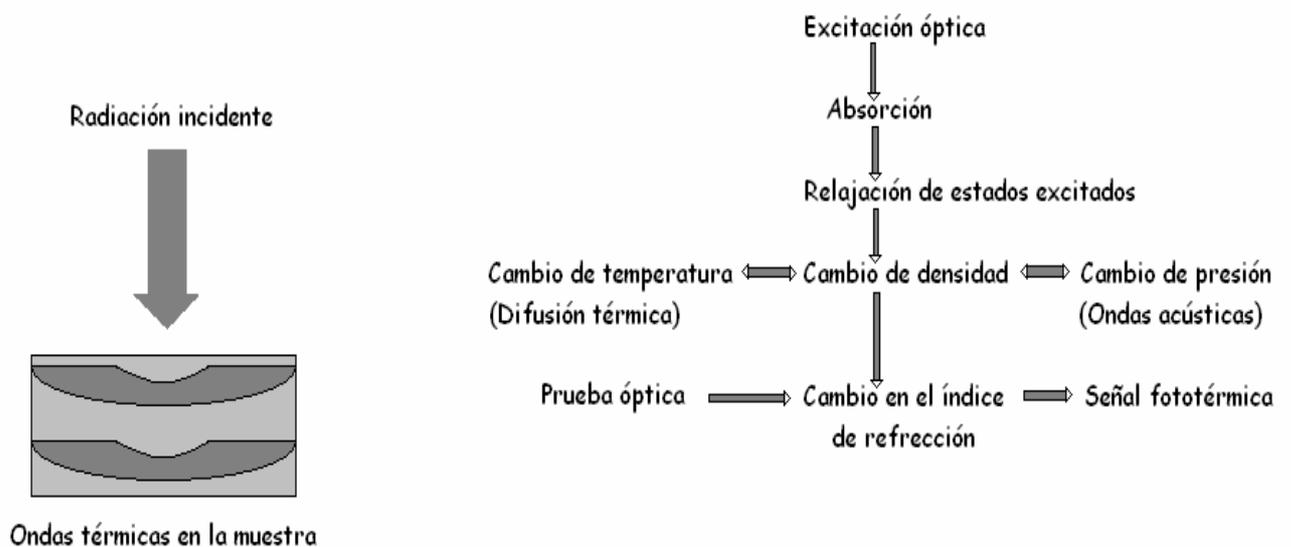
The time resolved thermal lens spectrometry is applied to the study of thermal diffusivity of nanofluids, metallic and bimetallic. The two lasers mismatched mode experimental configuration was used, with a He-Ne laser, as a probe beam and an Ar<sup>+</sup> laser as the excitation one. The characteristic time constant of the transient thermal lens was obtained by fitting the experimental data to the theoretical expression for transient thermal lens. The results showed that all the fluids containing bimetallic nanoparticles exhibit higher diffusivity values than fluids without nanoparticles. The thermal diffusivities were obtained by using the thermal lens aberrant model with lasers arranged in the mismatched mode. The characteristic time constant of the transient thermal lens was obtained by fitting the experimental data to the theoretical expression for transient thermal lens.

# Capítulo 1

## Introducción

---

La familia de técnicas fototérmicas es un grupo de métodos de alta sensibilidad usados para medir absorción óptica y características térmicas de una muestra, entre las cuales se incluyen la espectroscopía fotoacústica, fotopiroeléctrica, efecto mirage, radiometría y la espectroscopía de lente térmica, estas técnicas utilizan una fuente luminosa de excitación sobre el sistema a estudiar. La absorción de esta radiación, conversión de la fracción absorbida en calor, difusión de este calor hacia los alrededores, la perturbación del medio circundante y la elección de la detección de la señal generada determina el tipo de espectroscopía utilizada. En la figura 1 se muestra el proceso de generación de la señal fototérmica.



**Figura 1.1** *Procesos termo-ópticos involucrados en la generación de la señal fototérmica.*

Dado que esta señal depende del coeficiente de absorción, de los procesos de relajación no radiativos y de la razón de transferencia del calor generado hacia los alrededores, todas estas técnicas permiten realizar estudios de espectroscopia y la determinación de los parámetros térmicos involucrados, como difusividad térmica, efusividad térmica, conductividad térmica y capacidad calorífica. Dentro de esta familia de técnicas fototérmicas, la espectroscopia de lente térmica ha tenido un alto desarrollo durante las últimas dos décadas, debido a la versatilidad de aplicaciones en el estudio de propiedades termo-ópticas de diversos materiales, tanto en la determinación de propiedades ópticas y térmicas como una herramienta analítica en alimentos y ciencias ambientales. El principio de esta técnica es mostrado en la Figura 1 [1]. Una luz de un haz de excitación pasa a través de la muestra líquida, la luz es sintonizada a una línea de absorción del líquido, y una fracción de la energía es absorbida por la muestra. Las moléculas son excitadas, por sus estados vibracionales, rotacionales, o por sus estados electrónicos; las moléculas excitadas pierden energía en forma de calor a través de procesos de relajación no-radiativa, por lo tanto el calor generado es igual a la energía de excitación. El calentamiento de la muestra provoca cambios en el índice de refracción, esto se detecta por el hecho de la convergencia o divergencia de un haz de prueba cuando pasa a través de la muestra. Bajo condiciones de equilibrio, el cambio de temperatura está relacionado con el índice de refracción. Las mediciones de la convergencia o divergencia del haz láser después de la formación de la lente térmica nos permite determinar el coeficiente de absorción óptica en muestras líquidas de  $10^{-7}$  a  $10^{-6}$   $\text{cm}^{-1}$ , la cual corresponde a la concentración de  $10^{-11}$  a  $10^{-10}$   $\text{mol L}^{-1}$ . Por lo que la espectroscopia de lente térmica es más sensible que la espectroscopia convencional. La lente térmica fue reportada por primera vez por Gordon et al., (1965) [2]. Cuando ellos observaron transientes de potencia y cambios en la divergencia del haz en la salida de un láser de He-Ne después de atravesar una muestra transparente en una cavidad láser. El primer experimento con dos láseres fue conducido por Grabiner (1972) [3] marcando la primera actividad en el análisis en gases. La espectroscopia de lente térmica aparece veinticinco años después como una herramienta analítica, y esto debido a algunos problemas que fueron causados por sofisticados equipos de láser, falta de accesorios seriales, alto requerimiento para el personal y competición con otros métodos altamente sensibles. Sin embargo, a pesar de estos problemas la espectroscopia de lente térmica ha sido consolidada por su importancia,

comprobación y su viabilidad. El método es más sensible que la espectroscopia de transmisión convencional por que amplifica el efecto fototérmico en la señal óptica medida (cambio relativo en la intensidad del haz). El mejor desempeño de esta técnica depende de las propiedades térmicas y ópticas de la muestra a estudiar y de las propiedades de bombeo del láser de excitación. La L.T. tiene numerosas ventajas tales como su alta sensibilidad y es no-destruktiva, por lo que puede ser empleada para análisis de muestras orgánicas e inorgánicas, etc., siendo representada como un método analítico con propiedades únicas. En esta tesis aplicaremos la espectroscopia de lente térmica en una configuración en modo desacoplado para el estudio de la difusividad térmica en líquidos (principalmente H<sub>2</sub>O) conteniendo nanopartículas metálicas y bimetálicas en diferentes concentraciones y tamaños. Esto es posible debido a que estas muestras son semitransparentes y esto es uno de los requisitos para la aplicación de L.T. Además las nanopartículas tienen alta absorción de luz en el visible, y como elementos de un sistema pueden influir significativamente en la difusividad térmica del mismo. Diferentes efectos ocurren durante la interacción de un haz láser con la materia, por ejemplo el efecto de fotorefracción aparece cuando un láser induce una variación local de índice de refracción dependiente de la temperatura [3,4]. Basado en este efecto, usamos la espectroscopia de lente térmica para las mediciones de la difusividad térmica de muestras de líquidos que contienen nanopartículas (nanolíquido) [5]

Se espera que en algunos fluidos usados en la transferencia de calor como aceites, agua y soluciones de etil glicol que son líquidos deficientes en dicha transferencia, aumente su conductividad térmica, esto se debe a que la conductividad térmica juega un papel importante en la transferencia de calor de los líquidos usados en equipos que requieren una alta eficiencia en transferencia de calor. Los sólidos cristalinos por ejemplo tienen conductividades térmicas que son mayores que la de los líquidos por dos o tres órdenes de magnitud. Entonces es esperado que en líquidos que contienen partículas sólidas esta conductividad térmica aumente [1].

En el capítulo 2 de esta tesis haremos una revisión del efecto de la lente térmica, su teoría de L.T en el modo desacoplado y describiremos algunas mejoras que hemos realizado a nuestro montaje experimental. En capítulo 3, Describimos mejoras del montaje experimental de lente térmica. En el capítulo 4, haremos una descripción de la síntesis de nanopartículas y algunos métodos de caracterización como la

microscopia electrónica y el UV-visible. En el capítulo 5 se describen los resultados y discusiones experimentales obtenidas para los diferentes líquidos con nanopartículas analizados y finalmente en el capítulo 6 daremos nuestras conclusiones y perspectivas futuras de nuestras investigaciones.

## Bibliografía

1. Stephen E. Bialkowski, *Photothermal Spectroscopy Methods for Chemical Analysis*, John Wiley & Sons, Inc., New York, U.S.A. 1996.
2. J.P. Gordon, R.C.C. Leite, R.S. Moore, S.P.S. Porto and J.R. Whinnery, *J. Appl. Phys.* 36 (1965) 3-8.
3. F.R. Grabiner, D.R. Sieber, G.W. Flynn, *Chem. Phys. Lett.* 17 189 (1972)
4. Clyde E. Stauffer, *Fats & Oils*, American Association of Cereal Chemists, Inc, St. Paul, Minnesota, U.S.A.,1999.
5. Ida Soto, J. Ofelia Angulo, Rosa Ma. Oliart, Gerardo Valerio y Hugo S. García, *CIENCIA*, (enero-marzo 2004) 66-75

# Capítulo 2

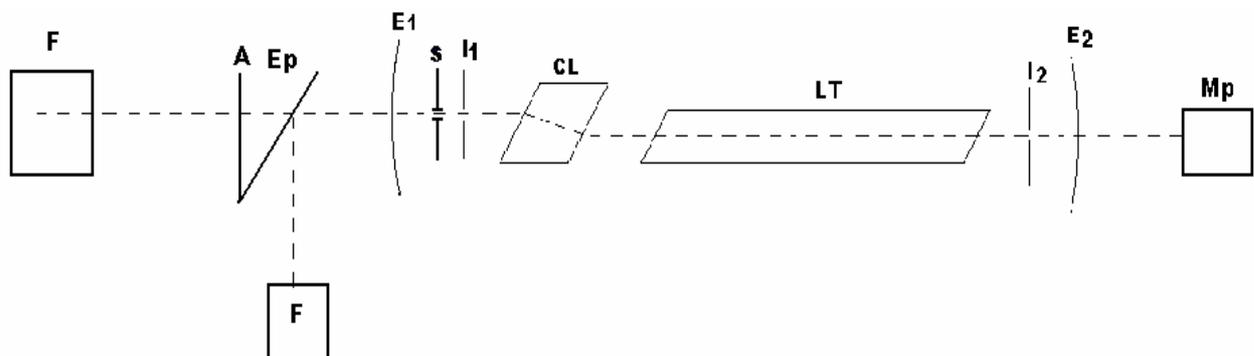
## Lente térmica

---

### 2.1 Introducción histórica

Con el descubrimiento del láser en la década de los 60's [1], se hicieron grandes cambios en los procedimientos utilizados para el estudio de la interacción de la radiación con la materia, lográndose grandes avances en las mediciones de las propiedades físicas y químicas de los materiales porque hasta entonces había fuentes de radiación que sólo emitían con igual intensidad para todas las direcciones. En cambio el láser presentaba coherencia y distribución espacial de la intensidad de la luz, permitiendo la obtención de una alta densidad de potencia por unidad de volumen, motivando así, a una generación de investigadores que lo empezaron a usar ampliamente en el estudio de los materiales.

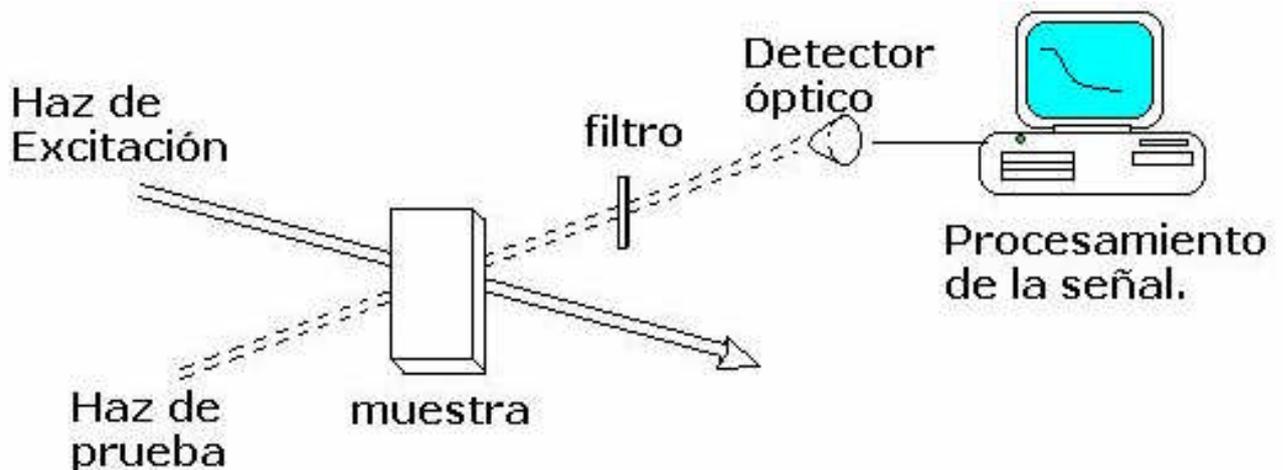
El efecto de lente térmica fue descubierto en los laboratorios Bell en 1964 por Gordon y colaboradores entre los cuales se encontraban los brasileños R.C. Leite y S. Porto[2]. En sus etapas iniciales se realizaban los experimentos dentro de las cavidades de los láseres, como se muestra en la figura 2.1. Al introducir un colorante dentro de la cavidad de un láser de He-Ne, observaron que la intensidad en el centro del láser, en el detector, sufría una variación en la escala de milisegundos esto se debía a que la muestra al ser calentada por el láser cambiaba la longitud de camino óptico de la luz. Posteriormente se implementaron diseños experimentales fuera de la cavidad con un solo láser y después se desarrollaron los sistemas duales, en los que se utilizan dos láseres, uno de excitación de mayor potencia y otro de mucha menor potencia como láser de prueba.



**Figura 2.1** Arreglo intracavidad en el cual se observa la celda dentro de la cavidad resonante junto al material activo del láser. E = espejos de reflexión parcial, CL = celda del líquido, M=medidor de potencia, I = iris, S = shutter, F= foto diodos, A = apertura, LT= Tubo láser.

Las configuraciones experimentales han ido transformándose, desde que se utilizó un sólo láser, se investigaron varias formas de lograr una máxima sensibilidad en la señal, para ello se hicieron arreglos con dos láseres, uno de los arreglos al cual le llamaron *modo acoplado* [5]; es una configuración experimental de la L.T., donde la celda se localiza en la posición confocal del haz de excitación y del haz de prueba, y los radios de los dos haces son casi iguales. Los cambios observados en el haz de prueba son exclusivamente debidos a la refracción por la L.T. En esta configuración el radio de curvatura del haz de prueba en la posición confocal es pequeño, y un cambio grande en el radio de curvatura puede observarse en la divergencia del haz de prueba. Sin embargo, la densidad de potencia del haz de excitación en la posición confocal es pequeña por un factor de dos con respecto al valor de la densidad de potencia en la cintura del haz, debido al ensanchamiento del haz, reduciéndose por lo tanto el gradiente de temperatura. Otro arreglo de los haces es el llamado *modo desacoplado*, en este arreglo la celda de la muestra se pone en la cintura del haz de excitación donde la densidad de potencia y el gradiente térmico del índice de refracción producido permiten observar una mejor señal [1,5] El haz de prueba es enfocado fuera de la muestra, en esta configuración el haz de

prueba es mas ancho que el de excitación. El gradiente de temperatura y el índice de refracción varían fuera del radio  $\omega_e$  del haz de excitación afectando la propagación del haz de prueba, debe considerarse por lo tanto la naturaleza aberrante de la LT [6,7]. Este arreglo se observa en la figura 2.2. Esta configuración del tipo desacoplado, fue usada en nuestros experimentos a lo largo de la tesis.

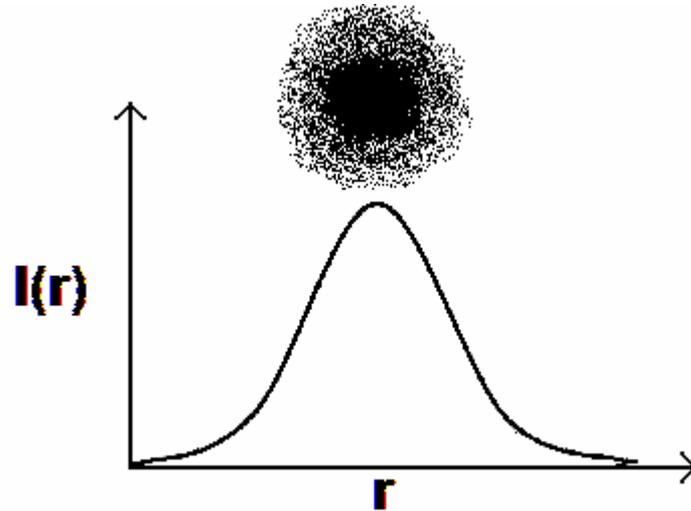


**Figura 2.2** Arreglo experimental de la lente térmica con dos láseres en modo desacoplado.

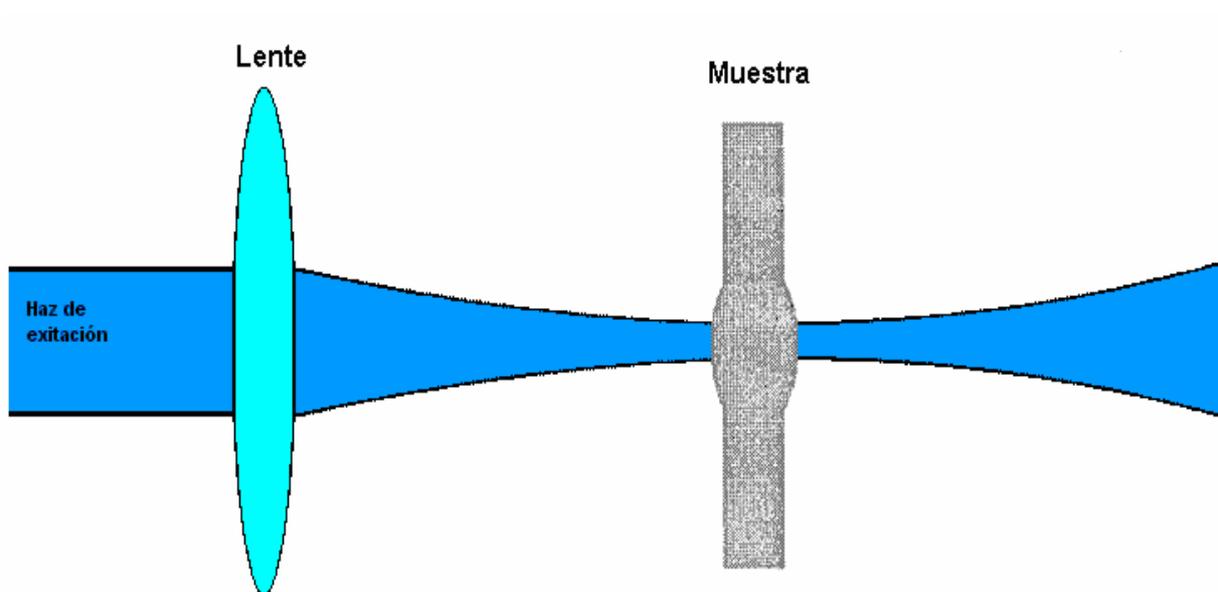
## 2.2 Formación de la Lente Térmica

Una muestra normalmente transparente, puesta en un haz láser con perfil gaussiano  $TEM_{00}$ , como el que se muestra en la Fig. 2.3, es calentada por la absorción de energía láser, y se genera un gradiente de temperatura. Un cambio en el índice de refracción de la muestra con la temperatura, produce un gradiente en el índice de refracción, creando un elemento óptico "lente-virtual", llamada lente térmica (TL). La propagación de un láser con haz gaussiano  $TEM_{00}$ , la excitación por el mismo haz láser o por algún otro láser (haz de prueba) será afectado al pasar por

la TL, resultando en una difusión del haz y una reducción de su intensidad en el centro, como se muestra en la Fig. 2.4.

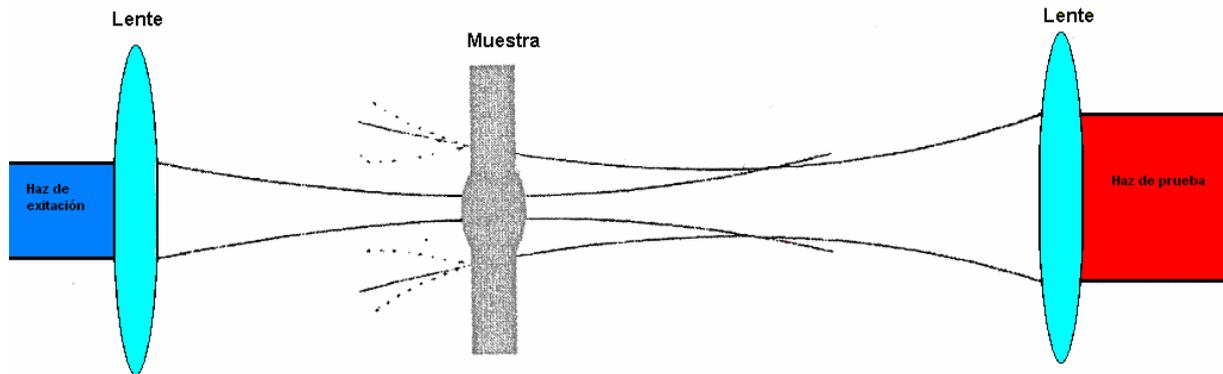


**Figura 2.3** *Distribución Gaussiana.*



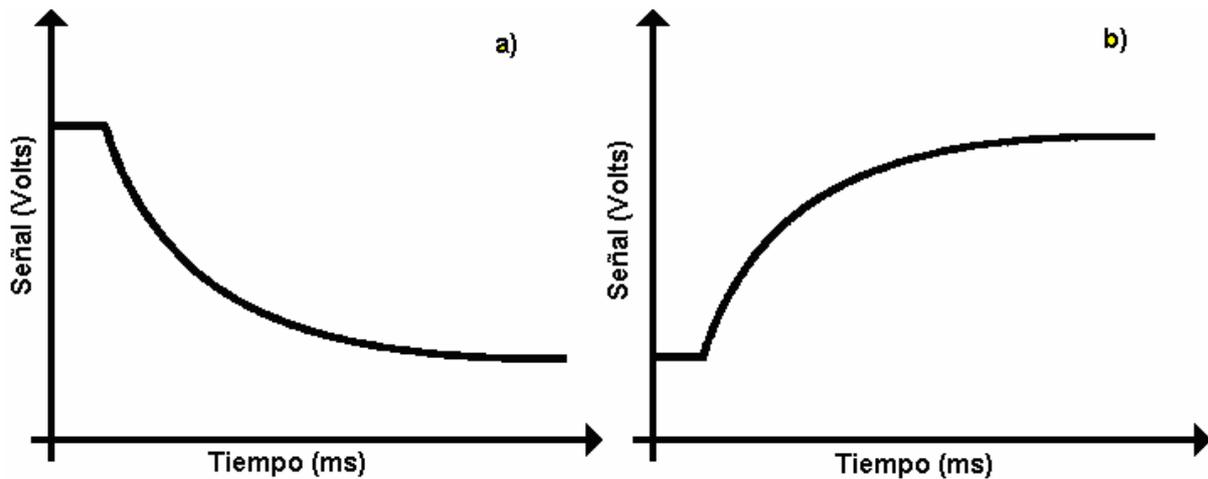
**Figura 2.4** *Efecto de la lente térmica en la muestra, iluminada por el haz de excitación.*

Así, cuando pasamos otro haz láser, al cual lo llamaremos haz de prueba, sufre una convergencia o divergencia, dependiendo de la naturaleza de la muestra utilizada, como se muestra en la figura 2.5.



**Figura 2.5** Efecto de la lente térmica observado al pasar el haz de prueba.

Este efecto puede observarse en los sólidos, líquidos y en los gases, cuando estos materiales son semitransparentes a la radiación. Cuando el coeficiente de variación del índice de refracción con la temperatura ( $dn/dT$ ) es negativo tenemos una lente divergente como se muestra en la figura 2.6a, y cuando es positivo tenemos una lente convergente como se ilustra en la figura 2.6b. Con esa variación, ocurre un desvío en el haz del láser de prueba cuando incide en la muestra, en este proceso de interacción de la luz con la muestra, las propiedades ópticas y térmicas son perturbadas y por lo tanto pueden ser estudiadas [1].



**Figura 2.6** *Formación de la lente térmica a) convergente y b) divergente.*

## 2.3 Modelo Teórico

El modelo de lente térmica fue desarrollado considerando que los dos haces de láser tienen un perfil de intensidad Gaussiano. Por lo tanto, iniciaremos con la descripción de la intensidad de un láser en el modo transversal  $TEM_{00}$  o modo fundamental.

El modelo que describiremos enseguida será desarrollado en el siguiente orden:

- 1).-Estudiaremos las características principales del haz Gaussiano.
- 2).-Se desarrollara el modelo teórico con sus condiciones de frontera
- 3).-Determinaremos su índice de refracción con la temperatura
- 4).-Determinaremos la intensidad final del láser de prueba en le detector

## 2.3.1 Características del Haz Gaussiano

La disminución de la amplitud del campo eléctrico con la distancia radial al eje de un haz Gaussiano se describe por la ecuación [3, 9, 10]:

$$E = E_0 \exp\left(-\frac{r^2}{\omega(Z)^2}\right) \quad (2.1)$$

La intensidad del haz esta dada por:

$$I(r) = I_0 \exp\left(-\frac{2r^2}{\omega^2}\right) \quad (2.2)$$

Donde

$$I_0 = \frac{2P_0}{\pi\omega^2} \quad (2.3)$$

En estas ecuaciones,  $\omega$  es la distancia radial en la cual la amplitud del campo eléctrico decae a  $1/e$  y la intensidad  $I(r)$  disminuye en  $1/e^2$  del valor axial. El parámetro  $\omega$  se llama radio del haz,  $P_0$  es la potencia del haz y  $Z$  es la variable independiente que representa el eje sobre el que esta el haz. Las fracciones de la potencia total del haz Gaussiano que están contenidas en la apertura radial de  $r = \omega$ ,  $r = 1.5 \omega$ , y  $r = 2\omega$  son respectivamente de 86.5%, 98.9% y 99.9%. Cuando un haz Gaussiano incide por una apertura radial de  $3\omega$ , sólo  $0.1 \times 10^{-5}\%$  de la potencia del haz es perdida por la obstrucción.

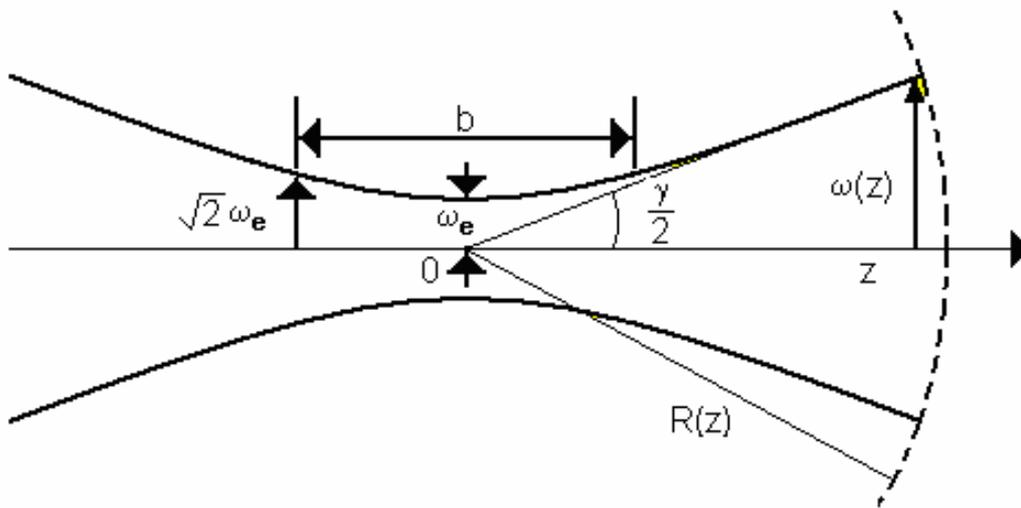
Considerado la propagación de un haz Gaussiano, podemos observar que tiene una distribución de intensidad a lo largo del eje de propagación del haz, cambiando la anchura del perfil de intensidad. El haz Gaussiano se reduce a un diámetro mínimo de  $2\omega_0$  en la cintura del haz, donde la fase del frente de la onda es plana. Si medimos el diámetro del haz a una distancia  $Z$  de esta cintura, la ley de la dispersión para el haz toma una forma simple. El rayo del haz a una distancia  $Z$  de la cintura se dispersa como una hipérbola que tiene la siguiente forma:

$$\omega(Z) = \omega_0 \left[ 1 + \left( \frac{\lambda Z}{\pi \omega_0^2} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} = \omega_0 \left[ 1 + \left( \frac{Z}{Z_c} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2.4)$$

Siendo una asíntota inclinada con un ángulo  $\gamma/2$  con respecto al eje, según se muestra en la figura 2.11. El ángulo total de divergencia para el modo fundamental esta dado por:

$$\gamma = \lim_{Z \rightarrow \infty} \frac{2\omega(Z)}{Z} = \frac{2\lambda}{\pi\omega_0^2} = 1.27 \frac{2\lambda}{2\omega_0^2} \quad (2.5)$$

De estas consideraciones, para puntos muy distantes, el radio del haz aumenta linealmente con  $Z$ , y el haz diverge en un cono de ángulo constante  $\gamma$ . Un punto más interesante aquí es que, cuanto más pequeño es el radio del haz  $\omega_e$  en la cintura, mayor será su divergencia [9].



**Figura 2.7** Divergencia de un haz Gaussiano.

Cuando la onda propagándose esta suficientemente alejada de la cintura del láser, tiene el frente onda esférica, pareciendo salir de un punto en la cintura del eje del haz. Si  $R(z)$  es el radio de curvatura del frente de onda que intercepta el eje en  $z$ , entonces:

$$R(z) = z \left[ 1 + \left( \frac{\pi\omega_e^2}{\lambda z} \right)^2 \right] = z \left[ 1 + \left( \frac{Z_c}{z} \right)^2 \right] \quad (2.6)$$

Es importante notar que en el frente del haz Gaussiano la onda tiene la misma fase en toda la superficie y se especifica el parámetro confocal (o distancia confocal) como:

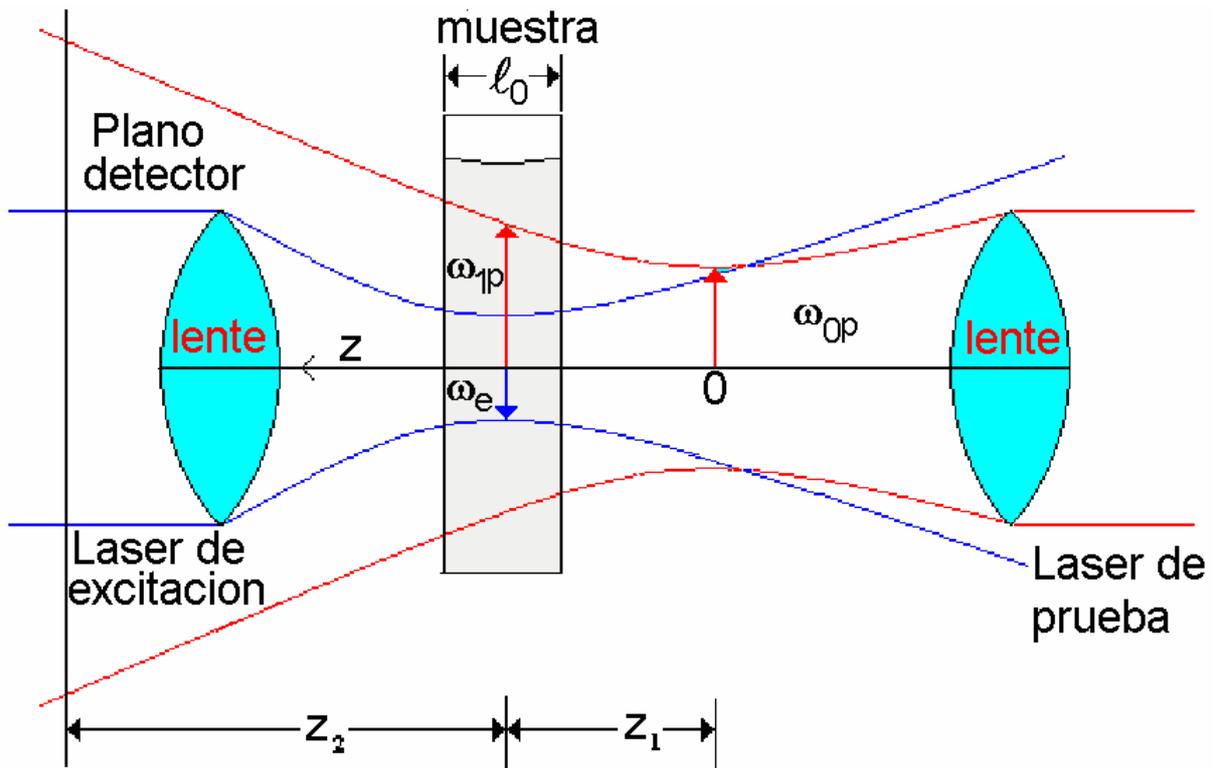
$$Z_c = \frac{\pi \omega_0^2}{\lambda} \quad (2.7)$$

En donde  $Z_c$  es la distancia entre la cintura del haz y uno de los puntos de cada lado de la cintura del haz para la cual  $\omega(Z) = \sqrt{2} \omega_e$ , como se observa en la figura 2.11.

### **2.3.2 Modelo Teórico de la lente térmica (modo desacoplado)**

En la configuración en el modo desacoplado, la muestra se ilumina por dos haces de láser, figura 2.12. Para obtener la mayor densidad de potencia en la muestra, el haz de excitación es enfocado en la muestra a través de una lente. El aumento de temperatura es producido por medio de la conversión de la energía absorbida en calor. La variación del índice de refracción con la temperatura presenta un perfil radial similar a una lente, llamada la "lente térmica". El láser de prueba tiene la cintura en el origen del eje Z.

En este arreglo la sensibilidad del experimento aumenta en función del incremento de la razón entre los diámetros de los láseres de prueba y de excitación en la muestra.



**Figura 2.8** Representación del modelo de la lente térmica para un arreglo experimental en la configuración de dos haces desacoplados.

La posición de la cintura del haz de prueba es tomada como el origen a lo largo del eje Z.

Una muestra de espesor  $l_0$  es colocada en  $Z_1$ . El plano del detector es posicionado en  $Z_1 + Z_2$ . La cintura del haz de prueba es  $\omega_{0p}$ , el radio del haz de prueba en la muestra es  $\omega_{1p}$  y la cintura del haz de excitación en la muestra es  $\omega_e$ .

En la espectroscopia de L.T el aumento de temperatura es una de las variables más importantes, sin embargo su valor es difícil de calcular usando tanto el modelo teórico de la lente térmica aberrante o por el modelo teórico parabólico, una vez que en ambos se considera la muestra con dimensiones infinitas, en donde el equilibrio de la lente térmica no pueda ser alcanzado. Esta dificultad está relacionado con la solución de la ecuación de difusión de calor que exige que la variación de temperatura inducida por la lente sea finita y por lo tanto nula en la interfase muestra-aire o muestra-soporte [5].

**Para el desarrollo del modelo teórico de la lente térmica en el modo de configuración desacoplada se deben considerar las siguientes suposiciones.**

- El espesor de la muestra debe ser menor que la distancia confocal  $Z_c$  del láser de prueba, esto asegura que los radios de los haces sea constante a través de la celda.
- Las dimensiones de la muestra deben ser mayores que el radio del haz de excitación  $\omega_e$  para evitar efectos en la frontera.
- La potencia absorbida por la muestra debe ser baja a fin de evitar corrientes de convección en la muestra (en caso de que la muestra sea un liquido).
- $dn/dT$  que es el coeficiente de variación del índice de refracción con la temperatura, no debe variar en el interior de la muestra.

**Para el desarrollo del modelo teórico de lente térmica seguiremos los siguientes pasos:**

- Determinación del gradiente de temperatura local en la muestra  $\Delta T(r,t)$ .
- Determinación del índice de refracción ( $dn/dT$ ) inducido por el gradiente de temperatura.
- Determinación de la intensidad del campo eléctrico del láser de prueba en el detector  $I(t)$ . Utilizaremos la teoría de la difracción de Fresnel para propagación del láser de prueba de la muestra hasta el plano detector.

### **2.3.3 Determinación del gradiente de temperatura local en la muestra $\Delta(r,t)$**

El calor inducido por la absorción parcial del láser de excitación por la muestra en el intervalo entre  $r$  y  $r + dr$ , se representa por  $Q(r)$ .

Donde  $Q(r)$  depende radialmente de la ecuación [5]:

$$Q(r) = 2\pi A I(r) dr \quad (2.8)$$

Donde  $A$  es el coeficiente de absorción de la muestra en  $\text{cm}^{-1}$ .

La ecuación de transferencia de calor es la siguiente.

$$\frac{1}{D} \frac{\partial}{\partial t} [\Delta T(r, t)] - \nabla^2 [\Delta T(r, t)] = \frac{Q(r)}{k} \quad (2.9)$$

Considerando las condiciones de frontera:

- $\Delta T(r, 0) = 0$ , esto significa que, para un tiempo igual a cero no hay ninguna variación de temperatura en la muestra, el láser está apagado.
- Una vez que el láser de excitación deja de estar interrumpido por el obturador (obturador abierto),  $\Delta T(\infty, t) = 0$  en  $(t > 0)$ , esto significa que, la variación de temperatura tiende a cero cuando el radio tiende a infinito [5].

Donde  $c$ ,  $\rho$ ,  $k$  y  $D$  se definen como: calor específico ( $J g^{-1} K^{-1}$ ), densidad ( $g cm^{-3}$ ), conductividad térmica ( $J s^{-1} cm^{-1} K^{-1}$ ), y difusividad térmica ( $cm^2/s$ ) de la muestra respectivamente.

En el apéndice A están los detalles para resolver la ecuación de difusión de calor y obtener el gradiente de temperatura.

Para resolver la ecuación de transferencia de calor utilizamos la función de Green [3,5].

$$G(r, r', t) = \frac{1}{4\pi kt} e^{-\frac{r^2 + r'^2}{4Dt}} I_0\left(\frac{rr'}{2Dt}\right) \quad (2.10)$$

Con la cual obtenemos la distribución de temperatura. [5],

$$\Delta T(r, t) = \int_0^\infty \int_0^t 2\pi r' Q(r') G(r, r', t') dt' dr' \quad (2.11)$$

Sustituyendo la ecuación 2.10 en la ecuación 2.11

$$\Delta T(r, t) = \frac{P_e A}{\pi k \omega_e^2} \int_0^t e^{-\frac{r^2}{4Dt'}} dt' \int_0^\infty r' e^{-r'^2 \left( \frac{2}{\omega_e^2} + \frac{1}{4Dt'} \right)} I_0\left(\frac{rr'}{2Dt'}\right) dr' \quad (2.12)$$

La segunda integral es una integral de Watson [12,13]

$$\int_0^\infty J_0(ar') e^{-pr'^2} r' dr' = \frac{1}{2p^2} e^{-\frac{a^2}{4p^2}}, \text{ donde } I_0(-iar') = J_0(ar') \quad (2.13)$$

Donde  $a$  y  $p^2$  son las siguientes.

$$a = \frac{jr}{2Dt'}, \quad p^2 = \left[ \frac{2}{\omega_e^2} + \frac{1}{4Dt'} \right] \quad (2.14)$$

Sustituyendo la ecuación 2.13 en la ecuación 2.12 obtenemos.

$$\Delta T(r, t) = \frac{2P_e A D}{\pi k} \int_0^t \frac{1}{\omega_e^2 + 8Dt'} \exp\left(-\frac{2r^2}{\omega_e^2 + 8Dt'}\right) dt' \quad (2.15)$$

Usando la sustitución.

$$t_c = \frac{\omega_e^2}{4D} \quad (2.16)$$

Donde  $t_c$  es llamado el tiempo de relajación característico o tiempo crítico, finalmente se obtiene la variación  $\Delta T(r, t)$  de la temperatura en la muestra, inducida por el láser de excitación, la cual puede ser expresada como.

$$\Delta T(r, t) = \frac{2P_e A}{\pi c \rho \omega_e^2} \int_0^t \frac{1}{1 + 2t'/t_c} \left(-\frac{2r^2/\omega_e^2}{1 + 2t'/t_c}\right) dt' \quad (2.17)$$

### **2.3.4 Determinación del gradiente del índice de refracción ( $dn/dT$ ) inducido por el gradiente de temperatura y corrimiento de fase del haz de prueba**

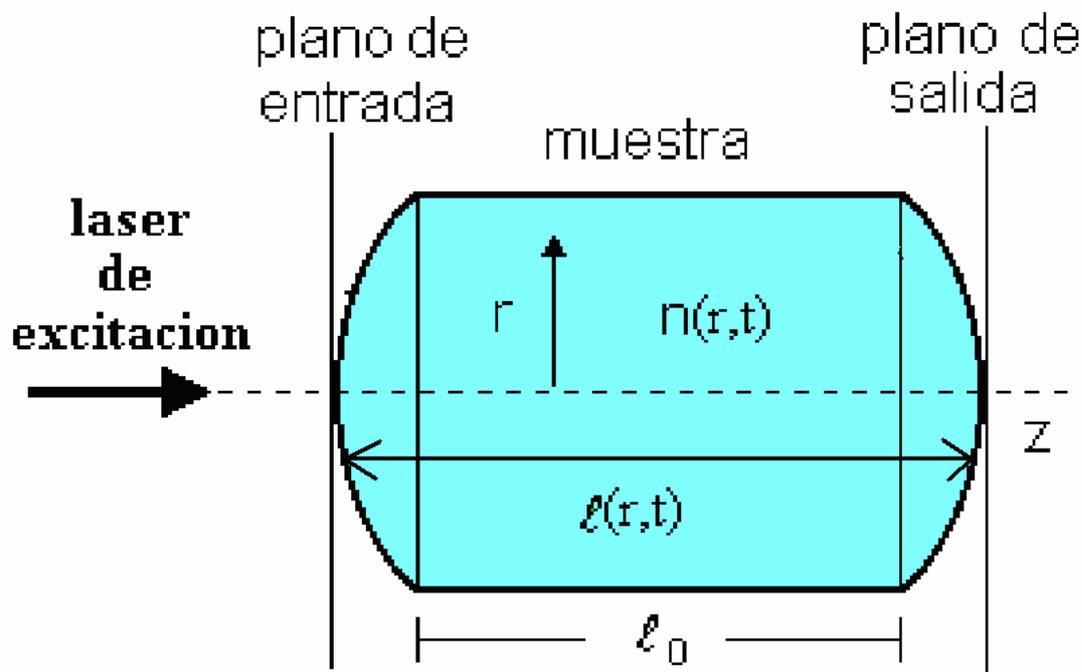
La variación del índice de refracción de la muestra con la temperatura se describe como.

$$n(r, t) = n_0 + \frac{dn}{dT} \Delta T(r, t) \quad (2.18)$$

Para una muestra homogénea la longitud del camino óptico  $s(r, t)$  es función de la temperatura  $T$ .

$$s(T) = n(T) \ell(T) \quad (2.19)$$

La variación de la longitud del camino óptico en la muestra se observa en la siguiente figura.



**Figura 2.9** *Corrimiento de fase*

La variación relativa del camino óptico entre los planos de incidencia y de salida después de la absorción de la energía del láser de excitación con respecto a los ejes.

$$\Delta s(r, t) = n(r, t)\ell(r, t) + [\Delta\ell(0, t) - \Delta\ell(r, t)] - n(r, t)\ell(r, t) \quad (2.20)$$

Donde  $\Delta\ell(0, t) - \Delta\ell(r, t)$  es el camino óptico a través del aire en  $(r, t)$ , también tenemos la siguiente ecuación.

$$\Delta\ell(r, t) = \left( \frac{\partial \ell}{\partial T} \right)_{T_0} \Delta T(r, t) \quad (2.21)$$

Expandiendo en serie de Taylor tenemos [14],

$$\Delta s(r, t) = \ell_0 \left[ \frac{n_0 - 1}{\ell_0} \left( \frac{\partial \ell}{\partial T} \right)_{T_0} + \left( \frac{\partial n}{\partial T} \right)_{T_0} \right] [\Delta T(r, t) - \Delta T(0, t)] \quad (2.22)$$

Donde  $\ell_0$  es el espesor de la muestra y  $n_0$  es el índice de refracción a la temperatura inicial  $T_0$ , de esta ecuación se obtiene.

$$\frac{ds}{dT} = \frac{n_0 - 1}{\ell_0} \left( \frac{\partial \ell}{\partial T} \right)_{T_0} + \left( \frac{\partial n}{\partial T} \right)_{T_0} \quad (2.23)$$

Donde  $ds/dt$  es el coeficiente de temperatura de la longitud del camino óptico.

Al propagarse el haz de prueba a través de la lente térmica se produce una distorsión en el frente de onda.

Esta distorsión puede ser expresada como un corrimiento de fase inducido en el haz de prueba  $\Phi$ , la cual también puede ser asociada con la variación en la longitud del camino óptico con respecto a los ejes.

Sustituyendo la ecuación (2.23) en la ecuación (2.22) tenemos.

$$\frac{\Phi \lambda_p}{2\pi} = \Delta s(r, t) = \ell_0 \frac{ds}{dT} [\Delta T(r, t) - \Delta T(0, t)] \quad (2.24)$$

Despejando  $\Phi$  tenemos.

$$\Phi = \frac{2\pi}{\lambda_p} \ell_0 \frac{ds}{dT} [\Delta T(r, t) - \Delta T(0, t)] \quad (2.25)$$

Sustituyendo la ecuación (2.17) en la ecuación anterior tenemos

$$\Phi = \frac{\theta}{t_c} \int_0^t \left\{ \frac{1}{1 + 2t'/t_c} \left[ 1 - \exp \left( - \frac{2r^2 / \omega_e^2}{1 + 2t'/t_c} \right) \right] \right\} dt' \quad (2.26)$$

Donde.

$$\theta = -\frac{P_e A e^{\ell} \theta}{k \lambda_p} \frac{ds}{dT} \quad (2.27)$$

La amplitud compleja de la componente eléctrica de la onda electromagnética del haz de prueba en el frente de la muestra se expresa como [5].

$$U_p(r, Z_1) = \sqrt{\frac{2P_p}{\pi}} \frac{1}{\omega_{1p}} \exp \left[ -j \frac{\pi}{\lambda_p} \left( 2Z_1 + \frac{r^2}{R_{1p}} \right) - \frac{r^2}{\omega_{1p}^2} \right] \quad (2.28)$$

Donde  $\omega_{1p}$  es el radio del haz de prueba en medio de la muestra tomado a la distancia  $Z_1$  del origen ubicado en la cintura de dicho haz, como se observa en la figura 2.12.

$R_{1p}$  es el radio de curvatura del haz de prueba en medio de la muestra cuando  $Z = Z_1$ , como se observa en la figura 2.11.

El haz de prueba saliendo de la muestra tiene un corrimiento de fase adicional  $\Phi$ .

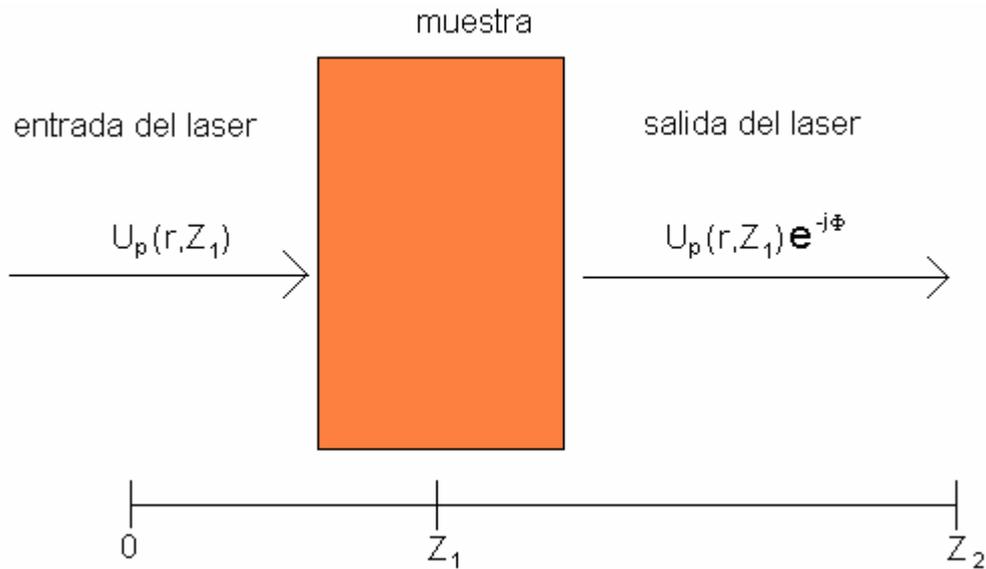
$$U_p(r, Z_1) = B \exp \left[ - \left( j \frac{\pi}{\lambda_p} \frac{r^2}{R_{1p}} + \Phi \right) - \frac{r^2}{\omega_{1p}^2} \right] \quad (2.29)$$

Donde.

$$B = \sqrt{\frac{2P_p}{\pi}} \frac{1}{\omega_{1p}} \exp \left( -j \frac{2\pi}{\lambda_p} Z_1 \right) \quad (2.30)$$

Se considera que la potencia del haz de prueba absorbida por la muestra es despreciable comparada con la potencia absorbida por el haz de excitación

En la siguiente figura se observa este corrimiento de fase.



**Figura 2.10** *Corrimiento de fase.*

### 2.3.5 Determinación de la intensidad del campo eléctrico del láser de prueba en el detector

Cuando el haz de prueba sale de la muestra se propaga en dirección al detector y puede ser tratado utilizando la teoría de difracción de Fresnel.

Considerando el centro del haz de prueba en el detector, la amplitud compleja, y usando coordenadas cilíndricas, tenemos [5].

$$U_p(Z_1 + Z_2, t) = \frac{j2\pi}{\lambda_p Z_2} \exp\left(-j \frac{2\pi}{\lambda_p} Z_2\right) \int_0^\infty U_p(r, Z_1) \exp\left(-j \frac{\pi}{\lambda_p} \frac{r^2}{Z_2}\right) r dr \quad (2.31)$$

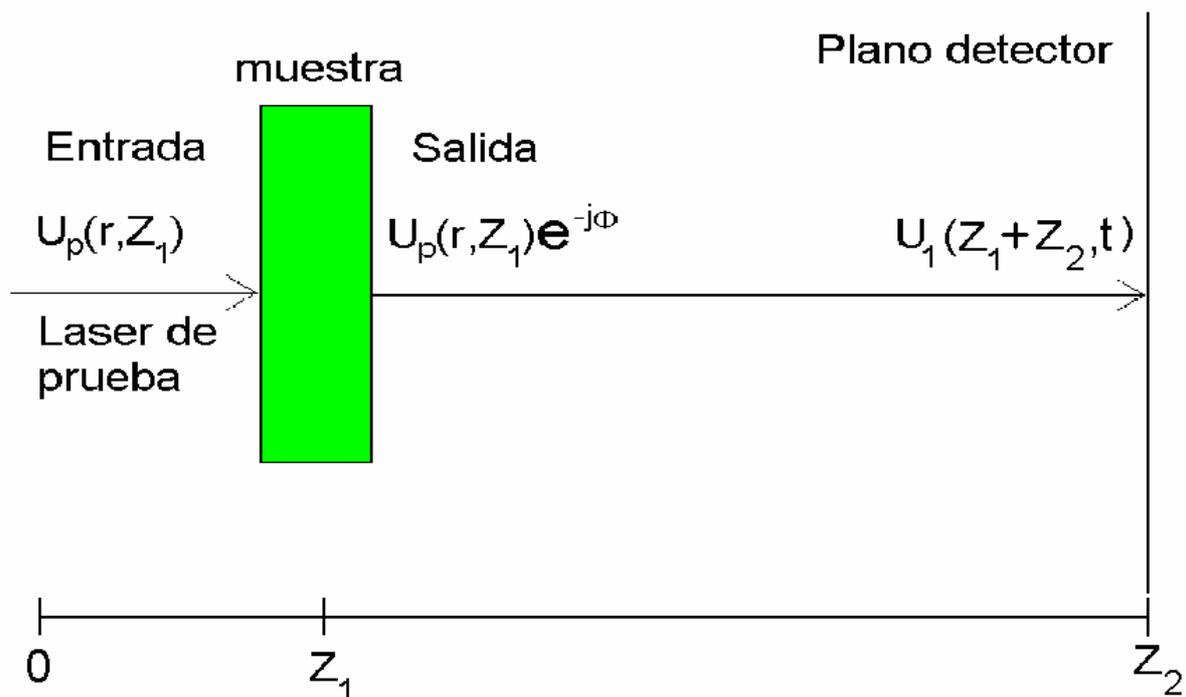
Haciendo

$$g = \left( \frac{r}{\omega_{1p}^2} \right) \quad \text{y} \quad C = B \frac{j2\pi}{\lambda_p Z_2} \exp\left(-j \frac{2\pi}{\lambda_p} Z_2\right) \quad (2.32)$$

Obtenemos.

$$U_p(Z_1 + Z_2, t) = C \int_0^\infty \exp\left\{-g - j \left[ \frac{\pi}{\lambda_p} \left( \frac{\omega_{1p}^2}{R_{1p}} + \frac{\omega_{1p}^2}{Z_2} \right) g + \Phi \right]\right\} dg \quad (2.33)$$

En la siguiente figura se observa el comportamiento del haz de prueba al llegar al detector.



**Figura 2.11** Difracción de Fresnel.

En las ecuaciones (2.4, 2.6 y 2.7) sustituyendo  $\omega_0 = \omega_{1p}$  y  $Z = Z_1$ , obtenemos  $\omega_{1p}$  y  $R_{1p}$

$$\omega_{1p}^2 = \omega_{0p}^2 \left[ 1 + \left( \frac{z}{Z_c} \right)^2 \right] \quad \text{y} \quad R_{1p} = (Z_1 + Z_c^2)/Z_1 \quad (2.34)$$

Donde:

$$Z_c = \frac{\pi \omega_{0p}^2}{\lambda_p} \quad (2.35)$$

Por lo tanto obtenemos:

$$\frac{\pi}{\lambda_p} \omega_{1p}^2 \left( \frac{1}{R_{1p}} + \frac{1}{Z_2} \right) = \frac{Z_1}{Z_c} + \frac{Z_c}{Z_2} \left[ 1 + \left( \frac{Z_1}{Z_2} \right)^2 \right] = V' + \frac{Z_c}{Z_2} (V'^2 + 1) = V \quad (2.36)$$

Donde:

$$V' = \frac{Z_1}{Z_c}, \text{ cuando } Z_2 \gg Z_c, \text{ entonces } V \approx V' \quad (2.37)$$

Sustituyendo la ecuación (2.36) en la ecuación (2.33).

$$U_p(Z_1 + Z_2, t) = C \int_0^{\infty} \exp[-(1 + jV)g] e^{-j\Phi} dg \quad (2.38)$$

Donde:

$$\Phi \gg 1, \text{ por lo tanto } \exp(-j\Phi) \approx 1 - j\Phi \quad (2.39)$$

La ecuación (2.38) nos queda:

$$U_1(Z_1 + Z_2, t) = C \int_0^{\infty} (1 - j\Phi) \exp[-(1 + jV)g] dg \quad (2.40)$$

Sustituyendo

$$m = \left( \frac{\omega_{1p}}{\omega_e} \right)^2 \quad (2.41)$$

División del radio del haz de prueba en la muestra entre la cintura del haz de excitación en la muestra.

Sustituyendo la ecuación (2.41) en la ecuación (2.26), el corrimiento de fase nos queda.

$$\Phi = \frac{\theta}{t_c} \int_0^t \frac{1}{1 + 2t'/t_c} \left[ 1 - \exp\left( -\frac{2mg}{1 + 2t'/t_c} \right) \right] dt' \quad (2.42)$$

Sustituyendo la ecuación 2.42 dentro de la 2.40 e integrando sobre  $g$  y luego el resultado obtenido lo integramos sobre  $t'$ , posteriormente de este resultado se obtiene la intensidad del láser.  $I(t)=|U1(Z_1+Z_2,t)|^2$ .

$$I(t)=I(0) \left\{ \left[ 1 - \frac{\theta}{2} \tan^{-1} \left( \frac{2mV}{\left[ (1+2m)^2 + V^2 \right] t_c/2t + 1 + 2m + V^2} \right) \right]^2 + \left[ \frac{\theta}{4} \ln \left( \frac{\left[ 1 + 2m/(1+2t/t_c) \right]^2 + V^2}{(1+2m)^2 + V^2} \right) \right]^2 \right\} \quad (2.43)$$

donde  $I(0)=\left| \frac{c}{1+jV} \right|^2$

Valor de  $I(t)$  cuando  $t$  es cero y  $\theta$  es cero.

Utilizando la aproximación  $a^4/\lambda_p \ll Z_2^3$  donde  $a$  es valor transversal máximo del haz de prueba.

El segundo término de la ecuación 2.43 se aproxima realizando la integral de Fresnel y se puede demostrar el cálculo por métodos numéricos el cual puede ser despreciado. Por lo que podemos considerar solamente el primer término de esta ecuación.

Es así que la ecuación 2.43 se aproxima a:

$$I(t)=I(0) \left[ 1 - \frac{\theta}{2} \tan^{-1} \left( \frac{2mV}{\left[ (1+2m)^2 + V^2 \right] t_c/2t + 1 + 2m + V^2} \right) \right]^2 \quad (2.44)$$

Donde tenemos que:

$$m = \left( \frac{\omega_{1p}}{\omega_e} \right)^2 ; \quad V = \frac{Z_1}{Z_c}, \text{ cuando } Z_2 \gg Z_c ; \quad t_c = \frac{\omega_e^2}{4D} \text{ y } \theta = -\frac{P_e A_e \ell_0}{k\lambda_p} \frac{ds}{dT}$$

Esta ecuación teórica y sus parámetros serán utilizados en nuestros ajustes experimentales después de ver los detalles experimentales del sistema de lente térmica.

## Bibliografía

1. Stephen E. Bialkowski, *Photothermal Spectroscopy Methods for Chemical Analysis*, John Wiley & Sons, Inc., New York, U.S.A. 1996.
2. J. Hecht y D. Teresi, *El rayo láser* Biblioteca Científica Salvat, Salvat Editores, Barcelona, 1987.
3. J.P. Gordon, R.C.C. Leite, R.S. Moore, S.P.S. Porto, and J.R. Whinnery, *J. Appl. Phys.* 36 (1965) 3-8.
4. C. Hu, and J.R. Whinnery, *Appl. Opt.* 12 (1973) 72.
5. J. Shen, R.D. Lowe, and R.D. Snook, *Chem. Phys.* 165, 385 (1991).
6. C.A. Carter and J.M. Harris, *Appl. Opt.* 23 (1984) 476.
7. S.J. Sheldon, L.V. Knight and J.M. Thorne, *Appl. Opt.* 21 (1982) 1663.
8. Scott Christensen, Henry C. Kapteyn, Margaret M. Mumane, and Sterling Backus, *Review of Scientific Instruments*, 73(2002) No.5
9. A. Yarif, *Electrónica Cuántica en Comunicaciones*, p. 51 y 52.
10. Wolfgang Demtröder, *Laser Spectroscopy*, Third Edition, Springer 2002, p. 361.
11. Orazio Svelto, *Principles of lasers*, 4 Edition, Plenum Press, New York, U.S.A. 1998, p. 151 y 152.
12. G.N. Watson, *Bessel Function*, (The Macmillan Company, New York, 1948), 2<sup>nd</sup> ed., p. 393.
13. N.N. Lebedev and Richard A. Silverman, *Special Functions & their applications*, Dover publication, Inc., New York, U.S.A. 1972.

# Capítulo 3

## Montaje Experimental de la Lente Térmica

---

### 3.1 Montaje de la lente térmica.

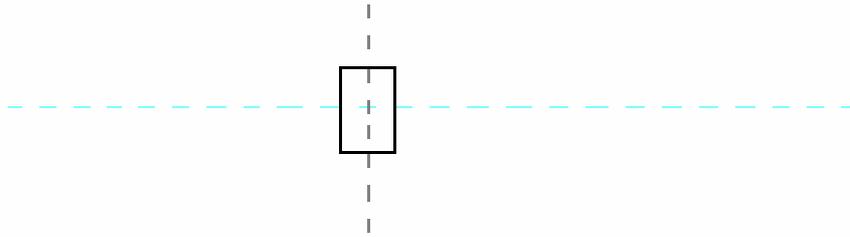
En esta parte hacemos una descripción acerca del montaje de la lente térmica, su alineamiento, mejoras en su control y adquisición de datos, la determinación de los parámetros geométricos y la comprobación de la calibración por una muestra conocida.

#### 3.1.1 Alineamiento del montaje de la lente térmica.

A continuación se describe la forma en que realizamos el alineamiento de haces que componen la lente térmica. Esto es muy importante pues de esto depende una buena medición de la difusividad térmica.

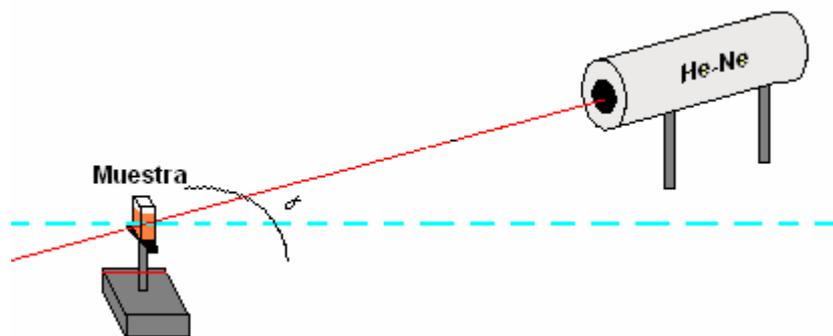
Este alineamiento se hizo utilizando: un calibrador vernier, una regla, escuadras, pinholes de 10 y 40 micras, y un trasladador en dos ejes.

Primero fijamos el punto en el cual se colocara la cubeta de cuarzo que contiene la muestra, en este punto los dos haces de los láseres se hacen incidir en el centro de la cubeta trazando una línea imaginaria, por la cual pasara el haz del láser de  $Ar^+$  llamado haz de excitación perpendicular a la cara de la cubeta.



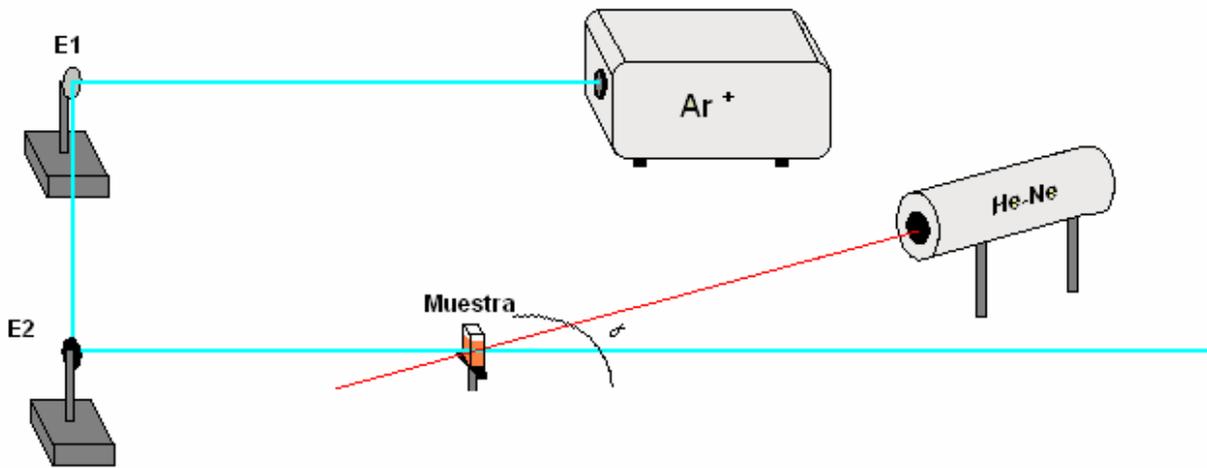
**Figura 3.1** Primer paso para el alineamiento.

Posteriormente se coloca el haz del láser de He-Ne llamado haz de prueba tomando en cuenta que este haz tenga un ángulo  $\alpha$  aproximado a  $1.5^\circ$  con respecto al haz de de excitación ya trazado y que coincida en el punto ya establecido.

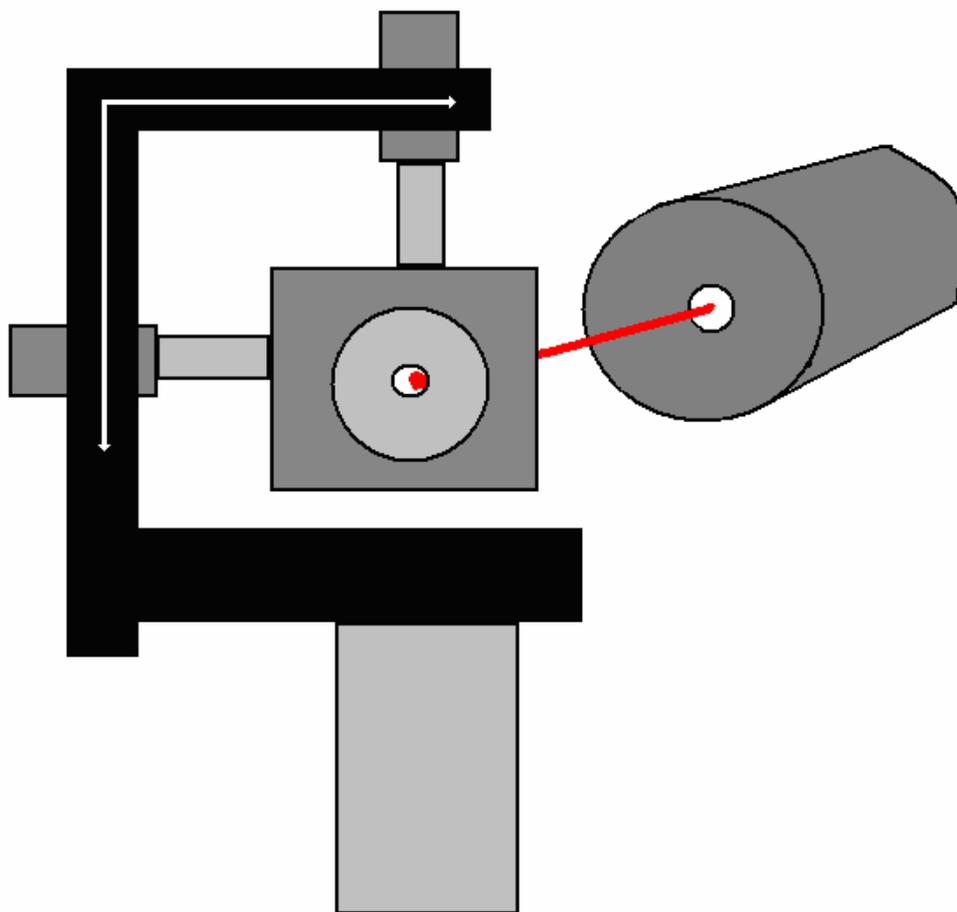


**Figura 3.2** Posición del haz de prueba con respecto al de excitación

Ahora se coloca el láser de  $\text{Ar}^+$  el cual es conducido al punto establecido con espejos como se muestra en la figura 3.3. Es necesario que este láser este nivelado y todo el sistema tenga la misma altura, los haces de los láseres deben ser colineales y encontrados. Para asegurar que los dos haces coincidan en el centro de la muestra colocamos en el lugar de la muestra un posicionador micrométrico en dos ejes con un pinhole de 10 micras como lo muestra la figura 3.4, así buscamos la mayor intensidad del haz de prueba, el cual permanece fijo y posteriormente en este punto se hace pasar el haz de excitación. Para encontrar la máxima intensidad de los haces se coloca un fotodetector.

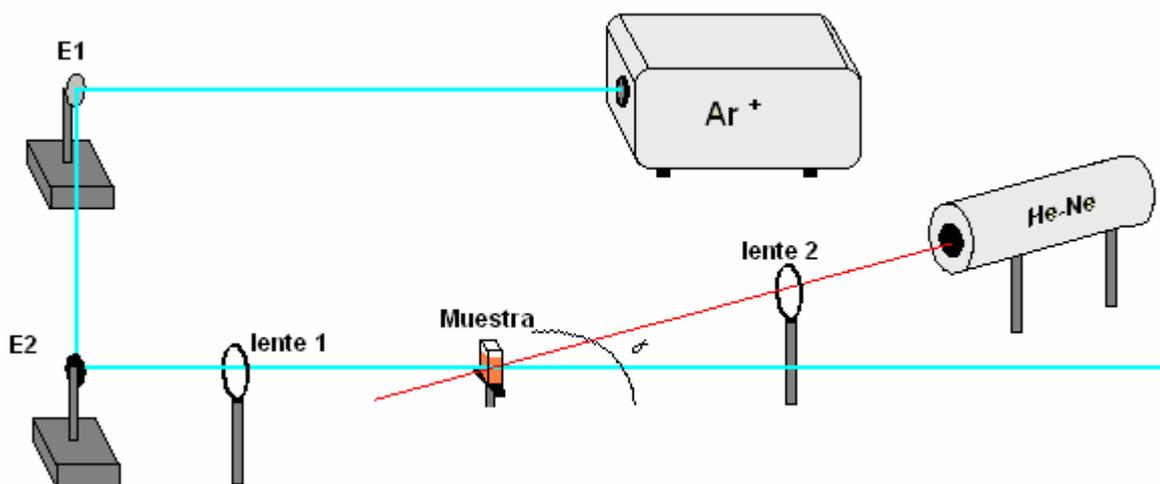


**Figura 3.3** Posición del láser de Ar<sup>+</sup> y la conducción del haz hacia la muestra.



**Figura 3.4** Buscando la máxima intensidad del haz de prueba.

Posteriormente incorporamos las lentes al sistema; es recomendable que se coloque primero la correspondiente al haz de prueba ( $L_2$ ). Esta lente es puesta a una distancia de la muestra de  $Z_1+f_2$ , donde  $f_2$  es la distancia focal de la lente (como lo muestra la figura 2.8), por lo que la muestra está fuera del foco de esta lente. La lente  $L_1$  que enfoca al haz de excitación, se coloca a su distancia focal ( $f_1$ ) de la muestra, así esta queda en el foco de esta lente. Debido a esto recibe el nombre de lente térmica en modo desacoplado. En este paso aun conservamos el pinhole en el lugar de la muestra y debido a las lentes, la intensidad detectada por el fotodetector será mayor y se asegurará que los dos haces coinciden en el centro de la muestra.

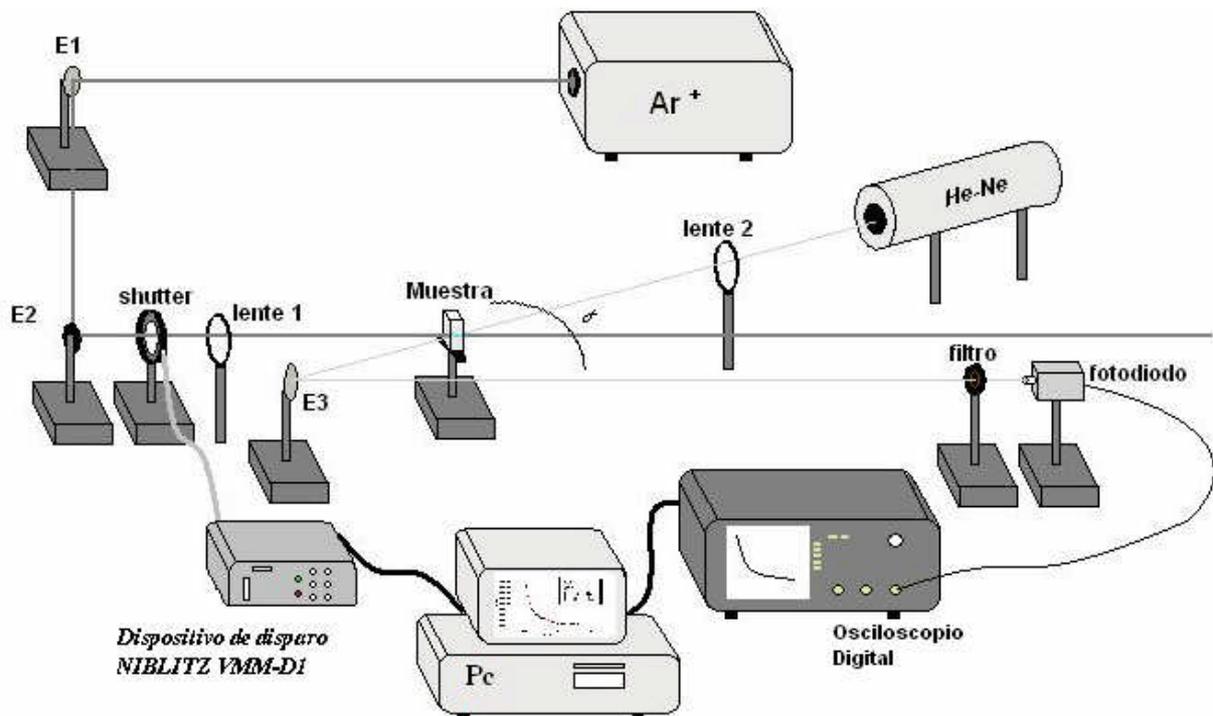


**Figura 3.5** Incorporación de las lentes a las distancias respectivas de la muestra.

Por último se colocan los otros dispositivos al sistema como: el obturador, fotodiodo y la óptica para el detector fotodiodo. Además la PC en donde se adquieren los datos en forma digital y se controla el obturador.

Para hacer una primera prueba se vuelve a comprobar el alineamiento con el pinhole en el lugar de la muestra; y con un espejo de ajuste (x, y) se hacen ajustes finos y correcciones de alineamiento, hasta que los dos láseres son dirigidos hasta coincidir mutuamente en un punto central en el pinhole.

En la figura 3.6 se muestra el montaje experimental de la lente térmica, donde puede observarse claramente el alineamiento óptico y, también varias fotografías en diferentes ángulos del montaje experimental, en estas fotografías se observa la mesa óptica, el control del obturador, el obturador, los dos láseres, el fotodetector, el osciloscopio, la computadora, las lentes, los espejos para dirigir los haces y la muestra, la cual nos permite por medio del fotodiodo observar la señal en el osciloscopio.



**Figura 3.6** Diagrama del montaje experimental de la lente térmica en modo desacoplado utilizado en el experimento.

## 3.2 Dos modos de controlar el obturador (shutter).

En las técnicas fototérmicas es importante la generación de gradientes térmicos y el control de estos gradientes para diferentes aplicaciones en la caracterización térmica y ópticas de materiales [1]. Una forma de generar estos gradientes es por medio de pulsos de luz, los cuales pueden controlarse con diferentes dispositivos como: shutter (obturador), chopper (modulador) y Q-Switching (obturador) etc., que pueden producir pulsos luminosos del orden de milisegundos y con sistemas mas complejos se pueden generar pulsos que llegan al orden de 100 fs (femtosegundos) [2,3].

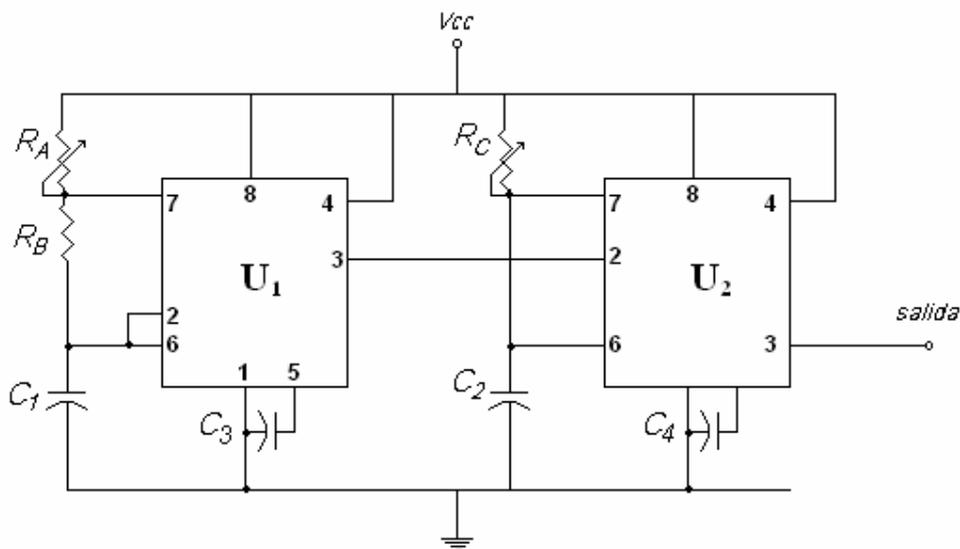
Para optimizar nuestros recursos se mejoro un dispositivo que dispara el obturador (modelo *UNIBLITZ VMM-D1*) [7]. Este dispositivo carece de un control de disparo interno, y por lo tanto se debe proporcionar en forma externa en diferentes modos. Utilizamos dos de estos modos para controlar este equipo, uno de forma análoga y otro de forma digital. De los dos controles podemos generar, por medio del shutter un pulso de luz láser de  $Ar^+$ . Este pulso incide sobre una muestra liquida en la que genera un gradiente térmico, haciendo variar su índice refracción del liquido con su temperatura, esto nos induce a formar una lente térmica, al hacer incidir un segundo láser de prueba de He-Ne en esta región donde es posible detectar la variación de intensidad por medio de un fotodetector. Esta señal de voltaje es registrada a través de un osciloscopio y después llevada a una computadora donde se registran y se procesan los datos [4,5].

En esta parte presentamos el diseño y construcción de un circuito que controla el obturador y un programa en Labview para el mismo propósito. Un circuito analógico compuesto de un circuito astable y otro monoestable genera pulsos con intervalos de tiempo de 10 ms a 2 s permitiendo variar la frecuencia de estos pulsos con una resistencia variable en el circuito astable y la elección de la duración del pulso variando otra resistencia en el circuito monoestable. Por su parte el programa en Labview proporciona pulsos desde de 5 ms hasta cientos de segundos, y frecuencia de los pulsos desde 50 Hz. También cuenta con la opción de programar el número de pulsos que deseemos aplicar sobre la muestra. Esto puede servir para tomar medidas de la difusividad térmica de la muestra seleccionando el tiempo de exposición, en forma automática.

En la figura 3.7 mostramos el circuito electrónico el cual utiliza dos integrados LM555 ( $U_1$  y  $U_2$ ), en la configuración astable y monoestable respectivamente [8]. En la salida del circuito astable (terminal 3) obtenemos un tren de pulsos negativos que provocan que el circuito monoestable se dispare. La ecuación 3.1 nos indica la frecuencia de este tren de pulsos, que es la frecuencia en la que el circuito astable estará operando, si deseamos que el tiempo entre pulsos este en el rango de 8 s a 23 s, entonces  $C_1$  será de  $22\mu f$ ,  $R_B = 270\text{ K}\Omega$  y  $R_A$  será un resistor variable de  $1\text{ M}\Omega$  por lo tanto la frecuencia de operación del circuito ira de  $0.125\text{ Hz}$  a  $0.04\text{ Hz}$ . En el momento que el circuito monoestable recibe un pulso negativo proveniente del circuito astable (ver Fig. 3.10), este se dispara y de acuerdo a la ecuación 3.2 podemos operar en tiempos de  $10\text{ ms}$  a  $2\text{ s}$  si hacemos que  $C_2$  sea igual a  $2.2\mu f$  y  $R_C$  sea una resistencia variable de  $1\text{ M}\Omega$ . La salida del controlador se toma de la terminal 3 de  $U_2$  (ver Fig. 3.7) y se conecta al dispositivo de disparo *UNIBLITZ VMM-D1* en la terminal 2 de control de disparo análogo (Fig. 3.12).

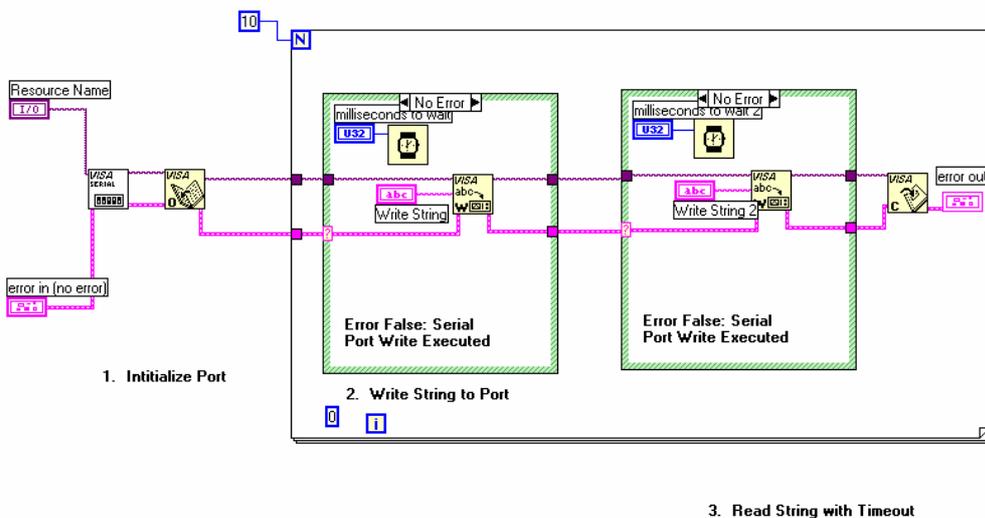
$$f = \frac{1}{t} = \frac{1.44}{(R_A + 2R_B)C_1} \quad \dots \quad (3.1)$$

$$T_{alto} = 1.1R_C C_2 \quad \dots \quad (3.2)$$

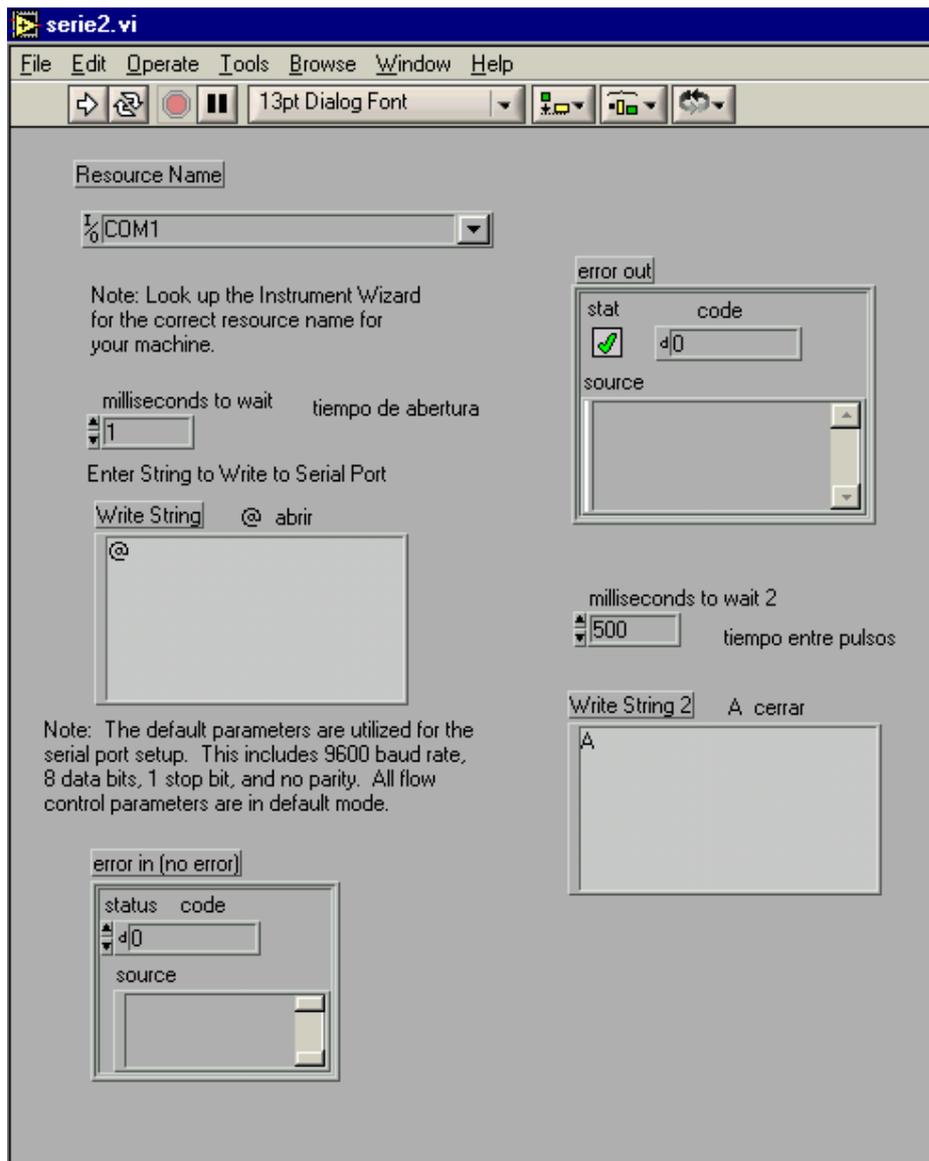


**Figura 3.7** Esquema del circuito electrónico controlador del shutter;  $R_A$ ,  $R_B$ ,  $C_1$ , son calculados de acuerdo a la ecuación 3.1;  $R_C$ ,  $C_2$ , se calculan con la ecuación 3.2;  $V_{cc} = 10\text{ volts}$ ,  $C_3$  y  $C_4 = 10\text{ nF}$

Por otra parte el diagrama de bloques programa en Labview es mostrado en la figura 3.8. Este sistema consiste en dos bloques encerrados en un lazo de repetición del número de veces que sea requerido. El primer bloque proporciona el carácter @ por el puerto serie, que es el comando que abre el obturador, además de tener un tiempo de retardo después de escribir @ y pasar al siguiente bloque, este tiempo es escrito en milisegundos y su duración depende de la muestra que se analice. El bloque dos escribe un carácter “A” que proporciona el cierre del obturador, también cuenta con un tiempo de retardo después de escribir “A”, este segundo tiempo es el que se interpone entre cada uno de los pulsos de abertura. El programa entrega los datos al puerto serie, y son enviados hasta el conector RS-232C del dispositivo de disparo (ver Fig. 3.13). En la figura 3.19 se muestra el panel frontal del programa en Labview para el control del dispositivo de disparo.



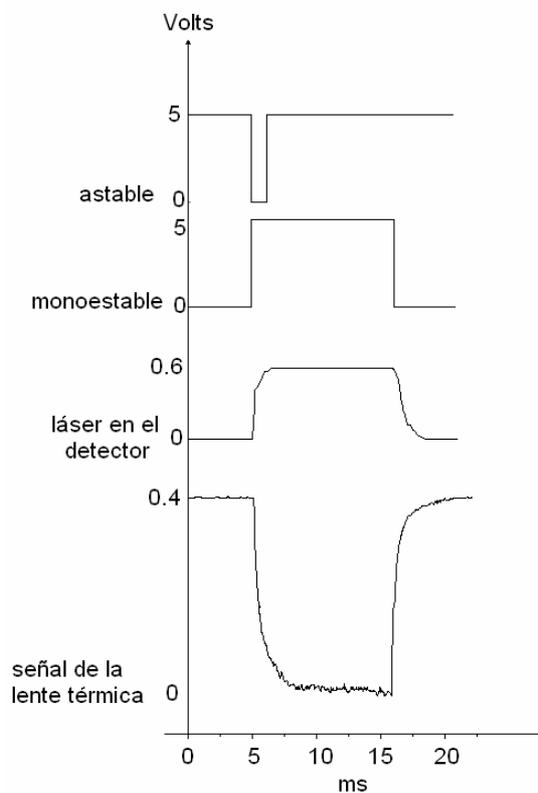
**Figura 3.8** Diagrama de bloques del control del dispositivo de disparo en Labview.



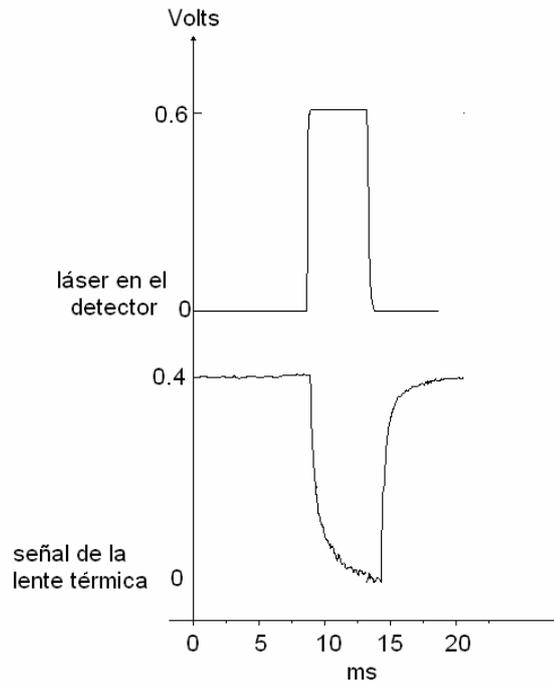
**Figura 3.9** Panel frontal del control del dispositivo de disparo.

En la figura 3.10 mostramos la Señal de las diferentes etapas del control electrónico del obturador y la curva característica de la lente térmica. Tomado con un osciloscopio Hewlett-Packard 54502A, grabado y enviado a una PC, a través de una tarjeta GPIB. En la figura 3.11 mostramos las señales dadas por el programa en Labview medido con el mismo osciloscopio. Con el circuito electrónico obtenemos pulsos en el rango de tiempo de 10 ms a 2 s, que podría variar si cambiamos los elementos electrónicos, pero para nuestra aplicación este rango de tiempo es óptimo. También el rango de tiempo entre los pulsos de 8 s a 23 s podría cambiarse, pero de igual forma este rango es óptimo para nuestra aplicación. Para el caso del control con el programa en Labview podemos obtener pulsos que se pueden medir

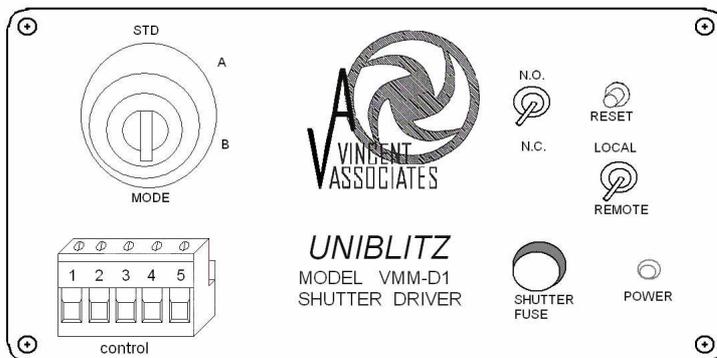
por el detector a partir de 5 ms hasta cientos de segundos y la frecuencia de estos pulsos puede ir de igual forma de 5 ms a cientos de segundos. Estos pulsos corresponden al láser de  $\text{Ar}^+$ , operando en 514 nm y potencia de 40 mW. Con uno de estos pulsos obtenemos un calentamiento de la muestra generando una variación del índice de refracción en la región que da origen al gradiente térmico, su duración dependerá del tiempo crítico de la muestra [6]. Debido al mejor desempeño del control por el programa en Labview es el que usaremos para nuestros experimentos en la determinación de la difusividad térmica en líquidos que contengan nanopartículas metálicas.



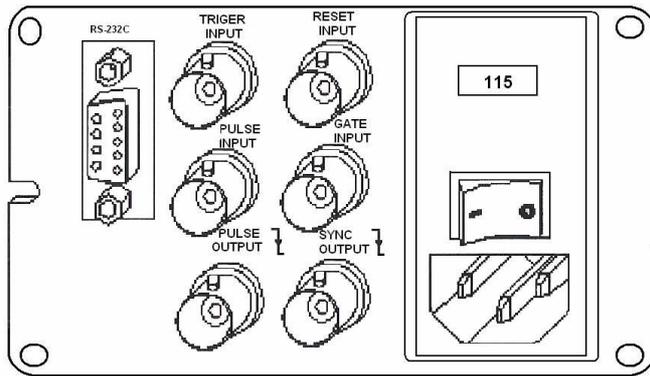
**Figura 3.10** Señal de las diferentes etapas del control electrónico del obturador y la curva característica de la lente térmica. Tomado con un osciloscopio Hewlett-Packard 54502A, grabado y enviado a una PC, a través de una GPIB interface bus.



**Fig. 3.11** Señal de un pulso dado por el obturador controlado por el programa en Labview. Y su respuesta en la lente térmica.



**Figura 3.12** panel de control del dispositivo de disparo, Terminal 3 de control a tierra y Terminal 2 entrada de disparo.



**Figura 3.13** terminales de control del dispositivo de disparo.

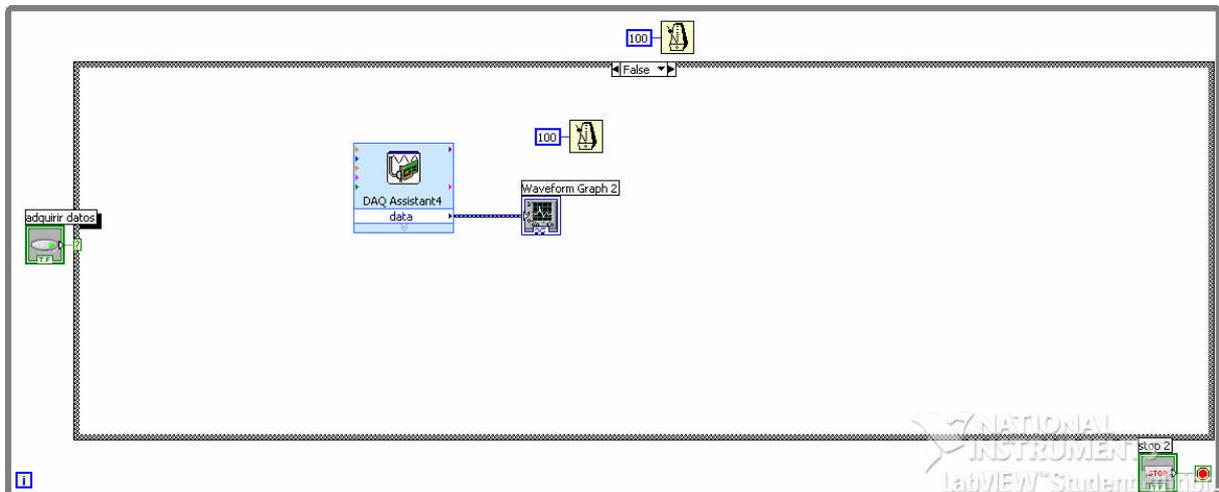
### **3.3 Sustitución del Osciloscopio por una tarjeta NI USB 6009 en el montaje experimental de la lente térmica.**

En la figura 3.6 se mostró el montaje experimental en el cual se incluye un osciloscopio Hewlett-Packard 54502A, que cuenta con memoria digital y tarjeta GPIB para mandar los datos a una computadora, para su posterior análisis. En esta sección describimos la sustitución de este osciloscopio por una tarjeta NI USB 6009 de National Instruments. Además se incluye al programa de adquisición de datos, el control del dispositivo de disparo del shutter descrito en la sección 3.1.

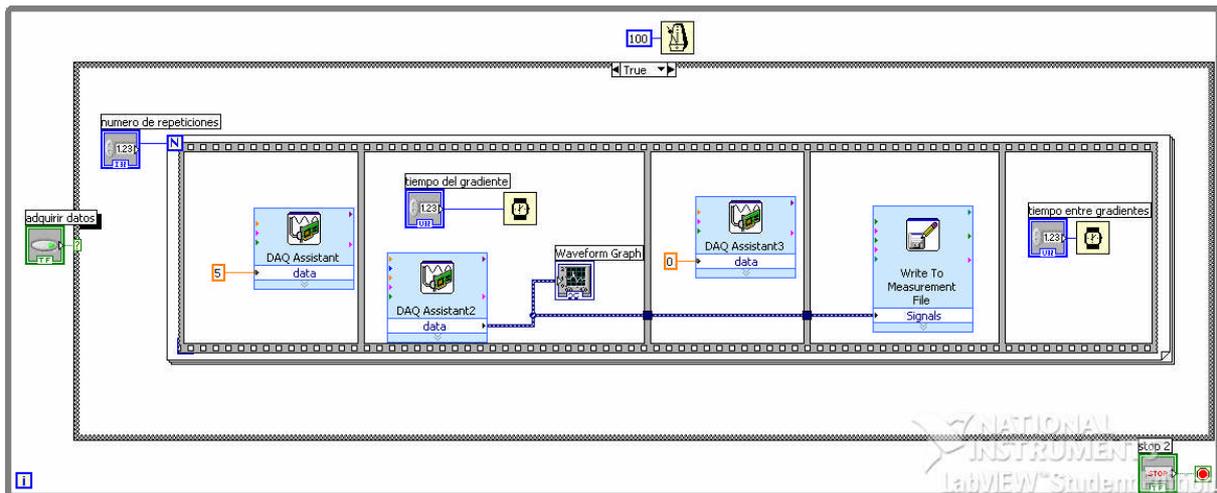
La USB 6009 es una tarjeta que utiliza el puerto USB para la transmisión y adquisición de datos ya sean digitales y/o analógicos. Nosotros elegimos esta tarjeta por su bajo costo y su eficiencia de transmisión de datos a distancias cortas. Además, de ser pequeña, esta tarjeta se programa con Labview.

En las figuras 3.14 y 3.15 mostramos el diagrama de bloques del programa completo del control del dispositivo de disparo del shutter y la adquisición de datos. Todo el programa esta encerrado en un ciclo de repetición con un tiempo de 100 ms, posteriormente se colocó un control de selección entre la visualización de la señal con la opción “true” o adquirir la señal del transiente de lente térmica detectado por el fotodiodo con la opción “False”, esta opción se colocó para dar tiempo a que el sistema se estabilice (ver fig 3.14), posterior a esto se tiene en la figura 3.15 la opción “true” compuesta de una serie de bloques los cuales se ejecutan en el orden

en que están acomodados de izquierda a derecha. En el primer bloque se encuentra un DAQ assistant, el cual es programado como salida de voltaje analógico por el puerto A00, con esto se hace el disparo del shutter por medio del la terminal 2 de control del dispositivo de disparo descrito en la sección 3.1. En el siguiente bloque se muestra un segundo DAQ assistant el cual es programado como adquisidor de datos que entran por el puerto A10 y son conducido a un graficador, y dos bloques después se mandan los datos a un archivo para su posterior análisis. En el tercer bloque de esta sección se tiene un tercer DAQ assistant, en el cual se manda un voltaje de cero volts, para hacer cerrar el shutter, esto ocurre en un tiempo de milisegundos que puede ser variado con el temporizador que tiene la leyenda “tiempo del gradiente”. El temporizador con la leyenda “tiempo entre gradientes” es precisamente para dejar un tiempo entre cada lectura de la señal de la lente térmica.

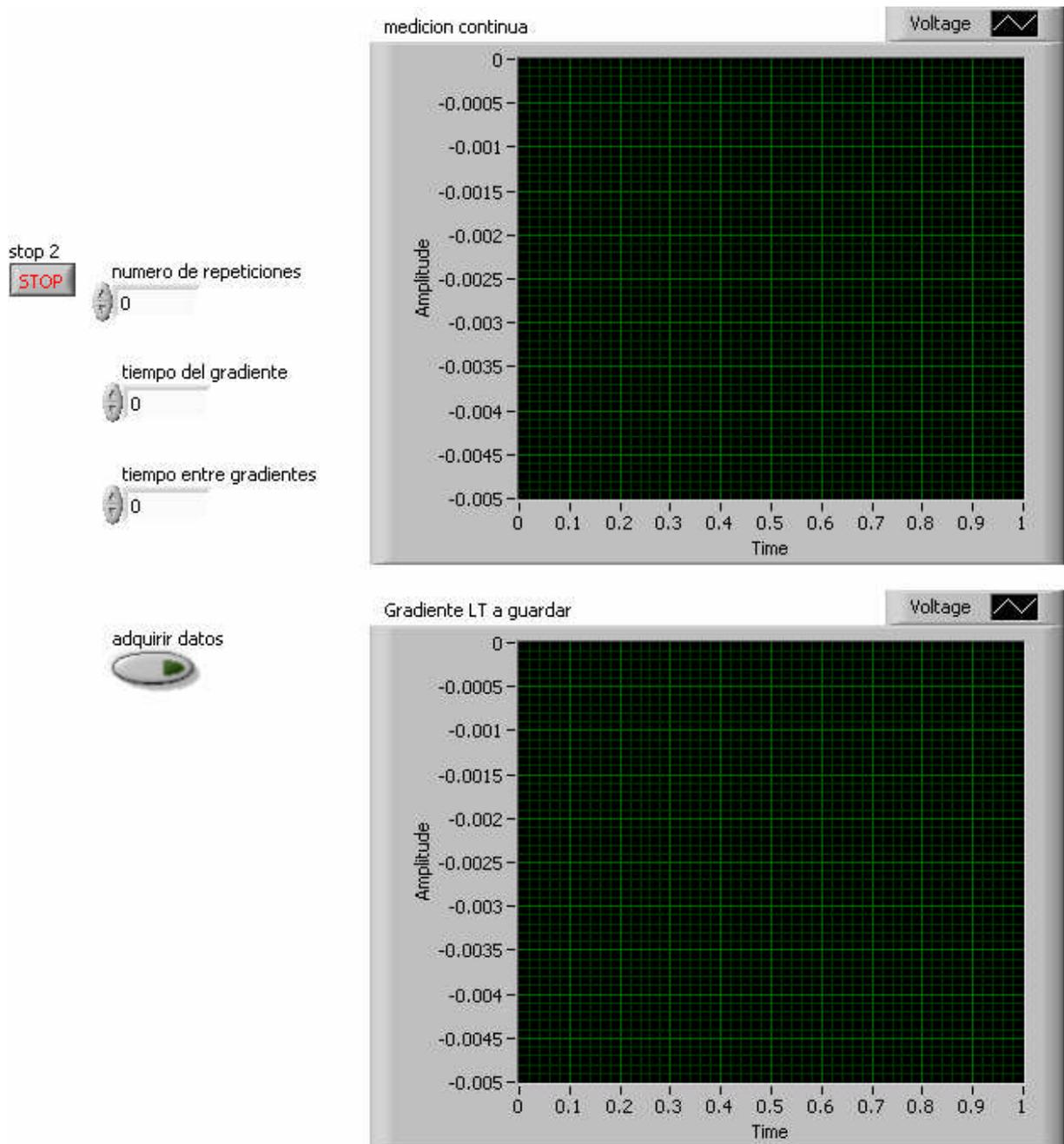


**Figura 3.14** Diagrama de bloques de la adquisición de datos para visualizar la estabilización del sistema.



**Figura 3.15** Diagrama de bloques del control de disparo del shutter y la adquisición de datos.

En la figura 3.16 mostramos el panel frontal, que es el control con el que interactúa el usuario, en este control se cambia el tiempo de duración de los gradientes, el tiempo entre cada gradiente, el número de gradientes que queremos observar y el control de la visualización continua o la adquisición de datos, también, muestra dos gráficos; el primero es el de la visualización continua de la señal proveniente del fotodiodo, el segundo es el transiente de lente térmica que es tomado solo si el usuario lo desea, dando nombre al archivo de datos, que son guardados en alguna carpeta creada por el usuario o a la carpeta de Labview data, dada por el programa.



**Figura 3.16** Panel frontal del control del dispositivo de disparo y asistente para la adquisición de datos.

### 3.4 Descripción del experimento de la lente térmica

Para la realización de los experimentos de la espectroscopia de L.T. utilizamos el arreglo experimental en el modo desacoplado representado en la figura 3.6.

Los lasers utilizados fueron:

1. Argón; Ion Láser Technology, modelo 5500 ACM-01, utilizado como láser de excitación, con una potencia de 40 mW y una longitud de onda de 632.8 nm
2. He-Ne, unifase, como láser de prueba; con una potencia de 4 mW y una longitud de onda de 514.5 nm.

Utilizamos para los experimentos fotodiodos que poseen respuesta lineal para la variación de la intensidad de la luz y con tiempos de respuesta en la escala de ms. El fotodiodo es conectado a la tarjeta USB y es sincronizado con el disparo del shutter para iniciar la adquisición de los datos a partir del inicio de la formación de la L.T.

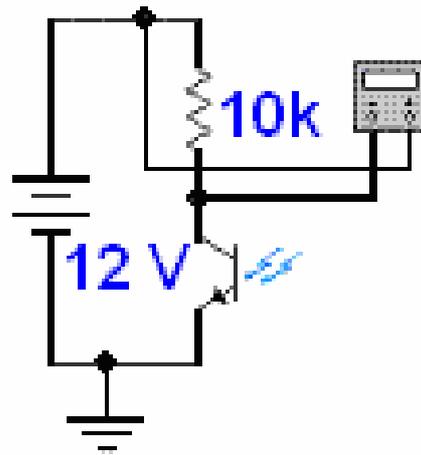
Todo el sistema fue montado sobre una mesa óptica, tamaño aproximado de 1.5 m x 2m. La excitación de la muestra por el láser de  $\text{Ar}^+$  fue controlada por el obturador descrito anteriormente, accionado por señales digitales provenientes de la puerta de comunicación USB del computador. El sistema de adquisición es la misma tarjeta USB 6009 comandada por instrucciones de código, ejecutada en el ambiente grafico de Labview en Windows. El láser de prueba, después de pasar por la muestra, fue desviado a través del espejo E3 para el fotodiodo conectado al sistema de adquisición de datos. Un diafragma con abertura de 2 mm fue colocado sobre el fotodiodo posibilitando analizar solamente el centro del haz del láser. El ángulo de inclinación del láser de prueba en la muestra fue aproximadamente de 1.5 grados con respecto al haz de excitación. Un filtro con banda pasante en 632.8 nm fue posicionado en la frente del fotodiodo 2, para impedir que la luz ambiente o la del láser de Argón contribuyan en la señal. Para los experimentos llevados a cabo en este trabajo seguiremos los siguientes pasos:

Inicialmente la muestra es posicionada en la cintura del láser de excitación que es de aproximadamente de 10 cm de la cintura del láser de prueba. En seguida a través del espejo E3 realizaremos el alineamiento de modo que el centro del láser de prueba pase por el diafragma, que se encuentra en la abertura del fotodiodo. Durante este proceso del láser de excitación esta interrumpido. El próximo paso a seguir es permitir que el láser de excitación pase a través de la muestra. En esta

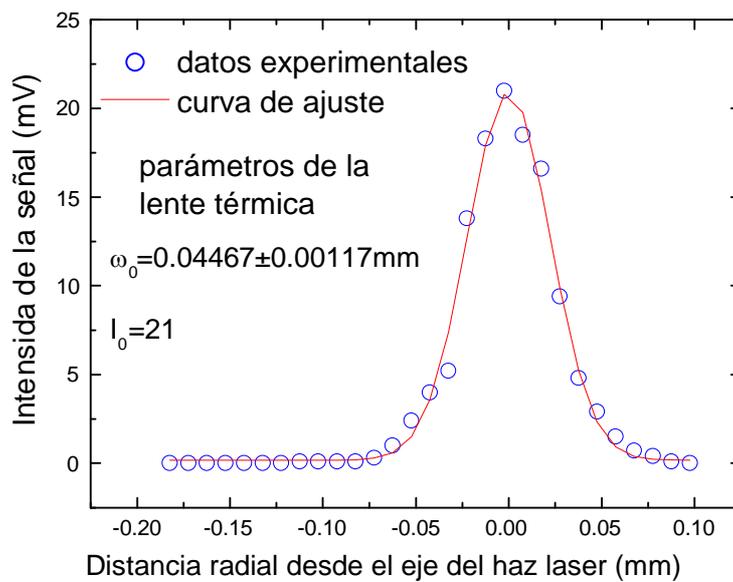
fase pueden ocurrir dos situaciones: la muestra presenta  $ds/dT$  negativo, el láser de prueba se vuelve divergente al pasar por la lente térmica formada por la muestra y por lo tanto la señal en el fotodiodo disminuye; caso contrario la señal en este detector aumenta. Una vez detectada la señal y asegurándose de que el ruido en la señal es despreciable, el experimento en el modo transitorio puede ser realizado automáticamente con el programa en Labview. Al abrirlo la señal generada en el detector es almacenada en función del tiempo como una curva característica del tiempo de la formación de la LT es transferida hacia el computador. Para las señales típicas de lente térmica mostradas en esta tesis, los símbolos representan los datos experimentales ( $^{\circ}$ ) y la línea sólida corresponde al mejor ajuste de la Ec. 2.44 a los datos experimentales, siendo  $\theta$  y  $t_c$  parámetros de ajuste. Usando  $t_c = (\omega_e^2 / 4 D)$  y  $\omega_e = 4.0 \times 10^{-3} \text{ cm}$

### **3.5 Determinación de los parámetros geométricos del sistema usando un pinhole.**

Una forma para determinar la medida de la cintura del haz de excitación es usando un pinhole de  $10 \mu\text{ m}$  sujeto a un trasladador tridimensional. Un láser estacionario fue colocado próximo a la abertura de un pinhole este pinhole fue barrido radialmente aproximadamente con pasos de  $1 \mu\text{ m}$  y la intensidad del láser fue detectada por un fototransistor que fue configurado en el laboratorio vea la figura. 3.17. En la figura 3.18 mostramos el perfil Gaussiano obtenido junto con su ajuste teórico utilizando la ecuación 2.2. Obtuvimos el radio de la cintura del haz con un valor igual a  $44.67 \mu\text{ m}$ , con error del 1.16 % comparado con el teórico.



**Figura 3.17** *Diseño del detector del haz del láser, con un fototransistor.*



**Figura 3.18** *Grafica del ajuste experimental del desplazamiento radial del pinhole.*



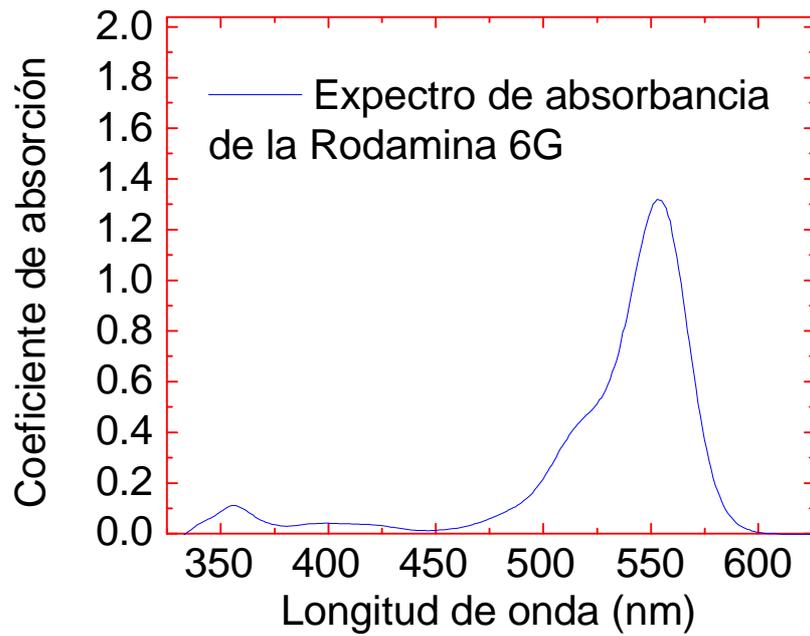
**Figura 3.19** Fotografía del montaje experimental para la medición de la cintura del láser.

<b>Potencia del láser de excitación (<math>P_e</math>)</b>	40 mW
<b>Potencia del láser de prueba (<math>P_p</math>)</b>	4 mW
<b>Cintura del láser de excitación (<math>\omega_e</math>)</b>	$40 \pm 7 \mu\text{m}$
<b>Cintura del láser de prueba (<math>\omega_{0p}</math>)</b>	$160 \pm 7 \mu\text{m}$
<b>Cintura del láser de prueba (<math>\omega_{0p}</math>)</b>	$190 \pm 7 \mu\text{m}$
<b>Distancia confocal del láser de excitación</b>	-----
<b>Distancia confocal del láser de prueba</b>	-----
<b>m</b>	22.54
<b>V</b>	0.62
$\lambda_e$	514.5 nm
$\lambda_p$	632.8 nm

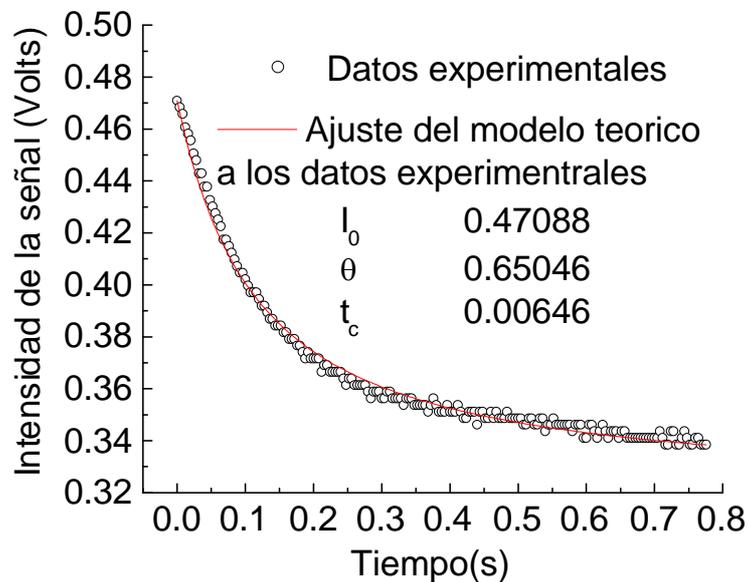
**Tabla 3.1** Parámetros geométricos utilizados en le experimento.

### 3.6 Comprobación de la calibración por muestra conocida

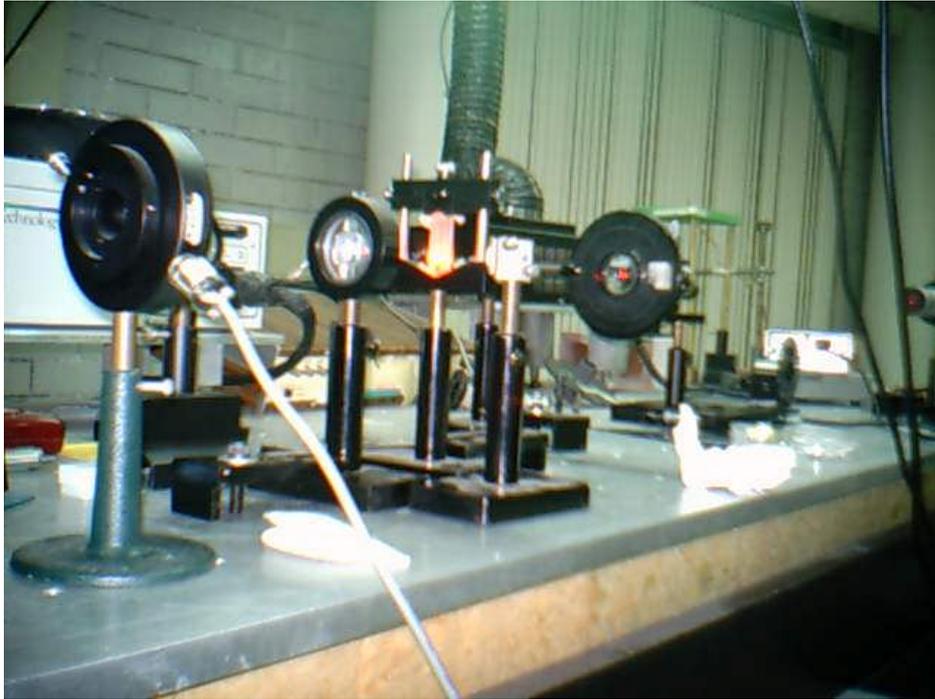
Una de las formas usadas en los equipos para asegurar la calibración es utilizando una solución conocida, es decir, conociendo todas sus propiedades ópticas y térmicas del líquido conocido, podemos conocer los parámetros óptico-térmicos de otra muestra conocida. Para esto preparamos una solución estándar de Rhodamina 6G en una mezcla de agua destilada de 0.00024 g/10 ml. La absorbancia de la solución estándar fue medida usando un espectrómetro UV/visible-3101PC (Shimadzu), con lo cual encontramos una absorbancia de  $0.42284 \text{ cm}^{-1}$  en 514.5 nm las constantes termoópticas del agua fueron usadas para determinar los parámetros de ajuste  $t_c$ . La difusividad térmica en la literatura para el agua es de  $1.44 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ . Este valor esta de acuerdo con  $D=(1.404) \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$  obtenido de los valores de  $t_c$  determinado por el ajuste del transiente de la lente térmica. Ya verificado este valor de la difusividad térmica  $D$  y conociendo  $t_c$  del ajuste podemos determinar el parámetro  $\omega_e$  de  $50 \mu\text{m}$  que es muy parecido al determinado teóricamente. En la figura 3.21 mostramos el espectro de la absorbancia de una solución estándar de la Rhodamina 6g usando un espectrómetro 3101PC (Shimadzu). En la figura. 3.22 mostramos el diagrama del transiente de la lente térmica obtenido para la mezcla Rodamina 6g + agua destilada.



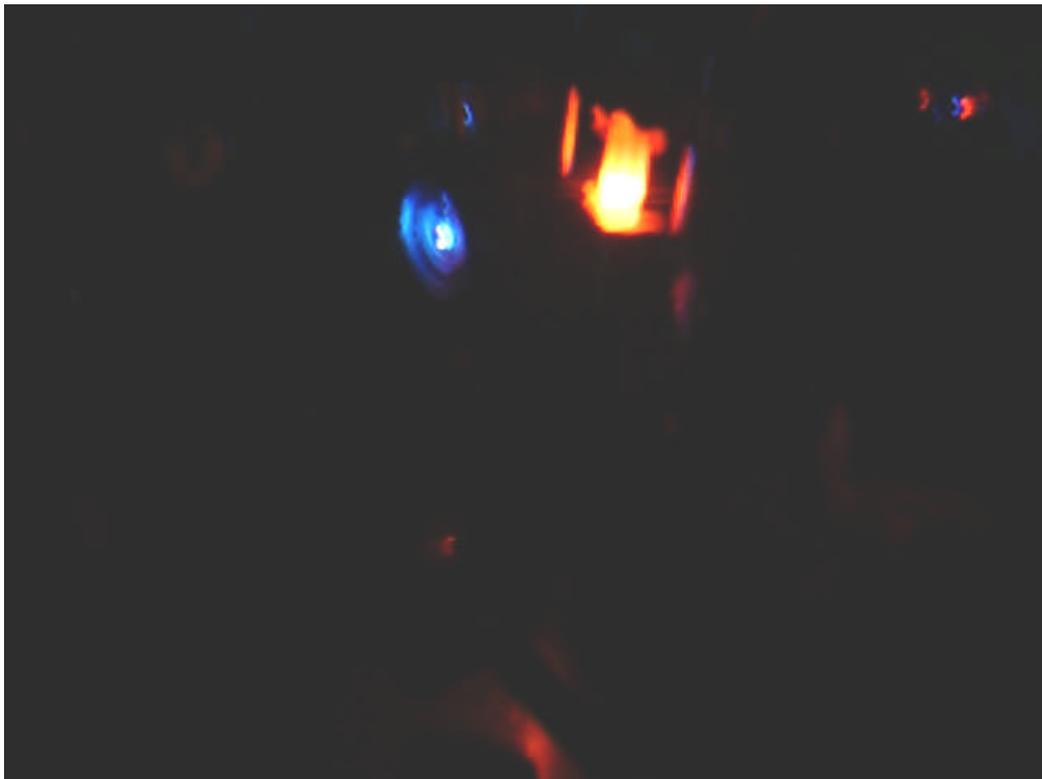
**Figura 3.20** Grafica absorción de la Rhodamina por espectroscopia de absorción optica.



**Figura 3.21** Ajuste experimental de la Rhodamina.



**Figura 3.22**  *Fotografía donde se observa la fluorescencia de la Rhodamina.*



**Figura 3.23**  *Fotografía donde se observa la fluorescencia de la Rhodamina.*

Ya que se ha realizado la calibración y se a comprobado nuestro sistema esta listo para realizar las medidas de difusividad termica por medio del mejor ajuste de los datos experimentales a la ecuación teorica.

## Bibliografía

- [1] M. Franko, C.D. Tran, Rev. Sci. Instrum. 67, 1 (1996).
- [2] J.C., W. Radolph, "Ultrashort laser pulse phenomena", Academic Press, San Diego USA, 1996.
- [3] M. A. Garcia Arthur, R. R. Rojo, N. Jamasbi and M. Mohebi, Rev. Méx. Fis. **49**, 258 (2003).
- [4] J. P. Gordon, R.C.C. Leite, R.S. Moore, S.P.S. Porto and J.R. Whinnery, J. Appl. Phys. **36**, 3 (1965).
- [5] J. Shen, R.D. Lowe and R.D. Snook, Chemical Physics **165**, 385(1992).
- [6] J. F. Sanchez Ramirez, J.L. Jimenez Perez, A. Cruz Orea, R. Gutierrez Fuentes, A. Bautista, and U. Pal, *J. of Nanoscience and Nanotechnology*, **6**, 1-6, 2006.
- [7] UNIBLITZ, VMM-D1, User Manual, 14-0020, Version 1.4. USA 2002..
- [8] R. Boylestad, Electronica teoria de circuitos. Ed. Prentice Hall 1992.

# Capítulo 4

## Líquidos con Nanopartículas metálicas (Nanofluidos)

---

### 4.1 Introducción

Cada día es más frecuente escuchar los términos nanotecnología, nanomateriales, nanoestructuras, etc., en conversaciones de la vida cotidiana, pero para la mayoría de las personas aun es difícil imaginar estos términos fuera del contexto científico o de la ciencia ficción. Sin embargo, es innegable el impacto que el estudio de las nanociencias y los desarrollos nanotecnológicos tendrán en los ámbitos social, cultural, y económico de nuestra vida diaria. Las nanociencias se pueden describir como aquellas que estudian estructuras u objetos con al menos una de sus dimensiones en la escala del nanómetro (nm). El prefijo “nano” viene del latín “nanus”, que significa muy pequeño o enano, y entonces un nanómetro corresponde a la millonésima parte de un milímetro. Para tener un punto de comparación podemos decir que un cabello humano tiene 100000 nm de grueso, que el diámetro de una molécula de ADN es de 2.5 nm y que el diámetro de un átomo es de un tercio de nanómetro. El análisis de dichas estructuras incluye la caracterización de sus propiedades (sean químicas, mecánicas, electrónicas, ópticas o magnéticas), y el estudio de la interacción que tienen con otras nanoestructuras, con ondas electromagnéticas, con medios biológicos, etcétera.

Podemos decir que los primeros nanotecnólogos, aun sin saberlo ellos mismos, fueron artesanos que hace más de 1000 años ya trabajaban el vidrio y el decorado de la cerámica. En efecto, usadas en vitrales y pinturas, las nanopartículas metálicas les confieren sus intensas y coloridas tonalidades, en las que nanopartículas de oro están presentes en los vidrios de color rojo y nanopartículas de plata en los

amarillos. Más recientemente, las propiedades ópticas de nanopartículas de diversos metales han provocado gran interés por su potencial uso como catalizadores, sensores, en dispositivos optoelectrónicos, etc. Su importancia creciente también se ilustra con su uso para diagnósticos médicos y en productos farmacéuticos diseñados para atacar específicamente ciertas enfermedades o destruir tumores malignos [ ].

## **4.2 Nanofluidos de partículas metálicas.**

Fluidos usados en la transferencia de calor como aceites, agua y soluciones de etil glicol son líquidos deficientes en dicha transferencia. Esto se debe a que la conductividad térmica juega un papel crucial en la transferencia de calor de los líquidos usados en equipos que requieren una alta eficiencia en transferencia de calor. Los sólidos cristalinos por ejemplo tienen conductividades térmicas que son mayores que la de los líquidos por dos o tres órdenes de magnitud. Entonces es esperado que en líquidos que contienen partículas sólidas la conductividad térmica aumente [1].

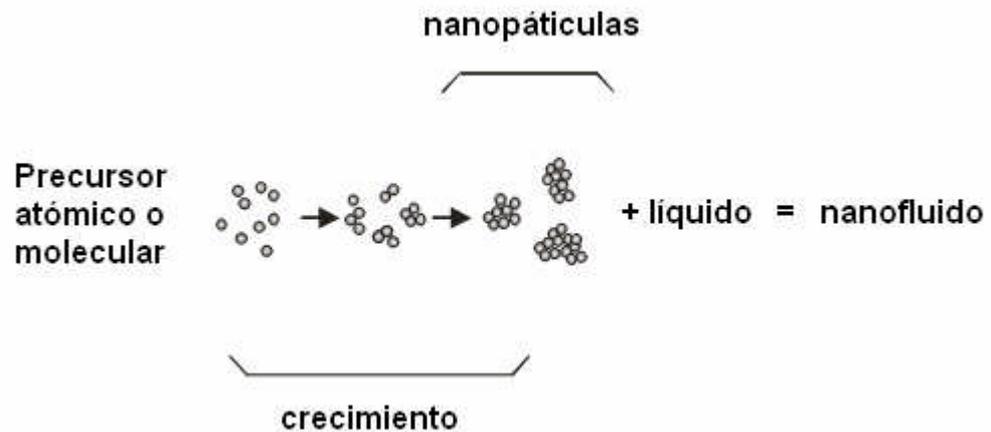
La optimización de las propiedades térmicas de los nanofluidos requiere de procedimientos acertados para crear suspensiones estables de nanopartículas contenidas en líquidos. Dependiendo de los requisitos para un uso particular, diferentes combinaciones de nanopartículas y de líquidos son de gran interés.

A continuación se describe el método experimental utilizado para obtener los nanofluidos utilizados en este trabajo y se describen brevemente las técnicas de caracterización de estos sistemas. Para la preparación de nanofluidos de partículas metálicas de Au/Pd y las correspondientes monometálicas se utilizó el proceso ya establecido de reducción química de iones metálicos en presencia de polivinilpirrolidona (PVP) como polímero estabilizador.

Los métodos químicos [8-12], tales como: la reducción química, reducción fotolítica, reducción radiolítica, etc., juegan un buen papel en el control de las propiedades de las nanopartículas [13-17]. Además, su versatilidad y sencillez para controlar el tamaño, forma y estructura interna por medio de la variación de las condiciones

experimentales, los hacen interesantes para la obtención de nanofluidos. Además tienen la ventaja de que las nanopartículas son preparadas en un medio líquido.

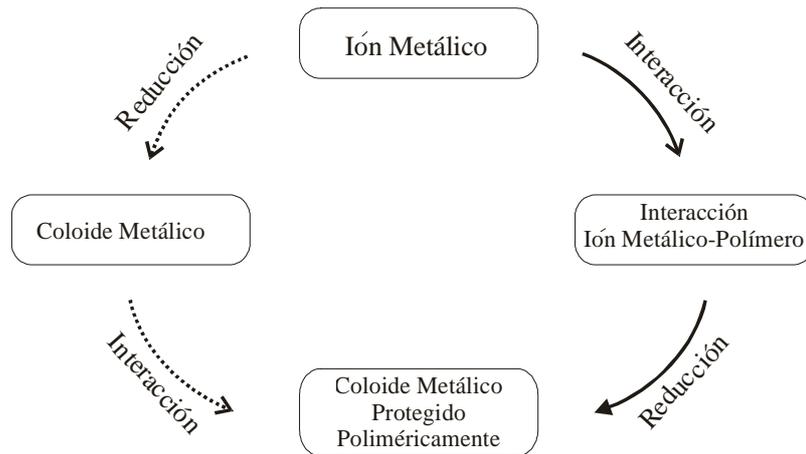
Para preparar los precursores atómicos que son subsecuentemente agregados para formar las nanopartículas dentro de un líquido, soluciones iónicas de metales son comúnmente usadas por estos métodos químicos.



**Figura 4.1** ilustración esquemática del método de químico de preparación de partículas metálicas de tamaño nanométrico.

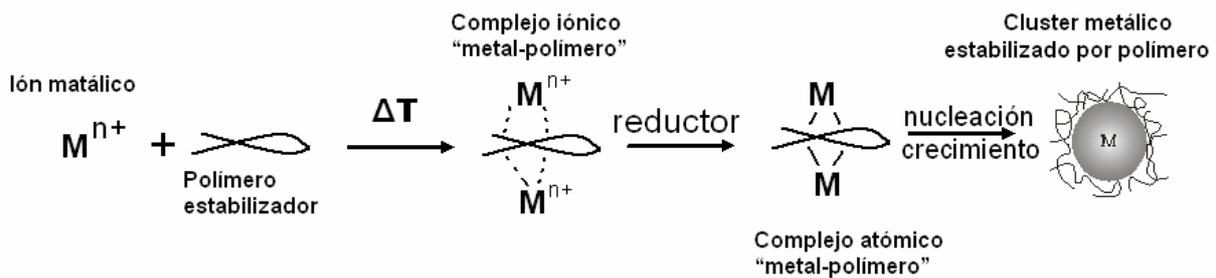
En general, la preparación de nanofluidos por la ruta química de partículas metálicas en presencia de polímeros estabilizadores, involucra dos pasos: i) reducción de los iones metálicos a átomos con valencia cero, y ii) coordinación del polímero estabilizador con la partícula metálica.

Aquí, la reducción puede ser antes o después de la interacción entre los iones metálicos y el polímero, como se muestra en la figura 4.2.



**Figura 4.2** Representación esquemática de los métodos disponibles para preparar dispersiones coloidales de partículas metálicas por reducción química.

Si la reducción de los iones se realiza antes de la interacción con el polímero, parámetros como estructura, forma, tamaño, y composición de las partículas obtenidas, sólo estarán determinados por las condiciones de reducción. En cambio, si la reducción se desarrolla después de la interacción con el polímero, las fuerzas interactivas entre el ión metálico y el polímero afectarán el proceso de nucleación y crecimiento, controlando de esta forma los parámetros de las partículas. Si la interacción entre el polímero y el ión metálico no es fuerte, se realizará la reducción del ión metálico a átomos con valencia cero en presencia del polímero como se muestra en la figura 4.3 y los átomos metálicos con el polímero formarán un “complejo polímero-metal”. En contraste, si la reducción es realizada antes de la interacción con el polímero, la formación del complejo iónico polímero-metal no será posible y el proceso de crecimiento de las partículas no podrá ser controlado por el polímero.



**Figura 4.3** Ilustración esquemática de los procesos de reducción de sales metálicas en presencia de polímeros estabilizadores.

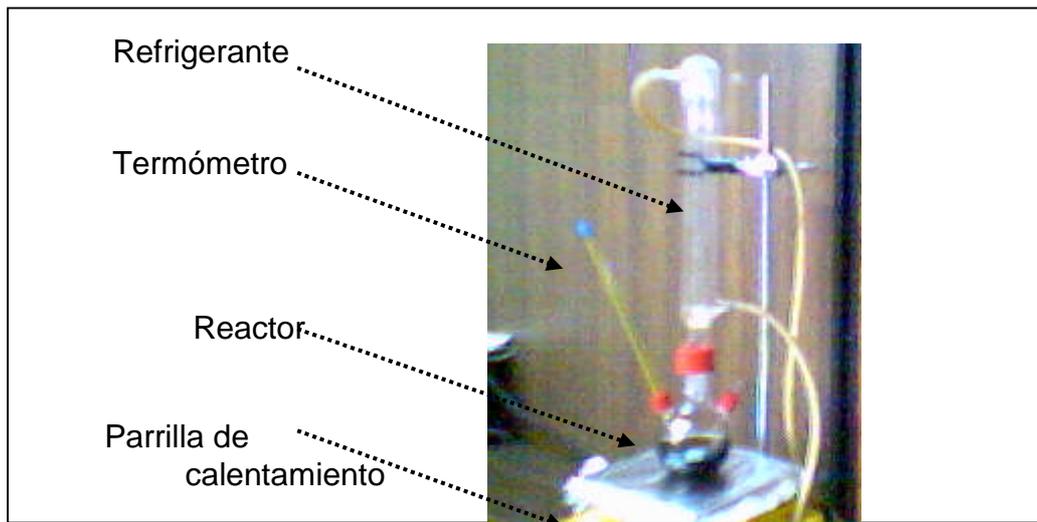
Las ventajas de estos métodos de preparación son:

- es muy simple y reproducible,
- las partículas obtenidas son pequeñas ( $< 10 \text{ nm}$ ) y homogéneas,
- la estructura, tamaño y forma de las partículas pueden ser controladas variando simplemente las condiciones de preparación, tales como: el tipo de reductor, cantidad y variedad del polímero protector, contenido de los iones metálicos, temperatura, agitación, etc.,
- los nanofluidos son estables por meses,
- se pueden preparar partículas monometálicas y multimetálicas de casi todos los metales nobles.

## 4.2.2 Condiciones experimentales de preparación de nanolíquidos conteniendo partículas metálicas.

Las preparaciones de los nanofluidos de nanopartículas mono y bimetálicas estabilizadas por polímeros, fueron preparadas por el método de reducción química, el cual ha mostrado ser un método de bajo costo, puesto que no necesita de equipos de alto vacío o de algún otro aditamento sofisticado. El arreglo experimental se muestra en la figura 4.4. Éste consiste de una parrilla de calentamiento, la cual posee un regulador que controla la velocidad de agitación y la temperatura en el reactor. Un matraz de bola con fondo plano es utilizado como

reactor. En un extremo, se suspende un termómetro que mide la temperatura alcanzada en el sistema de reacción. En la parte central lleva acoplado un sistema refrigerante para el proceso de reflujo. Los componentes del reactor siempre fueron limpiados tenazmente antes de ser usados.



**Figura 4.4** *Arreglo experimental para la síntesis de dispersiones coloidales de nanopartículas metálicas.*

Utilizando este arreglo experimental se prepararon nanofluidos de nanopartículas, monometálicas Au, y bimetálicas Au/Pd en presencia de polivinilpirrolidona (PVP) como polímero estabilizador, para medir su difusividad térmica.

## Bibliografía

- [1] N. Toshima, T. Yonezawa, K. J. Kushihashi, Chem. Soc., Faraday Trans. 89 (1993) 2537.
- [2] K. Torigoe, K. Esumi, Langmuir 9 (1993) 1554.
- [3] K. Esumi, T. Tano, K. Torigoe, K. Meguro, Chem. Mater. 2 (1990) 564.
- [4] P. Mulvancy, M. Giersig, A. J. Henglein, J. Phys. Chem. 96 (1992) 10419.
- [5] G. Meitzner, G. H. Via, F. W. Lytle, J. H. Sinfelt, J. Chem. Phys. 87 (1987) 6354.
- [6] J. H. Sinfelt, G. H. Via, F. W. Lytle, S. C. Fung, J. H. Sinfelt, J. Phys. Chem. 92 (1988) 2779.
- [7] G. Meitzner, G. H. Via, F. W. Lytle, S. C. Fung, J. H. Sinfelt, J. Phys. Chem. 92 (1998) 2925.
- [8] J. S. Badley, E. W. Hill, C. Klein, B. Chaudret, A. Duteil, Chem. Mater. 5 (1993) 254.
- [9] K. Esumi, T. Tano, K. Torigoe, K. Meguro, Chem. Mater. 2 (1990) 564.

# Capítulo 5

## Resultados Experimentales

---

### 5.1 introducción

Fluidos usados en la transferencia de calor como aceites, agua y soluciones de etil glicol son líquidos deficientes en dicha transferencia. Esto se debe a que la conductividad térmica juega un papel crucial en la transferencia de calor de los líquidos usados en equipos que requieren una alta eficiencia en transferencia de calor. Los sólidos cristalinos por ejemplo tienen conductividades térmicas que son mayores que la de los líquidos por dos o tres órdenes de magnitud. Entonces es esperado que en líquidos que contienen partículas sólidas la conductividad térmica aumente [1].

Las nanopartículas son ideales para aplicaciones, en terapias médicas y activación foto-térmica de drogas, todas estas aplicaciones dependen críticamente del transporte térmico entre las nanopartículas y el medio líquido [2]. Las nanopartículas tienen alta absorción de luz, y como elementos de un sistema pueden influir significativamente en la difusividad térmica del mismo. Diferentes efectos ocurren durante la interacción de un haz láser con la materia, por ejemplo el efecto de fotorefracción aparece cuando un láser induce una variación local de índice de refracción dependiente de la temperatura [3,4]. Basado en este efecto, usamos la espectroscopia de lente térmica (TLS, por sus siglas en inglés) para las mediciones de la difusividad térmica de muestras de nanolíquidos (líquidos que contienen nanopartículas) [5]

En este capítulo presentaremos diferentes medidas de difusividad térmica en líquidos con nanopartículas monometálicas y bimetálicas. Para ello utilizamos el montaje experimental de la figura 2.17 de la lente térmica. Un láser Ar<sup>+</sup>, de 514.5 nm de longitud de onda y 40 mW de potencia, fue usado como haz de excitación y enfocado, con cintura de 40 μm de diámetro, sobre la muestra. El haz de prueba fue un láser de He-Ne de 632.8 nm de longitud de onda y 4 mW de potencia con un

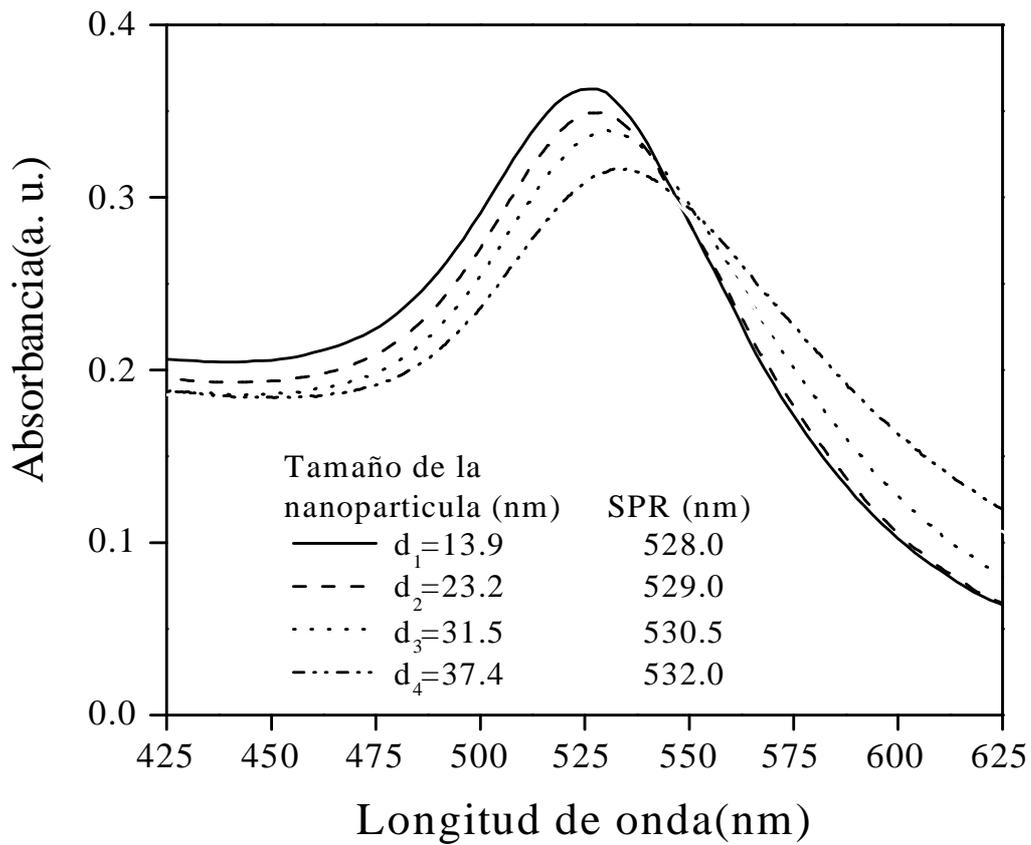
diámetro de cintura en la muestra de 190  $\mu\text{m}$ . Un programa en Labview a través de la computadora controla un obturador, que consiste de un diafragma mecánico, para limitar la exposición de la luz en la muestra. Cuando el obturador se abre envía una señal para inicializar la adquisición de datos al mismo tiempo que la muestra se ilumina [6]. La máxima intensidad del haz de prueba, centrada en el detector fotodiodo, fue registrada y grabada, en función del tiempo, por un osciloscopio Hewlett-Packard 54502A y enviada a una PC a través de una interfase bus GPIB.

## **5.2 Difusividad térmica en nanofluidos de partículas de Au.**

Soluciones conteniendo nanopartículas de Au, con diferentes tamaños, se prepararon según el método descrito por Park *et al.* [6]. En una síntesis típica, una solución de  $\text{HAuCl}_4$  (0.096 mmol en 25 ml de agua) fue preparada por disolución del cristal de  $\text{HAuCl}_4$  y PVP en agua. Se mezclaron ambas soluciones para producir el ion de Au(III) que contiene PVP como polímero protector. Después una solución de ácido ascórbico (AA, 0.096 mmol en 5 ml de agua) se agregó a la solución resultante a temperatura ambiente. Un líquido conteniendo partículas metálicas. La cantidad de iones metálicos fue variada de 0.096 a 0.186 mmol para controlar el tamaño de las partículas de Au. Entonces los líquidos fueron diluidos a un contenido de Au de 0.033 mmol en 50 ml. de agua y fue puesto en una cubeta de cuarzo con 1cm de grosor para su análisis óptico y mediciones térmicas. El experimento fue realizado a temperatura ambiente.

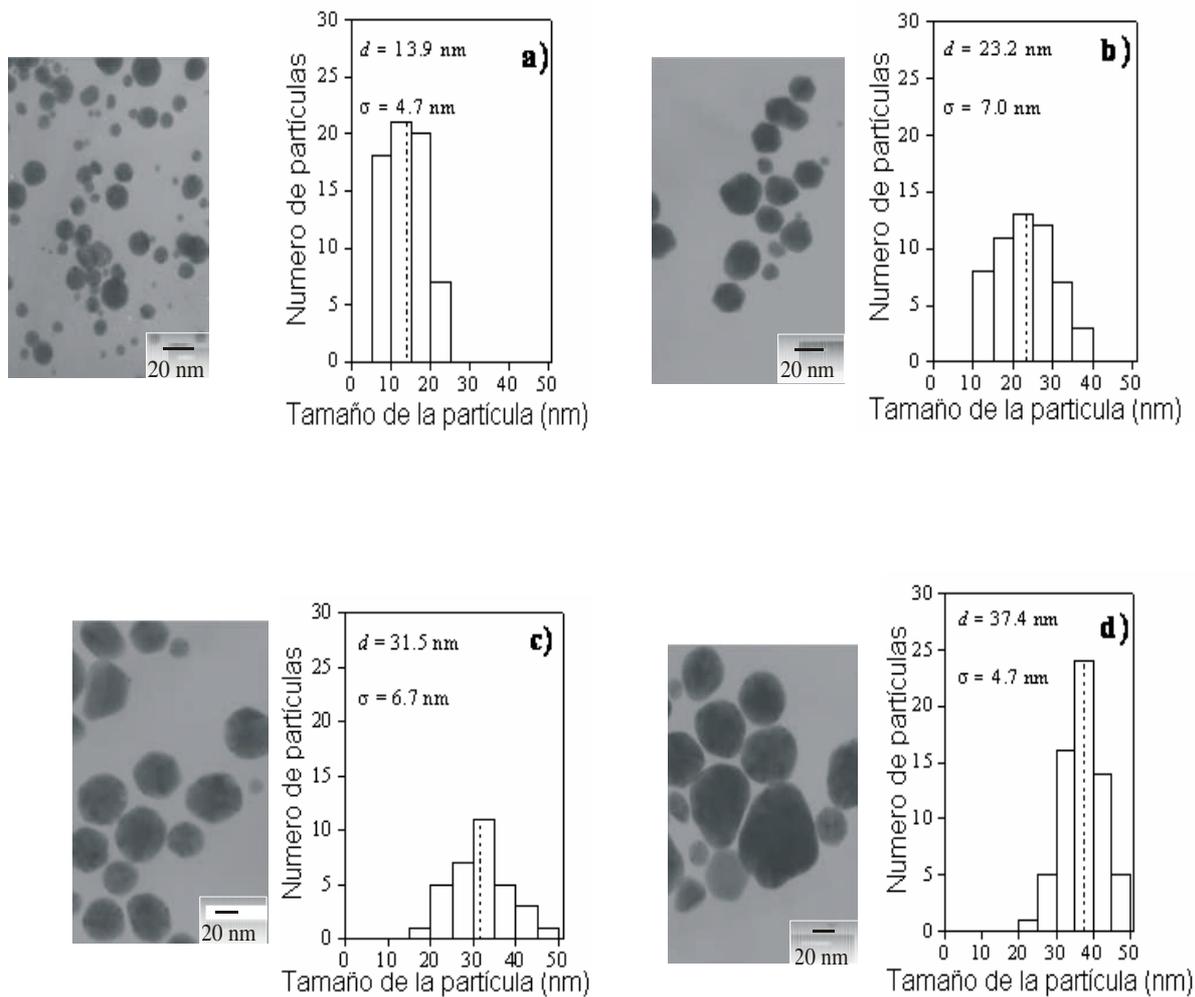
Un espectrómetro Shimadzu UV-VIS 3101PC de doble haz fue usado para registrar el espectro de absorción de los nanolíquidos. Se evaluaron tamaños de las partículas y su distribución por TEM, usando un microscopio JEOL-JEM200. Para las observaciones de TEM, una gota del nanofluido fue esparcido en una micro-rejilla de cobre cubierta y posteriormente secada en el vacío.

La figura 5.1 presenta el espectro de absorción UV-Vis de las soluciones preparadas que contienen nanopartículas de Au. Un pico de absorción alrededor de 528 nm, es observado, el cual es generalmente asignado a la banda de resonancia de plasmon superficial (SPR) [7].



**Figura 5.1** espectro de absorción UV-Vis de las soluciones.

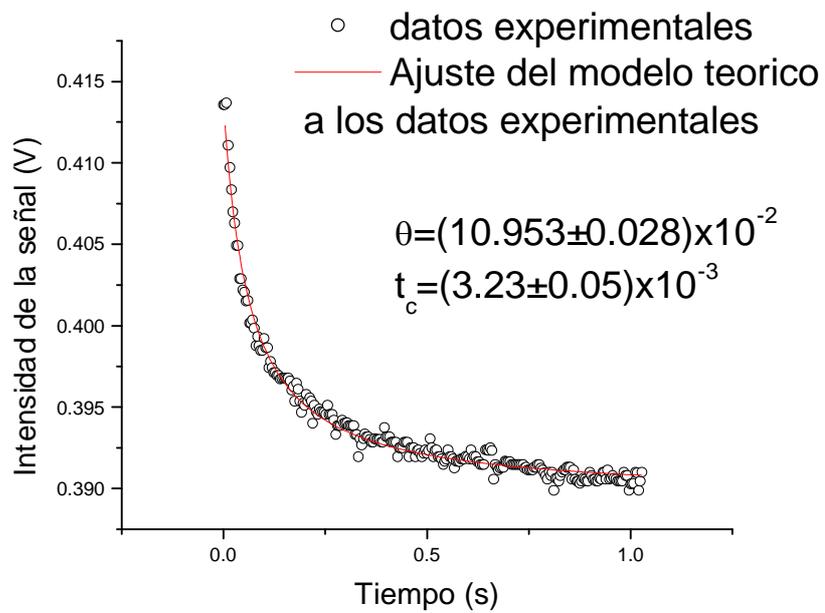
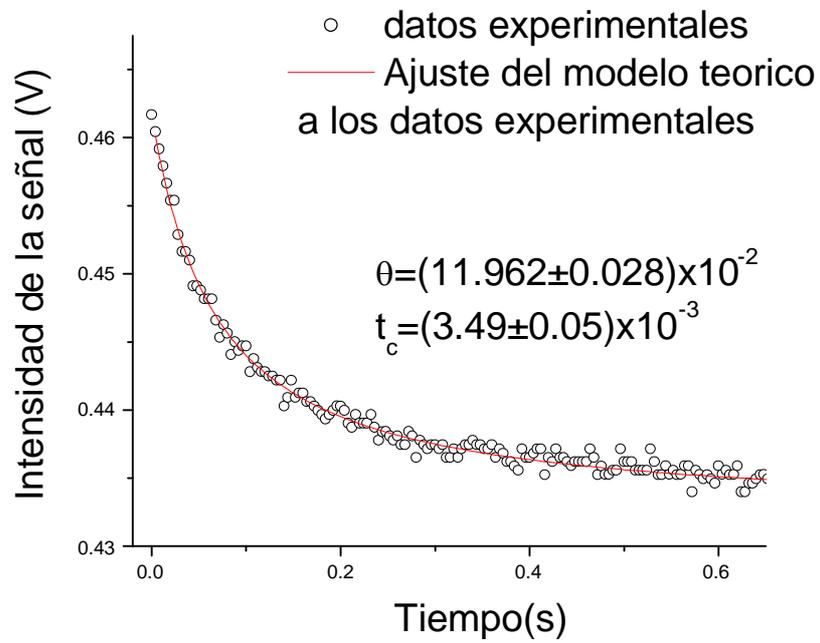
La figura 5.2 muestra la imagen TEM la cual corresponde a la distribución del tamaño de las nanopartículas de Au. La formación de las nanopartículas es claro en la micrografía de TEM. El tamaño medio de las nanopartículas variaron de 13.9 a 37.4 nm, este tamaño se incrementa con el aumento de iones de Au en la solución.

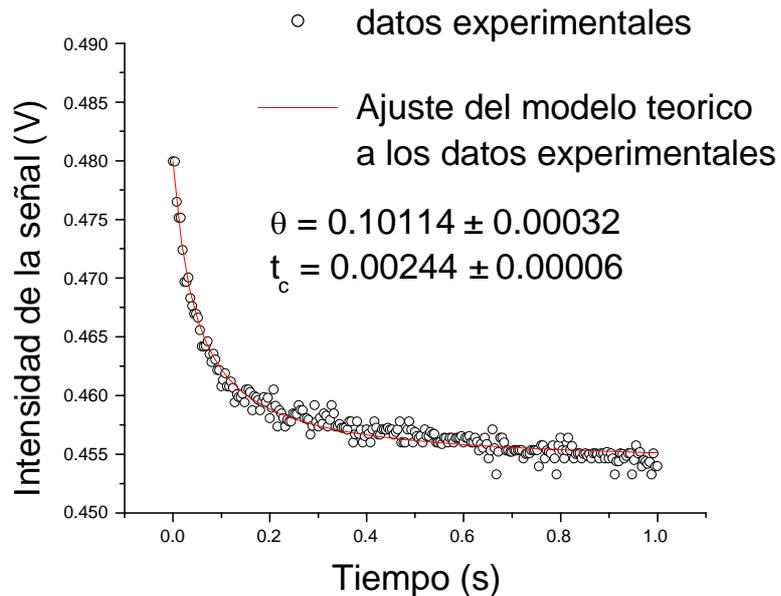
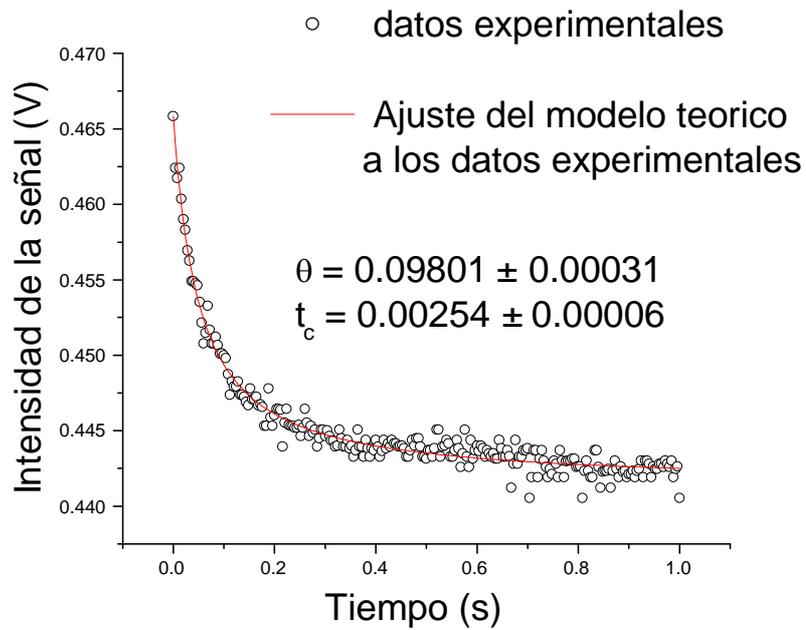


**Figura 5.2** imágenes de TEM que corresponde a la distribución del tamaño de las nanopartículas de Au.

En la figura 5.3 mostramos la señal típica de la LT en función del tiempo, para los nanofluidos con diferentes tamaños. En estas graficas, los círculos abiertos representan a los datos experimentales y la línea sólida corresponde al mejor ajuste de la Ec. 2.44 a los datos experimentales, siendo  $\theta$  y  $t_c$  parámetros de ajuste. Usando  $t_c = (\omega_e^2 / 4 D)$  y  $\omega_e = 4.0 \times 10^{-3}$  cm, obtuvimos  $D_1 = (12.4 \pm 0.23) \times 10^{-4}$  cm<sup>2</sup>/s, para la difusividad térmica correspondiente a la muestra con tamaño de 13.9 nm. Además, fueron obtenidas las difusividades térmicas de las muestras de nanofluidos dando:  $D_2 = (13.56 \pm 0.27) \times 10^{-4}$  cm<sup>2</sup>/s,  $D_3 = (15.70 \pm 0.37)$  y  $D_4 = (16.34 \pm 0.40) \times 10^{-4}$  cm<sup>2</sup>/s para muestras de nanopartículas de Au con tamaño correspondiente a 23.2

nm, 31.5 nm y 37.4 nm respectivamente. Estos valores son cercanos a la difusividad térmica del agua ( $D_{\text{agua}}=13.3 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$ ) [8].





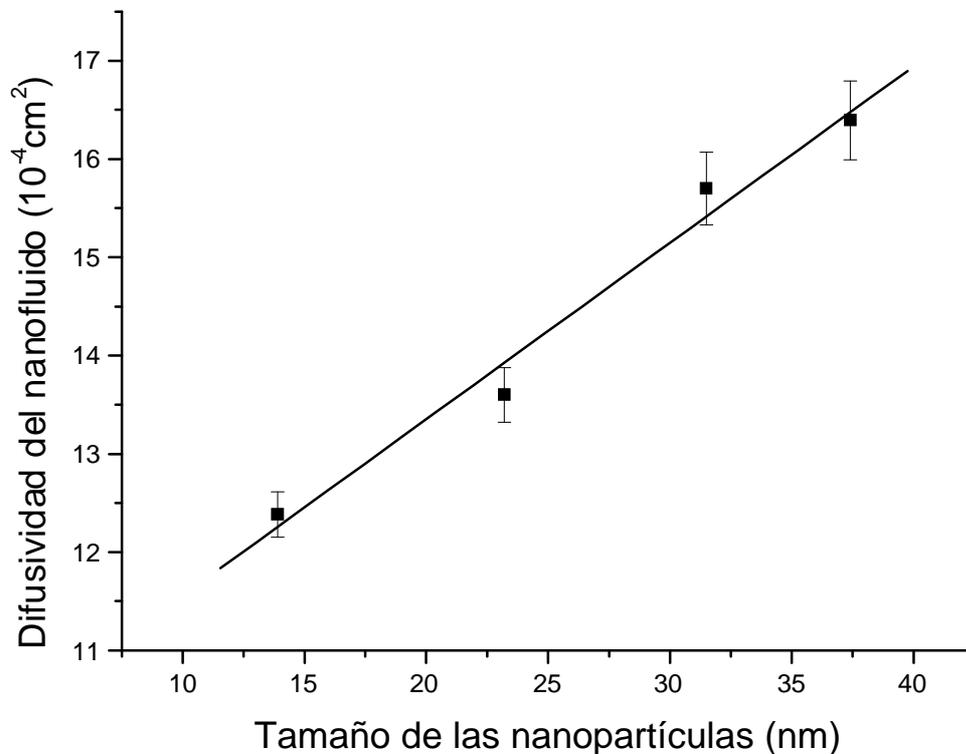
**Figura 5.3** señal típica de la LT en función del tiempo, para los nanofluidos con nanopartículas de Au de diferentes tamaños.

En la tabla 1, se resumen los valores obtenidos para todas las muestras estudiadas. Es posible ver en la Fig. 4 que la señal decrece con el tiempo, indicando que la lente térmica es divergente. Este comportamiento es debido al hecho de que la razón de la longitud del camino óptico a la temperatura,  $ds/dT$ , es negativo para la mayoría de los líquidos transparentes.

Tamaño de las partículas (nm)	$t_c$ ( $10^{-3}$ s)	$\Theta$ ( $10^{-2}$ )	$D$ ( $10^{-4}$ cm <sup>2</sup> /s)
$d_1=13.9$	$3.23\pm 0.06$	$10.953 \pm 0.028$	$12.4\pm 0.2$
$d_2=23.2$	$2.94\pm 0.06$	$10.787\pm 0.028$	$13.6\pm 0.3$
$d_3=31.5$	$2.54\pm 0.06$	$9.801\pm 0.031$	$15.7\pm 0.4$
$d_4=37.4$	$2.44\pm 0.06$	$10.114\pm 0.032$	$16.4\pm 0.4$

**Tabla 5.1** resumen de los valores obtenidos de los nanofluidos de partículas de oro a diferentes tamaños de nanopartícula.

En la figura 5.4 se puede observar que hay un incremento lineal de la difusividad térmica del nanofluido cuando se incrementa el tamaño de las partículas.



**Figura 5.4** Incremento lineal de la difusividad térmica del nanofluido cuando se incrementa el tamaño de las partículas.

## **5.3 Difusividad térmica de nanopartículas bimetálicas Au/Pd en agua**

El estudio del transporte térmico en nanofluidos se ha realizado principalmente en nanofluidos monometálicos, en los cuales su uso y efectividad dependen críticamente del transporte térmico entre las nanopartículas y el líquido circundante. Sin embargo, en nanofluidos con partículas bimetálicas se espera que el transporte térmico mejore significativamente debido a la posibilidad de alterar su composición. Esto es esperado debido al resultado de la combinación de dos metales, sus interesantes propiedades fisicoquímicas y la modificación de su estructura electrónica. Como la combinación que permite el Au y Pd a cualquier proporción, este sistema de nanopartículas bimetálicas es uno de los más estudiados recientemente. Además, nos da la posibilidad de estudiar su difusividad térmica en varias combinaciones de nanofluidos. A nuestro saber, no hay estudios de la difusividad térmica de nanofluidos conteniendo partículas bimetálicas con diferente composición química.

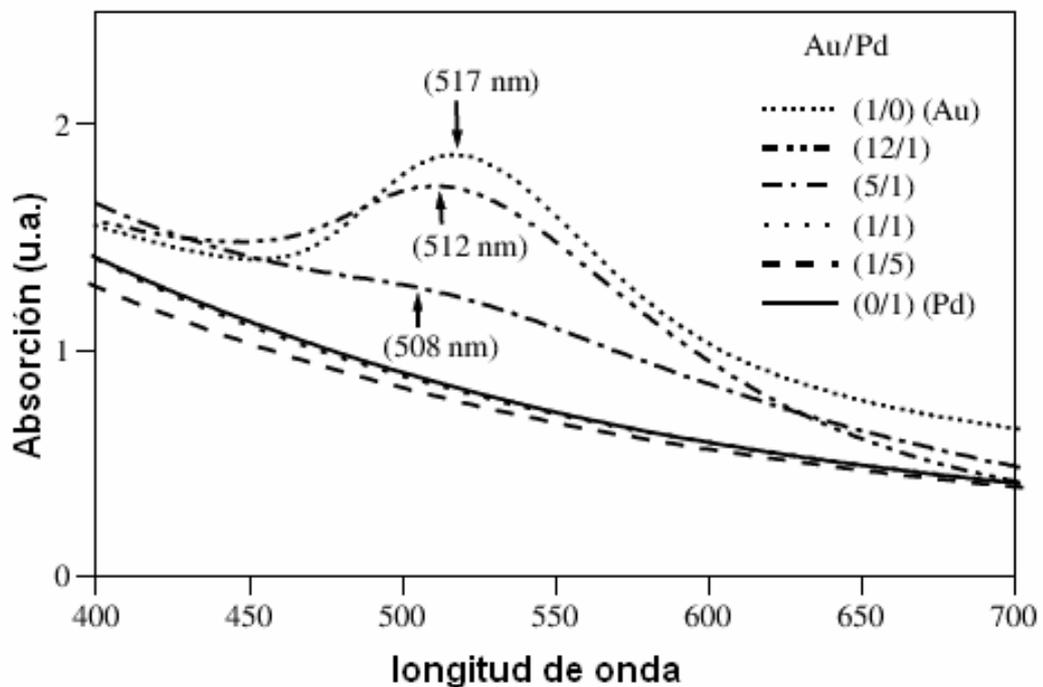
En esta parte, presentamos el efecto de las nanopartículas bimetálicas de Au/Pd en la difusividad térmica de nanofluidos. Esta característica térmica es medida en agua conteniendo nanopartículas bimetálicas de Au/Pd.

La dispersión coloidal de nanopartículas bimetálicas Au/Pd fue preparada por reducción simultánea de iones de oro y paladio en presencia de polímero PVP usando etanol como agente reductor. Para la preparación de nanopartículas bimetálicas, se mezclaron soluciones conteniendo dos iones metálicos en 50 ml de agua-etanol (1/1 v/v). Fue adicionado 151 mg de PVP al contenido ion metálico total de  $6.66 \times 10^{-5}$  mol. La solución fue agitada y calentada alrededor de 100 °C por 1 hr. Para la preparación de nanopartículas bimetálicas Au/Pd con diferentes razones (12/1, 5/1, 1/1, y 1/5), las soluciones de ion metal de proporción molar correspondiente fueron mezclados y calentados a 100 °C por 1 hr bajo agitación. Al final fue mantenida la razón de etanol-agua de 1:1 y el total contenido de ion de  $6.6 \times 10^{-5}$  mol en la solución de 50 ml. El mismo procedimiento se llevó a cabo para preparar las nanopartículas monometálicas de Pd. Para la preparación de nanopartículas monometálicas de Au fue adicionado 23.5 ml de solución de PVP (75.5 g en 23.5 ml de agua), y fue adicionada una solución acuosa de  $\text{NaBH}_4$  (0.066 ml en 1.5 ml de agua) a la solución resultante a 25 °C. La dispersión coloidal

preparada es estable, con diámetro de 2.2-4.9 nm en promedio y un tamaño de distribución sin tanta variación.

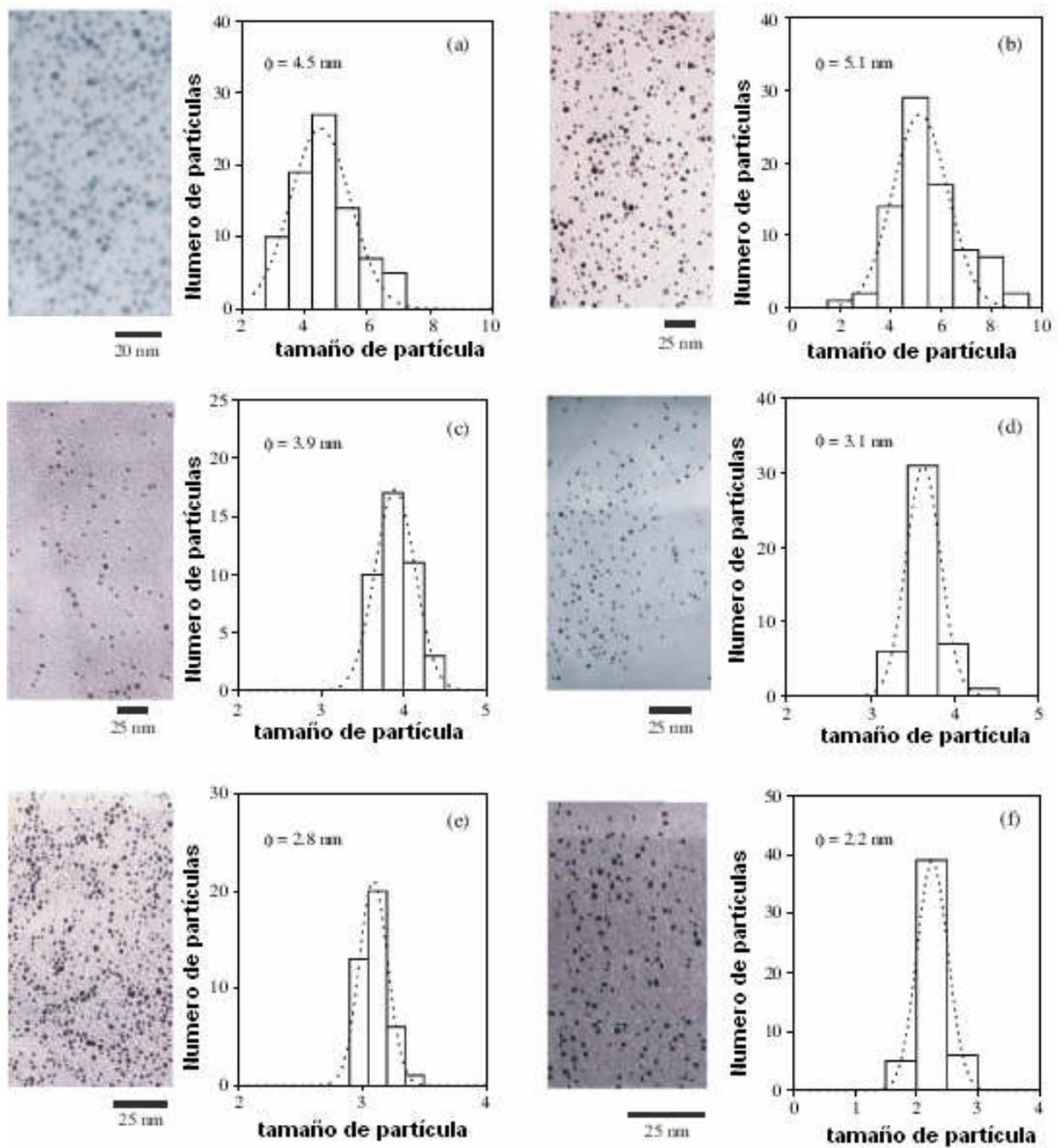
Para obtener el contenido acuoso de nanofluido bimetálico Au/Pd, las dispersiones coloidales fueron subsecuentemente secadas al vacío y las partículas metálicas fueron disueltas en agua manteniendo la concentración inicial del metal contenido y fueron puestas en una cubeta de cuarzo de 1 cm de grosor para la óptica y las medidas térmicas. Todo el experimento fue desarrollado a temperatura ambiente.

En la figura 5.5 mostramos el espectro de absorción óptica para cada una de las muestras.



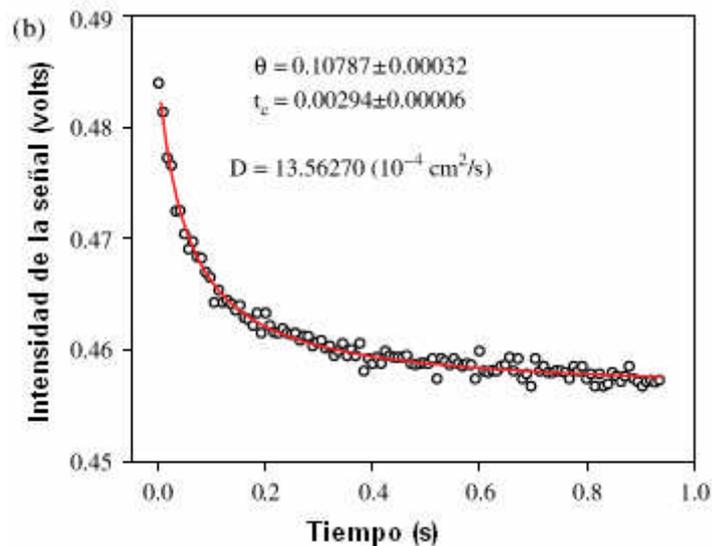
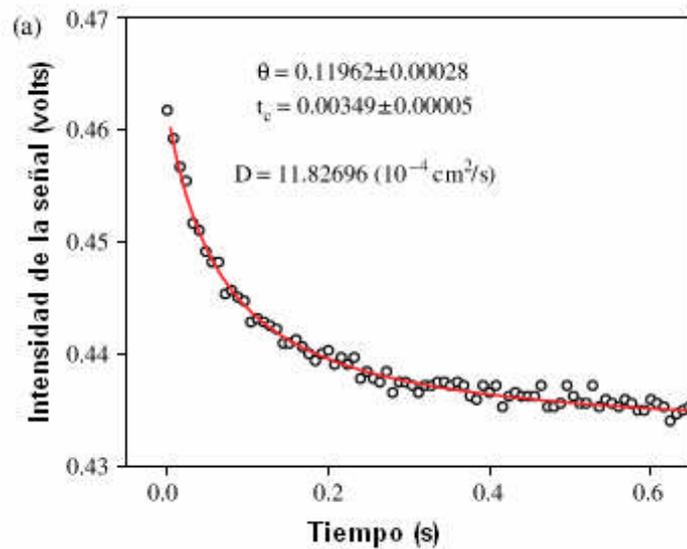
**Figura 5.5** Espectro de absorción óptica de nanopartículas bimetálicas Au/Pd con diferente relación molar. Los espectros para partículas monometálicas Au y Pd son presentados como una referencia.

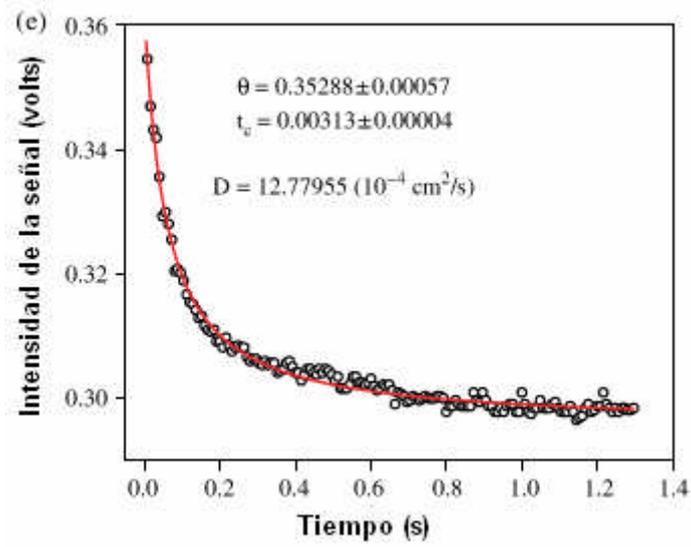
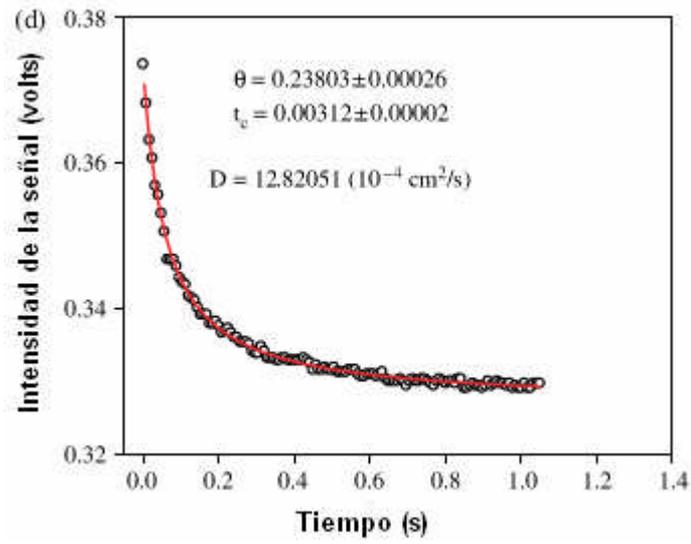
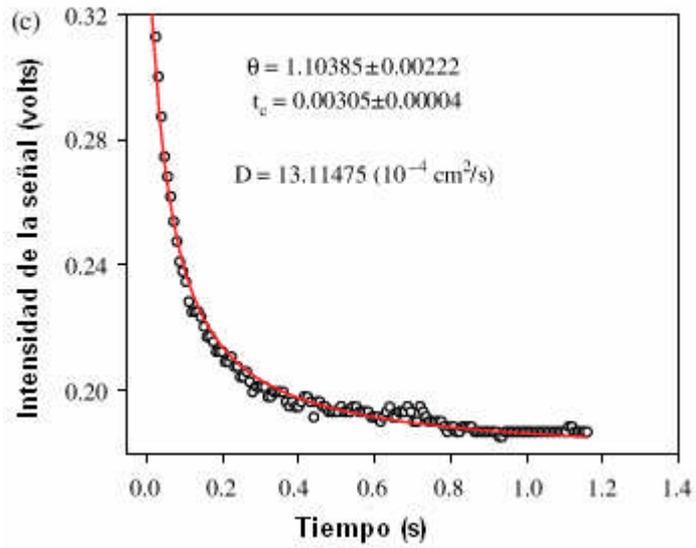
En la figura 5.6 se observan las imágenes de TEM y el tamaño de distribución de partícula normalizada de las nanopartículas bimetálicas con diferente relación molar de Au/Pd.

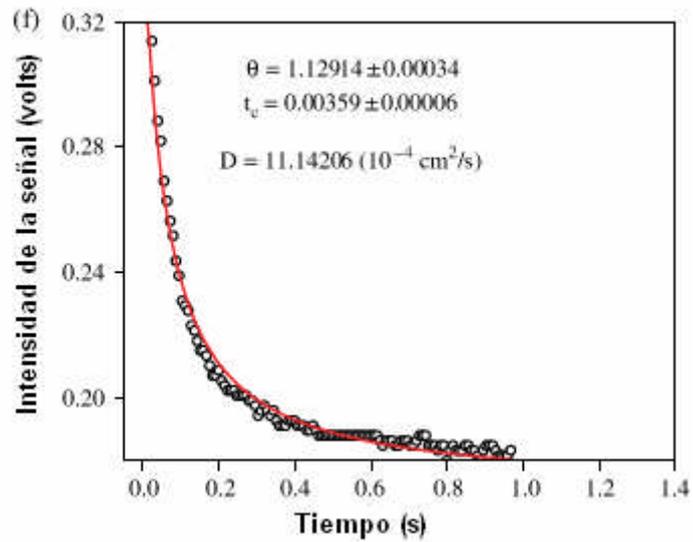


**Figura 5.6** Micrografía electrónica y tamaño de distribución de partícula normalizada de las nanopartículas bimetalicas con diferente relación molar de Au/Pd: (a) oro, (b) 12/1, (c) 5/1, (d) 1/1, (e) 1/5, y (f) paladio.

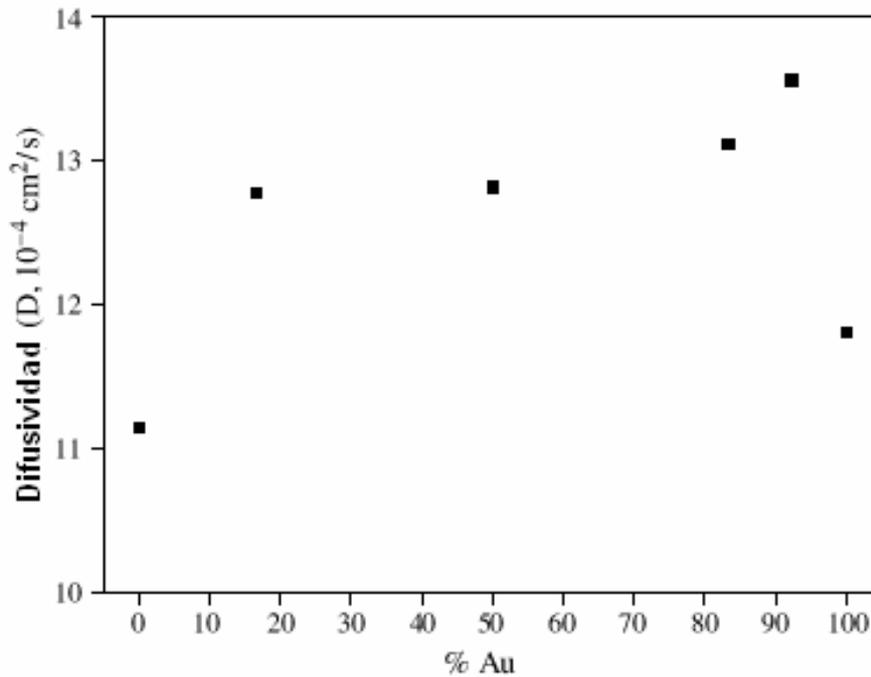
La señal típica de la lente térmica para los nanofluidos conteniendo nanopartículas bimetálicas son mostrados en la figura 5.7. Es posible ver que la señal decrece con el tiempo, indicando que la lente térmica es divergente. La figura 5.8 muestra la relación entre la difusividad térmica de los fluidos y la composición de las nanopartículas bimetálicas de Au/Pd. Todos los fluidos conteniendo nanopartículas bimetálicas presentan una mayor difusividad térmica que los fluidos con nanopartículas monometálicas de Au o Pd.







**Figura 5.7** Tiempo de evolución de la señal de TL para nanopartículas bimetálicas con diferente relación molar de Au/Pd: (a) oro, (b) 12/1, (c) 5/1, (d) 1/1, (e) 1/5, y (f) paladio.



**Figura 5.8** Difusividad térmica de nanofluidos para diferentes composiciones de las nanopartículas bimetálicas de Au/Pd.

## Bibliografía

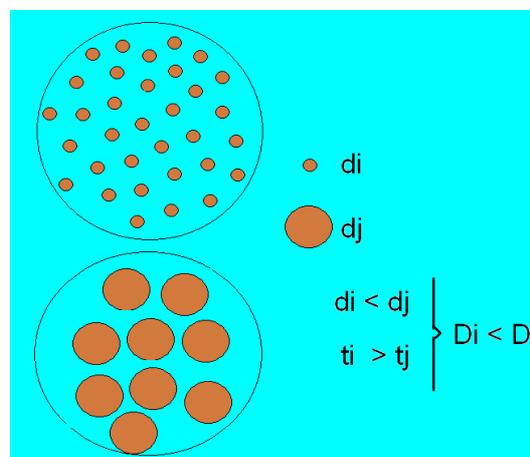
1. C.Loo, A.Lin, M.H.Lee, J.Barton, N.Halas, J.West, and R.Drezek, *Technol. Cancer Res. Treat.* 3, 33 (2004).
2. D.O'ncal, L.R.Hirsch, N.J.Halas, J.D.Paync, and J.L.West, *Cancer Lett.* 209, 171 (2004).
3. J.L.West and N.J.Halas, *Annu. Rev. Biome. Eng.* 5, 285 (2003).
4. G.Huttmann and R.Bimgruber, *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* 4, 954 (1999).
5. O.M.Wilson, K.Hu, D.G.Cahill, and P. V. Braun, *Phys. Rev. B* 66, 224301 (2002).
6. Z.Ge, D.G.Cahill, and P. V. Braun, *J. Phys. Chem. B* 108, 18870 (2004).
7. J.F. Hainfeld, D.N.Slatkin, and H.M.Smilowitz, *Phys. Med. Biol.* 49, N309 (2004).
8. I.H.El-Sayed, X.Huang, and M.A.El-Sayed, *Nano Lett.* 5, 829 (2005).
9. K.Hamad-Schifferli, J.J.Schwartz, A.T. Santos, S.G.Zhang, and J.M.Jacobson, *Nature* 415, 152 (2002).
10. O.M.Wilson, X.Y. Hu, D.G.Cahill, and P. V. Braun, *Phys. Rev. B* 66, 224301 (2002).
11. S.Link, A.Furube, M.B.Mohamed, T. Asahi, H.Masuhara, and M.A.El-Sayed, *J. Phys. Chem. B* 106, 945 (2002).
12. N.Toshima and T. Yonezawa, *New J. Chem.* 22, 1179 (1998).
13. P. Lu, T. Teranishi, K.Asakura, M.Miyake, and N.Toshima, *J. Phys. Chem. B* 103, 9673 (1999).
14. H.Okamoto, R.P. Sunramanian, and L.Kacpraz, (Eds.,) *Binary AlloyPhase Diagrams*, 2nd Ed., ASM International (1992), Vol.1.
15. J.Shen, R.D.Lowe, and R.D.Snook, *Chem. Phys.* 165, 385 (1992).
16. J.F. Sánchez Ramírez, J.L.Jiménez Pérez, R.Carbajal Valdez, A.Cruz Orea, R.Gutiérrez Fuentes, and J.L.Herrera-Pérez (to be published).

# Capítulo 6

## Conclusiones y perspectivas

---

Los resultados obtenidos por esta técnica de Espectroscopia de Lente Térmica muestran que la técnica es un método de investigación altamente sensitivo para investigar las propiedades térmicas de nanofluidos con diferentes concentraciones. Una posible explicación del incremento en la difusividad térmica con el incremento del tamaño de la partícula de oro sería que el láser de excitación genera electrones calientes. Estos electrones excitados son rápidamente termalizados por dispersiones electrón-fonón. La energía depositada dentro del modo fonón es subsecuentemente transferida al medio ambiente. Considerando un sistema homogéneo de partículas en un medio líquido, la transferencia de calor en un sistema de partículas con radio menor ( $d_1$ ), encontraría un número mayor de barreras o interfaces en una área determinada, cuando es comparada con un sistema de partículas de radio mayor (por ejemplo  $d_4$ ). Por lo tanto el tiempo de relajación térmica sería mayor para el caso de las partículas de radio menor ( $d_1$ ) y como consecuencia la difusividad térmica sería menor. Así para el caso de las partículas de radio  $d_4$  correspondería una difusividad mayor.



**Figura 6.1** relación del tamaño de la partícula con la difusividad térmica.

La difusividad térmica del agua incrementa debido a la presencia de nanopartículas bimetálicas Au/Pd. El incremento de la difusividad térmica de los nanofluidos conteniendo nanopartículas es probable debido a la distribución electrónica modificada y de ahí una densidad superficial modificada en la partícula bimetálica junto con la reconstrucción de la superficie. Los resultados de la medida de difusividad térmica presentados en esta tesis son de gran interés para encontrar mezclas óptimas para el transporte térmico en sistemas que utilicen características de algún líquido y se desee aumentar su eficiencia. Tal es el caso de la activación de droga por terapia fototérmica en el combate de tumores y células cancerígenas en la que adicionando partículas de Au se espera una mayor afectación para las células dañadas.

# Apéndice A

## Solución de la ecuación de calor por la función de Green

La ecuación 2.9 se resuelve por medio de la función de Green.

Para una fuente puntual de calor,  $Q = 0$ .

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r}\right)[\Delta T(r, t)] - \frac{1}{D} \frac{\partial}{\partial t}[\Delta T(r, t)] = 0 \quad (\text{A.1})$$

Se propone la solución [1]

$$\Delta T(r, t) = \exp\left\{-i\left[p(t) + \frac{r^2}{4iDq(t)}\right]\right\} \quad (\text{A.2})$$

Sustituyendo la ecuación (A.2) en la ecuación (A.1) se obtienen dos ecuaciones diferenciales.

$$\frac{1}{q^2} - \frac{d}{dt}\left(\frac{1}{q}\right) = 0 \quad \text{y} \quad \dot{p} = -\frac{i}{q} \quad (\text{A.3})$$

Resolviendo estas ecuaciones diferenciales obtenemos.

$$q = t + q_0 \quad \text{y} \quad p = -i \ln\left(\frac{t + q_0}{p_0}\right) \quad (\text{A.4})$$

Sustituyendo la ecuación (A.4) en la ecuación (A.2) obtenemos.

$$\Delta T(r, t) = \exp\left\{-i\left[-i \ln\left(\frac{t + q_0}{p_0}\right) + \frac{r^2}{4iD(t + q_0)}\right]\right\} \quad (\text{A.5})$$

Aplicando las condiciones de frontera de la ecuación (2.9),  $\Delta T(r, 0) = 0$ , dando  $q = 0$ , obtenemos.

$$\Delta T(r, t) = \frac{p_0}{t} \exp\left(-\frac{r^2}{4iDt}\right) \quad (\text{A.6})$$

Donde  $p_0$  es la distribución de la fuente de calor.

Si tenemos una distribución lineal de calor entre los puntos  $(x, y)$  y  $(x', y')$ , la  $r^2$  se transforma en  $R^2 = (x - x')^2 + (y - y')^2 = r^2 + r'^2 - 2rr' \cos(\phi - \phi')$ .

Para una distribución de calor lineal circular de la forma.

$$p_0 = \frac{Q(r') r' d\phi}{4\pi k} \quad (\text{A.7})$$

Sustituyendo la ecuación (A.7) en la ecuación (A.6), utilizando la distribución lineal circular de calor de la superficie de una sección transversal cilíndrica e integrando, obtenemos la temperatura en el punto  $(r, \theta)$ .

$$\Delta T(r, r', \phi, t) = \frac{Q(r')r'}{4\pi kt} \int_0^{2\pi} e^{-\frac{r^2+r'^2-2rr'\cos(\phi-\phi')}{4Dt}} d\phi' \quad (\text{A.8})$$

Reacomodando tenemos.

$$\Delta T(r, r', \phi, t) = \frac{Q(r')r'}{4\pi kt} e^{-\frac{r^2+r'^2}{4kt}} \int_0^{2\pi} e^{\frac{rr'\cos(\phi-\phi')}{2Dt}} d\phi' \quad (\text{A.9})$$

Haciendo  $\phi' = \delta + \phi$  por lo tanto  $\phi - \phi' = -\delta$

Donde:  $d\phi' = d\delta$

Si  $\phi' = 0$   $\delta = -\phi$ .

Si  $\phi' = 2\pi$   $\delta = 2\pi - \phi$ .

Por lo tanto la ecuación (A.9) nos queda.

$$\Delta T(r, r', \phi, t) = \frac{Q(r')r'}{4\pi kt} e^{-\frac{r^2+r'^2}{4kt}} \int_{-\phi}^{2\pi-\phi} e^{\frac{rr'\cos(-\delta)}{2Dt}} d\delta \quad (\text{A.10})$$

Donde  $\cos(-\delta) = \cos(\delta)$ , esta es una integral de línea cerrada la cual se puede escribir también de la siguiente forma.

$$\Delta T(r, r', t) = \frac{Q(r')r'}{4\pi kt} e^{-\frac{r^2+r'^2}{4Dt}} \oint e^{\frac{rr'\cos(\delta)}{2Dt}} d\delta \quad (\text{A.11})$$

Se puede demostrar que:

$$e^{\frac{1}{2}u\left(v-\frac{1}{v}\right)} = \sum_{-\infty}^{\infty} j_n(u)v^n \quad (\text{A.12})$$

Del Teorema de Laurent para funciones complejas, siendo  $u$  y  $v$  variables complejas, para el análisis se toma la variable  $v$  y a la función de Bessel  $J_n$  orden  $n$  como el coeficiente de Laurent tenemos [2].

$$j_n(u) = \frac{1}{2\pi i} \oint \frac{e^{\frac{1}{2}u\left(v-\frac{1}{v}\right)}}{v^{n+1}} dv \quad (\text{A.13})$$

Haciendo  $n = 0$  se obtiene la función de Bessel de orden cero y tomando una trayectoria cerrada de integración  $v = i\exp(i\delta) = i\cos(\delta) - \text{sen}(\delta)$ , donde esta trayectoria encierra a  $v = 0$ , y  $1/v = -i\exp(-i\delta) = -i\cos(\delta) - \text{sen}(\delta)$  y  $dv = -\exp(i\delta)d\delta = ivd\delta$ . Por lo tanto la ecuación (A.13) nos queda.

$$j_0(u) = \frac{1}{2\pi} \oint e^{iu \cos \delta} d\delta \quad (\text{A.14})$$

Sustituyendo  $u = rr'/2Dt$ , donde  $J_0(iu) = I_0(u)$  siendo  $I_0$  la función modificada de Bessel de orden cero, la ecuación (2.14), nos queda [3].

$$I_0\left(\frac{rr'}{2Dt}\right) = \frac{1}{2\pi} \oint e^{-\frac{rr' \cos \theta}{2Dt}} d\theta \quad (\text{0.15})$$

Sustituyendo en la ecuación (A.11) tenemos.

$$\Delta T(r, r', t) = \frac{Q(r')r'}{2kt} e^{-\frac{r^2+r'^2}{4Dt}} I_0\left(\frac{rr'}{2Dt}\right) \quad (\text{A.16})$$

De esta ecuación se obtiene la función de Green [4] y [5].

$$G(r, r', t) = \frac{1}{4\pi kt} e^{-\frac{r^2+r'^2}{4Dt}} I_0\left(\frac{rr'}{2Dt}\right) \quad (\text{A.17})$$

Sustituyendo la ecuación (A.17) en la ecuación (A.16) e integrando sobre  $r'$  y  $t'$  tenemos.

$$\Delta T(r, t) = \int_0^t \int_0^\infty 2\pi r' Q(r') G(r, r', t') dt' dr' \quad (\text{A.18})$$

Sustituyendo la ecuación (A.8) en la ecuación (A.18).

$$\Delta T(r, t) = \frac{P_e A_e}{\pi k \omega_e^2} \int_0^t \frac{e^{-\frac{r^2}{4Dt'}}}{t'} dt' \int_0^\infty r' e^{-r'^2 \left( \frac{2}{\omega_e^2} + \frac{1}{4Dt'} \right)} I_0\left(\frac{rr'}{2Dt'}\right) dr' \quad (\text{A.19})$$

La segunda integral es una integral de Watson [22]. Para resolverla hacemos las siguientes sustituciones.

$$a = \frac{ir}{2Dt'} \quad \text{y} \quad p^2 = \frac{2}{\omega_e^2} + \frac{1}{4Dt'} \quad \text{donde} \quad I_0(-iar') = J_0(ar') \quad (\text{A.20})$$

Por lo que la integral nos queda.

$$\int_0^\infty J_0(ar') e^{-p^2 r'^2} r' dr' \quad (\text{0.21})$$

Esta integral se calcula utilizando la función de Bessel de orden cero [6].

$$J_0(ar') = \sum_{k=0}^{\infty} \left( -\frac{a^2}{4} \right)^k \frac{(r')^{2k}}{(k!)^2} \quad (\text{A.22})$$

Sustituyendo la ecuación (A.22) en la ecuación (A.23) e intercambiando la sumatoria con la integral tenemos.

$$\int_0^{\infty} J_0(ar') e^{-p^2 r'^2} r' dr' = \sum_{k=0}^{\infty} \left( -\frac{a^2}{4} \right)^k \frac{1}{(k!)^2} \int_0^{\infty} e^{-pr'^2} (r')^{2k+1} dr' \quad (\text{A.23})$$

Haciendo

$$t = pr'^2 \Rightarrow r' = \frac{t^{\frac{1}{2}}}{p} \Rightarrow dr' = \frac{dt}{2pt^{\frac{1}{2}}} \quad (\text{A.24})$$

Sustituyendo la ecuación (A.24) en la ecuación (A.23) tenemos

$$\int_0^{\infty} J_0(ar') e^{-p^2 r'^2} r' dr' = \sum_{k=0}^{\infty} \left( -\frac{a^2}{4} \right)^k \frac{1}{(k!)^2} \frac{1}{2p^2 (p^2)^k} \int_0^{\infty} \frac{e^{-t} t^k t^{\frac{1}{2}}}{t^{\frac{1}{2}}} dt \quad (\text{A.25})$$

Por la tanto la integral nos queda.

$$\int_0^{\infty} J_0(ar') e^{-p^2 r'^2} r' dr' = \frac{1}{2p^2} \sum_{k=0}^{\infty} \left( -\frac{a^2}{4p^2} \right)^k \frac{1}{(k!)^2} \Gamma(k+1) \quad (\text{A.26})$$

Donde  $\Gamma(k+1)=k!$

La ecuación (2.21) nos queda.

$$\int_0^{\infty} J_0(ar') e^{-pr'^2} r' dr' = \frac{1}{2p^2} e^{-\frac{a^2}{4p^2}} \quad (\text{A.27})$$

Sustituyendo (A.20) en la ecuación (A.27) y sustituyendo la ecuación resultante en la ecuación (A.19) y reacomodando obtenemos.

$$\Delta T(r,t) = \frac{2P_e A_e}{\pi c \rho \alpha_e^2} \int_0^t \left[ \frac{1}{1+2t'/t_c} \exp\left( -\frac{2r^2/\omega_e^2}{1+2t'/t_c} \right) \right] dt' \quad (\text{A.28})$$

Donde.

$$t_c = \frac{\omega_e^2}{4D} \quad (\text{A.29})$$

# **Espectroscopia de Lente Térmica Aplicada al Estudio de Soluciones Líquidas Conteniendo Nanopartículas de Oro**

**R. Gutiérrez Fuentes\*, J.F. Sánchez Ramírez\*, J.L. Jiménez Pérez\***

*Cicata-IPN, Legaria 694, Col. Irrigación, 11500, México D.F.*

**A. Cruz Orea<sup>†</sup>**

Depto. Física, Cinvestav – IPN, A.P. 14-740, 07300, México D.F.

## **Abstract**

Solutions containing gold nanoparticles with different average sizes, from 12 to 40 nm, were prepared in water. Using a thermal lens experimental setup, the thermal diffusivity of these solutions was measured. The thermal diffusivities were obtained by using the thermal lens aberrant model with lasers arranged in the mismatch mode. The characteristic time constant of the transient thermal lens was obtained by fitting the theoretical expression, for transient thermal lens to experimental data. Complementary UV-Vis spectroscopy and TEM techniques were used to characterize the solutions with the nanoparticles. The results show that, the thermal diffusivity of these solutions with gold nanoparticles increase with the increase of particle metallic size, enhancing the thermal diffusivity in the solutions.

*Keywords: Nanoparticles, thermal properties of small particles, TEM*

PACS: 61.46.+w, 65.80.+n, 68.37.Lp

## Resumen

Soluciones conteniendo nanopartículas de oro (Au) con diferentes tamaños (12-40 nm) fueron preparadas en agua. Usando el arreglo experimental de la técnica de lente térmica (LT), la difusividad térmica del agua en presencia de nanopartículas de oro, con diferentes tamaños, fue medida. La difusividad de las muestras fue obtenida usando el modelo aberrante de LT con dos láseres arreglados en el modo desacoplado. La constante del tiempo característico del transiente de LT fue obtenido por el ajuste de la expresión teórica a los datos experimentales. Técnicas complementarias de UV-Vis y TEM fueron usadas para caracterizar los nanolíquidos. Los resultados muestran que la difusividad térmica del nanolíquido aumenta con el incremento del tamaño de la nanopartícula

*Descriptores: nanopartículas, propiedades térmicas de partículas pequeñas, TEM*

PACS: 61.46.+w, 65.80.+n, 68.37.Lp

## 1. Introducción

Fluidos usados en la transferencia de calor como aceites, agua y soluciones de etil glicol son líquidos deficientes en dicha transferencia. Esto se debe a que la conductividad térmica juega un papel crucial en la transferencia de calor de los líquidos usados en equipos que requieren una alta eficiencia en transferencia de calor. Los sólidos cristalinos por ejemplo tienen conductividades térmicas que son mayores que la de los líquidos por dos o tres órdenes de magnitud. Entonces es esperado que en líquidos que contienen partículas sólidas la conductividad térmica aumente [1].

Las nanopartículas son ideales para aplicaciones, en terapias médicas y activación foto-térmica de drogas, todas estas aplicaciones dependen críticamente del transporte térmico entre las nanopartículas y el medio líquido [2]. Las nanopartículas tienen alta absorción de luz, y como elementos de un sistema pueden influir significativamente en la difusividad térmica del mismo. Diferentes efectos ocurren durante la interacción de un haz láser con la materia, por ejemplo el efecto de fotorefracción aparece cuando un láser induce una variación local de índice de refracción dependiente de la temperatura [3,4]. Basado en este efecto, usamos la espectroscopia de lente térmica (TLS, por sus siglas en inglés) para las mediciones de la difusividad térmica de muestras de nanolíquidos (líquidos que contienen nanopartículas) [5]

TLS provee una alternativa para mediciones de difusividades térmicas de materiales de baja absorción óptica (semitransparentes) [5]. Una importante ventaja de esta técnica es que, debido a la existencia de una relación simple entre dos parámetros ( $\omega_e$ , el radio del foco del haz de excitación y  $t_c$ , el tiempo crítico de relajación), podemos obtener directamente la difusividad térmica. El efecto de LT es producido al iluminar una muestra con un haz láser de perfil Gaussiano TEM<sub>00</sub>; el cual es

llamado haz de excitación. Este haz genera una distribución térmica que induce un cambio proporcional en el índice de refracción. Tal gradiente del índice de refracción en la muestra da diferentes longitudes de camino óptico. Un segundo haz láser, llamado de prueba, pasa a través de la región calentada de la muestra. La intensidad central del haz de prueba es detectada electrónicamente por un fotodiodo. La constante de tiempo característica del transiente de lente térmica es obtenida por el ajuste de la expresión teórica, para el transiente de lente térmica, a los datos experimentales. Hemos usado la técnica de LT con dos lasers arreglados en el modo desacoplado, para medir la difusividad térmica de nanolíquidos [5]. Utilizando Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) se obtuvo el tamaño promedio de las nanopartículas [2]. Un espectrofotómetro de doble haz fue usado para la obtención de los espectros de absorción óptica de los nanolíquidos estudiados.

## **2. Arreglo Experimental**

El diagrama experimental de la TLS se muestra en la Fig. 1. Un láser Ar<sup>+</sup>, de 514.5 nm de longitud de onda y 40 mW de potencia, fue usado como haz de excitación y enfocado, con cintura de 40  $\mu\text{m}$  de diámetro, sobre la muestra. El haz de prueba fue un láser de He-Ne de 632.8 nm de longitud de onda y 4 mW de potencia con un diámetro de cintura en la muestra de 190  $\mu\text{m}$ . Un circuito electrónico controla un obturador, que consiste de un diafragma mecánico, para limitar la exposición de la luz en la muestra. Cuando el obturador se abre envía una señal para inicializar la adquisición de datos al mismo tiempo que la muestra se ilumina [6]. La máxima intensidad del haz de prueba, centrada en el detector fotodiodo, fue registrada y

grabada, en función del tiempo, por un osciloscopio Hewlett-Packard 54502A y enviada a una PC a través de una interfase bus GPIB.

Soluciones conteniendo nanopartículas de Au, con diferentes tamaños, se prepararon según el método descrito por Park *et al.* [6]. En una síntesis típica, una solución de H<sub>AuCl</sub><sub>4</sub> (0.096 mmol en 25 ml de agua) fue preparada por disolución del cristal de H<sub>AuCl</sub><sub>4</sub> y PVP en agua. Se mezclaron ambas soluciones para producir el ion de Au(III) que contiene PVP como polímero protector. Después una solución de ácido ascórbico (AA, 0.096 mmol en 5 ml de agua) se agregó a la solución resultante a temperatura ambiente. Un líquido conteniendo partículas metálicas. La cantidad de iones metálicos fue variada de 0.096 a 0.186 mmol para controlar el tamaño de las partículas de Au. Entonces los líquidos fueron diluidos a un contenido de Au de 0.033 mmol en 50 ml. de agua y fue puesto en una cubeta de cuarzo con 1cm de grosor para su análisis óptico y mediciones térmicas. El experimento fue realizado a temperatura ambiente.

Un espectrómetro Shimadzu UV-VIS 3101PC de doble haz fue usado para registrar el espectro de absorción de los nanolíquidos. Se evaluaron tamaños de las partículas y su distribución por TEM, usando un microscopio JEOL-JEM200. Para las observaciones de TEM, una gota del nanolíquido fue esparcido en una micro-rejilla de cobre cubierta y posteriormente secada en el vacío.

### **3. Teoría**

El modelo teórico usado para la determinación de la difusividad térmica de las muestras, corresponde al de una lente térmica aberrante en el modo desacoplado,

donde la muestra es colocada en el foco del haz del láser de excitación, el cual tiene un perfil de intensidad gaussiano. En esta teoría la evolución de la intensidad  $I(t)$  del haz de prueba en el detector es [5]:

$$I(t) = I(0) \left[ 1 - \frac{\theta}{2} \tan^{-1} \left( \frac{2mV}{[(1+2m)^2 + V^2] \frac{t_e}{2t} + 1 + 2m + V^2} \right) \right]^2 \quad (1),$$

donde:

$$m = \left( \frac{\omega_{1p}}{\omega_e} \right)^2 ; \quad V = \frac{Z_1}{Z_c}; \quad \theta = - \frac{P_e A_e l_0}{k \lambda_p} \left( \frac{dn}{dT} \right)_p$$

En la Ec.(1)  $I(0)$  es el valor inicial de  $I(t)$ ,  $\theta$  es el cambio de fase térmico del haz de prueba después de pasar a través de la muestra,  $Z_c$  (12.89 cm) es la distancia confocal del haz de prueba, y  $Z_1$  (8.0 cm) es la distancia de la cintura del haz de prueba a la muestra;  $\omega_e$  ( $\omega_p$ ) es el radio del foco del haz del láser de excitación (prueba) en la muestra,  $k$  es la conductividad térmica y  $\alpha$  la difusividad térmica de la muestra;  $P_e$ ,  $A_e$ ,  $l_0$  y  $\lambda_p$  son la potencia, el coeficiente de absorción óptico, el espesor de la muestra y la longitud de onda del haz de excitación respectivamente;  $dn/dT$  es la razón de la variación del índice de refracción con respecto a la variación de la temperatura en la muestra. El llamado tiempo característico de LT,  $t_c$  es definido como  $\alpha = \omega_e^2 / (4t_c)$  siendo  $\alpha$  la difusividad térmica de la muestra. Ecuación (1) describe como función del tiempo el transiente de LT.

#### 4. Resultados y Discusión

La Fig. 2 presenta el espectro de absorción UV-Vis de las soluciones preparadas que contienen nanopartículas de Au. Un pico de absorción alrededor de 528 nm, es observado, el cual es generalmente asignado a la banda de resonancia de plasmon superficial (SPR) [7]. La Fig. 3 muestra la imagen TEM la cual corresponde a la distribución del tamaño de las nanopartículas de Au. La formación de las nanopartículas es claro en la micrografía de TEM. El tamaño medio de las nanopartículas variaron de 13.9 a 37.4 nm, este tamaño se incrementa con el aumento de iones de Au en la solución.

En la Fig. 4 se muestra la señal típica de la LT en función del tiempo, para el nanolíquido (fluido con nanopartícula metálica) con tamaño medio de partícula de 13.9 nm. En esta grafica, los círculos abiertos representan a los datos experimentales y la línea sólida corresponde al mejor ajuste de la Ec. 1 a los datos experimentales, siendo  $\theta$  y  $t_c$  parámetros de ajuste. De la Ec. 1 y tomando en cuenta el valor de  $t_c$  y  $\omega_e$ , obtuvimos el valor de la difusividad térmica para la muestra antes mencionada, así el valor obtenido fue de  $\alpha=(12.4\pm 0.2) \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$ . Este valor es cercano a la difusividad térmica del agua ( $\alpha_{\text{agua}}=13.3 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$ ) [8]. En la tabla 1, se resumen los valores obtenidos para todas las muestras estudiadas. Es posible ver en la Fig. 4 que la señal decrece con el tiempo, indicando que la lente térmica es divergente. Este comportamiento es debido al hecho de que la razón de la longitud del camino óptico a la temperatura,  $ds/dT$ , es negativo para la mayoría de los líquidos transparentes. En la figura 5 se puede observar que hay un incremento

lineal de la difusividad térmica del nanofluido cuando se incrementa el tamaño de las partículas. Una posible explicación del incremento en la difusividad térmica con el incremento del tamaño de la partícula de oro sería que el láser de excitación genera electrones calientes. Estos electrones excitados son rápidamente termalizados por dispersiones electrón-fonón. La energía depositada dentro del modo fonón es subsecuentemente transferida al medio ambiente. Considerando un sistema homogéneo de partículas en un medio líquido, la transferencia de calor en un sistema de partículas con radio menor ( $d_1$ ), encontraría un número mayor de barreras o interfaces en una área determinada, cuando es comparada con un sistema de partículas de radio mayor (por ejemplo  $d_4$ ). Por lo tanto el tiempo de relajación térmica sería mayor para el caso de las partículas de radio menor ( $d_1$ ) y como consecuencia la difusividad térmica sería menor. Así para el caso de las partículas de radio  $d_4$  correspondería una difusividad mayor.

## **5. Conclusiones**

Los resultados obtenidos indican que un incremento en el tamaño de las nanopartículas de oro incrementa la difusividad térmica del nanofluido ya que las nanopartículas inducen una mejor transferencia de calor. De nuestros resultados es posible obtener una relación entre la difusividad térmica efectiva de los nanolíquidos y el tamaño medio de las nanopartículas.

## Agradecimientos

Los autores agradecen a las agencias mexicanas, CONACYT, COFAA, CGPI por el soporte financiero de este trabajo. Uno de los autores (A. Cruz Orea) esta agradecido por el financiamiento parcial de CONACYT proyecto No. 43252-R

## REFERENCIAS

1. Q. Xue, W.M. Xu, *Material Chemistry and Physics* **90** (2005) 298.
2. O. M. Wilson, K. Hu, D.G. Cahill, P. V. Braun, *Physics Review* **B66** (2002) 224301.
3. M. Maillard, M. P. Pileni, S. Link M. A. El-Sayed, *J. Phys. Chem.* **B 108** (2004) 5230.
4. V. Zharov, D. Lapotko, *Rev. Sci. Instrum.* **74** (2003) 785.
5. J. Park, V. Privman, E. Matijevic, *J. Phys. Chem.* **B 105** (2001) 11630.
6. J. Shen, R. D. Lowe and R. D. Snook, *Chemical Physics* **165** (1992) 385.
7. R. Carvajal Valdez, A Lomeli Mrjia, J. L. Jiménez Pérez, A. Cruz Orea, S. Tomas Velásquez, *Rev. Sup. Y Vac.* **17(4)** (2004) 7
8. P.Mulvaney, *Langmuir* **12** (1996) 788
9. P.R.B. Pedreira, L.Hirsch, J.R.D. Pereira, A.N. Medina, A.C. Bento, M.L. Baesso, *Rev. Sci. Instrums.* **74** (2003) 808

## FIGURAS

**Fig. 1.** Esquema experimental de la lente térmica

**Fig. 2.** Espectro de absorción óptico de fluido que contiene nanopartículas de Au

**Fig. 3.** Imagen de nanopartículas de Au en Microscopia electrónica de transmisión para una concentración de ion metálico de 0.096 mmol en 50 ml de agua.

**Fig. 4.** Evolución de la señal de TL para nanopartículas de Au (tamaño de 13.9 nm) los símbolos (o) representan los datos experimentales, y la línea sólida representa el mejor ajuste de la Ec. 1 a los datos experimentales.

**Fig. 5.** Difusividad térmica obtenida por la técnica TL en función del tamaño promedio de las nanopartículas.

Fig. 1

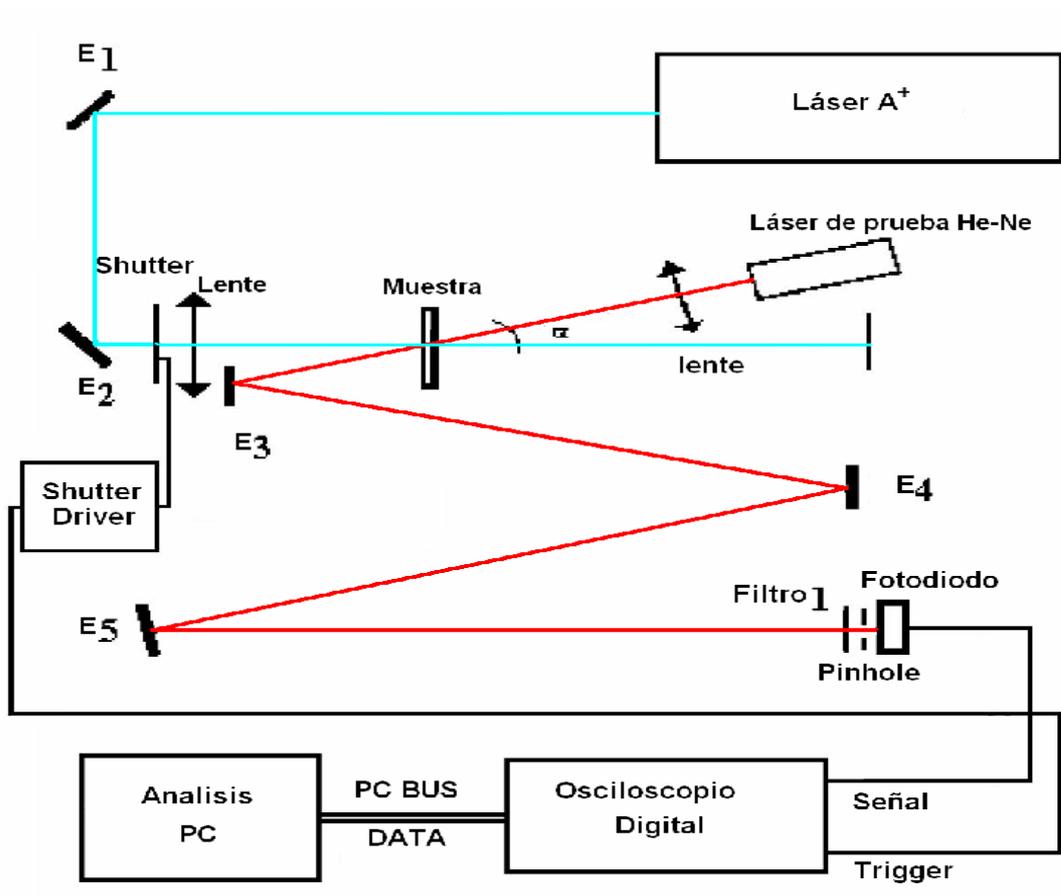
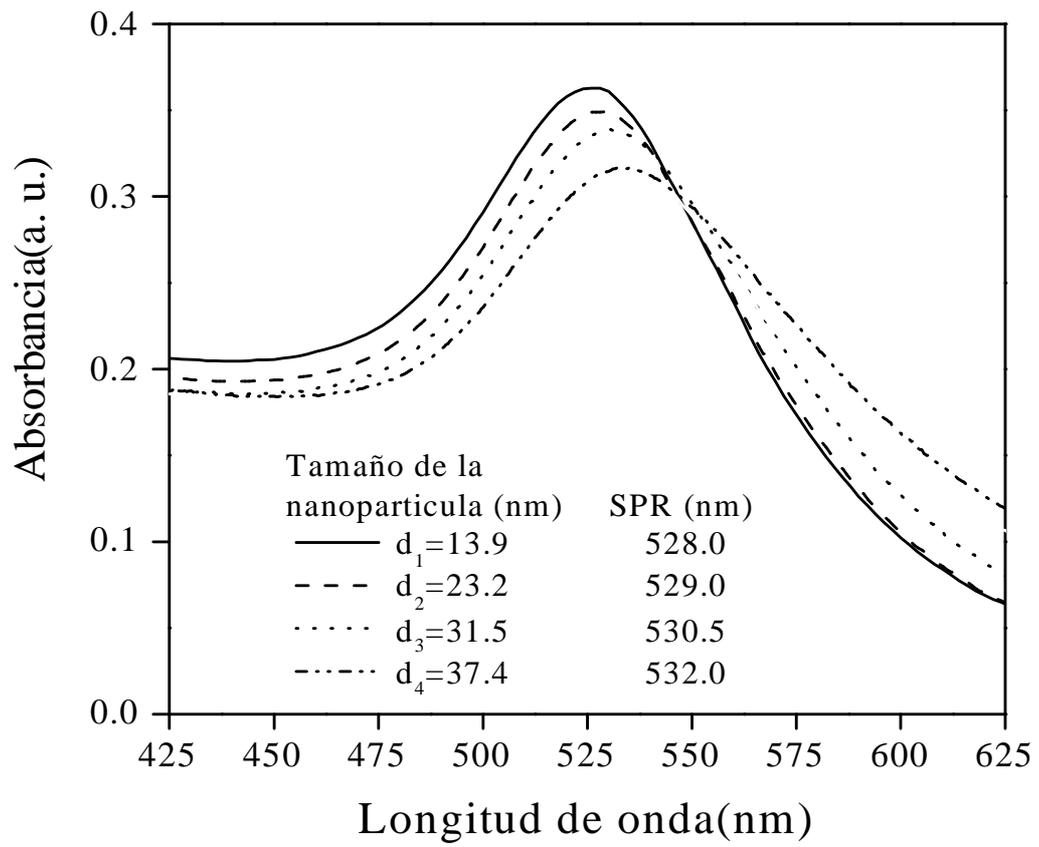
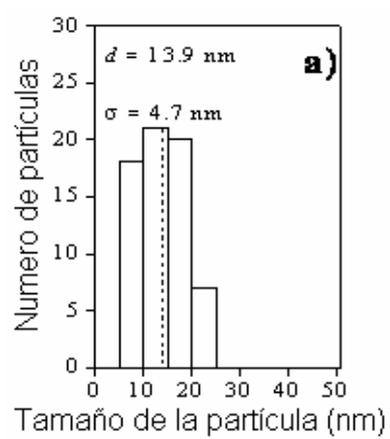
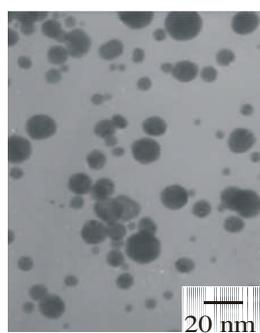


Diagrama de la lente termica.

Fig. 2



**Fig. 3**



**Fig. 4**

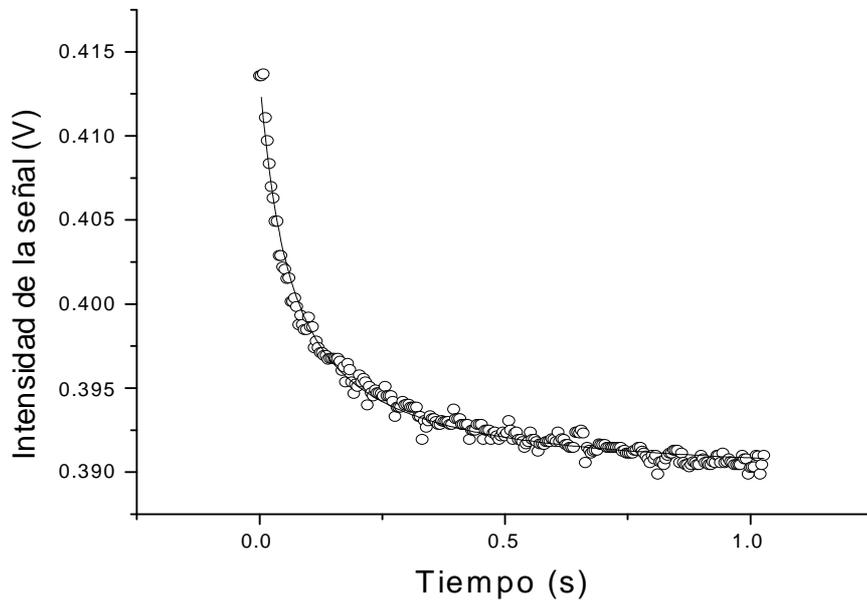


Fig. 5

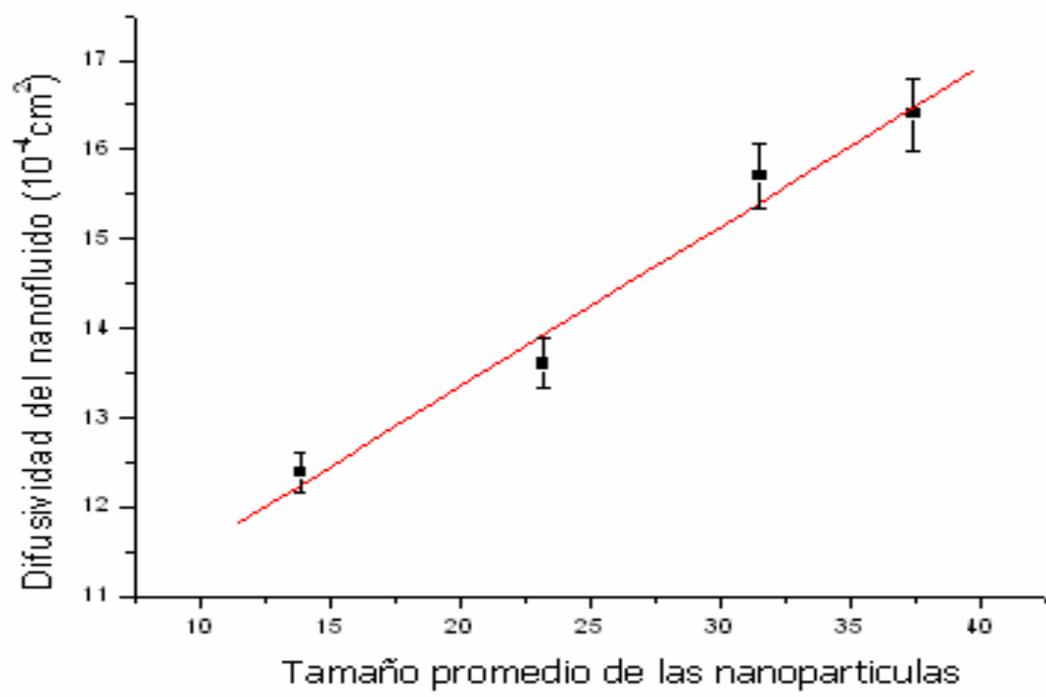


Tabla I

Tamaño de las partículas (nm)	$t_c$ ( $10^{-3}$ s)	$\Theta$ ( $10^2$ )	$\alpha$ ( $10^{-4}$ cm <sup>2</sup> /s)
$d_1=13.9$	$3.23 \pm 0.06$	$10.953 \pm 0.028$	$12.4 \pm 0.2$
$d_2=23.2$	$2.94 \pm 0.06$	$10.787 \pm 0.028$	$13.6 \pm 0.3$
$d_3=31.5$	$2.54 \pm 0.06$	$9.801 \pm 0.031$	$15.7 \pm 0.4$
$d_4=37.4$	$2.44 \pm 0.06$	$10.114 \pm 0.032$	$16.4 \pm 0.4$

# Thermal diffusivity determination of Protoporphyrin IX solution mixed with gold metallic nanoparticles

R. Gutiérrez Fuentes<sup>(1)</sup>, J. F. Sánchez Ramírez<sup>(1)</sup>, J.L. Jiménez Pérez<sup>(1)</sup>, J. A. Pescador Rojas<sup>(1)</sup>,  
E. Ramón-Gallegos<sup>(2)</sup>, A. Cruz-Orea<sup>(3)</sup>

<sup>(1)</sup> *CICATA-IPN, Legaria 694, Col. Irrigación, 11500 México D.F., México*

<sup>(2)</sup> *Environment Citopathology Laboratory. Department of Morphology.  
Escuela Nacional de Ciencias Biológicas del IPN. Carpio y Plan de Ayala S/N,  
Col. Sto. Tomás, 11340 México D.F., México*

<sup>(3)</sup> *Physics Department, CINVESTAV-IPN, A.P. 14-740, 07360 México D.F., México*

## Abstract

Nanoparticles appear to be ideally suited for applications in targeted thermal effects in medical therapies and photo thermally activated drug delivery, all depend critically on the thermal transport between the nanoparticles and the surrounding liquid. In this work we used thermal lens spectroscopy (TLS) to determine the thermal diffusivity of protoporphyrin IX (PpIX) solution mixed with gold metallic nanoparticles. We have used PpIX disodium salt (DS), in a HCl solution at 25%. Fluids containing Gold (Au) nanoparticles with different concentrations were prepared and added to the PpIX solution. From each solution it was obtained its optical absorption spectrum, by using UV-Vis spectroscopy, and also TEM was used in order to obtain the gold nanoparticle size. From the TLS signal intensity it was possible to determinate the characteristic time constant of the transient thermal by fitting the experimental data to the theoretical expression for transient thermal lens. From this characteristic time, it was obtained the thermal diffusivity for each solution. The results show that, the thermal diffusivity of PpIX mixed with gold nanoparticle increase with the increase of nanoparticle metallic concentration, enhancing the thermal diffusivity in the solution. Our investigations are devoted at improving the thermal treatments of drugs for medical applications.

\*<sup>1</sup>To whom correspondence should be addressed. E-mail: jimenezp@fis.cinvestav.mx

**KEY WORDS:** *nanoparticles, thermal properties of small particles, TEM*

## 1. INTRODUCTION

Metal nanoparticles have been proposed as targeted thermal agents for use in medical therapies and drug delivery [1-4] and could extend the precision of thermal effects below cellular dimensions [4]. Gold nanoparticles are leading candidate materials for these applications because of their biocompatibility and because well developed surface chemistries are available to functionalize Au nanoparticles for attachment to selected biological molecules or materials. Many research groups have studied how the environment of a nanoparticle affects the decay of the particle temperature [5-8] but these data, in most cases, have not been analyzed quantitatively to extract information about the thermophysical properties or microstructure of the material surrounding the nanoparticle.

In the photodynamic therapy (PDT), porphyrins are currently used as photo sensitizers of cancerous tumors, thus, is important to measure their distribution in tissues, mainly in relation to the possible side effects after their injection into patients [9]. Among these porphyrins stands out the protoporphyrin IX (PpIX) which is induced by  $\delta$ -aminolevulinic acid (ALA) being accumulated in high concentrations in cancerous cells and in low concentrations in normal cell [9]. It is important to determine the thermal diffusivity of the nanoparticles and the surrounding liquid (PpIX and water).

Thermal Lens spectroscopy (TLS) offers some advantages in the field of photosensitization. One of the most distinctive features of this technique is its capability for the analysis of semitransparent, as well as its high sensitivity. The time-resolved methods permits the measurement of the development of the thermal lens in a short time, and the optical absorption coefficient and thermal diffusivity of a sample can be absolutely measured [10, 11]. Furthermore, it has been proved that that the dual-beam thermal lens measurement is independent of light scattering [12]. TLS, therefore, is suitable for thermal diffusivity measurements of the nanoparticles and surrounding liquid.

The purpose of this work is to determine the thermal diffusivity of PpIX for different concentration with gold metallic nanoparticles. Our investigations are devoted at improving the thermal treatments of drugs for medical applications.

## 2. MATERIALS AND METHODS

Gold nanoparticles in aqueous solution were synthesized using ascorbic acid (AA) as reductant [13]. The reduction of  $\text{HAuCl}_4$  was carried out as follows: solutions of  $\text{HAuCl}_4$  (0.033 mmol in 25 mL of water) and poly (N-vinyl-2-pyrrolidone) (PVP, 25 mg in 20 mL of water) were prepared by dissolving the  $\text{HAuCl}_4$  crystals and PVP in water. Both solutions were mixed to produce a Au (III) ion solution containing PVP. Then an aqueous solution of AA (0.033 mmol in 5 mL of water) was added to the resulting solution at room temperature. A colloidal solution containing metallic particles was formed after the addition of AA solution in the mixture solution. Three solutions of PpIX disodium salt (5 mL, 400  $\mu\text{g/mL}$ , to 25% of HCl) were mixed at room temperature with 1 mL, 2.5 mL y 5 mL of the colloidal Au solution to produce PpIX-Au nanocluster. The volume was adjusted to 10 mL with water and was placed in a quartz cuvette with 1 cm thick for the optical and thermal measurements. The experiments were performed at room temperature.

A Shimadzu UV-VIS 3101PC double beam spectrophotometer was used to record the absorption spectra of fluids. Particle sizes and size distribution were evaluated by TEM, using a JEOL-JEM200 microscope. For TEM observations, a drop of colloidal solution was spread on a carbon-coated copper micro grid and dried subsequently in vacuum. Gold particles with average size ranging from 13.9 nm were measured. The TL effect of such PpIX-Au nanocluster assemblies was based on their laser-induced heating and time resolved monitoring on the thermal effects in the resultant final dispersion.

### 3. THERMAL LENS MEASUREMENTS

In the dual-beam thermal lens measurements a sample is placed in a TEM<sub>00</sub> Gaussian laser beam (excitation beam), and a temperature rise is produced by non-radiative decay processes following the optical energy absorption. Since the refractive index of the sample is changed with the temperature, a refractive index gradient is produced, crating a lens-like optical element, the so-called thermal lens. A weak TEM<sub>00</sub> Gaussian laser beam (probe beam), which is co-linear with the excitation beam, passing through the thermal lens, will be affected, resulting in a variation in its spot size and hence intensity at the sample can be obtained. A theoretical model for a continuous-wave (CW) laser induced mode-mismatched dual-beam TLS has been developed [11]. And the variation of the intensity in the centre of the probe beam caused by the thermal lens can be expressed as:

$$I(t) = I(0) \left[ 1 - \frac{\theta}{2} \tan^{-1} \left( \frac{2mV}{[(1+2m)^2 + V^2] \frac{t_c}{2t} + 1 + 2m + V^2} \right) \right]^2 \quad (1)$$

where:

$$m = \left( \frac{\omega_{1p}}{\omega_e} \right)^2; \quad V = \frac{Z_1}{Z_c}; \quad \theta = - \frac{P_e A_e l_0}{k \lambda_p} \left( \frac{dn}{dT} \right)_p$$

and

$$t_c = \frac{\omega_e^2}{4D} \quad (2)$$

Here I(0) is the initial intensity when t or  $\theta$  is zero, P<sub>e</sub> is the excitation beam power (W), A<sub>e</sub> is the absorption coefficient (cm<sup>-1</sup>), l<sub>0</sub> is the sample thickness,  $\lambda_p$  is the probe beam wavelength (cm), dn/dT is the refractive index change of the sample with temperature (K<sup>-1</sup>), Z<sub>c</sub>= $\pi\omega_{0p}^2/\lambda$  is the confocal distance (cm), Z<sub>1</sub> is the distance of the probe beam waist from to sample, D= $\kappa/(\rho c)$  is the thermal diffusivity of the sample (cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>),  $\kappa$  is the thermal conductivity (J s<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>),  $\rho$  is the density of the sample (g cm<sup>-3</sup>), c is the specific heat of the sample (J g<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>) and t<sub>c</sub> is the characteristic thermal time constant (s).  $\theta$  and t<sub>c</sub> can be determined by measuring the time-resolved intensity signal, I(t), and fitting Eqn. 1;  $\omega_e$ , Z<sub>c</sub>,  $\omega_{0p}$  can be obtained from the spot size measurements [11]. The

thermal diffusivity,  $D$ , can be determined from  $t_c$  in Eqn. 2. The mathematical expression Eqn. 1 is simple and is convenient to use. However, this model assumes the sample is an infinite medium both in the radial and axial directions (in cylindrical coordinates in the sample).

#### 4. EXPERIMENTAL

The experimental apparatus for time-resolved measurement of gold nanoparticle in water solution sample is shown in Fig. 1. The excitation laser is a Ar+ laser at 514 nm, which was focused by one converging lens, and the sample was put at the focal plane lens. Exposure of the sample to the excitation beam was controlled by means of a shutter (that was connected directly to trigger a digital oscilloscope), which was put at the focal plane of lens. The He-Ne probe beam of 4 mW was focusing by a lens, the probe beam was incident on the sample and carefully centred to pass through the thermal lens to maximize the thermal lens signal. After passing through the sample the probe beam was reflected by mirrors  $M_3$ ,  $M_4$  and  $M_5$  to a pinhole mounted before a photodiode or photodetector. A band-pass filter 1, at the He-Ne laser wavelength was placed over photodiode to prevent stray light entering the photodetector. The spot size of the probe beam at the pinhole was 10 cm because of scattering by sample, and the radius of the pinhole used here was 0.5 cm. The output of the photodiode was coupled to the digital oscilloscope. The parameters of the experimental set-up such as  $\omega_e$ ,  $Z_c$ ,  $\omega_{0p}$ ,  $\omega_{1p}$  were measured as described in [11].

#### 5. RESULTS AND DISCUSSION

Figure 2 shows a typical optical absorption spectrum of PpIX solution and samples PpIX(1), PpIX(2) and PpIX(3) with Au particles concentrations of 0.001008, 0.00504 and 0.01008 mmol in 25 ml of water, respectively. In the spectrum is possible to observe that PpIX have a strong optical absorption band, with a maximum at 404 nm, which is known as Soret band, characteristic of porphyrins [14], and also other characteristic peak appear at 552 nm. The samples that have PpIX solution with nanoparticles (PpIX (1), (2) and (3)) we observe that there are a desdoblamiento mínimo near of 1nm. También vemos que la intensidad de la PpIX (2.55 a.u.) aumenta con la concentración de la nanopartícula, por ejemplo para el caso del pico de la PpIX (3) aumenta a 2.99 a.u. Figure 3 shows the TEM images and corresponding size distribution of the Au nanoparticles. Formation of nanoparticles is clear from the TEM micrographs. The average size of the ranking from 13.9 to 30 nm, is increased with the increase of Au ions in the mixture solution.

Figures 4,5,6 and 7 show the normalized time resolved thermal lens signal of the PpIX solution without concentration of gold metallic nanoparticle, the symbols (o) represent the experimental points and solid lines correspond to their best fitting to Eq. 1, leaving  $\theta$  and  $t_c$  as adjustable parameters. The fit was found the values of  $\theta = 0.32 \pm 0.00074$  and  $t_c = 0.00234 \pm 0.00003$  ms corresponding to the thermal diffusivity  $D = 17.094 \pm 0.00074 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$  were found. This value is near to thermal diffusivity of water ( $D_{\text{water}} = 1.4 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$  [15]). Figs. 2, 3 and 4 show the transient thermal lens signal for different concentrations of gold metallic nanoparticles in PpIX. From the best fitting of the equation 1 to the experimental data, it was obtained the thermal diffusivities of the samples PpIX(1), PpIX(2) and PpIX(3). Table I summarizes the thermal diffusivity values obtained from the fitting the experimental data to Eq.1 It can be seen that there is an increase in the fluid thermal diffusivity when Au particle concentration increases. A possible explanation, of this increment in the thermal diffusivity with Au particle concentration increases, se deva a una fuerte interacción electrostática entre la PpIX con la nanopartícula de Au,

esto implicaría una mayor concentración de nanopartículas por unidad de volumen en la PpIX, por lo que la intensidad del pico de absorvancia crece (vea Fig. 2), [16]. Por lo tanto el aumento de la concentración de partículas increase the surface modes (associated with lattice vibrations). A laser excitation would lead to the generation of hot electron, electron-phonon and phonon-phonon [17]. The energy deposited into the phonon modes is subsequently transferred to the surrounding medium. Así cuando se aumenta la concentración de partículas en la PpIX, aumenta la intensidad de la absorvancia y la difusividad térmica en el medio, vea la tabla I.

## **5. CONCLUSIONS**

From TL it was obtained the thermal diffusivity PpIX and PpIX mixed with gold nanoparticles at different concentration, in water solution. The results show that the thermal diffusivity of PpIX, mixed with gold nanoparticles, increase of Au particle concentration, enhancing the thermal diffusivity in the solution. The determination of this constant thermal is very important in PDT in order to know the transmission heat between photosensitizers (as porphyrins) and nanoparticle that are used in cancerous tumors.

## **ACKNOWLEDGMENTS**

The authors are thankful to the Mexican Agencies, CONACYT, COFAA, CGPI for financial support of this work. One of the authors (A. Cruz Orea) is grateful for the partial financial support from CONACYT project No. 42252-R

## REFERENCES

1. K. Hamad Schifferli, J.J. Schwartz, A.T. Santos, S.G. Zhang, J.M. Jacobson, *Nature* **415**: 152 (2002).
2. C. Loo, A. Lin, L. Hirsch, M. H. Lee, J. Barton, N. Halas, J. West, R. Drezek, *Technol. Cancer Res. Treat.* **3**: 33 (2004).
3. D. P. O'Neal, L.R. Hirsch, N.J. Halas, J.D. Payne, J.L. West, *Cancer lett.* **209**: 171 (2004).
4. G. Huttman, R. Birngruber, *IEEE J. Sel. Top. Quantum* **5**: 954 (1999).
5. S. Link, A. Furube, M. B. Mohamed, T. Asahi, H. Masuhara, M.A. El-Sayed, *J. Phys. Chem. B* **106**: 945 (2002).
6. J.Y. Bigot, V. Halte, J.C. Merle, A. Daunois, *Chem Phys.* **251**: 181 (2000).
7. J.Z. Zhang, *Acc. Chem. Res.* **30**: 432 (1977).
8. M.B. Mohamed, T. S. Ahmadi, S. Link, M. Braun, M.A. El-Sayed, *Chem Phys. Lett.* **343**: 55 (2001).
9. J.C. Kennedy, R.H. Pottier, D.C. Pross, *J. Photochem. Photobiol. B: Biol.* **6**: 143 (1990).
10. J. Shen, R. D. Lowe, R. D. Snook, *Chemical Physics* **165**: 385 (1992).
11. J.F. Power, H. Langford, *Anal. Chem.* **60**: 842 (1989).
12. J. Shen, R.D. Snook, *J. Appl. Phys.*, **73**: 5286 (1993).
13. J. Park, V. Privman, E. Matijevic, *J. Phys. Chem. B* **105**: 11630 (2001).
14. M. Gouterman, *in the Porphyrins, vol. III, Physical Chemistry*, Part A. edited by D. Dolphin (Academic, London 1978), Chap.1.
15. R.C. Weast, *Handbook of Chemistry and Physics 67 ed.* (Chemical Ruber Corp., Boca Raton, Fl., 1986-1987).
16. P. Mulvaney, *Langmuir*, **12**: 788-800 (1996).
17. N. Chandrasekharan, P.V. Kamat, J. Hu, G. Jones II, *J. Phys. Chem.* **B104**: 11103 (2000).

Table I.

Sample	$t_c (10^{-3})$	$\theta (10^{-2})$	Diffusivity ( $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$ )
PpIX	2.62±0.03	37.62±0.06	15.26±0.17
PpIX(1)	2.02±0.03	44.59±0.12	19.80±0.29
PpIX(2)	1.91±0.02	40.83±0.07	20.94±0.23
PpIX(3)	1.56±0.02	33.08±0.08	25.64±0.32

#### Figure Captions

**Fig. 1.** Schematic representation of the TL experimental setup

**Fig. 2.** Optical Absorption spectra of PpIX and PPIX containing Au nanoparticles prepared with different concentration of metal ions.

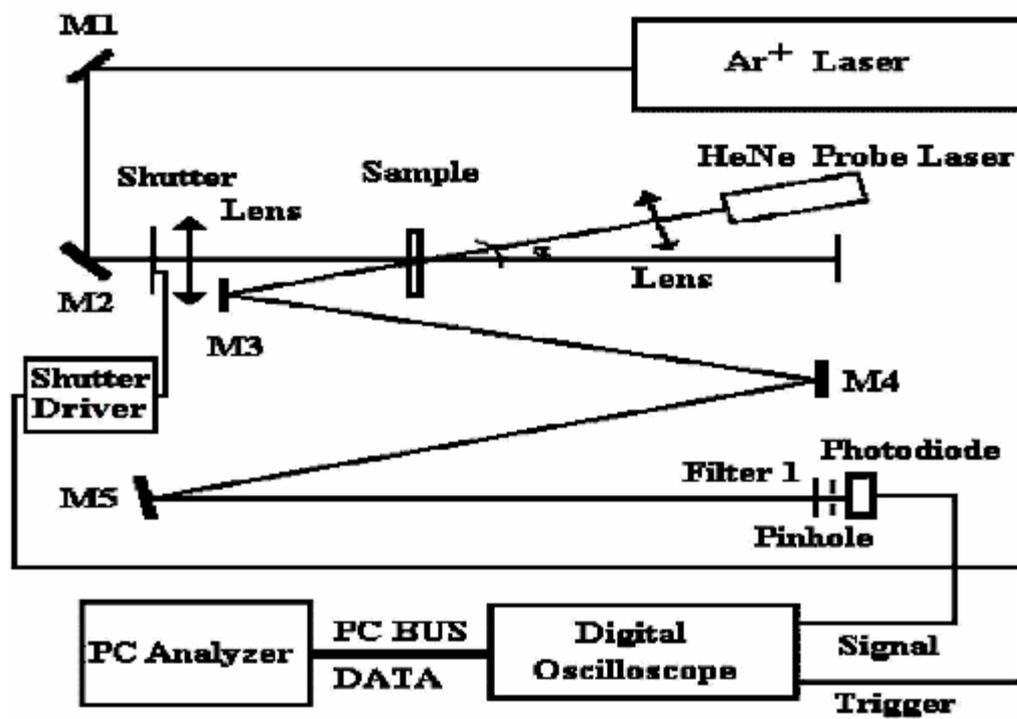
**Fig. 3.** Electron micrographs and particle size histograms of Au nanoparticles prepared with different concentration of metal ions: 0.096 mmol in 50 ml of water. Average Size  $d$  and standard deviations  $\zeta$  are reported.

**Fig. 4.** Time evolution of the TL signal for PpIX. Symbols represent the experimental data and solid line, beneath the points, the best fitting to Eq. (1).

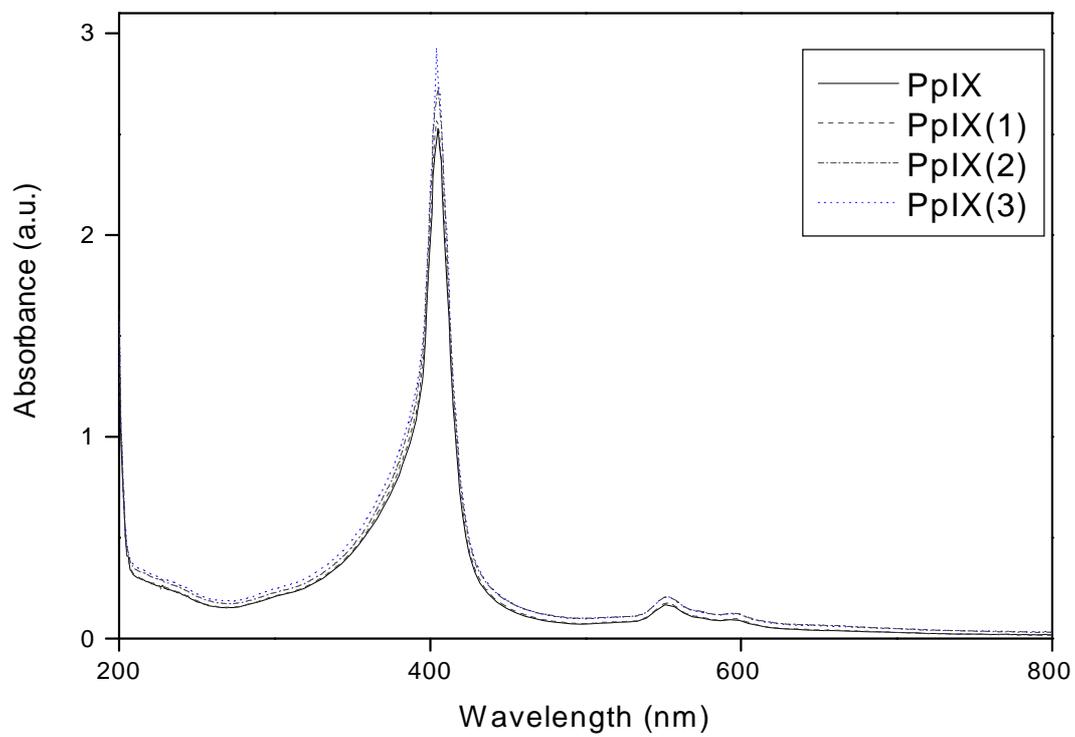
**Fig. 5.** Time evolution of the TL signal for PpIX (1) with gold nanoparticles. Symbols (o) represent the experimental data and solid line, is the best fit to Eq. (1).

**Fig. 6.** TL signal as a function for PpIX(2) with gold nanoparticles. The experimental data are represent by (o) and solid line, corresponds to, the best fit to Eq. (1).

**Fig. 7.** Time evolution of the TL signal for PpIX(3) with gold nanoparticles. Symbols represent the experimental data and solid line, beneath the points, is the best fit to Eq. (1).



TL experimental set up.



**FIG. 2**

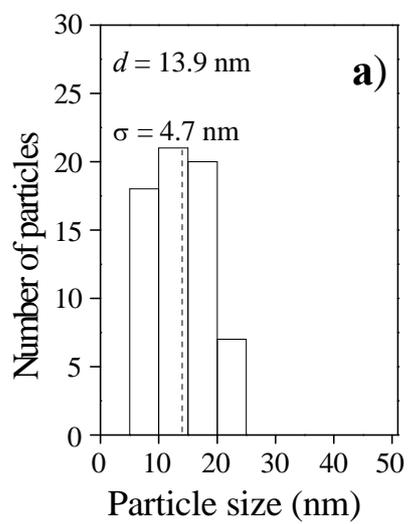
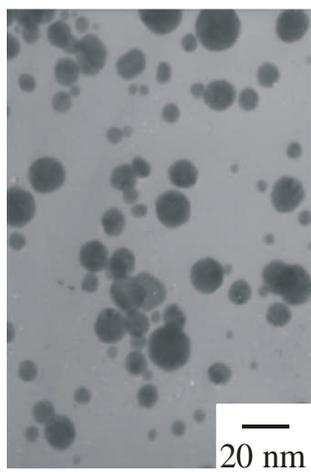


FIG. 3

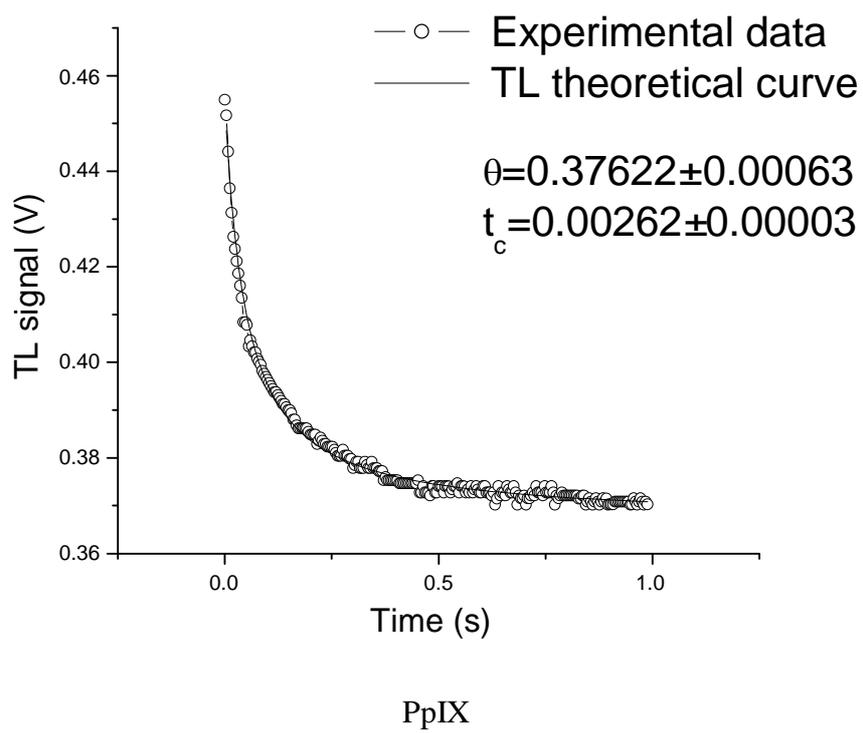


FIG. 4

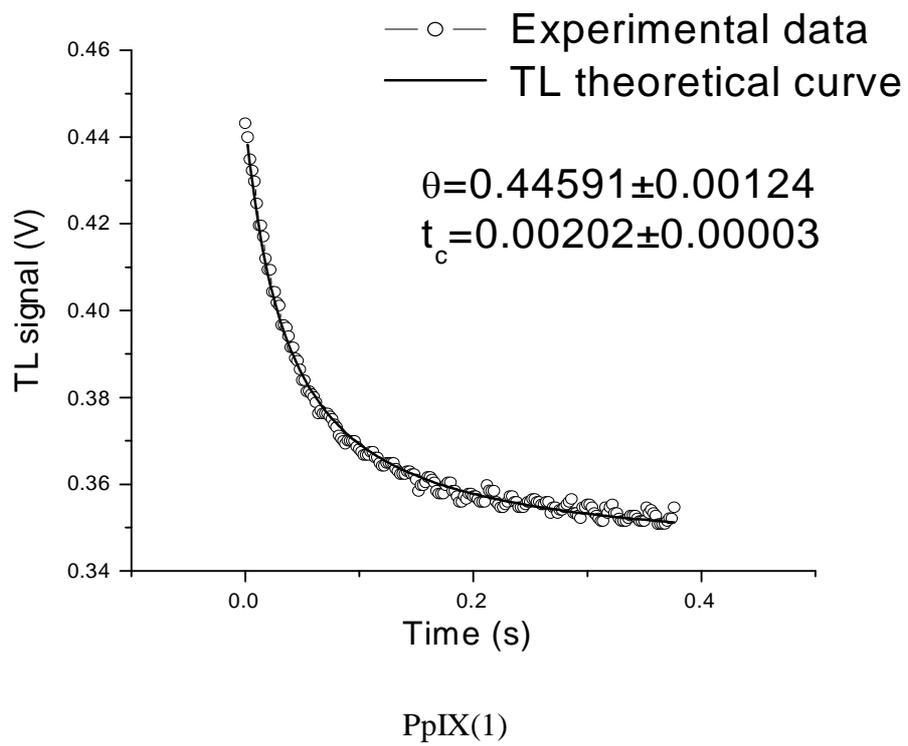


FIG. 5

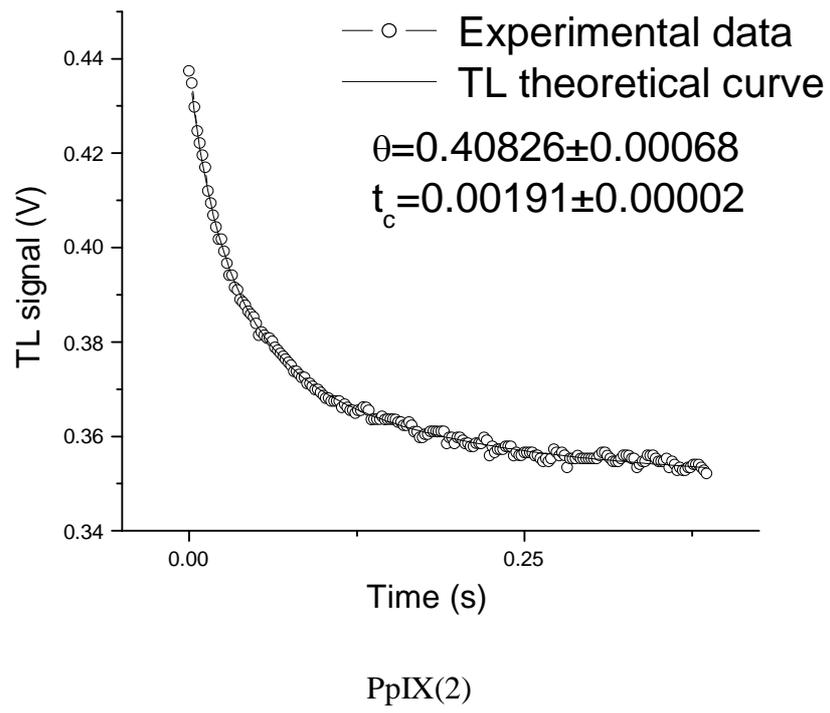
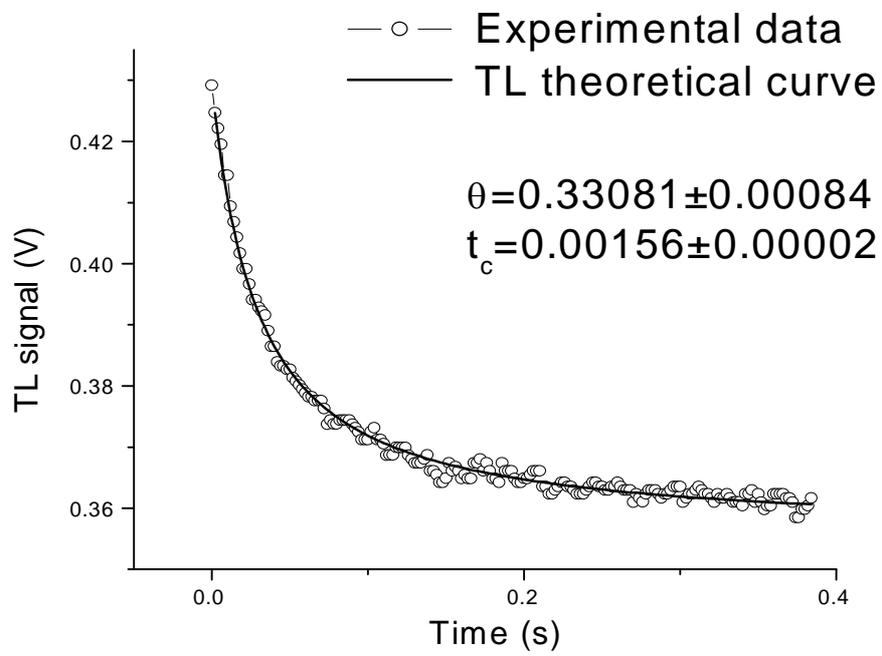


FIG. 6



PpIX(3)

FIG.7