



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL



**CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIA APLICADA Y
TECNOLOGÍA AVANZADA**

**ESPECTROSCOPIA DE LENTE TÉRMICA Y Z-SCAN APLICADAS A LA
CARACTERIZACIÓN TÉRMICA-ÓPTICA DE NANOFUIDOS**

T E S I S

**Para obtener el grado de
Doctor en Tecnología Avanzada**

Presenta

M. en T.A. Rubén Gutiérrez Fuentes

Directores

Dr. José Luís Jiménez Pérez

Dr. José Francisco Sánchez Ramírez

México D.F., Noviembre 2013



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de México, D. F. siendo las 12:00 horas del día 13 del mes de noviembre del 2013 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de la Tesis, designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de CICATA-Unidad Legaria para examinar la tesis titulada:
Espectroscopia de lente térmica y z-scan aplicadas a la caracterización térmica-óptica de nanofluidos

Presentada por el alumno:

Gutiérrez	Fuentes	Rubén
Apellido paterno	Apellido materno	Nombre(s)
		Con registro:
		A 0 7 0 0 5 0

aspirante de:

Doctorado en Tecnología Avanzada

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

LA COMISIÓN REVISORA

Directores de tesis

Dr. José Luis Jiménez Pérez

Dr. José Francisco Sánchez Ramírez

Dr. Miguel Ángel Aguilar Frutis

Dr. Antonio Gustavo Juárez Gracia

Dr. Daniel Sánchez Guzmán

PRESIDENTE DEL COLEGIO DE PROFESORES

Dr. José Antonio Calderón Arenas

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIA
MATERIALES Y TECNOLOGÍA AVANZADA
DEL I.P.N.




INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

CARTA CESIÓN DE DERECHOS

En la Ciudad de México, D.F. el día 21 del mes de octubre del año 2013, el que suscribe M. en T. A. Rubén Gutiérrez Fuentes alumno del Programa de Doctorado de Tecnología Avanzada, con número de registro A070050, adscrito al CICATA- Unidad Legaria, manifiesto que es el autor intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección de los Doctores José Luis Jiménez Pérez y José Francisco Sánchez Ramírez y cede los derechos del trabajo titulado: Espectroscopia de lente térmica y z-scan aplicadas a la caracterización térmica-óptica de nanofluidos, 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 directores del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a las siguientes direcciones ruben_tol@yahoo.com.mx, jimenezp@fis.cinvestav.mx y jfsanchez@ipn.mx. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.


M. en T. A. Rubén Gutiérrez Fuentes
Nombre y firma del alumno

Agradecimientos

A Dios por que todo se lo debo a Él.

Al Dr. José Luis Jiménez Pérez y Dr. José Francisco Sánchez Ramírez, Profesores e investigador de UPIITA-IPN que por su gran apoyo he podido realizar este trabajo de investigación.

A mi esposa e hijas, por su amor y paciencia.

A todo el personal de CICATA-IPN y en especial a Dr. José Antonio Calderón, Dr. Fernando Trejo, Laura Vega y Lety Cardona.

A la Ing. Arlette Navarrete Cruz de la UPVT, por las facilidades brindadas a la realización de este trabajo.

A los doctores que revisaron este trabajo: Miguel Angel Aguilar Frutis, Antonio Gustavo Juárez Gracia, Daniel Sánchez Guzmán y Jorge Ramírez Franco.

A CONACYT, COMECYT, ICyT-DF y al Instituto Politécnico Nacional por su apoyo económico a lo largo de esta tesis.

Dedicatoria

A mi esposa Angie, e hijas: Vasti, Keren y Nissi como fuente de mi inspiración

A mis Padres y hermanos

RESUMEN

En los últimos años tanto la Espectroscopia de Lente Térmica (TLS *por sus siglas en inglés de thermal lens spectroscopy*), como la técnica de Z-scan (o barrido en Z) han tenido un alto desarrollo, debido a su gran versatilidad de aplicaciones en el estudio termo-óptico en la nanociencia y la nanotecnología tales como en la caracterización de nanomarcadores biológicos tipo semiconductores, sensores químicos y biológicos, transporte de energía, nanomateriales térmicos, en la terapia fototérmica y medicina, en fotocatalisis, y muy recientemente en la caracterización de los nuevos sistemas de nanofluidos (nanopartículas dispersadas homogéneamente en un líquido).

En este trabajo de tesis se implementan por primera vez, en el laboratorio de nanofotónica y propiedades fototérmicas de la UPIITA-IPN, las técnicas de TLS y Z-scan para caracterizar diferentes tipos de nanofluidos variando su concentración, tipo, tamaño de nanopartículas y líquido circundante; para determinar su difusividad térmica y su índice de refracción no lineal, respectivamente. En general, la síntesis de las nanopartículas metálicas se realizó mediante el proceso de reducción química de iones metálicos en presencia de un polímero como estabilizador. Los nanofluidos que se caracterizaron con TL (lente térmica) fueron: nanopartículas (NPs) de Au en un medio de cultivo, NPs de Au con varios solventes, NPs del tipo Au (núcleo) / Ag (coraza) en agua y NPs semiconductoras de TiO₂, para estas últimas se usó el método de Sol-Gel. En los resultados se observa un aumento de la difusividad térmica en el líquido por presencia de las nanopartículas por ejemplo para el medio de cultivo con NPs de oro con un tamaño de 10 nm para una razón de concentración de (1/1), se obtuvo una difusividad térmica de $21.27 \pm 0.20 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$ comparado con el valor obtenido del medio de cultivo sin NPs de $15.26 \pm 0.17 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$ se observa un incremento considerable de 39 % de la difusividad térmica del medio. Para el caso de nanofluidos con NPs bimetálicas con estructura núcleo/coraza Au/Ag respectivamente, el que tuvo mayor difusividad fue de $23.39 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$ de la muestra con relación 1/6 de Au/Ag respectivamente, con un aumento del 67% respecto a la difusividad del agua. Por otro lado para los nanofluidos de nanopartículas de TiO₂ también presentaron un aumento en la difusividad térmica del orden de 20 % con respecto a la difusividad térmica del agua.

Para el caso de Z-scan se caracterizaron nanofluidos de nanopartículas de Au/Pd en una solución de etanol, con tamaño medio de las NPs entre 3 a 5 nm, para encontrar el índice de refracción no lineal, donde se obtuvieron magnitudes del índice de refracción no lineal del orden de $10^{-8} \text{ cm}^2/\text{watt}$. Los resultados muestran que el índice de refracción no lineal tiende a ser no lineal con el incremento de la concentración (Au/Pd). Estos resultados muestran que el nanofluido Au/Pd tiene valores significativos del índice de refracción no lineal, además este puede ser un buen candidato para un material óptico no lineal.

Los estudios de las propiedades ópticas, térmicas de nanofluidos están relacionados con aplicaciones importantes en diferentes líneas de nanofluidos como la terapia fotodinámica, fotocatalizadores y estudios del transporte térmico de nanofluidos.

Adicionalmente y como parte de la caracterización se usaron las espectroscopias UV-vis, microscopia electrónica de transmisión (TEM) y técnica fotopiroeléctrica (PPE) para encontrar su absorción óptica, tamaño y distribución de las NPs.

Abstract

In recent years both Thermal Lens Spectroscopy, as the Z-scan technique have had a highly developed, due to the versatility of applications in thermo-optical study in various fields of nanoscience and nanotechnology such as in characterization of biological nano-markers, chemical and biological sensors, energy transport, thermal materials, and photothermal therapy in medicine, catalysis, and more recently in the characterization of new systems nanofluids (nanoparticles homogeneously dispersed in a liquid).

In this thesis are mounted and optimized for first time in the laboratory of nanophotonics and photothermal characterization in UPIITA-IPN, the TLS and Z-scan techniques for characterize different types of nanofluids varying its concentration, type and size of nanoparticles surrounding liquid, to determine the thermal diffusivity and nonlinear refractive index, respectively. In general, the synthesis of metal nanoparticles was performed by the chemical reduction process in the presence of metal ions as a polymer stabilizer. The nanofluids characterized with TL were: nanoparticles (NPs) of Au in a culture medium, Au NPs with various solvents, NPs Au (core) / Ag (shell) in water and TiO₂ semiconductor NPs, for latest, the sol-gel method was used. The results showed an increase in the thermal diffusivity in the liquid by the presence of the nanoparticles, for example for the medium with gold NPs with a size of 10 nm for a concentration ratio (1/1), a thermal diffusivity of $21.27 \pm 0.2 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 / \text{ s}$ was obtained. If this value is compared with the value obtained from the culture medium without NPs of $15.26 \pm 0.17 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 / \text{ s}$ it is observed a significant increase of 39% of the thermal diffusivity of the medium. For the case of nanofluids with bimetallic NPs with core / shell Au / Ag respectively, the higher value obtained for diffusivity was $23.39 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 / \text{ s}$ for the sample with 1/6 of Au / Ag ratio, respectively, with an increased 67% compared to water diffusivity. The other hand to nanofluids with TiO₂ nanoparticles, increase the thermal diffusivity of about 20 % compared to the thermal diffusivity of water.

For the case of Z-scan, nanofluids of Au /Pd nanoparticles in a solution of ethanol with NPs average size between 3 to 5 nm were characterized, in order to find the non-linear refractive index. For the nonlinear refractive index, magnitudes in the order of $10^{-8} \text{ cm}^2/\text{watt}$ were obtained. The results show that the nonlinear refractive index tends to be non-linearly with increasing concentration (Au / Pd). These results show that the nanofluido Au/Pd have significant values of nonlinear refractive index, and this may be a good candidate for a nonlinear optical material. The studies of the optical-thermal properties nanofluids are related to important applications in different lines nanofluids as photodynamic therapy, photocatalysts and thermal transport studies of nanofluids.

Additionally, as part of the characterization UV-vis spectroscopy, transmission electron microscopy (TEM) and technical fotopiroeléctrica (PPE) were used in order to find their optical absorption, size and distribution of the NPs.

GLOSARIO DE TERMINOS

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 mayor al de menor 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 formando 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 y en contacto.

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 unidad de masa por cada grado kelvin de elevación de temperatura

Coefficiente de absorción óptica A : Es la razón de absorción de radiación óptica a medida que penetra en un material, y es una propiedad característica del material, y varía 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 : Es el 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 ρ : 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 este sistema a otros estados de energía.

Fase ϕ : 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 λ : Distancia de cualquier punto de una onda a un punto que tenga la misma fase en el subsiguiente ciclo. La longitud de onda λ , es igual a la velocidad de la fase v , dividida entre la frecuencia, f .

Nanofluido: líquido como el agua y el etil glicol, con nanoestructuras dispersas homogéneamente en él.

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^{-1}
C	Capacidad calorífica	J K^{-1}
c	Calor específico	$\text{J g}^{-1} \text{K}^{-1}$
ρ	Densidad de masa del material	g cm^{-3}
$k=D\rho c$	Conductividad térmica del material	$\text{J s}^{-1} \text{cm}^{-1} \text{K}^{-1}$
D	Coeficiente de difusividad térmica	$\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$
Φ	Corrimiento de fase inducido en el haz de prueba	adimensional
$I(r,t)$	Intensidad del haz láser	W cm^{-2}
l_0	Espesor de la muestra en la celda	cm
λ_e	Longitud de onda del haz de excitación	cm
λ_p	Longitud de onda del haz de prueba	cm
ω_0	Cintura del haz láser	cm
ω_e	Cintura del haz de excitación	cm
ω_{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	adimensional
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	$J s^{-1} cm^{-3}$
θ	Valor medido del ajuste	adimensional
t	Tiempo	s
T_0	Temperatura inicial de la muestra	K
ω_{0p}	Cintura del haz de prueba	cm
$t_c=\omega_{0p}^2/4D$	Valor medido del ajuste (tiempo de relajación característico o tiempo critico)	s
$V=Z_1/Z_c$	Parámetro de ajuste	adimensional
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
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

	Página
RESUMEN	6
ABSTRACT	8
GLOSARIO DE TERMINOS	10
GLOSARIO DE SIMBOLOS	14
ÍNDICE GENERAL	17
ÍNDICE DE FIGURAS	19
ÍNDICE DE TABLAS	24
1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS	25
1.1 Introducción	26
1.2 Justificación	28
1.3 Objetivo General	28
1.4 Objetivos Específicos	28
2. ANTECEDENTES Y ESTADO DEL ARTE	30
2.1 Ondas Térmicas	31
2.2 Lente Térmica	33
2.2.1 Modelo Teórico de la lente térmica	36
2.3 Z-scan	39
2.4 Estado del Arte	42
2.4.1 Estado del Arte del estudio de la difusividad térmica	42
2.4.2 Estado del arte de Z-scan	42
2.5 Aplicación de los nanofluidos	44
2.5.1 Terapia Fotodinámica	45
2.5.2 Fotocatálisis	46
2.5.3 Refrigerantes	47
3. ARREGLO EXPERIMENTAL Y METODOLOGÍA	49
3.1 Montaje experimental de la Lente Térmica	50
3.2 Calibración del sistema de lente térmica	57
3.3 Sistema de control (software LabVIEW)	59
3.4 Diagrama de flujo de TL	60

3.5	Montaje de Z-scan	63
3.6	Metodología	73
3.6.1	Espectroscopia UV-Vis	74
3.6.2	Microscopia electrónica de barrido (SEM)	74
3.6.3	Microscopia electrónica de transmisión (TEM)	75
3.6.4	Técnica Fotopiroeléctrica (PPE)	76
4.	PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS	80
4.1	Preparación de las muestras	81
4.2	Nanofluidos de nanopartículas (NPs) de Au en un medio de cultivo y en varios solventes	84
4.3	Nanofluidos de NPs del tipo Au (núcleo) / Ag (coraza) en agua	84
4.4	Nanofluidos de NPs Au/Pd en agua	85
4.5	Nanofluidos de NPs de TiO ₂ en agua	85
5.	RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN DE NANOFLUIDOS POR LENTE TÉRMICA	87
5.1	Resultados de la caracterización de nanofluidos por TLS	88
5.2	Difusividad térmica de nanofluidos de NPs de Au con un medio de cultivo	88
5.3	Difusividad térmica de nanofluidos de NPs de Au en varios solventes	93
5.4	Difusividad térmica de nanofluidos de NPs de Au (núcleo) /Ag (coraza) en agua	97
5.5	Difusividad térmica de nanofluidos de NPs de TiO ₂	102
6.	RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN DE NANOFLUIDOS POR Z-SCAN	106
6.1	Índice de refracción no lineal de nanofluidos de NPs bimetálicas	107
7.	CONCLUSIONES GENERALES Y PERSPECTIVAS	114
7.1	Conclusiones Generales	115
7.2	Perspectivas del trabajo	115
	REFERENCIAS	117
	PRODUCTOS OBTENIDOS	122

ÍNDICE DE FIGURAS

2.1	Generación de onda térmica por efecto de un láser modulado	31
2.2	Técnicas Fototérmicas	32
2.3	Arreglo intracavidad en el cual se observa la celda dentro de la cavidad resonante junto al material activo del láser	34
2.4	Arreglo experimental de la lente térmica con dos láseres en modo desacoplado	35
2.5	Formación de la lente térmica	35
2.6	Lente térmica en modo desacoplado de los dos laser	36
2.7	Esquema del montaje experimental Z-scan, espectro característico la transmitancia en función de la posición de la muestra sobre el eje z	40
2.8	Tratamiento de tumores por la terapia fotodinámica	45
2.9	Sistema de destoxificación solar de agua mediante la fotocatalisis con TiO_2 , y en el cual se usa paneles solares	46
2.10	Representación del proceso fotocatalítico heterogéneo en una partícula de catalizador TiO_2	47
2.11	Sistema para el estudio de refrigerantes en tiempo real	48
3.1	laser de excitación	50
3.2	laser de prueba	51
3.3	lentes para el montaje de TL de 25cm y 10cm	51
3.4	Cintura del láser de excitación de $42.29 \mu m$ en el foco de 10 cm	52
3.5	Cintura del láser de prueba de $230.9 \mu m$ en el foco de 25 cm	52
3.6	Elementos opticos de la lente termica (obturador shutter, lentes, espejos y sensor)	53

3.7	Tarjeta NI cDAQ-9174 con el modulo NI 9215 (entradas de señal analógica) y NI 9401 (salida digital)	53
3.8	Alineación del láser de prueba y el de excitación	54
3.9	Cubeta de cuarzo	55
3.10	Esquema del arreglo experimental de la LT	56
3.11	Montaje experimental de la TL en UPIITA-IPN	56
3.12	Señal de TL para el agua y ajuste a la ecuación (9)	57
3.13	Calibración del equipo por muestra conocida de agua con rodamina	58
3.14	Montaje experimental de la TL en CINVESTAV-IPN	58
3.15	Vista experimental de la TL en CINVESTAV-IPN	59
3.16	Diagrama de bloques del programa en LabVIEW para el control y adquisición de datos de la TL	60
3.17	Diagrama de flujo de la TL	61
3.18	Panel de control para el usuario de la TL	62
3.19	Motor Zaber	64
3.20	Espejos, divisor de haz y sensores para Z-scan	64
3.21	Chopper para Z-scan	65
3.22	lente de 10 cm	65
3.23	Alineamiento del laser	66
3.24	Alineación de los sensores con espejos, lente y filtro	67

3.25	Esquema del arreglo experimental de Z-scan	68
3.26	Montaje experimental Z-scan	69
3.27	Panel de control para Z-scan	70
3.28	Diagrama de bloques de Z-scan	71
3.29	Diagrama de flujo del programa para Z-scan	72
3.30	Monitoreo de las señales de los sensores (abierto, cerrado y referencia)	73
3.31	Montaje experimental para medidas de efusividad	78
3.32	Configuración de la celda PPE	78
4.1	Dos rutas para obtener nanopartículas	81
4.2	Reducción de iones metálicos y coordinación del polímero estabilizador	82
4.3	Arreglo experimental para sintetizar NPs metálicas	83
4.4	Arreglo experimental para la síntesis de NPs de TiO ₂	83
5.1	Espectros de absorción óptica del medio de cultivo que contienen nanopartículas del Au con el tamaño medio de 10.5 nanómetros	89
5.2	Imagen de TEM de las nanopartículas de Au con tamaño medio de 10.5 nanómetro	89
5.3	Evolución de tiempo de la señal de TL para el medio de cultivo para una razón 1/1	90
5.4	Evolución de tiempo de la señal de TL para el medio de cultivo para una razón 1/2	90
5.5	Evolución de tiempo de la señal de TL para el medio de cultivo para una razón 1/4	91
5.6	Evolución de tiempo de la señal de TL para el medio de cultivo para una razón 1/8	91

5.7	Evolución de tiempo de la señal de TL para el medio de cultivo para una razón 1/16	92
5.8	Espectros de absorción óptica del nanofluido que contienen nanopartículas del Au con el tamaño medio de 13.9 nanómetros y agua	94
5.9	Imagen de TEM de las nanopartículas de Au con tamaño de 13.9 nm	95
5.10	Evolución de tiempo de la señal del TL para el nanofluido Au/H ₂ O	95
5.11	Evolución de tiempo de la señal de TL para el nanofluido Au/EG	96
5.12	Evolución de tiempo de la señal de TL para el nanofluido Au/Etanol	96
5.13	Espectros de absorción óptica del nanofluido que contienen nanopartículas del Au/Ag con diferentes razones (3/1, 1/1, 1/3 y 1/6)	98
5.14	Imagen de TEM de las nanopartículas de Au/Ag (1/6) con tamaño 36.8nm	98
5.15	Evolución de tiempo de la señal del TL para el nanofluido Au/Ag (3/1)	99
5.16	Evolución de tiempo de la señal del TL para el nanofluido Au/Ag (1/1)	99
5.17	Evolución de tiempo de la señal del TL para el nanofluido Au/Ag (1/3)	100
5.18	Evolución de tiempo de la señal del TL para el nanofluido Au/Ag (1/6)	100
5.19	Respuesta de la difusividad térmica respecto al espesor de la coraza de Ag	101
5.20	(a) Imagen SEM, (b) histograma de la distribución del tamaño de partícula de TiO ₂ dispersada en agua destilada, el tamaño promedio y la desviación estándar son calculados del ajuste Gaussiano del histograma	102
5.21	Evolución de la señal de los datos experimentales y el mejor ajuste a la ecuación 9 del capítulo 2 de la concentración 0.37 de TiO ₂ /H ₂ O (gr/ml)	103
5.22	Evolución de la señal de los datos experimentales y el mejor ajuste a la ecuación 9 del capítulo 2 de la concentración de 1.89 de TiO ₂ /H ₂ O (gr/ml)	104

5.23	Evolución de la señal de los datos experimentales y el mejor ajuste a la ecuación 9 del capítulo 2 de la concentración de 3.79 TiO ₂ /H ₂ O (gr/ml)	104
6.1	Espectro de absorción óptica de las muestras de Au/Pd a diferente razón	107
6.2	Imagen de TEM de las nanopartículas de Au/Pd (1/1) con tamaño 3.9 nm	108
6.3	Señal Z-scan para la muestra Au/Pd 10/1 con una amplitud pico-valle 1.48	109
6.4	Señal Z-scan para la muestra Au/Pd 5/1 con una amplitud pico-valle 1,78	109
6.5	Señal Z-scan para la muestra Au/Pd 2/1 con una amplitud pico-valle 1,03	110
6.6	Señal Z-scan para la muestra Au/Pd 1/1 con una amplitud pico-valle 1,27	110
6.7	Señal Z-scan para la muestra Au/Pd 1/2 con una amplitud pico-valle 1,45	111
6.8	Señal Z-scan para la muestra Au/Pd 1/5 con una amplitud pico-valle 1,24.	111
6.9	Señal Z-scan para la muestra Au/Pd 1/10 con una amplitud pico-valle 1,84	112
6.10	Variación del índice del coeficiente de refracción no lineal como función de la razón de Au/Pd	113

ÍNDICE DE TABLAS

5.1	Resumen de los valores de difusividad térmica para nanofluidos de NPs de Au en medio de cultivo	93
5.2	Difusividad para líquidos puros y con nanopartículas	97
5.3	Resumen de los valores de difusividad térmica para nanofluidos con nanopartículas Au/Ag núcleo/coraza	101
5.4	Resultados de la caracterización de los nanofluidos de NPs de TiO ₂ en agua	105
6.1	Valores experimentales para las diferentes razones de Au/Pd	112

I

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

1.1 Introducción

Con el desarrollo de las nuevas tecnologías se abre un espectro de posibilidades para aplicarlas en todas las áreas que el ingenio humano pueda desarrollar, tal es el caso del láser en la década de los 60 el cual tiene aplicaciones industriales como en soldadura, corte y grabado de materiales; en aplicaciones en la medicina como en intervenciones al cuerpo humano, radiación para estimulación nerviosa y terapia fotodinámica y en análisis de sustancias como en las técnicas de caracterización fototérmicas, entre otras más [1,2]. Hoy día es el turno de la nanotecnología la cual ha revolucionado el mundo de la ciencia en los últimos años. La nanotecnología es la ciencia que permite estudiar la materia al nivel del átomo y las moléculas. A un nivel tan pequeño (un nanómetro es una millonésima parte de un milímetro), la materia se puede manipular y puede cambiar sus propiedades de forma inesperada. Las nanopartículas actualmente están presentes en cientos de productos en el mercado. Son populares los usos en la industria farmacéutica, la cosmética, la alimenticia, la medicina, la agricultura, la aeronáutica y la automotriz, entre otros. En la medicina, por ejemplo, la nanotecnología ha tomado uno de los primeros lugares en las investigaciones de tratamiento de las células cancerígenas o en sistemas de transporte de medicamentos en la sangre de formas muy precisas. También en el uso más cotidiano de las nanopartículas las podemos encontrar en cremas con protección solar, haciendo que estas no queden tan visibles en la piel. Los descubrimientos de las nanopartículas y sus propiedades no dejan de sorprender a la comunidad científica, ya que al ser una ciencia tan incipiente todavía despierta dudas y curiosidad [3]. Tal es el caso de los nanofluidos (nanopartículas dispersadas homogéneamente en líquidos con propiedades térmicas mejoradas) que presentan características diferentes al de los líquidos dispersantes, como son su difusividad térmica e índice de refracción no lineal, siendo este el objetivo de estudio de esta tesis.

Aunque en los últimos años se han explorado cientos de muestras nanométricas aún hay mucho campo que estudiar para las diferentes combinaciones que se pueden hacer, como es el caso de los líquidos conteniendo NPs metálicas, bimetálicas, semiconductoras, etc., todo lo anterior es con el fin de encontrar posibles aplicaciones específicas en sensores, en la fotónica, en transporte térmico, en fotocatalisis, etc. Al estudiar estos nanofluidos con TLS y Z-scan fue posible demostrar el gran efecto de la composición, concentración, tamaño de

la nanopartícula en las propiedades termo-ópticas de los sistemas de nanofluidos sintetizados. Así, variando las características de las NPs durante la síntesis, es posible controlar las propiedades termo-ópticas de los sistemas de nanofluidos. El montaje experimental de lente térmica y z-scan, nos proporciona información valiosa de las propiedades termo-ópticas de los sistemas de nanofluidos, como es la difusividad térmica e índice de refracción, respectivamente. El principio de estas técnicas que hemos estudiado y montado, se basa en la propagación de ondas térmicas sobre los materiales. Otro estudio complementario a este trabajo fue el uso de las técnicas Uv-vis y TEM para caracterizar las propiedades estructurales de las NPs. y para los nanofluidos con NPs de TiO_2 se empleó PPE (técnica fotopiroeléctrica) para conocer su efusividad térmica.

En la TLS un láser de excitación que pasa a través de una lente con foco en el centro de la muestra, calienta la muestra por un periodo de tiempo en milisegundos causando una variación del índice de refracción en la región caliente, entonces un segundo laser como haz de prueba pasa en el mismo centro de la muestra pero con foco diferente, divergiendo a causa de la lente formada. Este efecto que tarda unos milisegundos es registrado por un fotodiodo, tarjeta de adquisición de datos y una computadora, para que por medio de un programa se ajusten los datos experimentales a la ecuación teórica de lente térmica y se encuentre un tiempo característico t_c (el tiempo critico en que se forma la lente térmica) el cual es un parámetro de ajuste, que posteriormente es usado para calcular la difusividad térmica de la muestra en estudio [4].

Por otra parte, la técnica Z-scan nos auxilia para conocer el índice de refracción no lineal haciendo mover la muestra en el eje z, a lo largo del haz de excitación. Tres fotodiodos son usados para registrar las señales necesarias para el cálculo del índice de refracción. Uno de ellos es usado para la señal de referencia, otro para la señal del cerrado (usando una iris frente al detector) y el tercero para la señal del abierto (sin iris). Normalizando la señal del cerrado y ajustando a la ecuación no lineal podemos obtener el índice de refracción no lineal [5].

1.2 Justificación

En este tiempo en que parte de la ciencia y tecnología se ha enfocado al estudio y caracterización de materiales a nivel nanométrico, se hace indispensable el diseño e implementación de nuevas técnicas que permitan obtener propiedades termo-ópticas de nanomateriales como son los sistemas de nanofluidos.

Por lo que en este trabajo de investigación, se ha diseñado y montado las técnicas de caracterización de lente térmica y Z-scan para estudiar líquidos conteniendo nanopartículas metálicas, bimetálicas y semiconductoras. Con el fin de encontrar las nuevas características térmicas y ópticas de estos nanofluidos y poder elucidar los efectos de transporte térmico a nivel nanométrico para posibles aplicaciones.

1.3 Objetivo General

Diseñar e implementar las técnicas de Lente Térmica y Z-Scan para la caracterización y estudio termo-óptico de nuevos sistemas de nanofluidos.

1.4 Objetivos Específicos

- Implementar el montaje experimental de la técnica de lente térmica en el laboratorio de nanofotónica de UPIITA-IPN.
- Estudiar y mejorar el software y hardware de control y adquisición de datos del montaje experimental de la técnica Z-scan y realizar el montaje experimental de esta técnica, en el laboratorio de nanofotónica de UPIITA-IPN.
- Síntesis controlada y caracterización estructural de NPs metálicas, bimetálicas y semiconductoras utilizando el método de precursores atómicos (método químico) y las técnicas de caracterización de TEM y espectroscopia de absorción.
- Caracterización y estudio por TLS diferentes nanofluidos metálicos y semiconductores.
- Caracterización óptica de nanofluidos con nanopartículas de Au/Pd mediante Z-scan.

Este trabajo se divide en 7 capítulos, los cuales se estructuran de la siguiente forma: En el capítulo 1 se escribe una introducción y objetivos de este trabajo. En el capítulo 2 se

describen los fundamentos de la técnica Lente Térmica y Z-scan, así como la teoría acerca de ondas térmicas y su generación. También, se describen el estado del arte de estas dos técnicas y las aplicaciones que están teniendo los sistemas de nanofluidos. En el capítulo 3 se muestra los montajes experimentales usados y la parte de control software y hardware, así como la comunicación con la PC para la adquisición de datos y la automatización del sistema de ambas técnicas de lente térmica y Z-scan. Se describen las técnicas complementarias como UV-vis, TEM y efecto piroeléctrico para complementar los resultados. En el capítulo 4 se detalla la preparación de los nanofluidos, describiendo el método usado para la síntesis de las NPs usadas en cada nanofluido. En el capítulo 5 se muestran los resultados de la caracterización por lente térmica de los nanofluidos. En el capítulo 6 se presentan los resultados de la caracterización por Z-scan de los nanofluidos de NPs bimetálicas Au/Pd y finalmente en el capítulo 7 se presentan las conclusiones generales y perspectivas del trabajo.

II

CAPÍTULO II

ANTECEDENTES Y ESTADO DEL ARTE

En este capítulo se presentan las bases teóricas para las técnicas de TLS y Z-scan, se hace una revisión del estudio de los nanofluidos por estas técnicas y se mencionan algunas aplicaciones de los nanofluidos.

2.1 Ondas Térmicas

La respuesta de un medio a una fuente de calentamiento periódico es conocida como onda térmica. Cuando una fuente de energía incide sobre la superficie de un sólido opaco o semitransparente, el sólido absorberá parte de esta energía y producirá un flujo localizado de calor. Si la fuente de calor es modulada, un flujo periódico es producido por la muestra. El resultado de este flujo de calor se llama onda térmica. Las ondas térmicas pueden ser producidas en el interior de un material que haya absorbido energía. Estas ondas interactuarán con las características térmicas de un material de una manera análoga como la luz interacciona con las características ópticas en los procesos de dispersión, reflexión y refracción en las interfaces. De esta manera las ondas térmicas pueden ser usadas para la evaluación y mapeo de materiales.

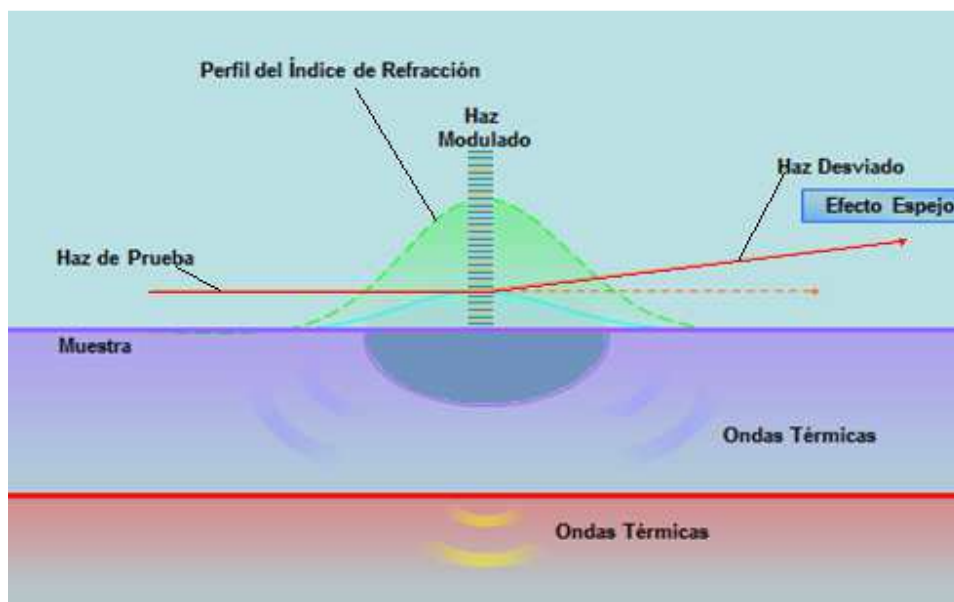


Figura 2.1 Generación de onda térmica por efecto de un láser modulado.

Las ondas fototérmicas pueden ser detectadas de varias maneras. Cuando un láser modulado incide sobre la superficie de una muestra, este genera un campo de ondas térmicas, causando un gradiente en el índice de refracción. Si se lanza un rayo de prueba paralelo a la superficie de la muestra este será desviado armónicamente, de este fenómeno se derivan una serie de técnicas de caracterización que ayudan a encontrar características específicas de cada material, algunas de estas técnicas de espectroscopia son (ver Fig. 2.2):

espectroscopia de deflexión del haz o también conocido como efecto mirage (o efecto espejo) y la espectroscopia de lente térmica. La radiometría o radiación del cuerpo negro puede ser monitoreada debido a la oscilación térmica de la superficie.

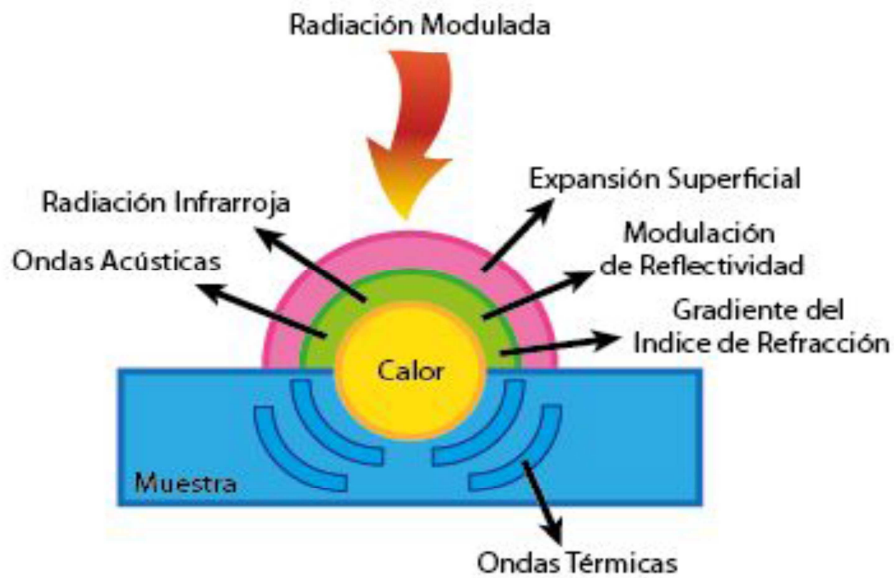


Figura 2.2 Técnicas Fototérmicas.

Si consideramos el caso de un haz de luz modulado como el láser incidiendo sobre una superficie de una muestra, la intensidad de la luz absorbida a una profundidad x en la muestra puede escribirse de la siguiente manera:

$$I(x, t) = I_0 \exp(-\beta x) \frac{1}{2} (1 + \cos \omega t) \quad (1)$$

Donde

I_0 es la intensidad de la luz incidente, β es el coeficiente de absorción óptica, x es la distancia en profundidad en la muestra, $\omega = 2\pi f$ es la frecuencia de modulación.

La energía absorbida por unidad de longitud es obtenida por la derivada:

$$\frac{\partial I}{\partial x} = \beta I_0 \exp(-\beta x) \frac{1}{2} (1 + \cos \omega t) \quad (2)$$

Las variaciones de temperatura en la muestra son gobernadas por la ecuación de difusión de calor que tiene una solución de la forma [6].

$$\Delta T(x, t) = A \exp(i\omega t \pm \sigma x) \quad (3)$$

Dónde:

$$\sigma = (1 + i) \sqrt{\omega/2D} \quad (4)$$

Para un material semi-infinito, por consideraciones físicas, se toma el signo negativo en la ecuación 4. Esta ecuación es amortiguada por un factor e^{-1} en una distancia llamada “Longitud de difusión térmica”

$$\mu = \sqrt{\frac{2D}{\omega}} \quad (5)$$

donde

D es la difusividad térmica de la muestra, $D=k/\rho c$

Donde k es la conductividad térmica, ρ es la densidad y c es el calor específico.

Con base a lo anterior describimos la teoría de la técnica de lente térmica para la detección de ondas térmicas y la técnica Z-scan para obtener algunos parámetros ópticos.

2.2 Lente Térmica

El efecto de lente térmica fue descubierto en los laboratorios Bell en 1964 por Gordon y colaboradores entre los cuales se encontraban R.C. Leite y S. Porto (investigadores Brasileños) [2]. En sus etapas iniciales los experimentos se realizaban introduciendo accesorios ópticos dentro de las cavidades de los láseres, como se muestra en la figura 2.3. Al introducir un pigmento 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 el camino óptico de la luz. Posteriormente se implementaron diseños experimentales fuera de la cavidad con un solo láser y después se fueron desarrollando los sistemas duales, en los que se utilizan dos láseres, uno de excitación de mayor potencia (Ar^+) y otro de menor potencia como láser de prueba (He-Ne).

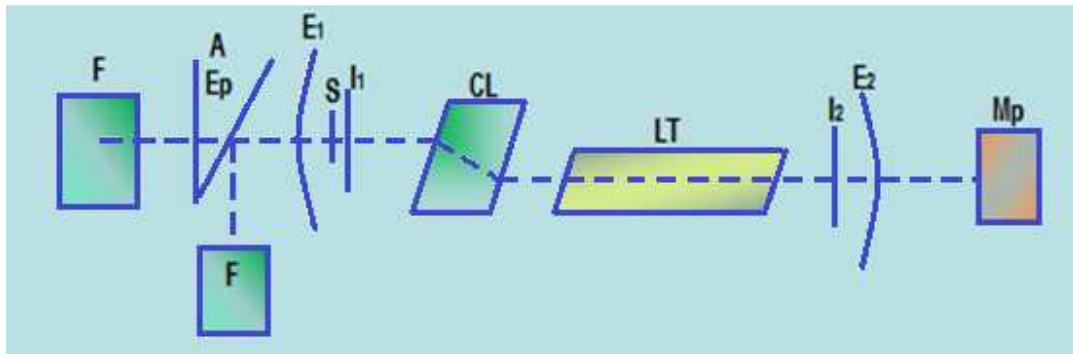


Figura 2.3 Arreglo intracavidad en el cual se observa la celda dentro de la cavidad resonante junto al material activo del láser. E_1 , E_2 = espejos de reflexión parcial, CL = celda del líquido, Mp=medidor de potencia, I_1 , I_2 = iris, S = shutter, F= foto diodos, A = apertura, LT= Tubo láser.

Las configuraciones experimentales han ido transformándose durante estos años, 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* [3,4] y otro modo desacoplado. En este arreglo la celda de la muestra se pone en la cintura del haz de excitación dónde la densidad de potencia y el gradiente térmico del índice de refracción producido permiten observar una mejor señal [2,4] El haz de prueba es enfocado fuera de la muestra, en esta configuración el haz de prueba es más ancho que el de excitación. El gradiente de temperatura y el índice de refracción varían fuera del radio ω_e del haz de excitación afectando la propagación del haz de prueba, debe considerarse por lo tanto la naturaleza aberrante de la TL [7,8]. Este arreglo se observa en la figura 2.4.

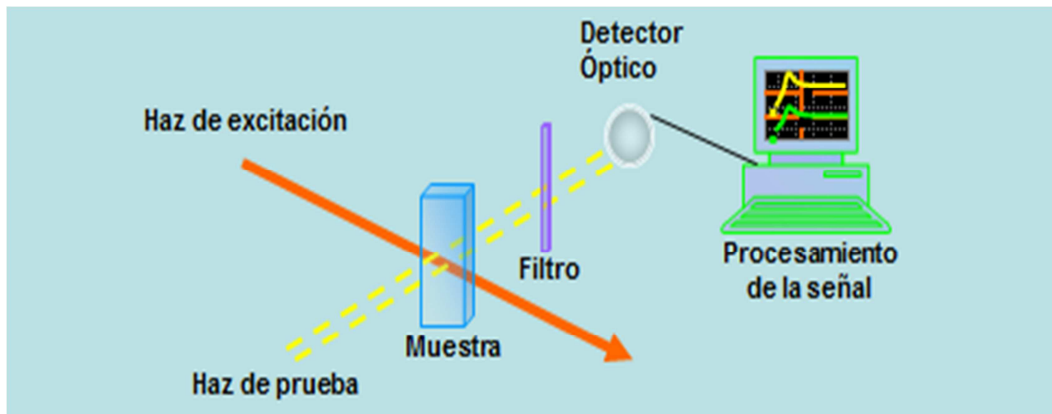


Figura 2.4 Arreglo experimental de la lente térmica con dos láseres en modo desacoplado.

La formación de la lente térmica se genera cuando incide un haz láser de excitación con perfil gaussiano TEM_{00} , en una muestra semitransparente, la muestra absorbe la energía del haz, generando calor y un gradiente de temperatura, originándose un cambio en el índice de refracción con la temperatura, este efecto crea un elemento óptico “lente-virtual”, llamada lente térmica (TL). Cuando hacemos incidir un segundo láser llamado haz de prueba en esta región, será afectado al pasar por la TL, resultando en una divergencia o convergencia, dependiendo de la naturaleza de la muestra utilizada (figura 2.5).

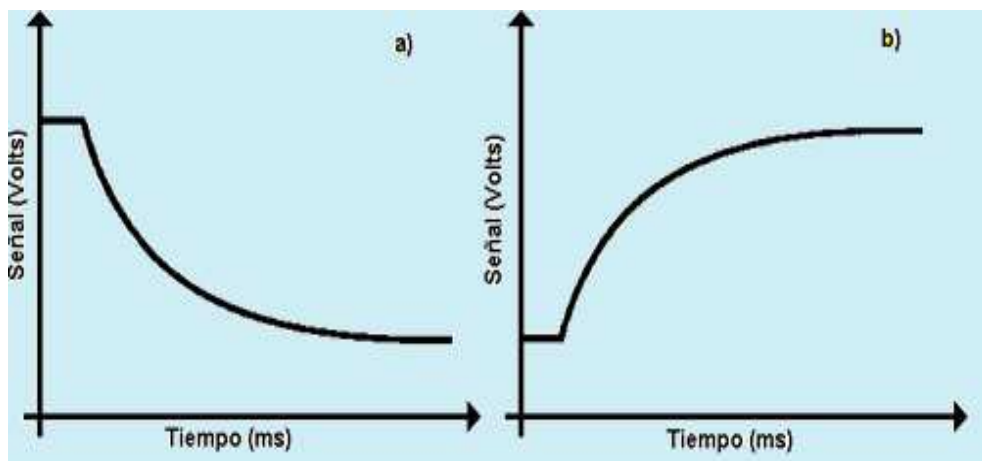


Figura 2.5 Formación de la lente térmica a) convergente y b) divergente.

2.2.1 Modelo Teórico de la lente térmica (modo desacoplado)

En la configuración en el modo desacoplado, la muestra se ilumina por dos láser, como se ilustra en la figura 2.6. 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 óptica 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.

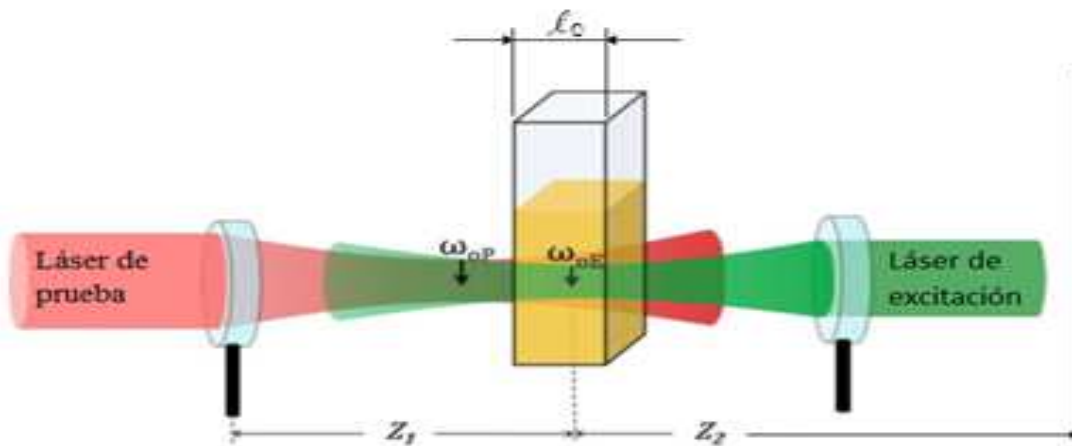


Figura 2.6 Lente térmica en modo desacoplado de los dos laser.

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 ω_{0p} , el radio del haz de prueba en la muestra es ω_{1p} y la cintura del haz de excitación en la muestra es ω_e .

En la espectroscopia de TL el aumento de temperatura es una de las variables más importantes, sin embargo su valor es difícil de calcular usando tanto el modelo teórico aberrante de la lente térmica o por el modelo teórico parabólico, cuando en ambos casos 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 interface muestra-aire o muestra-soporte [4]. 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 la cintura del haz de excitación ω_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 líquido).
- dn/dT , que es el coeficiente de variación del índice de refracción con la temperatura, no debe variar en el interior de la muestra.
- La potencia del láser de prueba (He-Ne) debe ser menor que la potencia del láser de excitación (Ar^+) (≈ 10 veces).

Entonces el efecto de lente térmica es causado por la deposición de calor en un proceso de relajamiento no radiativo después de que parte de la energía del rayo láser gaussiano ha sido absorbido por la muestra. En este proceso se establece un gradiente de temperatura local en la muestra $\Delta T(\mathbf{r},t)$ y es dado por:

$$\Delta T(\mathbf{r},t) = \frac{2P_e A}{\pi c \rho \omega_e^2} \int_0^t \frac{1}{1+2t'/t_c} \left(-\frac{2r^2/\omega_e^2}{1+2t'/t_c} \right) dt' \quad (6)$$

Donde ρ es la densidad, c es el calor específico, A es el coeficiente de absorción óptico en la longitud de onda del haz de excitación. La evolución temporal de $\Delta T(\mathbf{r},t)$ lleva un tiempo característico de relajación llamado tiempo de relajación característico o tiempo critico t_c .

$$t_c = \frac{\omega_e^2}{4D} \quad (7)$$

Donde ω_e es radio del haz de excitación en la muestra y D es la difusividad térmica [5].

Como fue mencionado anteriormente, un aumento de la temperatura, la cual tiene un perfil gaussiano, induce una ligera distorsión en el haz de prueba que puede asociarse con el cambio del índice de refracción de la muestra con respecto al eje del haz y puede escribirse de la siguiente forma:

$$\Phi = \frac{2\pi}{\lambda_p} \ell_0 \frac{dn}{dT} [\Delta T(\mathbf{r}, t) - \Delta T(0, t)] \quad (8)$$

Donde Φ es la alteración de fase cuando el haz de prueba pasa a través de TL y λ_p es la longitud de onda del haz de prueba, ℓ_0 es el espesor de la muestra, y (dn/dT) es la dependencia del índice de refracción con la temperatura.

Debido a $\Delta T(\mathbf{r}, t)$, se genera un cambio en el camino óptico, dn/dT , como vimos anteriormente, creando el efecto de TL en la muestra.

Finalmente de la propagación del láser de prueba a través de esta TL resulta en una variación de su intensidad $I(t)$, la cual puede ser calculada usando la teoría de la integral de difracción. En régimen transitorio, puede obtenerse una expresión analítica para la intensidad del haz de prueba, $I(t)$.

$$I(t) = I(0) \left[1 - \frac{\theta}{2} \tan^{-1} \left(\frac{2mV}{\left[(1 + 2m)^2 + V^2 \right] t_c / 2t + 1 + 2m + V^2} \right) \right]^2 \quad (9)$$

Donde.

$$m = \left(\frac{\omega_p}{\omega_e} \right)^2; \quad v = \frac{Z_1}{Z_c}, \text{ cuando } Z_2 \gg Z_c; \quad t_c = \frac{\omega_e^2}{4D}$$

Siendo $Z_c (= \pi\omega_p^2/\lambda)$ la distancia confocal del haz de prueba (cm), Z_1 es la distancia entre la muestra y la cintura del haz de prueba (cm), Z_2 es la distancia entre la muestra y el fotodiodo (cm). El radio ω_p es el radio del haz de prueba en la muestra, ω_e es radio del haz de excitación en la muestra, y t_c es la constante del tiempo

$I(t)$ es la intensidad inicial cuando t o θ es cero. La amplitud de la señal del transiente de TL depende de θ , la cual es aproximadamente la diferencia de fase del haz de prueba de $r = 0$ y $r = \sqrt{2}\omega_e$ inducido por TL.

$$\theta = -\frac{P_e A_e l_0}{k\lambda_p} \frac{dn}{dT} \quad (10)$$

Donde P_e es la potencia del haz de excitación (40 mW), A_e es el coeficiente de absorción (cm^{-1}), l_0 es el espesor de la muestra, λ_p es la longitud de onda del láser de prueba (630 nm), dn/dT es cambio del índice de refracción de la muestra con la temperatura (K^{-1}), y $k=\rho cD$ es la conductividad térmica ($J s^{-1} cm^{-1} K^{-1}$), ρ es la densidad ($g cm^{-3}$), c es el calor específico ($J g^{-1} K^{-1}$) y D es la difusividad térmica ($cm^2 s^{-1}$).

2.3 Z-scan

La técnica de barrido en Z (o Z-scan) es una técnica mediante la cual es posible determinar las propiedades ópticas no lineales (refracción y absorción no lineal) en diferentes medios, como en semiconductores, dieléctricos y cristales, moléculas orgánicas, cristal líquidos y en nanofluidos [9,10]. Estos medios pueden tener diversas aplicaciones que van desde limitadores ópticos hasta aplicaciones en nuevos dispositivos electrónico, fotoelectrónicos y optoelectrónicos [11]. Desde su introducción en 1985 [12], esta técnica ha ganado importancia debido a su simplicidad comparada con otras técnicas complejas, usadas para el mismo efecto. Pero no solo su montaje experimental sencillo, sino que las medidas de z-scan proveen información para determinar la parte real e imaginaria del índice de refracción no-lineal de materiales ópticos [13,14].

Esta técnica está basada en el principio de distorsión espacial de un haz, y consiste en desplazar la muestra en dirección del eje óptico, a lo largo de 2 veces la distancia de Rayleigh, y detectar sobre este mismo eje los datos de transmitancia normalizada a la transmitancia normal del sistema (Fig. 2.7). La relación de los valores de transmitancia en

función de la posición de la muestra nos muestra el signo de no linealidad, y nos permite el cálculo del índice no-lineal de refracción de los materiales con una exactitud de hasta $\pm 3\%$. Así, la detección de un valor mínimo de transmitancia (valle) seguido de un máximo (pico) en el barrido, nos indica un comportamiento no lineal positivo, y viceversa.

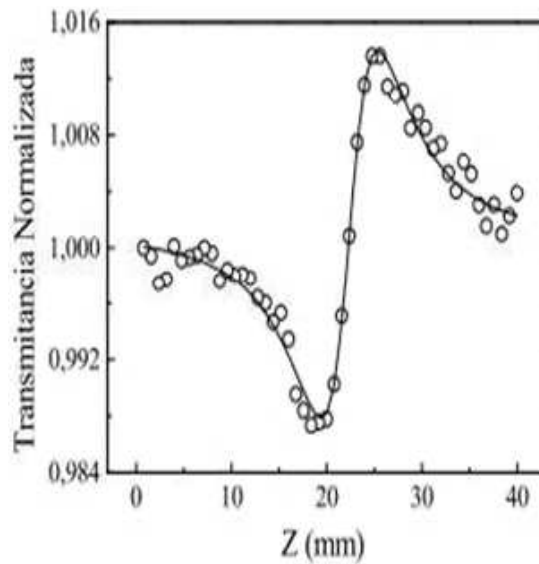
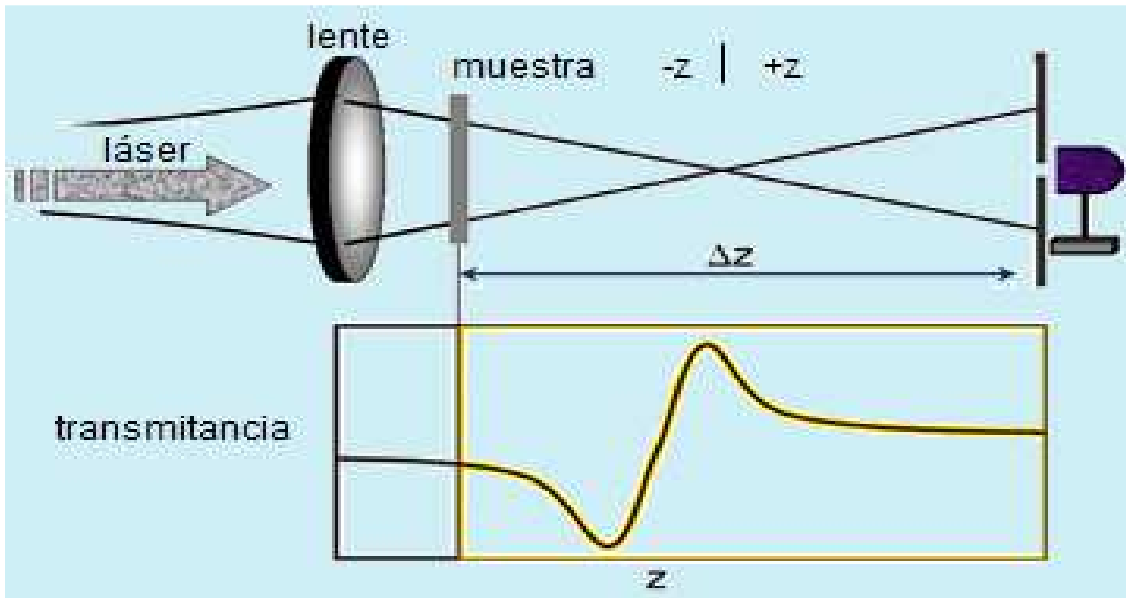


Figura 2.7 Esquema del montaje experimental Z-scan, espectro característico de la transmitancia en función de la posición de la muestra sobre el eje z.

Los de talles del montaje experimental se presentan en el capítulo 3.

La distancia de Rayleigh se define como la longitud alrededor de la distancia focal en la que el radio mínimo del haz se mantiene constante. El valor de dos veces esta distancia es llamada la profundidad del foco, y es en la que se desplaza la muestra, por ser en la que se aprecian los fenómenos de auto-enfoque y auto-desenfoque en los materiales no lineales.

Esta distancia está determinada por la fórmula:

$$Z_0 = \frac{2 \pi \omega_0^2}{\lambda} \quad (11)$$

Donde Z_0 es la distancia de Rayleigh, ω_0 el radio de la cintura mínima del haz gaussiano y λ la longitud de onda y a su vez, el radio mínimo está dado por:

$$\omega_0 = \frac{2 \lambda}{\pi} \frac{f}{d} \quad (12)$$

Donde f es la distancia focal y d el diámetro del haz.

La magnitud de la no-linealidad, expresada en el valor del índice de refracción (n_2), se obtiene de estos datos a partir de la amplitud de la diferencia de transmitancia de pico-valle (ΔT_{p-v}) de la abertura cerrada, para medios delgados (o medios menores a la distancia de Raleigh), está dada por:

$$\Delta T_{p-v} = 0.406 (1-S)^{0.25} |\Delta \Phi_0| \quad (13)$$

$\Delta \Phi_0$ es el cambio de fase debido a la refracción no lineal, S es la transmitancia lineal de la apertura.

Esta variación de la transmitancia entre pico valle es proporcional al cambio de fase inducido, $\Delta\Phi_o$ y por lo tanto la no linealidad del índice de refracción (n_2) es calculado usando la relación estándar por medio de la siguiente ecuación:

$$\Delta\Phi_o = k n_2 I_o L_{\text{eff}} \quad (14)$$

Donde n_2 es el índice de refracción no lineal, $k = 2\pi/\lambda$ es el vector de onda, I_o (1.8×10^3 W/cm²) es la intensidad en el foco ($z=0$), y $L_{\text{eff}} = [1 - \exp(-\alpha_o L)/\alpha_o]$ es la longitud efectiva del medio no lineal, α_o es el coeficiente de absorción lineal de la muestra (L denota el espesor de la muestra).

La ecuación usada para el ajuste teórico de la abertura cerrada es:

$$T(z, \Delta\Phi) = 1 + 4\Delta\Phi_o(z/z_0) / ((z/z_0)^2 + 1)(z/z_0)^2 + 9) \quad (15)$$

Donde z es la posición de la muestra, z_0 es la longitud Rayleigh.

2.4 Estado del Arte

2.4.1 Estado del Arte del estudio de la difusividad térmica

Algunos estudios relacionados al transporte térmico de los nanofluidos muestran el efecto del tamaño de las nanopartículas de Au sobre la difusividad térmica [13]. Este tamaño se ha variado de 10.4 a 29.6 nm dando difusividades de 15.34 a 28.91×10^{-4} cm²/s respectivamente, haciendo evidente el efecto que tiene el incremento del tamaño de las nanopartículas en las propiedades de transporte térmico de las muestras [14-16]. De igual forma ocurre con las nanopartículas de Ag en donde se reporta una disminución de la difusividad térmica al disminuir el tamaño de las nanopartículas [14]. Por otra parte, se ha reportado un aumento de la difusividad térmica al disminuir el tamaño de las nanopartículas

de Au, manteniendo una concentración constante [15]. En otros estudios se han caracterizado NPs de oro con protoporfirina nueve (PpIX) con el objetivo de aplicarlos a la terapia fotodinámica. La protoporfirina PpIX, es inducida por ácido δ -aminolivulínico (ALA) siendo acumulado en altas concentraciones en células cancerosas y en bajas concentraciones en células normales. Al mezclar las NPs de Au con la PpIX y el medio que las contiene se determinó la difusividad térmica de las mismas con la finalidad de conocer la transferencia de calor entre NPs conjugadas (mezcla), con posibles aplicaciones en el tratamiento de tumores cancerosos. Los resultados mostraron que la difusividad térmica de la PpIX mezclada con nanopartículas de oro, incrementa con la concentración de las mismas. La determinación de los parámetros térmicos es muy importante en la PDT en el orden de conocer la transferencia de calor entre los fotosensibilizadores (tales como las porfirinas) y nanopartículas que son estudiadas en el tratamiento de tumores cancerosos [16].

Por otra parte hay proyectos que manifiestan el entusiasmo por el estudio y aplicación de los nanofluidos en refrigerantes, como NanoHex (Enhanced Nano-Fluid Heat Exchange) el cual es un proyecto de nanotecnología, que tiene como objetivo desarrollar un sistema de refrigeración revolucionario para una gama de aplicaciones industriales. NanoHex pretende formular nanofluidos cuidadosamente diseñados, abriendo nuevas posibilidades de desarrollo para los procesos más compactos, ligeros y eficientemente energéticos y respetuosos con el medio ambiente. Las pruebas principales que se hacen en el proyecto NanoHex a los nanofluidos consiste en espectroscopia con láser y en la comparación, en tiempo real, de refrigerantes comunes como el agua con nanofluidos refrigerantes en un laboratorio de termo-fluido-dinámica aplicada a sistemas energéticos [3].

Por último y como parte de una aplicación relevante del uso de los nanofluidos, es la de fotocatalizadores para la purificación del agua. En su artículo “Fotocatálisis de p-nitrofenol sobre películas de TiO_2 nanoestructurado” Damelis López y colaboradores, evalúan cinéticamente la actividad fotocatalítica de nanoestructuras de TiO_2 soportadas (nanotubos y nanopartículas) en la degradación de p-nitrofenol. Compararon los resultados con los obtenidos usando nanopartículas en suspensión y el catalizador como película delgada, encontrando que ambas nanoestructuras degradan al orgánico eficientemente, solo que las

nanopartículas en suspensión son 1.3 veces más rápidas que los nanotubos. Para la caracterización de los nanofluidos de TiO_2 de este trabajo se comprueban los resultados usando una técnica alterna para medir la efusividad en los nanofluidos de TiO_2 , por el método fotopiroeléctrico, observando que estos resultados tienen la misma tendencia de cambiar conforme cambia la difusividad, al cambiar el tamaño o concentración de las muestras [17].

2.4.2 Estado del arte de Z-scan

Algunos modelos fenomenológicos han sido propuestos para explicar el enriquecimiento de transferencia de calor anómalo en nanofluidos. Por ejemplo Shabriari et. al [19] reporta el efecto de tamaño de la partícula sobre el coeficiente de refracción no lineal de nanofluidos Au-PVA medidos usando un sistema de Z-scan y TL [18,19], ellos muestran que un efecto no lineal es encontrado cuando incrementa en concentración el tamaño de la partícula, también, ellos reportan la relación lineal entre el coeficiente de absorción no lineal y la concentración, más la relación entre el índice de refracción y el tamaño de la nanopartícula Au no tiene comportamiento lineal. Todos estos desacuerdos pueden ser causados por los diferentes tamaños de las nanopartículas o por los polímeros dispersantes, calor específico, densidad, y viscosidad etc. Sin embargo, la preparación de diferentes muestras y los métodos de estabilización, juegan un papel importante en estos efectos anómalos.

2.5 Aplicación de los nanofluidos

Aunque hay diversas aplicaciones de los nanofluidos, en este trabajo se han propuesto tres aplicaciones para los nanofluidos caracterizados: en la terapia fotodinámica, en refrigerantes y como fotocatalizadores.

2.5.1 Terapia Fotodinámica

Un área importante de la biofotónica es el uso de luz para terapia y tratamientos. La terapia fotodinámica (PDT) utiliza la activación de un agente químico externo, llamado fotosensibilizador o droga, sensible a la luz. Esta droga es administrada vía intravenosa o directamente en el sitio maligno como en el caso de ciertos cánceres de piel. Algunos tratamientos para ciertos tipos de cáncer usando terapia fotodinámica han sido aprobados en Estados Unidos por la Administración de Medicamentos y Alimentos (FDA). La técnica se basa en la administración de la droga (agente foto-sensibilizador) que es estimulada mediante una longitud de onda adecuada. Ello induce la formación de radicales libres y la destrucción de las células malignas. La selectividad del tratamiento se basa en la mayor capacidad que tienen las células tumorales para concentrar las sustancias fotosensibilizadoras si se compara con las células sanas. Por otra parte la aplicación de la estimulación luminosa provoca la muerte celular, debido a que produce formas reactivas de oxígeno causadas por la estimulación de la luz sobre los agentes foto-sensibilizadores como se muestra en la Fig. 2.8. Adicionando NPs a los foto-sensibilizadores se pretende una mayor absorción de luz y una mayor transferencia de calor al medio, para el tratamiento de células cancerígenas [20].

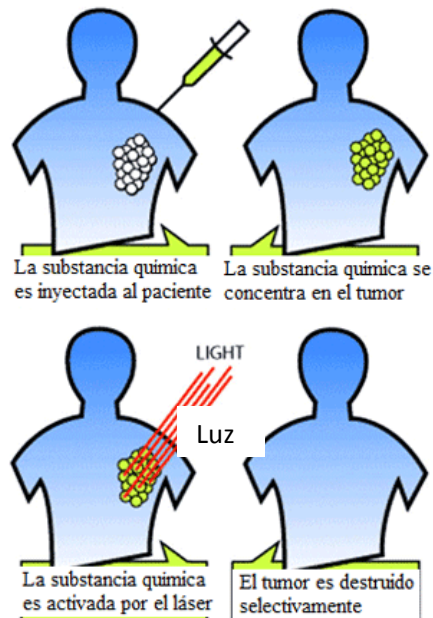


Figura 2.8 Tratamiento de tumores por la terapia fotodinámica.

2.5.2 Fotocatálisis

La catálisis es un fenómeno químico a través del cual la velocidad de una reacción química es modificada. La fotocatalisis es el fenómeno natural por el cual una sustancia, llamada fotocatalizador, mediante la acción de la luz (natural o artificial) modifica la velocidad de una reacción química (a menudo acelerándola y potenciándola drásticamente). La fotocatalisis implica que, en presencia de aire (y de la consiguiente humedad) y luz, se activa un fuerte proceso de oxidación que lleva a la descomposición de las sustancias orgánicas e inorgánicas contaminantes que entran en contacto con las superficies fotocatalíticas (vea Fig. 2.9 y Fig. 2.10) [17, 21].

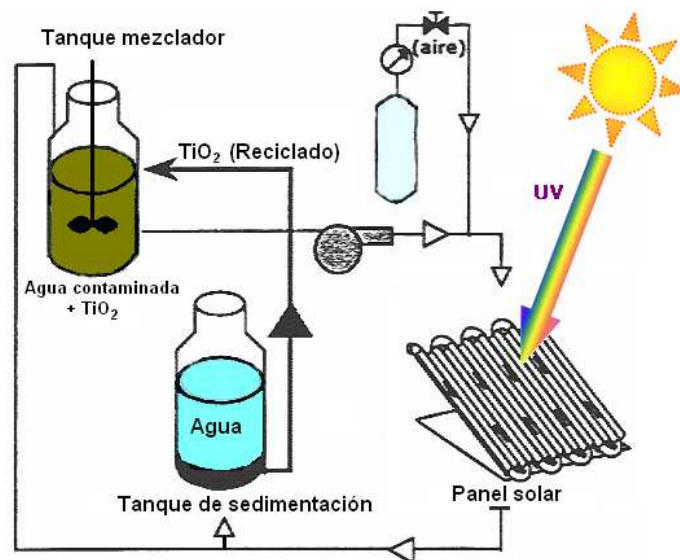


Figura 2.9 Sistema de destoxificación solar de agua mediante la fotocatalisis con TiO₂, y en el cual se usa paneles solares.

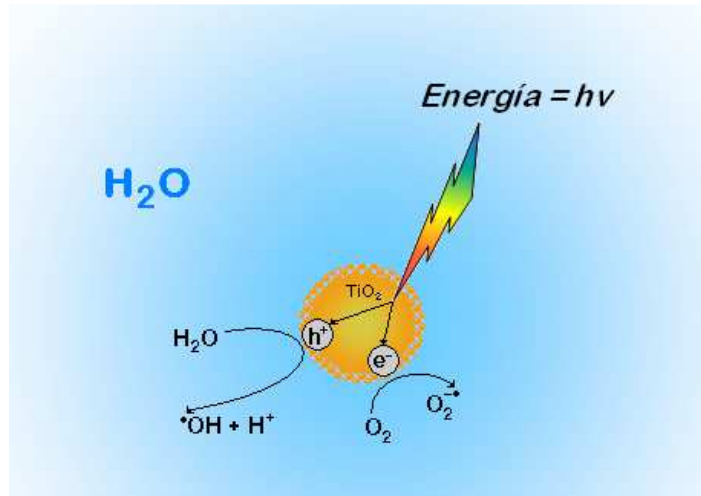


Figura 2.10 Representación del proceso fotocatalítico heterogéneo en una partícula de catalizador TiO_2 .

2.5.3 Refrigerantes

Los líquidos refrigerantes realizan un proceso termodinámico en el que extraen calor del objeto considerado (reduciendo su nivel térmico), y lo transportan a otro lugar capaz de admitir esa energía térmica sin problemas. Algunas de los campos de acción de estos fluidos son en microelectrónica, transporte, manufactura y metrología. Los desarrollos conducen a un incremento de las cargas térmicas que requieren avances en refrigeración y que incluyen altas velocidades (en el margen de los GHz) y de características muy pequeñas (< 100 nm) para dispositivos microelectrónicos, motores de alta potencia, dispositivos ópticos luminosos, etc. Los métodos convencionales para incrementar los índices de refrigeración utilizan amplias superficies como micro canales y aletas, sin embargo los actuales diseños tienen ya agotados sus límites. Por eso hay la necesidad por nuevos refrigerantes Tomando un rumbo diferente al de las amplias superficies para disipar calor, existe ahora el novedoso concepto de *nanofluido*, esto es: fluidos para la transferencia de calor que contienen nanopartículas en suspensión, que han sido desarrollados para resolver este reto [3]. Los nanofluidos son una nueva clase de sólido-líquido, materiales compuestos consistentes de nanopartículas sólidas, con tamaños característicamente en el orden de 1-100 nm, suspendidas en un líquido que transfiera calor. En recientes años los nanofluidos han atraído sobre ellos un gran interés debido a sus muy

elevadas propiedades térmicas. Por ejemplo una pequeña cantidad (fracción menor al 1 % del volumen) de nanopartículas de cobre o nanotubos de carbono dispersos en etilenglicol o aceite pueden incrementar su inherente pobre conductividad térmica, hasta un 40% y un 150% respectivamente [22-25]. En la figura se muestra un sistema para el estudio de refrigerantes (fig. 2.11) [3].



Figura 2.11 Sistema para el estudio de refrigerantes en tiempo real.

III

CAPÍTULO III

ARREGLO EXPERIMENTAL Y METODOLOGÍA

En este capítulo se describe los detalles del montaje experimental de la lente térmica y de z-scan. Siendo estos una parte importante en la caracterización óptica-térmica. Desde la selección de los elementos que los componen, la alineación, hasta la programación del control y adquisición de datos en LabVIEW de National Instruments.

3.1 Montaje Experimental de la Lente Térmica

El efecto de la lente térmica en las muestras de nanofluidos está basado en su calentamiento inducido por el láser y el control del tiempo sobre los efectos térmicos.

De la teoría del modelo aberrante la evolución del tiempo de la intensidad del haz de prueba $I(t)$ en el detector fotodiodo está dada por la ecuación (9) del capítulo 2. Aquí ω_e , Z_c , ω_{1p} y ω_{0p} pueden ser obtenidos de la medición del tamaño del spot del láser [26], y θ , t_c pueden ser determinados por el ajuste de la ecuación (9) al ser medidos de la intensidad de la señal en función del tiempo, $I(t)$. La difusividad térmica D puede ser determinada, de t_c en la ecuación (7) del capítulo 2.

Tomando en cuenta los parámetros mencionados se hizo una investigación a cerca de todos los componentes del montaje y control de la lente térmica. El montaje de lente térmica se realizó en una mesa óptica de la marca Newport serie I-2000. Los principales elementos usados, con algunos parámetros de interés para el montaje de TL se muestran a continuación:

El láser de excitación de la marca Cyonics Uniphase modelo 2201 es un láser de Ar con una longitud de onda de 514.5 nm y 40mW de potencia variable.



Figura 3.1 laser de Argón usado para excitación de las muestras.

El láser de prueba es de He-Ne de 632.8 nm con 0.8 mW de potencia de la marca JDS Uniphase.



Figura 3.2 Laser de He-Ne (prueba), empelado para sondear la región muy próxima de excitación

La lente que enfoca el láser de excitación es de 10cm y la lente que enfoca al laser de prueba es de 25cm.

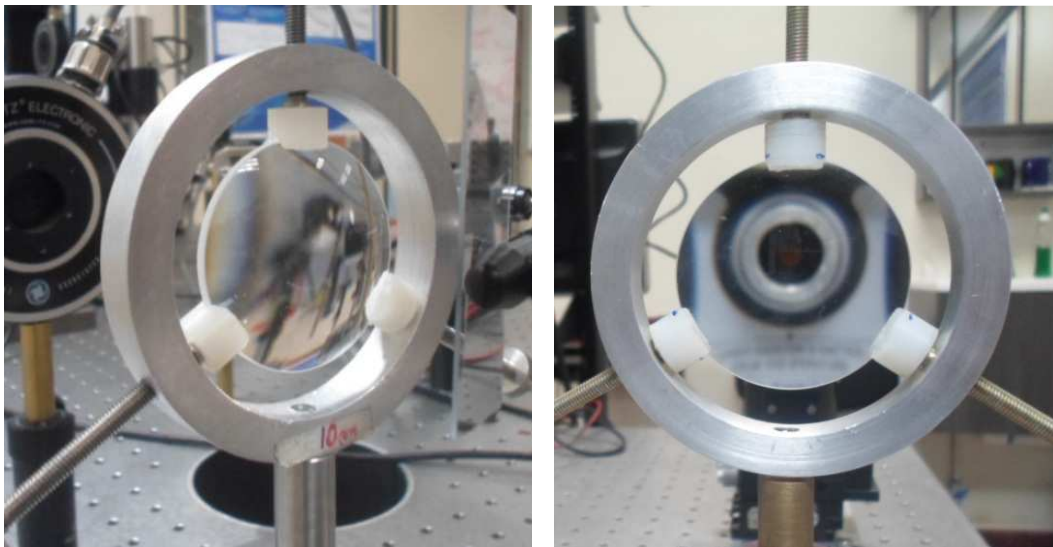


Figura 3.3 lentes para el montaje de TL de 25cm y 10cm

Uno de los parámetros importantes que se midieron es la cintura del haz en el foco de la lente. Para el caso del láser de excitación con la lente de 10 cm se midió con un sensor fotodiodo obteniendo una cintura del haz de $42.29 \mu\text{m}$ (fig. 3.4).

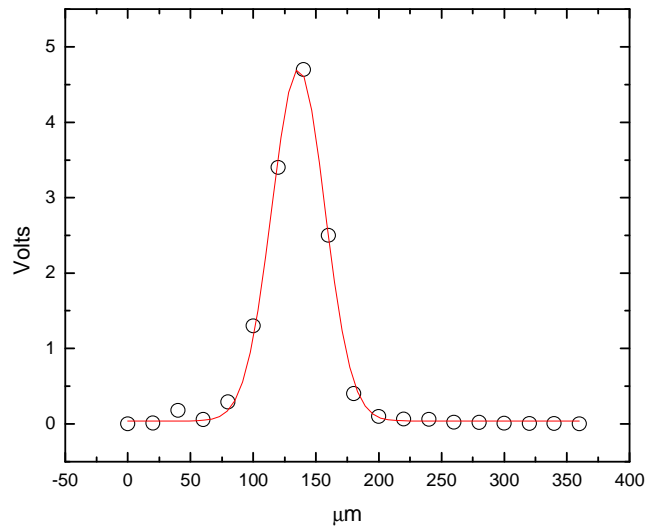


Figura 3.4 Cintura del láser de excitación de 42.29 μm en el foco de 10 cm.

Estas mediciones se realizan colocando un orificio micrométrico en el sensor fotodiodo y haciendo un barrido micrométrico en el perfil gaussiano del foco del láser. Para el caso del láser de prueba se obtuvo un diámetro de 230.9 μm (fig. 3.5).

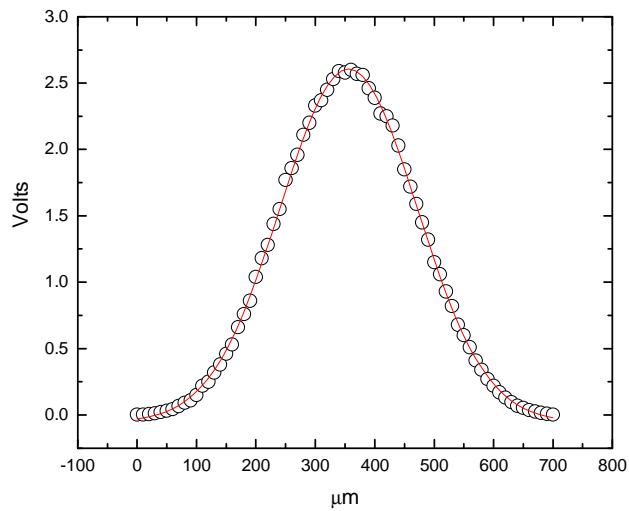


Figura 3.5 Cintura del láser de prueba de 230.9 μm en el foco de 25 cm.

En la imagen 3.6 se muestra un obturador (shutter), postes, filtros y espejos en la mesa óptica para el montaje experimental de la TL.

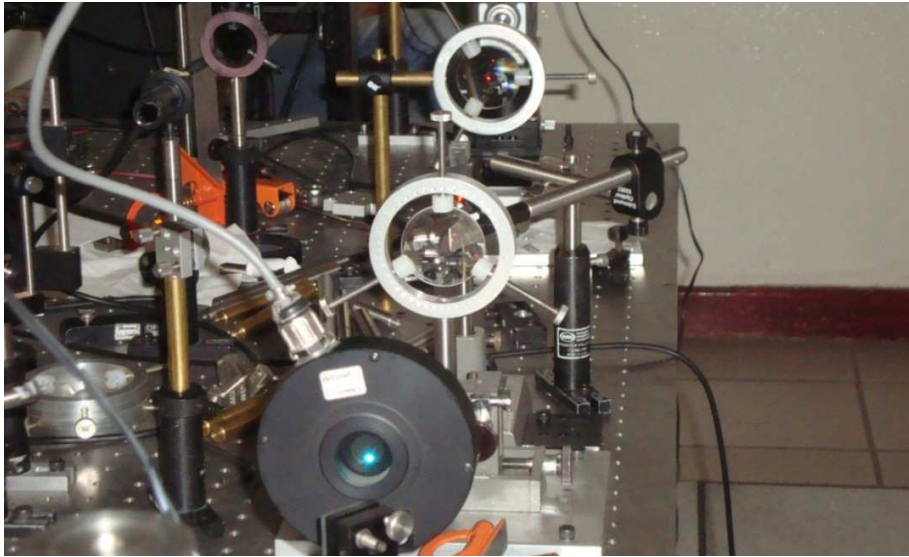


Figura 3.6 Elementos ópticos de la lente térmica (obturador , lentes, espejos y sensor).

La tarjeta NI CompactDAQ es un sistema modular de adquisición de datos que proporciona medidas de sensor y eléctricas en el laboratorio, el sistema NI CompactDAQ consiste en un chasis, módulos de E/S de la Serie C y software. El chasis se conecta a una PC principal por USB. Con cuatro ranuras para los módulos de uso específico, NI CompactDAQ ofrece una plataforma flexible y expansible, así es posible construir una solución personalizada y optimizada para cumplir con las necesidades de cualquier sistema de medidas eléctricas y de sensor, como lo es la TL y Z-scan.



Figura 3.7 Tarjeta NI cDAQ-9174 con el modulo NI 9215 (entradas de señal analógica) y NI 9401 (salida digital).

El montaje comienza estableciendo el camino óptico del láser de excitación donde la cubeta de cuarzo es colocada perpendicular al laser. El láser de excitación es colocado a la altura de la cubeta verificando que este bien nivelado para que el haz penetre a 90° de la superficie de la cubeta de cuarzo. Esto se logra con un ajuste fino de los espejos que llevan al laser por el camino óptico. Posterior a esto se coloca la lente de 10 cm enfocando la máxima intensidad en el centro de la cubeta. El láser de prueba se coloca con un ángulo ϕ respecto al laser de excitación, asegurando que los dos láseres coincidan en el centro de la muestra, colocando una lente de 25 cm con cintura del haz a una distancia Z_1 antes de la muestra. Finalmente se lleva el haz de prueba al sensor, con los espejos. La señal del sensor es adquirida por la tarjeta NI 9174 con el módulo 9215. El shutter es disparado por el modulo digital 9401. En la figura 3.8 se muestra la alineación de los elementos con cada uno de los laser, en la figura 3.9 se muestra la cubeta con la incidencia de los laser y en la figura 3.10 el esquema del arreglo experimental.

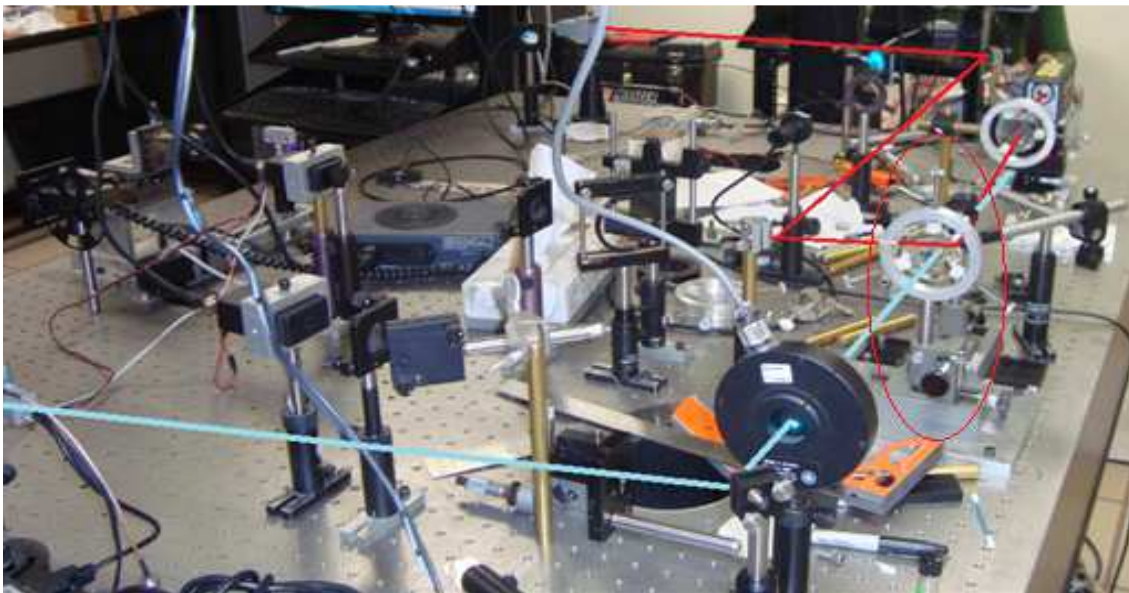


Figura 3.8 Alineación del láser de prueba y el de excitación.



Figura 3.9 Cubeta de cuarzo en el orden siguiente: sin muestra, con muestra y laser de prueba incidiendo, con el láser de excitación a baja potencia y muestra semitransparente de Rodamina y con el láser de excitación a mayor potencia y muestra semitransparente.

El esquema completo de la lente térmica se muestra en la figura 3.10 y el montaje físico con todos los elementos del sistema de lente térmica se muestra en la figura 3.11, y se nombran en la siguiente lista:

Equipo total del sistema de lente térmica

1. Mesa Óptica 2.4m x 1.2m
2. Láser de Argón para el haz de excitación
3. Láser He-Ne para haz de prueba
4. Microposicionador
5. Posicionador Mecánico
6. Estructura de montaje varios (conectores, fuentes de voltaje, postes, trasladador xy)
7. Juego de Espejos (# 3)
8. Juego de Lentes (# 2)
9. Filtros (# 2)
10. Detector 1
11. Obturador (Shutter)
12. Computadora
13. Tarjeta de NI (National Instruments) NI cDAQ-9174
14. Preamplificador de señal

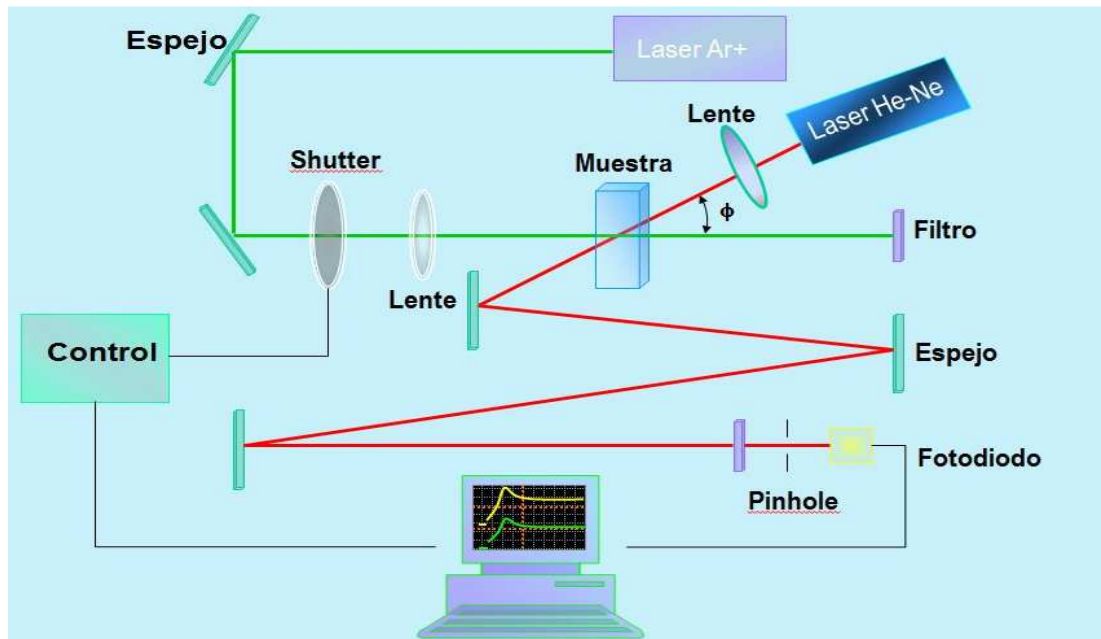


Figura 3.10 Esquema del arreglo experimental de la TL



Figura 3.11 Montaje experimental de la TL en UPIITA-IPN

3.2 Calibración del sistema de lente térmica

Una importante fuente de error en la técnica de TL es la incertidumbre en las mediciones de tamaño del radio del haz de excitación (o spot del haz del láser). Para eliminar esto, la configuración experimental ha sido calibrada mediante la medición de la difusividad térmica del agua desionizada. Es reportado en algunos trabajos que, una poca cantidad de colorante (dye) no afecta a la difusividad térmica del medio [27]. Pequeñas trazas de aproximadamente, 10^{-5} M de rodamina 6G se añadieron al agua desionizada para las mediciones de difusividad. Puesto que el agua tiene una alta difusividad térmica en comparación con los solventes orgánicos comunes, y estas muestran un pobre efecto de fluorescencia, ayuda a mejorar la absorción de la luz. La evolución en el tiempo de la señal de lente térmica es observada en la figura 3.12. Usando el valor estándar de la difusividad del agua ($1,43 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ [28]), el error en la medición del tamaño del radio del haz de excitación es estimado en 5%. Todas las mediciones se realizaron en las mismas condiciones experimentales.

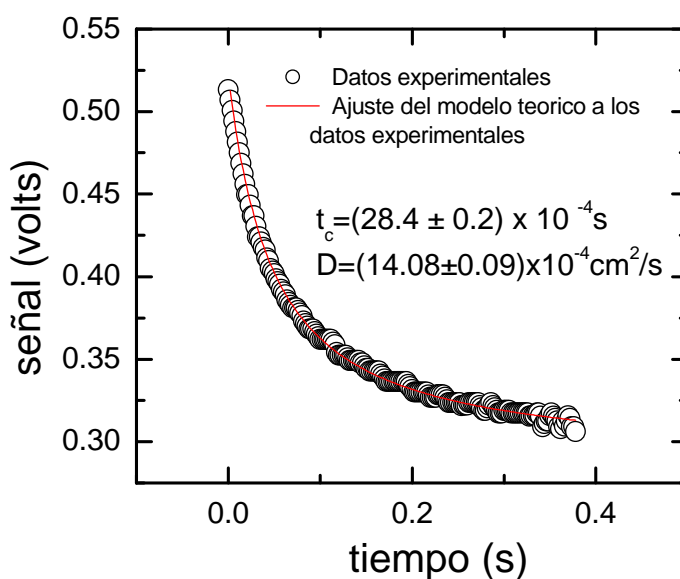


Figura 3.12 Señal de TL para el agua y ajuste a la ecuación (9)

El montaje experimental de lente térmica y la muestra de rodamina en agua para calibración del equipo, se visualizan en las figuras 3.13.



Figura 3.13 Calibración del equipo por muestra conocida de agua con rodamina.

Algunas de las medidas se realizaron en el laboratorio de física del CINVESTAV-IPN de la ciudad de México D.F. cuyo montaje se muestra en la figura 3.14 y 3.15.

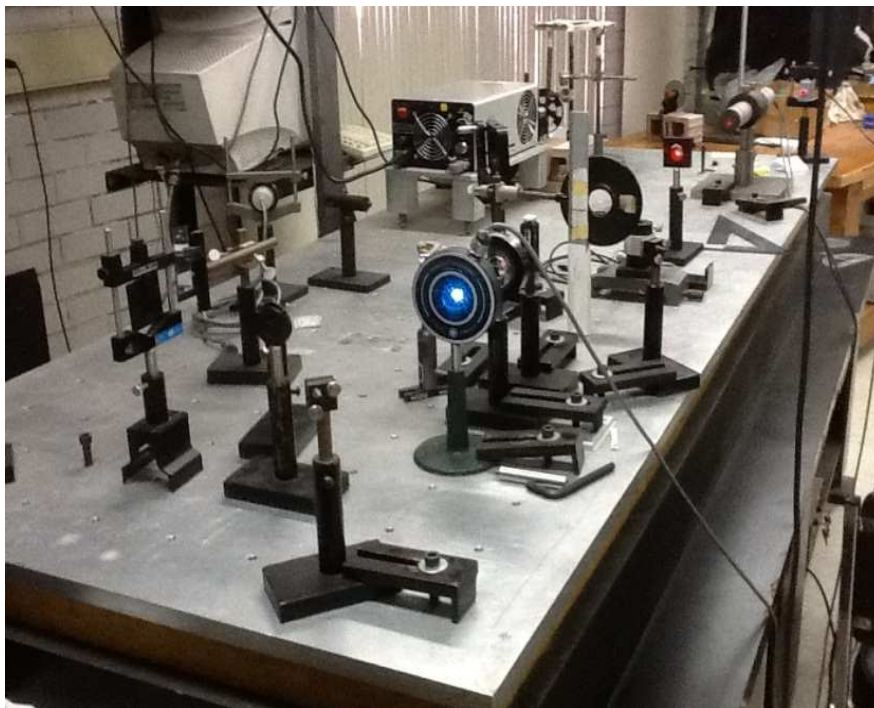


Figura 3.14 Montaje experimental de la TL en CINVESTAV-IPN

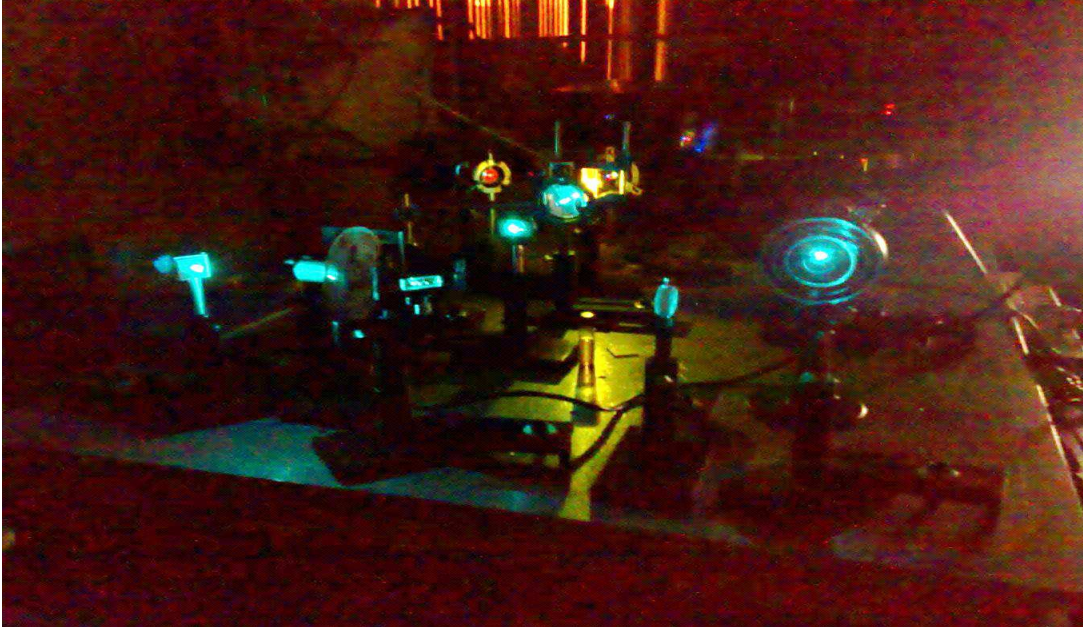


Figura 3.15 Vista experimental de la TL en CINVESTAV-IPN

3.3 Sistema de control (Software LabVIEW)

LabVIEW (Laboratory Virtual Instrument Engineering Workbench) es un lenguaje de programación gráfico para el diseño de sistemas de adquisición de datos, instrumentación y control. Al ser LabVIEW un lenguaje de programación gráfica basado en un sistema de ventanas, muchas veces es más sencillo de utilizar que otros lenguajes más típicos. Este tipo de lenguaje se desarrolló a partir de la aparición de la instrumentación virtual, es decir, con el uso de los ordenadores para realizar medidas (temperatura, presión, caudal, etc.), aprovechando las características de estos últimos (potencia de cálculo, productividad, capacidad de visualización gráfica y capacidad de conexión con otros dispositivos) para optimizar los resultados [29].

El principal uso que se le dio a LabVIEW en este trabajo es la adquisición de datos y control de movimientos de la lente térmica y z-scan.

El software de adquisición e interface para la adquisición de la señal de lente térmica se hace por medio del puerto USB y de la Tarjeta NIcDAQ-9174. En la figura 3.16 se muestra el diagrama a bloques de la etapa de adquisición de datos y control del obturador.

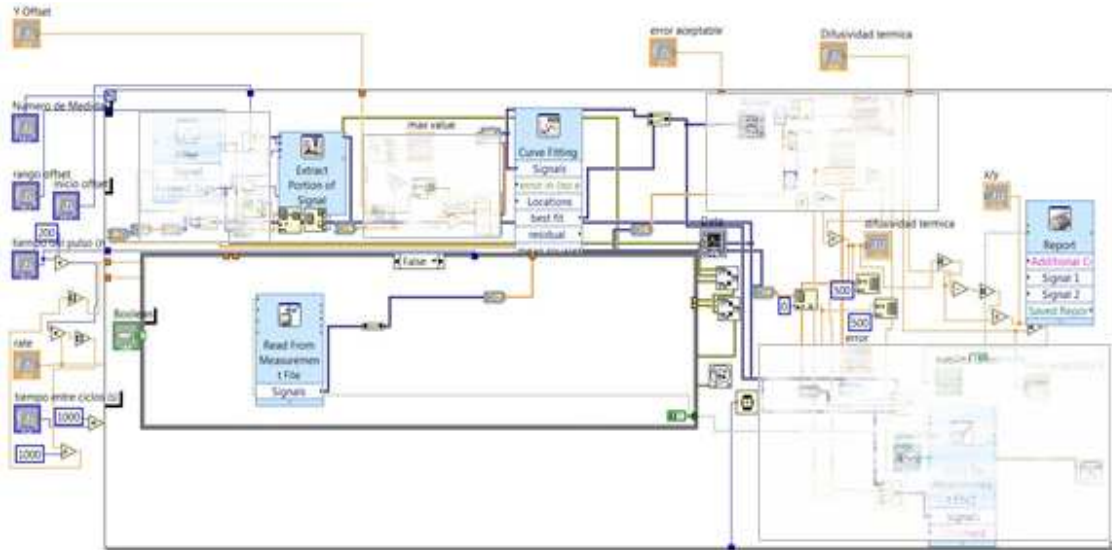


Figura 3.16 Diagrama de bloques del programa en LabVIEW para el control y adquisición de datos de la TL.

3.4 Diagrama de flujo de TL

Para visualizar lo que realiza el diagrama de bloques se presenta el algoritmo del programa para TL en forma de diagrama de flujo. En este diagrama de flujo se muestra en el segundo bloque, después del inicio, la lectura de las variables de inicio como lo es la difusividad de la muestra testigo, es decir, la difusividad del líquido que contiene las NPs, como, para el caso de nanofluidos de NPs metálicas en agua se coloca la difusividad del agua; el tiempo entre ciclos, este es el tiempo entre un disparo del shutter y otro, dejando que la muestra se estabilice, por lo general es de diez segundos; el tiempo del pulso, es el tiempo que dura el shutter abierto y es el tiempo en que el láser calienta la muestra dado en ms; el número de pulsos (N), es la cantidad de mediciones que se la harán a una muestra, por lo general se hacen diez mediciones. Después el flujo del programa entra en un ciclo for en donde se repetirá N veces lo siguiente: disparo del shutter, este disparo se hace mandando uno lógico a la tarjeta de NI 9401 por un tiempo indicado en la variable “tiempo del pulso”; Retardo de 100 ms antes de hacer la medida; lectura de datos por la tarjeta de NI 9215; se filtran de ruido los datos; se ajustan a la ecuación 9 del capítulo 2; se grafican los datos experimentales y el mejor ajuste; se repite el ciclo. Terminando el ciclo for el sistema está listo para cambiar la muestra e iniciar una nueva medición.

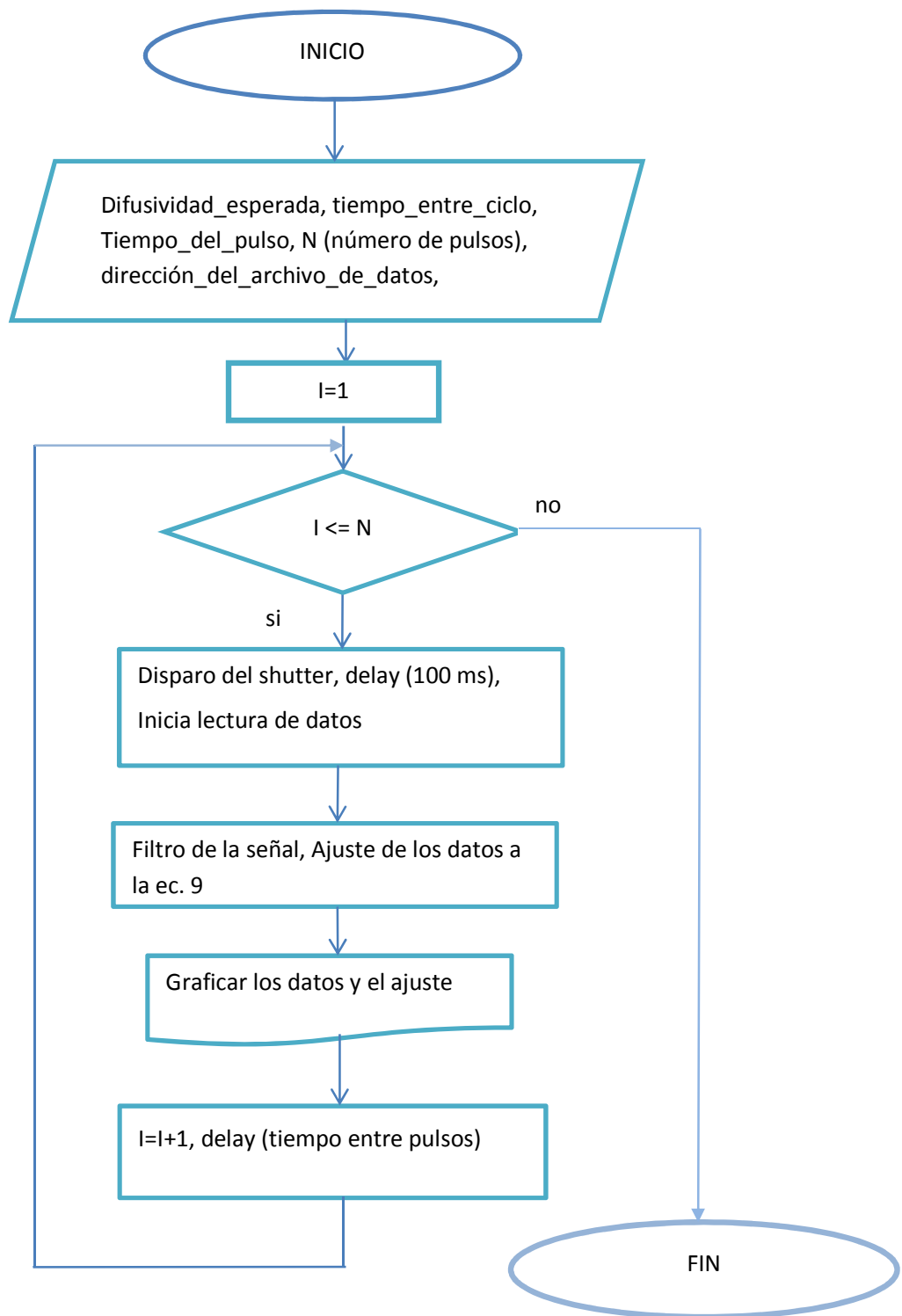


Figura 3.17 Diagrama de flujo de la TL

En la siguiente imagen se muestra el panel de control de LabVIEW para TLS. En este el usuario puede asignar valores del tiempo de exposición del láser (control del obturador) en milisegundos; el número de medidas, para repetir la medición de la muestra N veces; la frecuencia de estas repeticiones o el tiempo que tardará entre una medida y otra; el valor de la difusividad térmica de la muestra testigo; y la ruta de almacenamiento de datos para que sean procesados en cualquier procesador de gráficos por ejemplo ORIGIN. El panel de control también muestra los resultados de la medición tanto el valor de la difusividad térmica, el parámetro t_c , θ y de forma gráfica los datos experimentales sin ajustar y los datos experimentales con el mejor ajuste. De esta forma gracias a LabVIEW el programa es amigable y de fácil manejo para el usuario con una explicación previa.

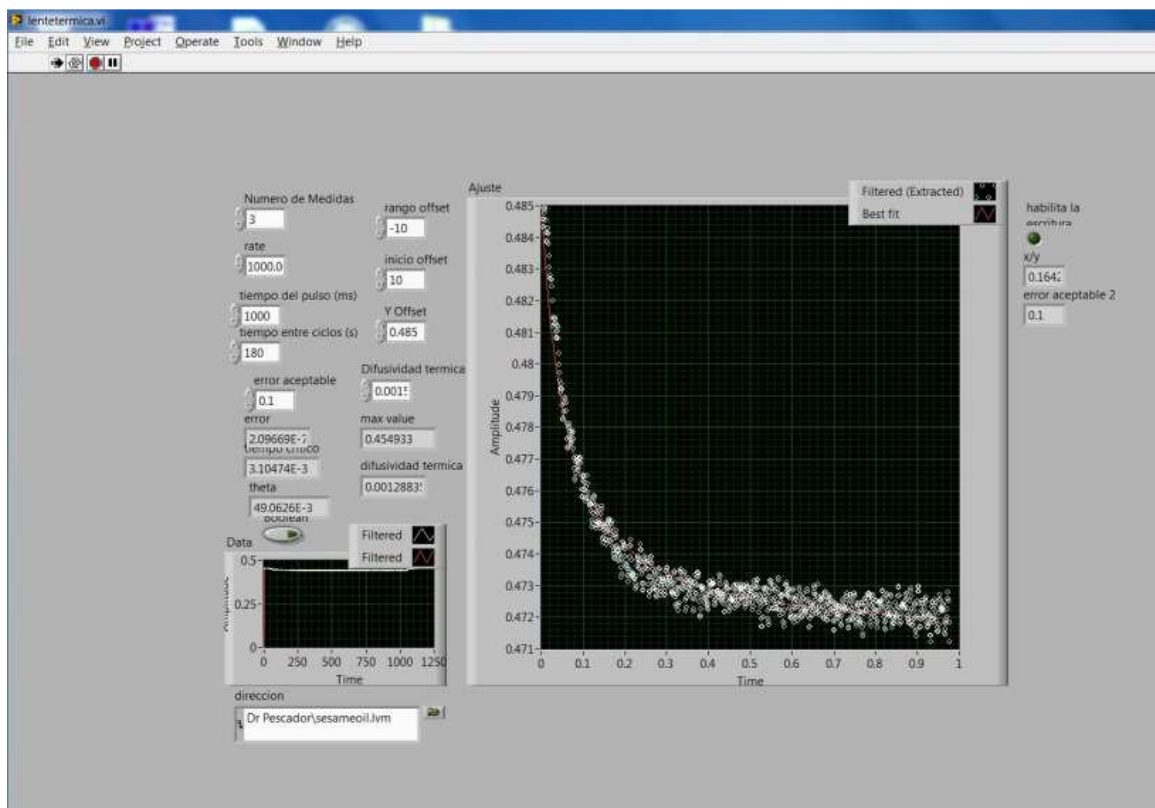


Figura 3.18 Panel de control para el usuario de la TL.

3.5 Montaje de Z-scan

La técnica Z-scan es un método práctico para la medición de propiedades ópticas no lineales (refracción y absorción no lineal). Esta técnica ha sido ampliamente usada en caracterización de materiales semiconductores, dieléctricos y cristales [18,19]. Basada en el principio de distorsión espacial de un haz, consiste en desplazar la muestra en dirección del eje óptico, a lo largo de dos veces la distancia de Rayleigh, y detectar sobre este mismo eje los datos de transmitancia normalizada a la transmitancia normal del sistema (fig. 2.7 del capítulo 2). La relación de los valores de transmitancia en función de la posición de la muestra indica el signo de la no linealidad, y permite el cálculo del índice no lineal de refracción de los materiales con una exactitud de hasta $\pm 3\%$. Así, la detección de un valor máximo (pico) de transmitancia seguido de un mínimo (valle) en el barrido, nos indica un comportamiento no lineal negativo, esto es un auto-desenfoco y viceversa.

Con el fin de hacer mediciones confiables, es necesario caracterizar y controlar cuidadosamente cierto número de parámetros experimentales, tales como: la calidad del haz, la potencia y características temporales del láser, el tamaño de la abertura de colección y su posición; así como, la reflectividad, espesor e imperfecciones de la muestra. El descuido en el control de estos parámetros conduce a determinaciones imprecisas de las no linealidades.

Al igual que en el montaje experimental de lente térmica, en el montaje de la técnica Z-scan se seleccionan los elementos que la componen, en el cual se emplea el mismo láser de Ar^+ CW, emitiendo a una longitud de onda de $\lambda = 514 \text{ nm}$, con potencia variable, con un máximo en 40 mW el cual es también usado en el montaje de TL, ajustándolo para nuestro estudio en Z-scan a 16 mW (figura 3.1). Un motor (Zaber) con transmisión para un avance micrométrico lineal controlado con LabVIEW. Lentes, espejos, detectores con fototransistor, chopper (muestreador), cables y otros accesorios. El motor utilizado para realizar el avance micrométrico en Z es el motor Zaber serie T-NM, el cual se controla a través del puerto serie por medio de comandos. En este caso LabVIEW se encarga de enviar estos comandos de control por el puerto RS-232 y se muestra en la siguiente figura 3.19.

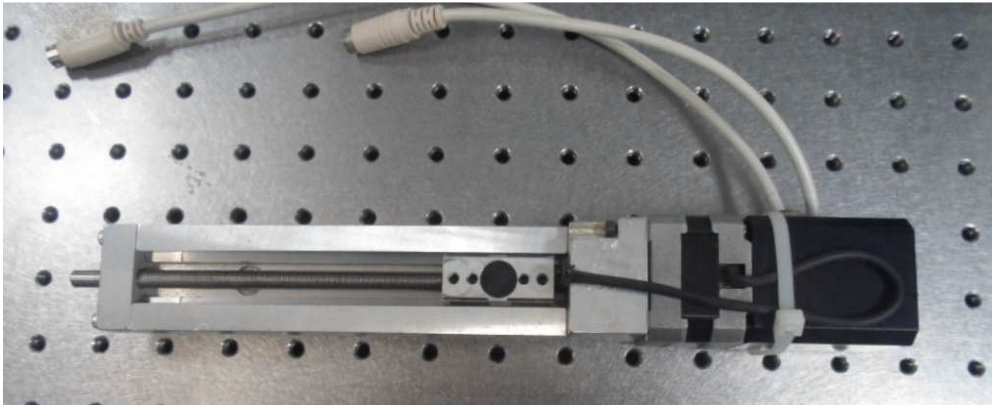


Figura 3.19 Motor Zaber.

Con el sistema de avance micrométrico la resolución es de $0.5 \mu\text{m}$ aunque para nuestro estudio de Z-scan el avance que se ha establecido es de $50 \mu\text{m}$. Para la óptica de esta técnica se utilizan espejos, filtros y sensores. Estos sensores aunque sean simples fototransistores son importantes para la adquisición de los datos de la señal de Z-scan. La señal de estos fototransistores es llevada a la tarjeta NI cDAQ-9174 con el modulo NI 9215 (entradas de señal analógica).

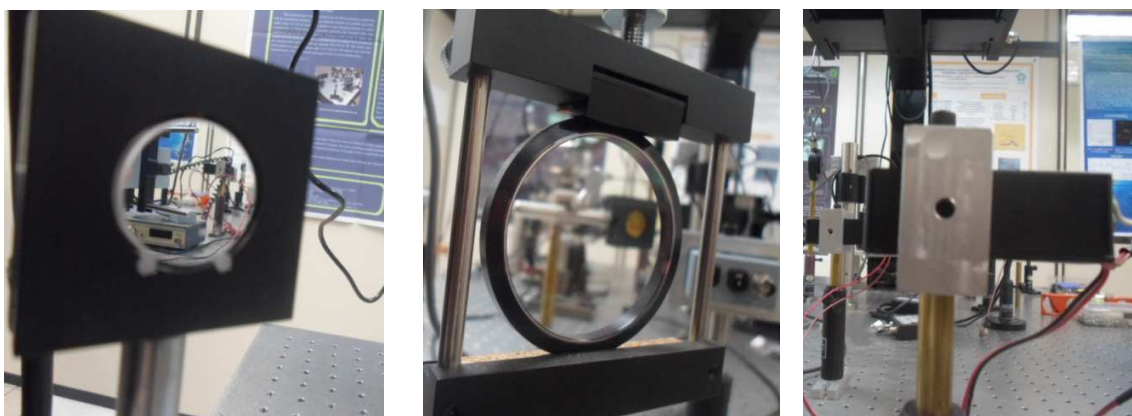


Figura 3.20 Espejos, divisor de haz y sensores para Z-scan.

Para modular el láser de excitación se usa un chopper a una frecuencia de 14Hz.

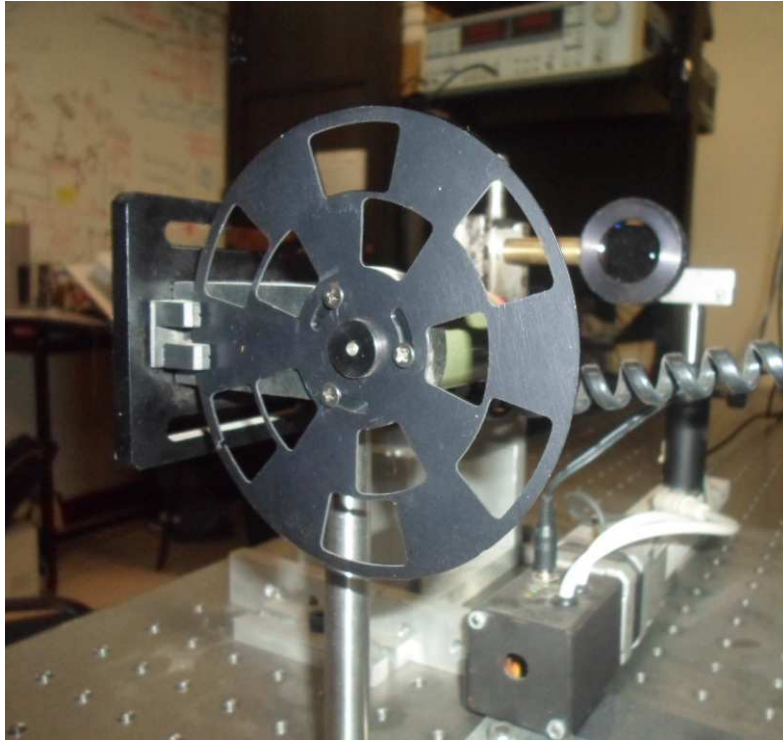


Figura 3.21 Chopper para Z-scan.

La lente usada para excitar la muestra es de 10 cm y la cubeta de cuarzo es de 1 mm de espesor. Las otras lentes para los sensores son de 20 cm.



Figura 3.22 lente de 10 cm

Para hacer el montaje de Z-scan, se comienza por nivelar el láser de excitación, colocándolo a la altura que tendrá la cubeta de cuarzo. Y con el motor se traslada un poste con el fin de observar que el láser se mantenga constante a lo largo del eje Z, si hay alguna variación se harán los ajustes necesarios con los espejos (Fig. 3.20).

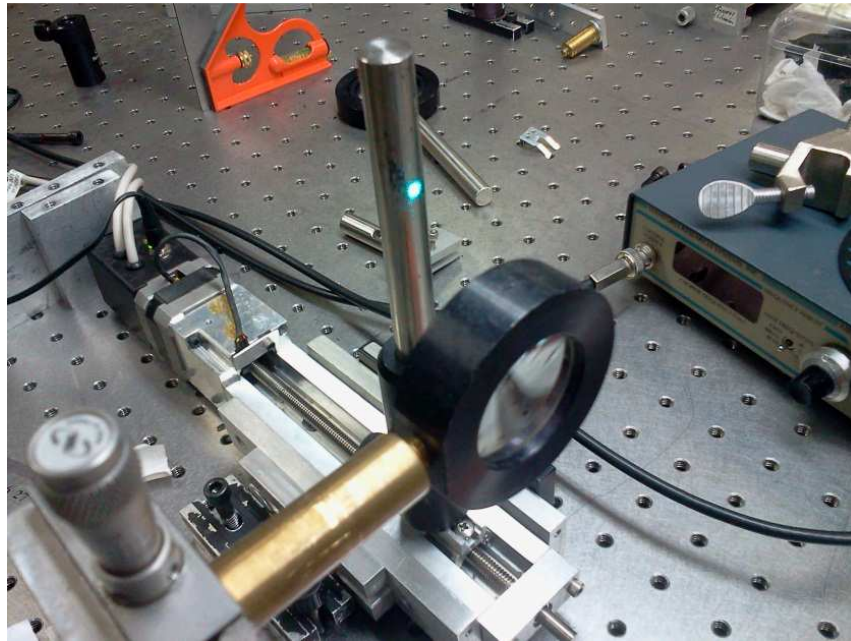


Figura 3.23 Alineación del láser.

Quitando el poste anterior se colocan los espejos que llevan el láser a los sensores tanto para la señal del cerrado, como para la señal de abierto y la señal de referencia. Se colocan también los divisores de haz (Beam splitter), el chopper, los sensores y la lente de 10 cm.

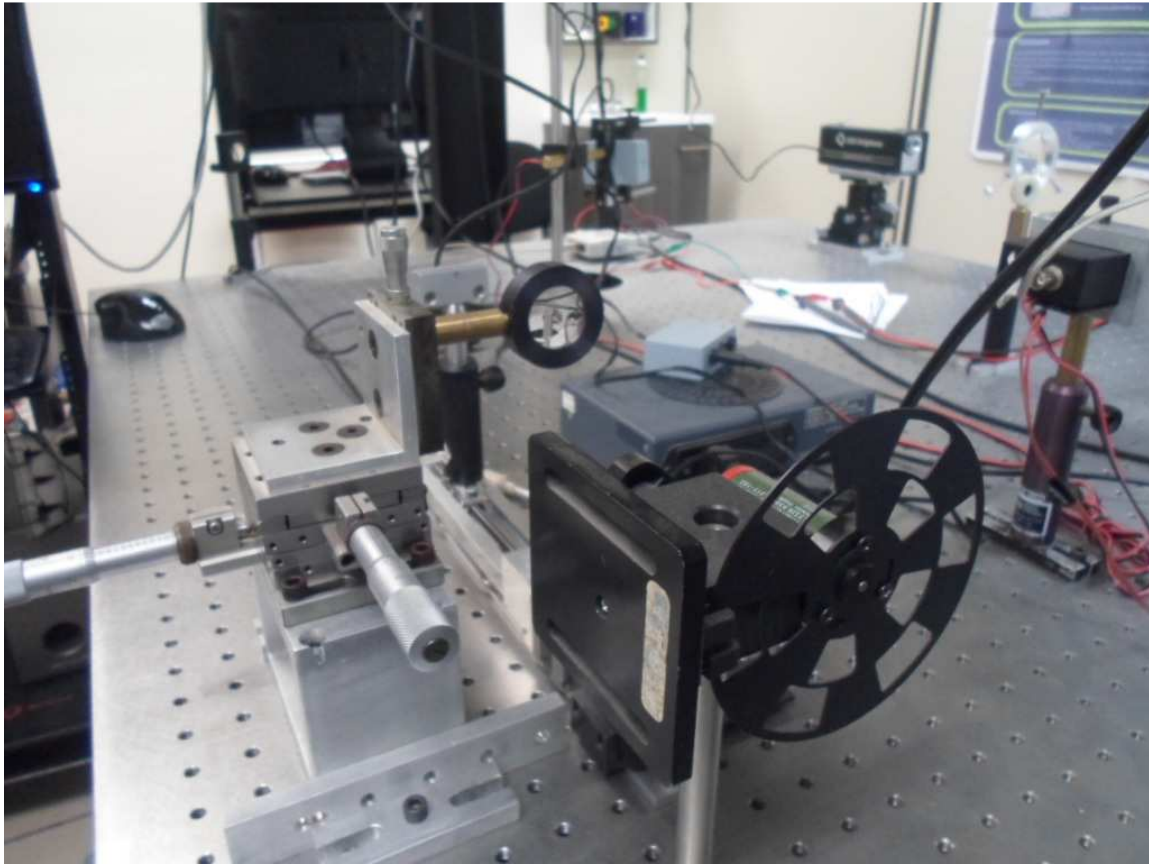


Figura 3.24 Alineación de los sensores con espejos, lente y filtro.

Todos estos elementos también deben de estar alineados para obtener medidas confiables. En la figura 3.22 se muestra el esquema de Z-scan y en la imagen 3.23 se muestra el montaje físico de esta técnica. Los elementos usados para el montaje de Z-scan se enlistan a continuación.

Equipo total del sistema Z-scan

1. Mesa Óptica 2.4m x 1.2m
2. Láser de Argón para el haz de excitación
3. Motor Zaber con Microposicionador
4. Estructura de montaje varios (conectores, fuentes de voltaje, postes, trasladador xy)
5. Juego de Espejos (# 4)
6. Juego de Lentes (# 3)

7. Filtros (# 2)
8. Detectores (#3)
9. Chopper
10. Computadora
11. Tarjeta de NI (National Instruments) NI cDAQ-9174

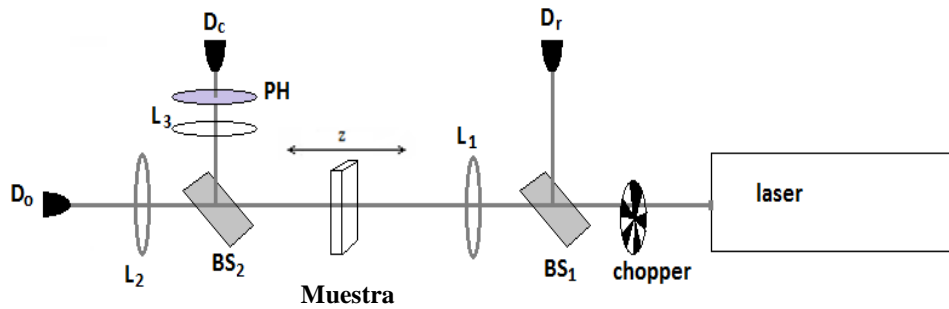


Figura 3.22 Esquema del arreglo experimental de Z-scan

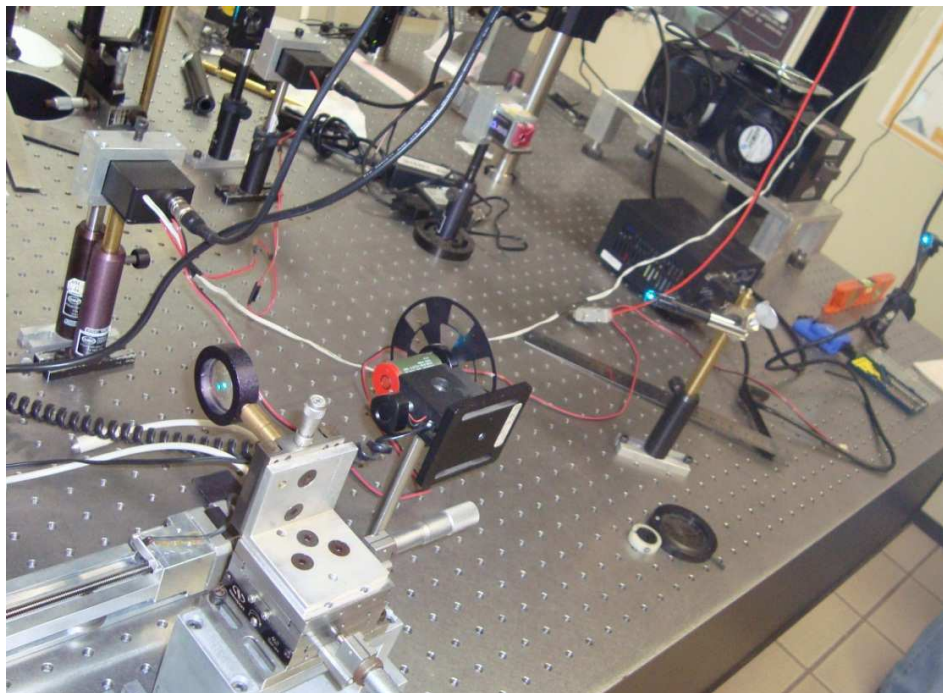


Figura 3.25 Montaje experimental Z-scan.

En Z-scan se utilizan algunos elementos que son usados en TL, por lo que se ha hecho un montaje con las dos técnicas teniendo en común el láser de excitación, la tarjeta de adquisición de datos NI 9174 y la computadora.

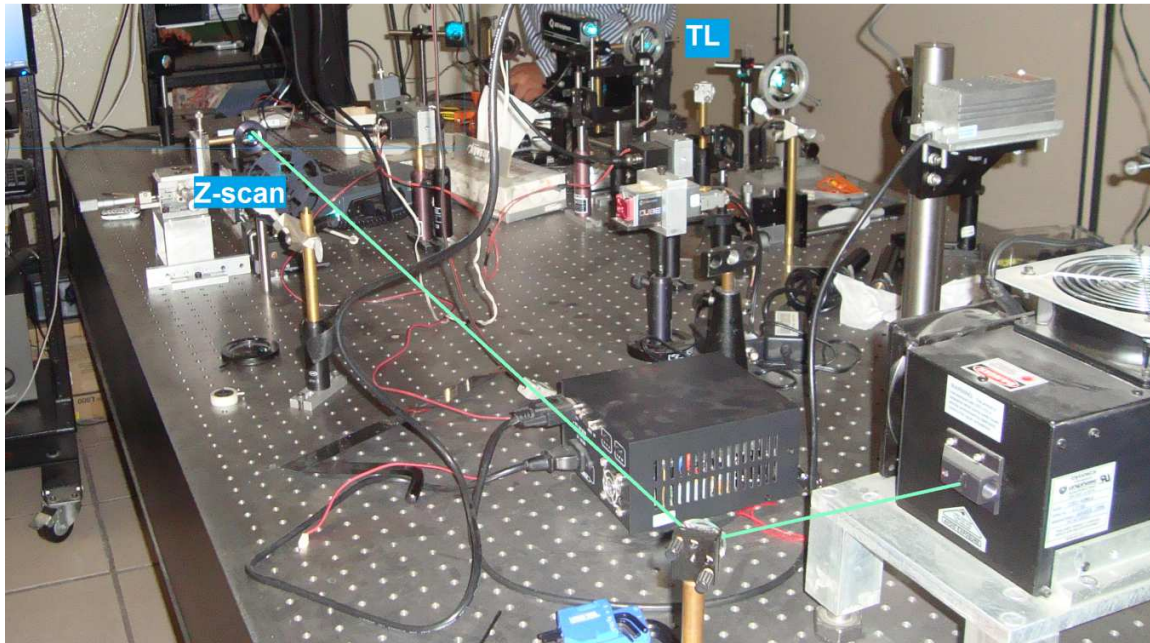


Figura 3.26 Montaje de TL y Z-scan.

El software para Z-scan se realizó en LabVIEW 8.5, en el cual se hizo la programación para que el motor micrométrico por medio de comandos vía puerto serie realice el avance indicado por el usuario. Al igual que en lente térmica el usuario puede seleccionar algunos parámetros para la medición, en este caso de Z-scan. Estos parámetros pueden ser la distancia que recorrerá la muestra en el eje z, la resolución de los pasos que dará el motor para completar el barrido. También cuenta con un botón de selección de modo manual y automático; el modo manual es usado para ajuste y para posicionar la muestra en el punto de inicio de la medición y el modo automático (botón a la derecha) es para que realice la medición, recorriendo el eje Z y adquiriendo datos. En este modo se van mostrando los puntos experimentales en dos gráficos, uno para el sensor con iris para el cerrado y otro sensor para el abierto como se muestra en la figura 3.25.

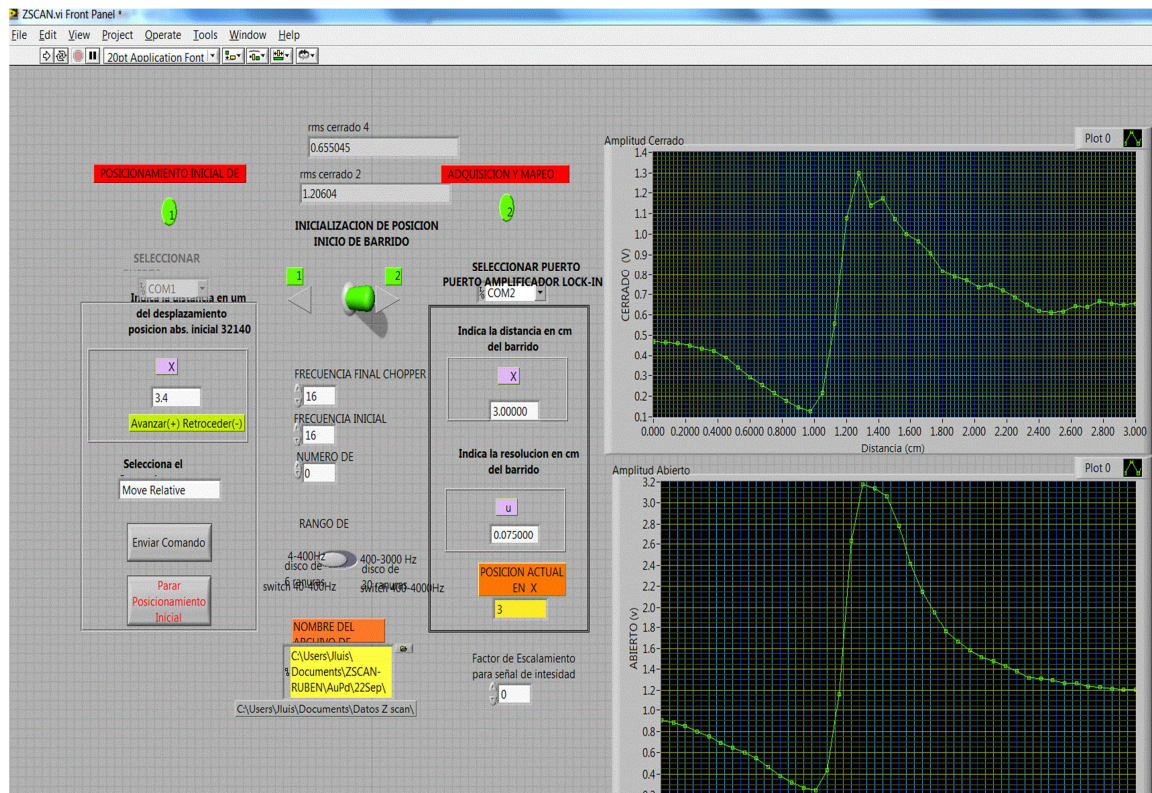


Figura 3.27 Panel de control para Z-scan.

La parte del diagrama de bloques se muestra en la siguiente figura 3.26, en el cual el bloque de adquisición de datos está al centro del diagrama y en la periferia los bloques que envían los comandos al motor Zaber. Como el controlador del motor Zaber es por protocolo RS-232 se coloca un convertidor de USB-serie y el software de LabVIEW lo reconoce como un puerto COM.

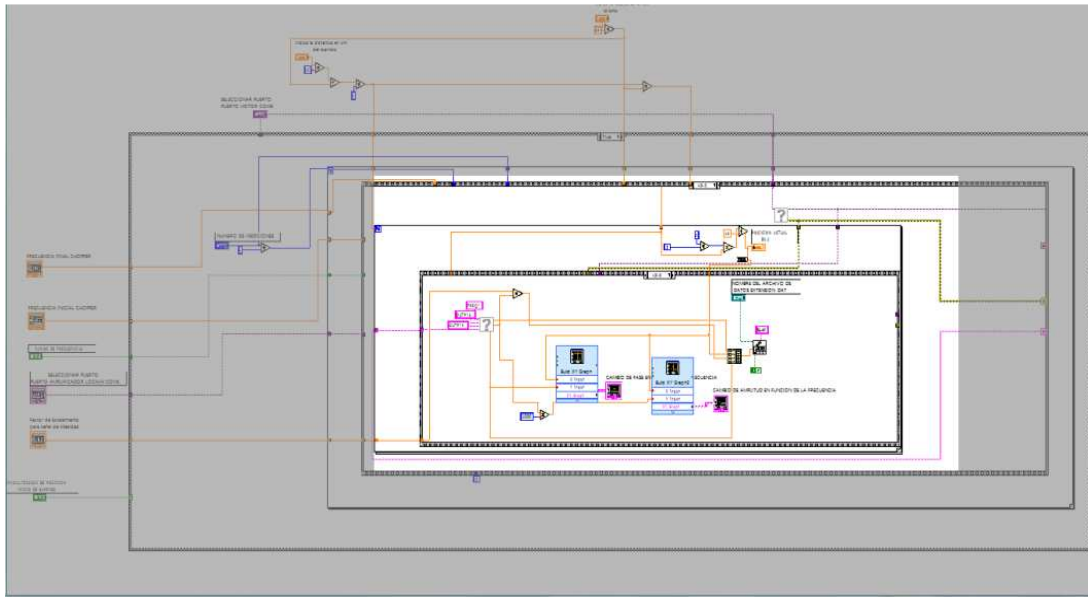


Figura 3.28 Diagrama de bloques de Z-scan.

También se realizó el algoritmo en forma de diagrama de flujo el cual es un poco más largo que el de TL. El flujo del programa comienza seleccionando el modo de operación manual o automático. El modo manual es usado para posicionar la muestra al inicio de la medición en Z. En el modo automático se ingresan los valores a las variables de distancia de recorrido (x) y la resolución en cm, el programa calcula N, que será el número de repeticiones del ciclo for que se repetirá la medida, pero a cada medición el motor Zaber realiza un avance de acuerdo a la resolución ingresada. Cada medida la realiza diez veces y el programa calcula un promedio para mostrarlo en el gráfico. Al final el programa grafica la señal de los dos sensores, el cerrado y el abierto, logrando obtener los datos para el cálculo del índice de refracción no lineal.

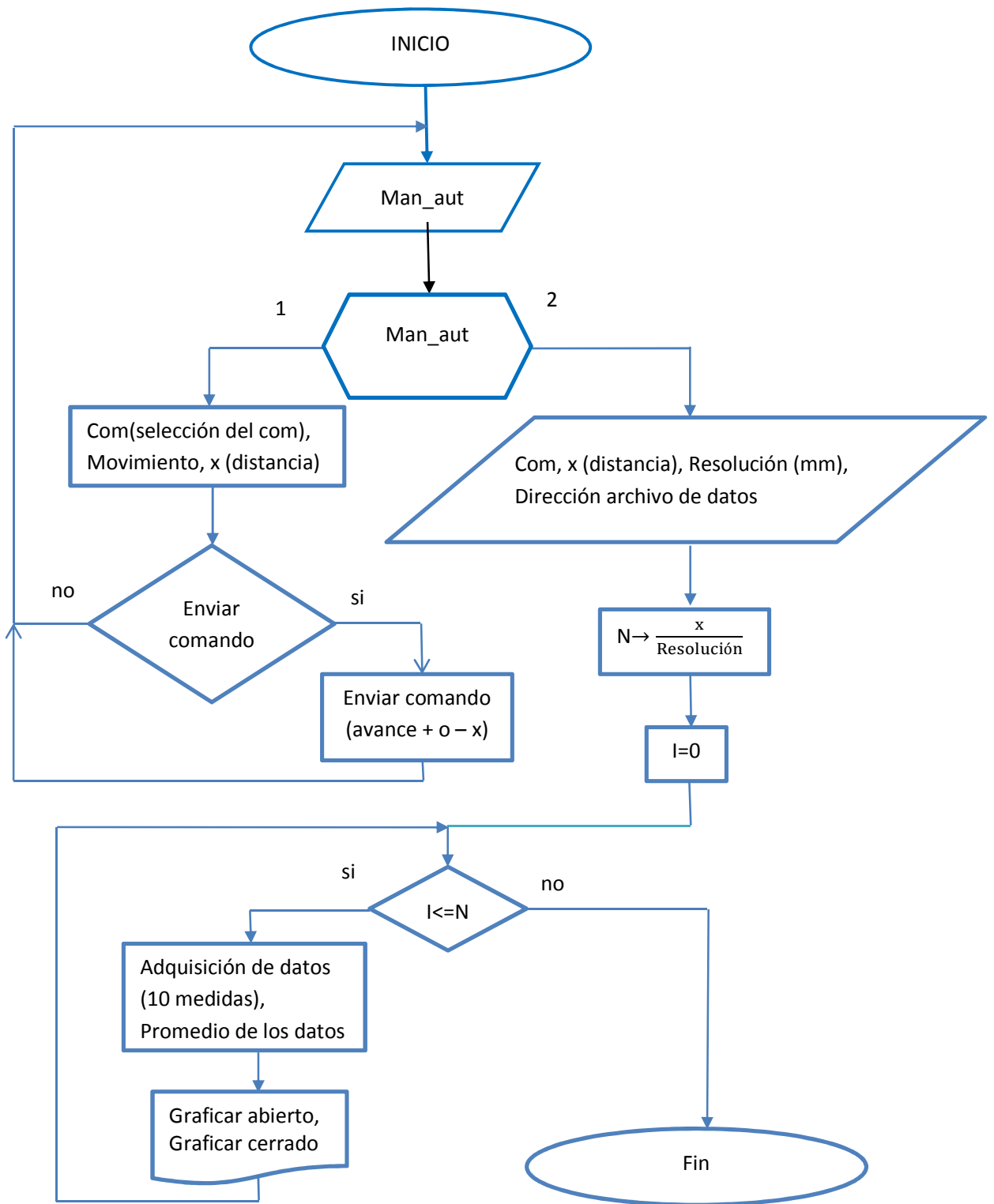


Figura 3.29 Diagrama de flujo del programa para Z-scan.

Finalmente se hizo un programa en el cual se puede observar las señales de los sensores, con el fin de evitar la saturación de los mismos. Y en caso de saturación se colocan filtros que atenúan la señal.

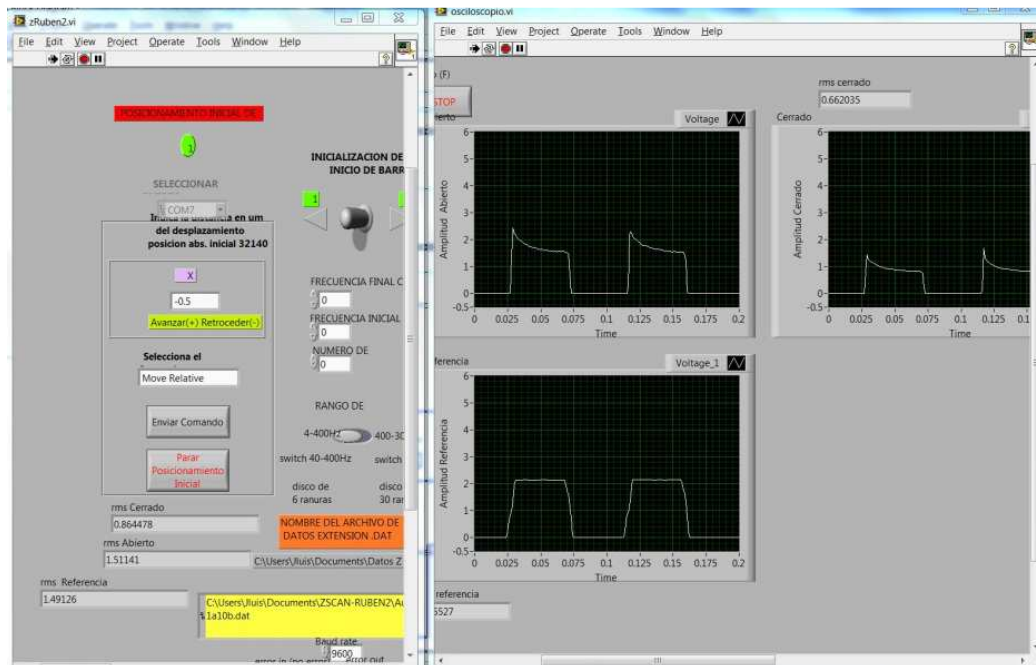


Figura 3.30 Monitoreo de las señales de los sensores (abierto, cerrado y referencia).

3.6 Metodología

Como técnica de caracterización principal se usó TLS en todos los nanofluidos a excepción de los nanofluidos de Au/Pd en donde se empleó la técnica Z-scan y en todos los casos se examinó el coeficiente de absorción con UV-vis y el tamaño y distribución de las NPs con microscopía electrónica de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés de Transmission Electron Microscopy), para el caso de los nanofluidos de TiO₂ se usó además, la Técnica Fotopiroeléctrica (PPE, por sus siglas en inglés de Photopyroelectric Tecnique) y microscopía electrónica de barrido (SEM).

3.6.1 Espectroscopia UV-Vis

Una de las propiedades fácilmente observada en los nanofluidos metálicos es la propiedad óptica la cual da información de gran interés para las diferentes aplicaciones científicas y tecnológicas, como en las dispersiones coloidales, en las que se puede apreciar una variación de tonalidades, tal es el caso de los coloides de oro que presentan tonalidades rojizas y dependiendo del tamaño y de la concentración de las nanopartículas este tono cambia. Estas propiedades son frecuentemente estudiadas a través de la espectroscopia de absorción óptica en la región UV-vis, técnica donde se mide e interpreta el cambio en la radiación absorbida o emitida por las partículas.

El UV-vis utiliza la radiación del espectro electromagnético cuya longitud de onda está comprendida entre los 100 y los 800 nm y su efecto sobre las nanopartículas metálicas en los líquidos, es producir transiciones electrónicas entre los orbitales atómicos produciendo la oscilación coherente de los electrones de la banda de conducción en respuesta a la interacción con el campo electromagnético, y es conocida como Resonancia de Plasmones de Superficie (RPS). Esta característica óptica, es de hecho un efecto de tamaño, porque esta ausente tanto en los átomos individuales como en los materiales en bulto. La presencia de esta banda en la región visible del espectro es responsable de los atractivos colores de las soluciones coloidales de algunas partículas metálicas.

Un espectrómetro Shimadzu UV-VIS 3101PC de doble haz fue usado para registrar el espectro de absorción de los nanofluidos estudiados en este trabajo.

3.6.2 Microscopia electrónica de barrido (SEM)

Mediante microscopia electrónica de barrido, se puede observar y caracterizar la superficie de materiales orgánicos e inorgánicos, entregando información morfológica del material analizado. Las principales utilidades del SEM son la alta resolución, la gran profundidad de campo, que le da la apariencia tridimensional a las imágenes y la sencilla preparación de las muestras. Su análisis proporciona datos como textura, tamaño y forma de la muestra. Se usa para caracterización microestructural de las muestras.

3.6.3 Microscopia electrónica de transmisión (TEM)

El microscopio electrónico se fundamenta en la óptica electrónica. El sistema óptico-electrónico del microscopio electrónico de transmisión está constituido por las siguientes partes: Cañón de electrones, sistema de lentes y pantalla fluorescente. Estos componentes están ensamblados en una columna vertical la cual se encuentra en alto vacío.

El cañón de electrones, es la fuente emisora del haz de electrones. Se encuentra ubicado en la parte superior de la columna. Está constituido por un filamento (cátodo), un cilindro con una apertura central, llamado cilindro de Wehnelt que rodea al filamento y tiene un potencial ligeramente más negativo que éste. El ánodo se encuentra por debajo del cilindro de Wehnelt. El filamento es calentado por el pasaje de corriente (alrededor de 2800 K). Los electrones emitidos termoiónicamente por el cátodo son acelerados hacia el ánodo, pasan por la apertura circular central de éste y un haz de alta energía es emitido hacia la columna del microscopio.

El sistema de lentes está formado por lentes condensadores objetivo, intermedio y proyector. Las lentes condensadoras, en los microscopios más modernos, son dos. La primera, proyecta la imagen punto de entrecruzamiento magnificado (spot size), mientras que la segunda controla su diámetro y el ángulo de convergencia en el que incide sobre la muestra. Limita al haz que incide sobre la muestra. La lente objetivo forma la primera imagen, localizada debajo del espécimen. Es considerada el componente más importante del microscopio electrónico. Cualquier defecto en ésta, será magnificado y transmitido al resto del sistema óptico. Por lo tanto, de ella dependen, en gran medida, la resolución final y la corrección de las aberraciones. Las lentes intermedia y proyectora son las encargadas de amplificar la imagen dada por la lente objetivo y proyectarla sobre la pantalla fluorescente.

La pantalla del microscopio electrónico de transmisión está recubierta por una pintura de fluoruros de Zn y Cd, que fluoresce cuando es bombardeada por electrones, generando una imagen en el rango de las longitudes de onda del visible.

Mediante el microscopio electrónico de transmisión podemos estudiar la microestructura de un material orgánico o inorgánico. Para esto, existen diferentes formas de operación que posibilitan el estudio de una característica en particular.

Mientras el TEM permite el estudio de la estructura de muestras delgadas, el SEM posibilita conocer la morfología superficial.

3.6.4 Técnica Fotopiroeléctrica (PPE)

Una técnica complementaria importante que nos auxilió para determinar algunos parámetros fototérmicos como lo es la efusividad térmica fue la técnica fotopiroeléctrica, la cual será descrita a continuación:

La técnica fotopiroeléctrica fue desarrollada por Coufal, Mandelis, Ghizoni y Miranda, usando como sensor películas delgadas de un material piroeléctrico que se encontraban en contacto con una muestra sólida en la cual se hacía incidir una luz monocromática cuya intensidad era modulada a una frecuencia determinada. La absorción de la luz incidente, causaba que la temperatura de la muestra fluctuara, creando un gradiente de temperatura en el material y la película piroeléctrica. Como resultado de ese cambio de temperatura, la película piroeléctrica cambiaba su polarización produciendo un momento dipolar neto el cual se traducía en un voltaje de salida [30].

Un material piroeléctrico es aquel que tiene la capacidad de detectar cambios de temperatura. Estos sensores, producen cargas eléctricas superficiales cuando son calentados. La señal eléctrica que de ellos se obtiene, proviene de la remoción de esta carga mediante electrodos metálicos colocados en la superficie del material. Un cambio de temperatura en el material produce un cambio en la carga de la polarización. Entonces se genera una señal eléctrica que es proporcional a la tasa de cambio de la carga, y por esta razón no puede ser empleado para medir temperaturas fijas.

Existen sensores piroeléctricos hechos a partir de cristales piezoeléctricos, donde los cambios de temperatura inducen tensiones en el cristal, lo que genera cargas sobre la

superficie del cristal o lo que se conoce como el efecto piezoeléctrico. También se emplean polímeros como sensores de temperatura tales como el PVDF (fluoruro de polivinideno) o PVF (fluoruro de polivinilo), en forma de películas delgadas. Estos materiales, son tratados de manera que se conviertan en dieléctricos polarizados permanentemente. Tales materiales, se conocen como electrétos y funcionan también como materiales piezoeléctricos [31].

Por otra parte podemos obtener la efusividad térmica por la técnica fotopiroeléctrica (PPE, por sus siglas en inglés). En esta técnica la variación de la temperatura de una muestra expuesta a una radiación modulada es medida con un sensor piroeléctrico. En los últimos años este método ha sido aplicado a varias investigaciones ópticas y propiedades térmicas de materiales. Existen dos configuraciones de detección propuestas para la técnica PPE, la configuración estándar y la inversa (frontal), respectivamente [31,32]. Los cuatro parámetros térmicos tanto estáticos (calor específico) como dinámicos, como difusividad térmica, conductividad térmica y efusividad térmica, pueden ser medidos por la combinación de configuraciones de la técnica PPE [32]. En este trabajo aplicaremos el esquema de la configuración frontal para medir la efusividad térmica de nanofluidos.

La efusividad térmica de la muestra ($e_s = \sqrt{k\rho c}$) será obtenido mediante la técnica fotopiroeléctrica en una configuración frontal. El montaje experimental usado para estas mediciones son mostradas en la figura 3.29 [32]. Un láser He-Ne, cuya luz es modulada por un modulador acústico-óptico, incide sobre el transductor piroeléctrico. Por el otro lado de este transductor, la muestra líquida tiene buen contacto térmico con el transductor piroeléctrico.

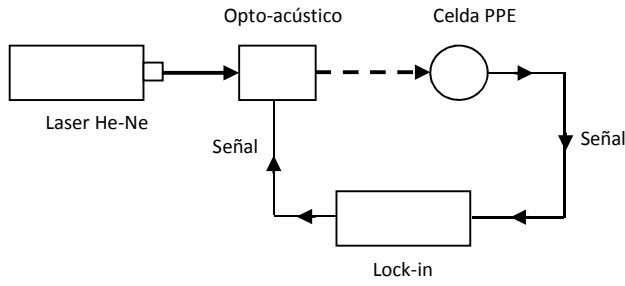


Figura 3.31 Montaje experimental para medidas de efusividad

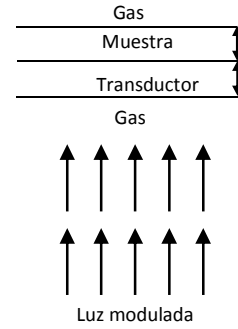


Figura 3.32 Configuración de la celda PPE

De la teoría propuesta por Caerels e colaboradores [31] será obtenida la efusividad térmica para muestras térmicamente gruesas mediante el ajuste de la siguiente ecuación a los datos experimentales (amplitud y fase de la señal PPE en función de la frecuencia de modulación).

$$\theta(\omega) = \frac{E(\beta + g\sigma_p)}{\sigma_p^2 L_p} \times \left[\frac{(1 - e^{\sigma_p L_p})[(1-b)(1-h)e^{-\sigma_s L_s} + (1+b)(1+h)e^{\sigma_s L_s}] + (e^{-\sigma_p L_p} - 1)[(1+b)(1-h)e^{-\sigma_s L_s} + (1-b)(1+h)e^{\sigma_s L_s}]}{[(1+b)(1-h)e^{-\sigma_s L_s} + (1-b)(1+h)e^{\sigma_s L_s}](g-1)e^{-\sigma_p L_p} + [(1-b)(1-h)e^{-\sigma_s L_s} + (1+b)(1+h)e^{\sigma_s L_s}](1+g)e^{\sigma_p L_p}} \right] \quad (16)$$

con:

$$E = \frac{\beta I_0}{2\kappa_p(\beta^2 - \sigma_p^2)}, \quad \sigma_j = (1+i) \frac{1}{\mu_j} = (1+i) \sqrt{\frac{\pi f}{\alpha_j}}$$

$$g = \frac{e_g}{e_p}, \quad b = \frac{e_s}{e_p}, \quad h = \frac{e_g}{e_s}.$$

La efusividad térmica se obtuvo mediante la ecuación (16) ajustando la amplitud y la fase experimentales normalizadas a dicha ecuación. Es posible observar que la efusividad térmica muestra un comportamiento opuesto a los resultados de la difusividad térmica debido al hecho de que ambas propiedades físicas son inversamente proporcionales ($e=k/\sqrt{D}$).

IV

CAPÍTULO IV

PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS

En este capítulo se detallan algunos aspectos de los métodos usados para la preparación de los nanofluidos y caracterización de los mismos.

4.1 Preparación de las muestras

En general existen dos rutas para preparar dispersiones coloidales metálicas: los métodos físicos y los métodos químicos. En el caso de los métodos físicos se parte del material en bulto, realizando división del mismo o extracción de pequeñas partículas hasta obtener el tamaño nanométrico (Fig. 1). Entre estos métodos tenemos evaporación metálica, espurreo, y electrólisis, etc. [33-38]. Aunque éstos son utilizados para preparar diversos sistemas coloidales metálicos, tienen la desventaja de ser poco efectivos para el control del tamaño, forma y estructura. En el caso de los métodos químicos [39-46] como reducción química, reducción fotolítica, reducción radiolítica, etc., juegan un mejor papel en el desarrollo de materiales metálicos nanoestructurados con propiedades específicas [47,48]. Las nanopartículas utilizadas para este trabajo se sintetizaron por el método de reducción química. Este método además de ser sencillo tiene la versatilidad para controlar el tamaño, forma y estructura interna por medio de la variación de las condiciones experimentales, para nanopartículas metálicas y bimetálicas, para el caso de nanofluidos con nanopartículas semiconductoras de TiO_2 , se usó el método sol-gel.

Michael Faraday [49] fue el primero en dar a conocer el método químico de preparación. Observó que al adicionar materiales orgánicos naturales como gelatina al sistema acuoso, las dispersiones coloidales metálicas obtenidas permanecían estables a la aglomeración por largos periodos de tiempo. Más tarde Nord *et al.* [50,51] retomó esta idea y utilizó polímeros sintéticos como alcohol polivinílico y polivinilpirrolidona, para estabilizar a las nanopartículas que fueron aplicadas como catalizadores en varias reacciones. Desde entonces la utilización de materiales orgánicos, especialmente “polímeros” solubles en solventes polares, han sido una buena alternativa para controlar la estabilidad de las nanopartículas metálicas coloidales.

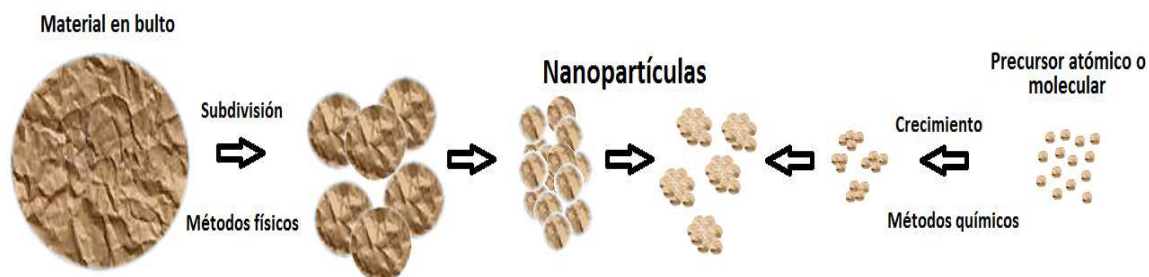


Figura 4.1 Dos rutas para obtener nanopartículas.

La preparación de las dispersiones coloidales de partículas metálicas en presencia de polímeros estabilizadores, involucra la reducción de los iones metálicos a átomos con valencia cero, y la coordinación del polímero estabilizador con la partícula metálica como lo muestra la figura 4.2.

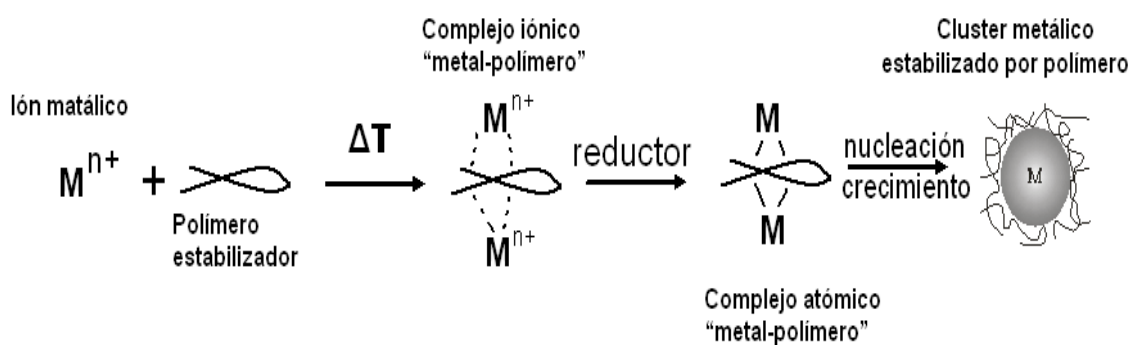


Figura 4.2 Reducción de iones metálicos y coordinación del polímero estabilizador.

Para las nanopartículas semiconductoras de TiO_2 se usó el proceso sol-gel. Este da inicio con la síntesis de una solución coloidal ya sea de partículas sólidas o bien de cúmulos líquidos, se le conoce como sol, posteriormente ocurre la hidrólisis que trae consigo la condensación de este para dar lugar a la formación de partículas sólidas suspendidas en solvente, denominado gel. El solvente es retirado y así se obtiene la materia; en ocasiones es posible esperar a que dicha materia se precipite, sin embargo debido al tamaño de las partículas que se formaron en ocasiones no es posible así que se emplean métodos de separación, por ejemplo la centrifugación [52]. Una vez extraído el solvente, se deja reposar en condiciones normales de temperatura. Durante el tiempo de reposo, las partículas entran en un proceso de secado muy lento en el que se desecha todo el solvente, de esta forma reducen su tamaño y se acumulan produciendo un xerogel. Cuando se elimina el resto del solvente mediante un tratamiento térmico las partículas tienden a formar estructuras según las propiedades que estas partículas poseen y dan lugar a la formación de un aerogel [53]. A continuación se detalla de la síntesis en particular de las nanopartículas usadas en este trabajo.

En la imagen 4.3 y 4.4 se muestra el arreglo experimental para la preparación de las NPs metálicas y de TiO_2 , respectivamente.

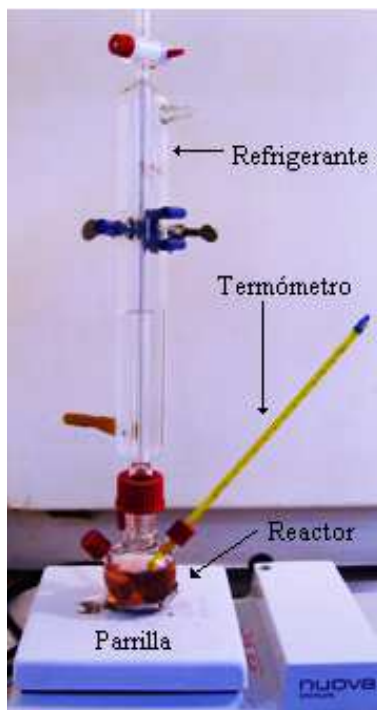


Figura 4.3 Arreglo experimental para sintetizar NPs metálicas.

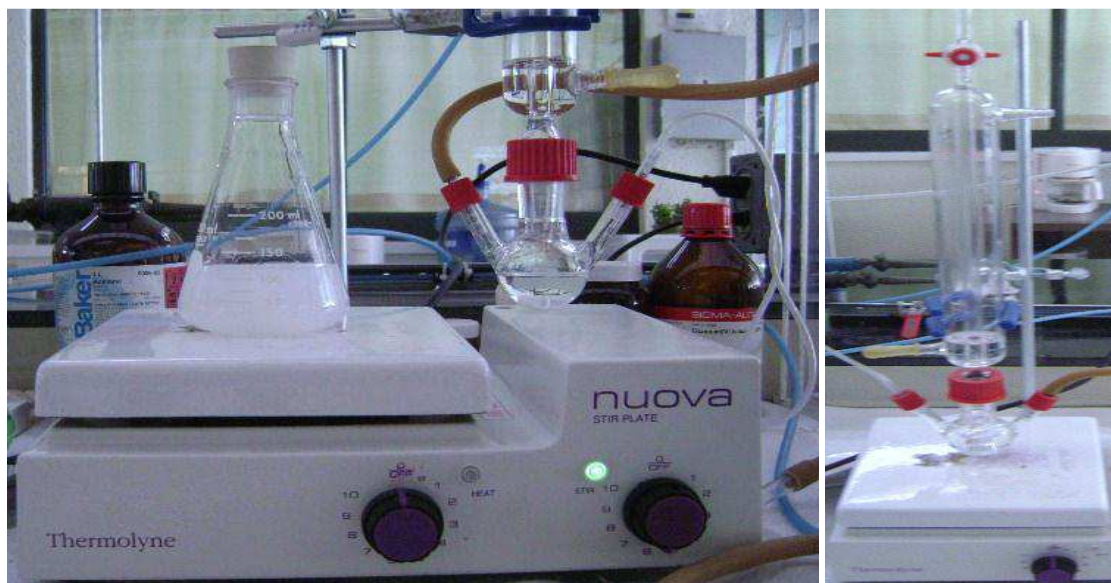


Figura 4.4 Arreglo experimental para la síntesis de NPs de TiO_2 .

4.2 Nanofluidos de NPs de Au en un medio de cultivo y en varios solventes

Las nanopartículas de oro en una solución acuosa fueron sintetizadas usando el ácido ascórbico (AA) como agente reductor. La reducción de HAuCl_4 fue realizada como sigue: las soluciones de HAuCl_4 (0.033 mmol en 25 ml de agua) y poli (N-vinil-2-pirrolidona) (PVP, del magnesio 25 en 20 ml de agua) fue preparado disolviendo los cristales HAuCl_4 y el PVP en agua. Ambas soluciones fueron mezcladas para producir una solución del ion del Au (III) que contenía PVP. Posteriormente una solución acuosa de AA (0.033 mmol en 5 ml de agua) fue agregada a la solución resultante a temperatura ambiente. Un nanofluido que contiene partículas metálicas fue formado después de la adición de la solución del AA en la solución de la mezcla [54].

Para el caso de las nanopartículas de Au en el medio de cultivo, soluciones de la sal disódica del medio de cultivo (5 ml, 400 $\mu\text{g/ml}$ a 25% de HCl) fueron mezcladas a temperatura ambiente con 1 ml, 2.5 ml y 5 ml de la solución coloidal del Au para producir el nanocluster del medio-Au en el medio de cultivo. El volumen fue ajustado en 10 ml con agua y puesto en una cubeta del cuarzo de un centímetro de grosor para las medidas ópticas y térmicas. Y para las mezclas con varios solventes se diluyó el contenido de 0.033 mmol de Au en 50 ml de agua, etanol o etilenglicol [55].

4.3 Nanofluidos de NPs del tipo Au (núcleo) / Ag (coraza) en agua

La preparación de las nanopartículas Au-Ag núcleo-coraza se realizó en dos pasos. El primero fue la síntesis del núcleo de Au y en un segundo paso la síntesis de la coraza de Ag. Usando el método de citrato de sodio de Stren. De la misma forma que se realizó la síntesis de las nanopartículas de Au para medio de cultivo y para varios solventes se sintetizó el núcleo de Au, disolviendo cristales de HAuCl_4 en agua y calentando a punto de ebullición, se obtuvo una solución de ácido tetraclorohídrico (0.033 mmol en 250 ml de agua). A esa solución en ebullición y agitación se le adicionó una solución de 5 ml del 1% de citrato de sodio. Después de la introducción de la solución de citrato, apareció un color púrpura y posteriormente se tornó a un rojo-rubí característico de dispersiones coloidales metálicas de Au de tamaño nanométrico. A cuatro porciones de 10 ml de la solución coloidal de Au, se adicionó sucesivamente diferentes volúmenes de soluciones de iones de Ag para obtener partículas Au(núcleo)/Ag(coraza) con diferentes contenidos de moles metálicas (3/1, 1/1, 1/3, 1/6). La solución resultante fue puesta a reflujo a 100 °C y en

agitación. Posteriormente, 5 ml. de una solución acuosa al 1 % de citrato de sodio fue adicionada y puesta a reflujo por un tiempo de 1 h. Después de la introducción de la solución de citrato, el color rojo-rubí característico de nanofluidos metálicos de Au cambió progresivamente al color amarillo, la intensidad del color fue proporcional a la cantidad de plata adicionada [56].

4.4 Nanofluidos de NPs Au/Pd en agua

Los nanofluidos metálicos conteniendo NPs bimetálicas Au/Pd fueron preparados por reducción simultánea de iones de oro y paladio en presencia del polímero PVP usando etanol como agente reductor. Para la preparación de los nanofluidos conteniendo 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 iónico metálico total de 6.66×10^{-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 (10/1, 5/1, 2/1, 1/1, 1/2, 1/5 y 1/10), las soluciones de ion metal de proporción molar correspondiente se fueron mezcladas y calentadas a 100 °C por 1 hr bajo agitación. Al final se mantuvo la razón de etanol-agua de 1:1 y el contenido total de ion de 6.6×10^{-5} mol en la solución de 50 ml. El mismo procedimiento se llevó a cabo para preparar los nanofluidos conteniendo nanopartículas monometálicas de Pd. Para la preparación de los nanofluidos conteniendo 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 NaBH_4 (0.066 ml en 1.5 ml de agua) a la solución resultante a 25 °C. Los nanofluidos preparados son estables, con diámetros de las nanopartículas de 2.2-4.9 nm en promedio y un tamaño de distribución sin tanta variación [57].

4.5 Nanofluidos de NPs de TiO_2 en agua

La síntesis de los nanofluidos conteniendo nanopartículas de TiO_2 fue realizada adicionando 0.05 ml de butóxido de titanio (TBT) en 10 ml de etilenglicol (EG) bajo una atmósfera de nitrógeno y agitación constante por 12 horas, a temperatura ambiente. 10 ml de esta solución fue adicionada a otra compuesta de acetona y 0.3 % de agua, manteniendo agitación constante por 10 minutos. Después de 30 min de reacción, el precipitado blanco fue recuperado por centrifugación seguido por lavados con agua y etanol para remover el

exceso de EG de las partículas [52]. La dispersión coloidal fue secada al vacío, en un tratamiento de 450°C por tres horas en aire. Varios gramos de nanoesferas de TiO₂ se obtuvieron por este método. Estas nanoesferas fueron dispersadas en agua destilada en diferentes concentraciones con el fin de obtener los nanofluidos de tres diferentes concentraciones de TiO₂ (0.37, 1.89 y 3.79 mg ml⁻¹). Para mantener una dispersión estable de nanopartículas, los nanofluidos fueron sometidos a ultrasonido. Estos nanofluidos se colocaron en una cubeta de cuarzo de 1cm de espesor para el estudio fototérmico [58].

V

CAPÍTULO V

RESULTADO DE LA CARACTERIZACIÓN DE NANOFLUIDOS POR LENTE TÉRMICA

En esta parte se presentan los resultados de la caracterización por TLS de los nanofluidos metálicos y bimetálicos, mencionados en el capítulo IV y se complementa esta caracterización con las técnicas mencionadas en la metodología del capítulo tres.

5.1 Resultados de la caracterización de nanofluidos por TLS

Como se mencionó anteriormente, la TLS permite realizar medidas de difusividad térmica con alta sensibilidad y versatilidad, siendo una técnica no destructiva para estudios de gases, líquidos y sólidos. En este capítulo se caracterizaron nanofluidos de NPs de Au en medio de cultivo, con aplicaciones a la terapia fotodinámica; nanofluidos de NPs de Au en varios solventes, nanofluidos de NPs de Au (coraza)/Ag (coraza), para aplicaciones en transporte térmico de refrigerantes; nanofluidos de NPs de TiO₂ en agua, para aplicaciones en fotocatalisis, que actualmente están siendo estudiadas y reportadas con frecuencia en la literatura.

5.2 Difusividad térmica de nanofluido de NPs de Au con un medio de cultivo

Las nanopartículas de oro al ser mezcladas con foto-sensibilizadores, tales como las porfirinas, son utilizadas en la terapia fotodinámica para aplicaciones médicas, como es el caso del tratamiento del cáncer y tumores malignos [20]. Entre las porfirinas más usadas tenemos la protoporfirina IX (PpIX) que es inducida por el ácido-aminolevulinico (ALA), en altas concentraciones, el cual se acumula en células cancerosas [59]. Por lo tanto, es importante determinar la difusividad térmica de las nanopartículas y del medio que las contiene para estudiar el transporte de calor entre los foto-sensibilizadores y las nanopartículas. Estudiar la difusividad térmica dentro de un medio de cultivo (DMEM (1)/F12(1)) de nanopartículas de oro con tamaños promedio de 10.5 nm es parte de la investigación de esta tesis, destinada a mejorar el tratamiento térmico de drogas para aplicaciones médicas.

En la figura 5.1 se muestra el espectro de absorción óptico del medio de cultivo con una relación de la concentración (1/1) de nanopartículas y medio de cultivo. Este espectro tiene una fuerte banda de absorción, con un máximo en 560 nm. Las muestras tienen una solución de medio de cultivo con nanopartículas de oro.

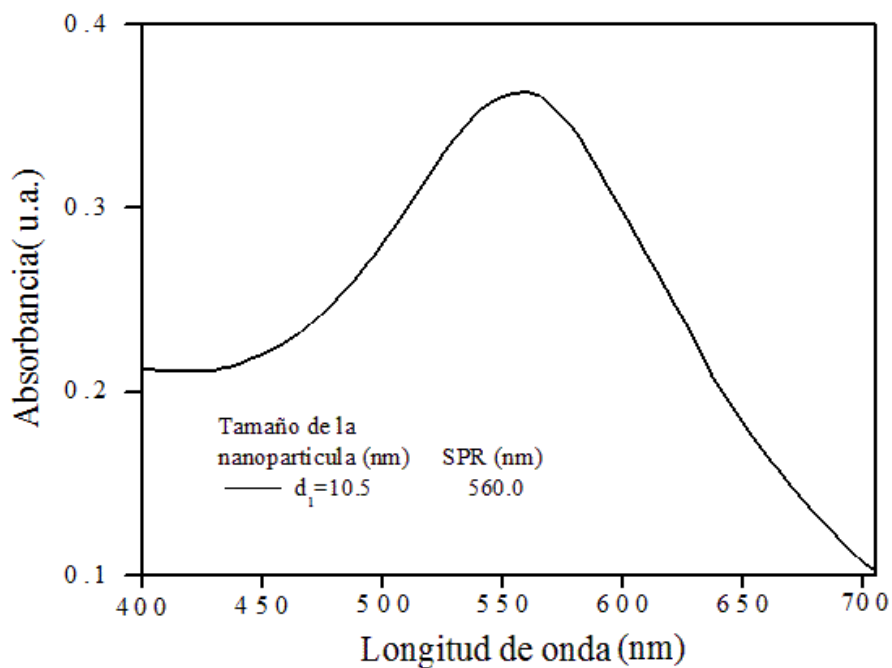


Figura 5.1 Espectros de absorción óptica del medio de cultivo que contienen nanopartículas del Au con el tamaño medio de 10.5 nanómetros.

En la micro-fotografía de TEM (Fig. 5.2) se puede apreciar la formación de nanopartículas con tamaño promedio 10.5 nanómetros.

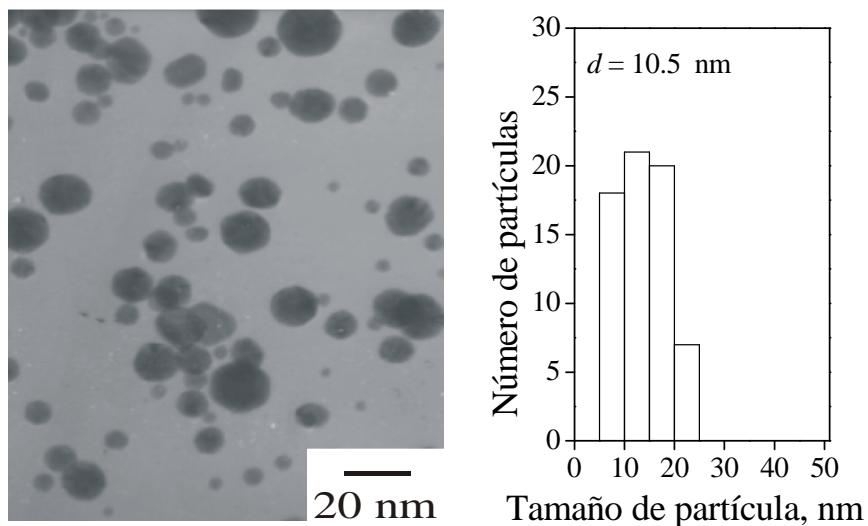


Figura 5.2 Imagen de TEM e histograma de las nanopartículas de Au con tamaño medio de 10.5 nanómetro.

En las figuras (5.3 a 5.5), se muestra las señales de la lente térmica para un medio cultivo con nano partículas de oro a diferentes razones (1/1, 1/2 y 1/4).

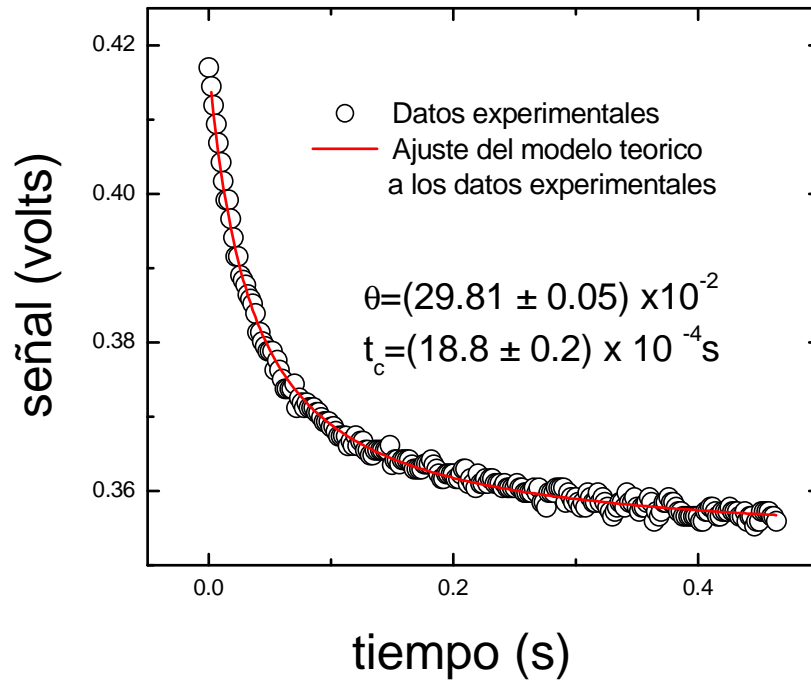


Figura 5.3 Evolución de tiempo de la señal de TL para el medio de cultivo para una razón 1/1.

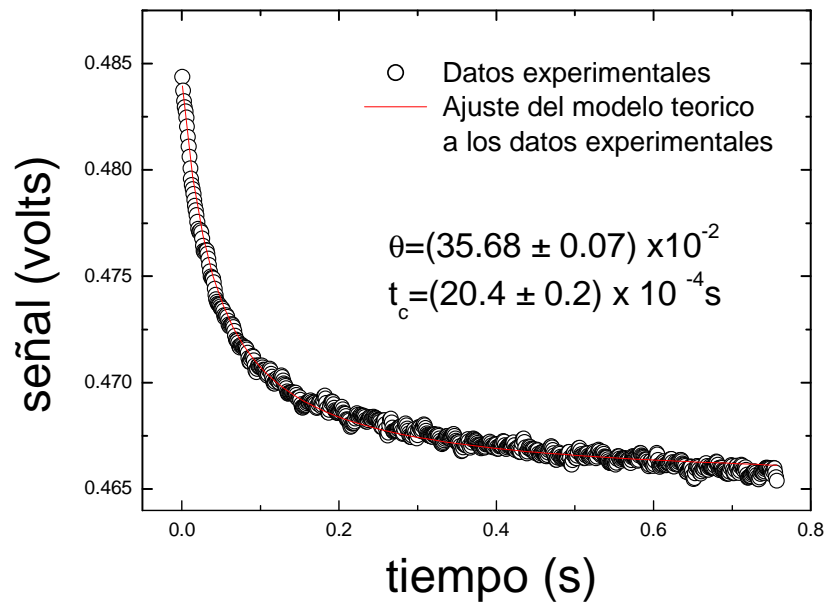


Figura 5.4 Evolución de tiempo de la señal de TL para el medio de cultivo para una razón 1/2.

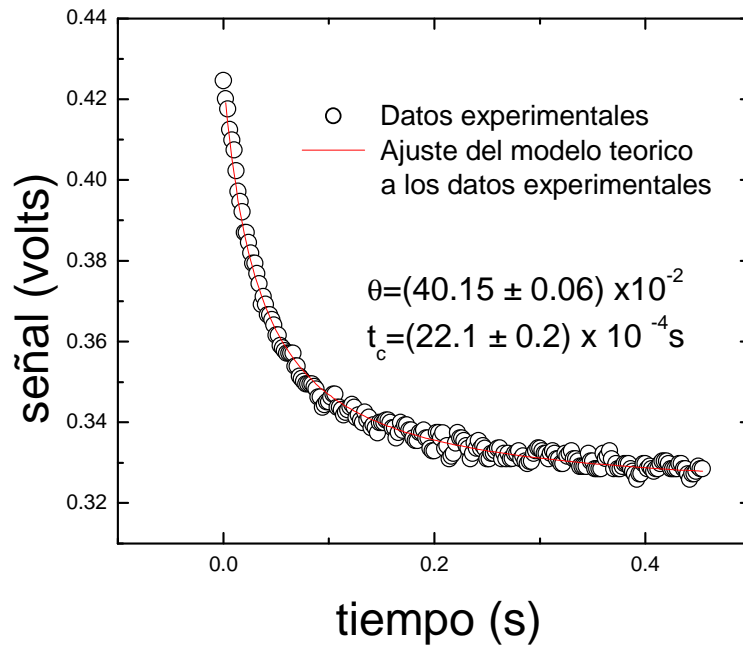


Figura 5.5 Evolución de tiempo de la señal de TL para el medio de cultivo para una razón 1/4.

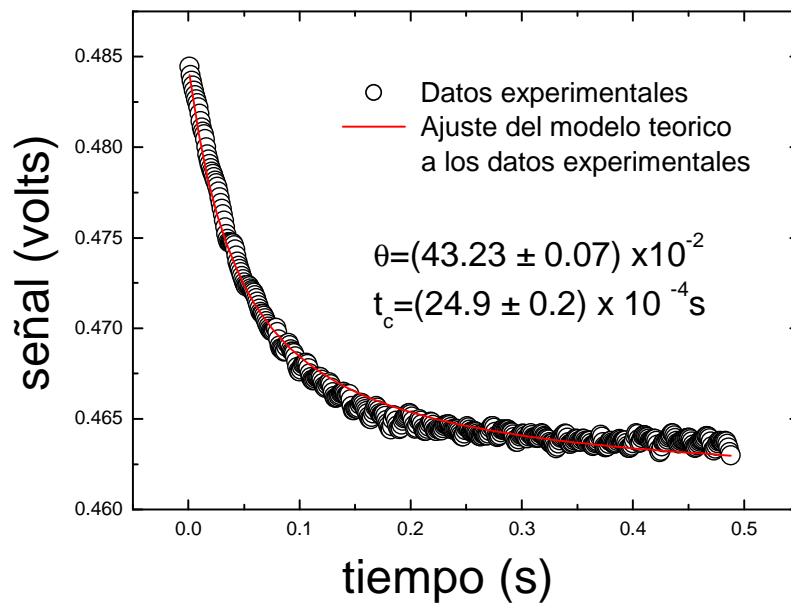


Figura 5.6 Evolución de tiempo de la señal de TL para el medio de cultivo para una razón 1/8.

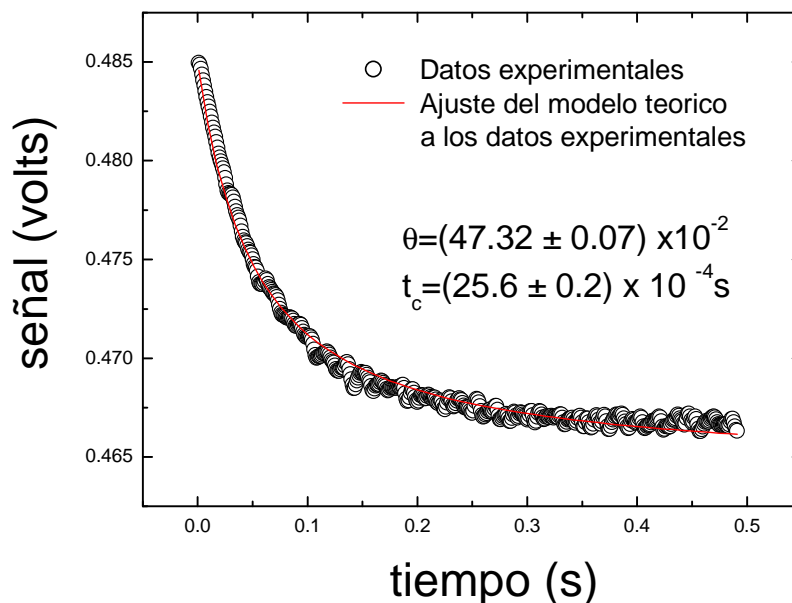


Figura 5.7 Evolución de tiempo de la señal de TL para el medio de cultivo para una razón 1/16.

Los símbolos (o) representan los datos experimentales y la línea corresponde al mejor ajuste de la ecuación (9) del capítulo 2 a los datos experimentales dando los valores de θ y el t_c como parámetros de ajuste. De este ajuste se obtienen los valores $\theta = 29.81 \pm 0.053 \times 10^{-2}$ y $t_c = 18.8 \pm 0.053$ ms y el valor correspondiente a la difusividad térmica fue de $D = 21.27 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ el cual corresponde al medio de cultivo con las nanopartículas de oro. El mismo procedimiento fue hecho para obtener la difusividad térmica en el medio de cultivo sin nanopartículas de Au y fue de $D = 15.26 \pm 0.17 \times 10^{-4} \text{ m}^2$.

La Tabla I resume la difusividad térmica de las muestras de medio de cultivo y nanopartículas del Au. Se puede observar que hay un aumento en la difusividad térmica del nanofluido, cuando la concentración de la partícula de Au aumenta. Una explicación posible, de este incremento de la difusividad térmica, puede ser debido a la interacción electrostática entre el medio de cultivo catiónico y el nanopartícula negativamente cargada de Au. Esta interacción implica una concentración más alta del nanopartícula por unidad

del volumen en el medio de cultivo. Una excitación del láser conduce a la generación de electrones calientes que son termalizados rápidamente por la dispersión del electrón-fonón [13]. La energía depositada en los fonones se transfiere posteriormente al medio circundante.

Tabla 5.1 Resumen de los valores de difusividad térmica para nanofluidos de NPs de Au en medio de cultivo.

NPs\MC*	$t_c(10^{-4} \text{ s})$	$\theta(10^{-2})$	$D(10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s})$
1\1	18.8±0.2	29.81 ±0.05	21.27±0.20
1\2	20.4±0.2	35.68±0.07	19.60±0.19
1\4	22.1±0.2	40.15±0.06	18.09±0.16
1\8	24.9±0.2	43.23±0.07	16.06±0.12
1\16	25.6±0.2	47.32±0.07	15.62±0.12

*MC: Medio de cultivo

5.3 Difusividad térmica de nanofluidos de Au en varios solventes

El transporte de calor de los nanofluidos es una de las aplicaciones de gran interés para la comunidad científica y tecnológica, debido a que los fluidos tienen propiedades relativamente pobres de transferencia de calor, en comparación con los sólidos. Por ejemplo, la difusividad térmica del agua en la literatura es de $13.39 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$ y la del cobre es de $4500 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$, por lo menos 300 veces más que la del agua. Con la idea de combinar los fluidos con metales se espera un aumento significativo de la difusividad térmica. El hecho de que el metal combinado con el fluido sea de tamaño nanométrico es porque las nanopartículas tienen un mayor número de átomos en la superficie que las macropartículas y esto hace que las nanopartículas absorban y transfieran el calor más eficientemente, otra de las razones es que las macropartículas podrían anclarse a las paredes de los conductos del refrigerante y las nanopartículas no presentan estos problemas [60]. Algunas de las aplicaciones de estos nanofluidos como refrigerantes pueden ser en la industria automotriz, aplicaciones aeroespaciales, marítima, máquinas de combustión,

transformación y manufactura, electrónica y microelectrónica, medicina y biología entre otras.

Se obtuvieron nanofluidos de nanopartículas de Au en agua, etilenglicol y etanol por el método descrito anteriormente y se midió su difusividad térmica con la TLS.

En la figura 5.4 se muestra el espectro de absorción de las nanopartículas de Au en agua, el tamaño medio de estas nanopartículas es de 13.9 nm teniendo un pico de absorción de 528nm asignado al SPR y en la figura 5.5 Se muestra la micrografía de estas nanopartículas que fueron usadas para cada uno de los nanofluidos, el tamaño promedio es de 13.9 nm.

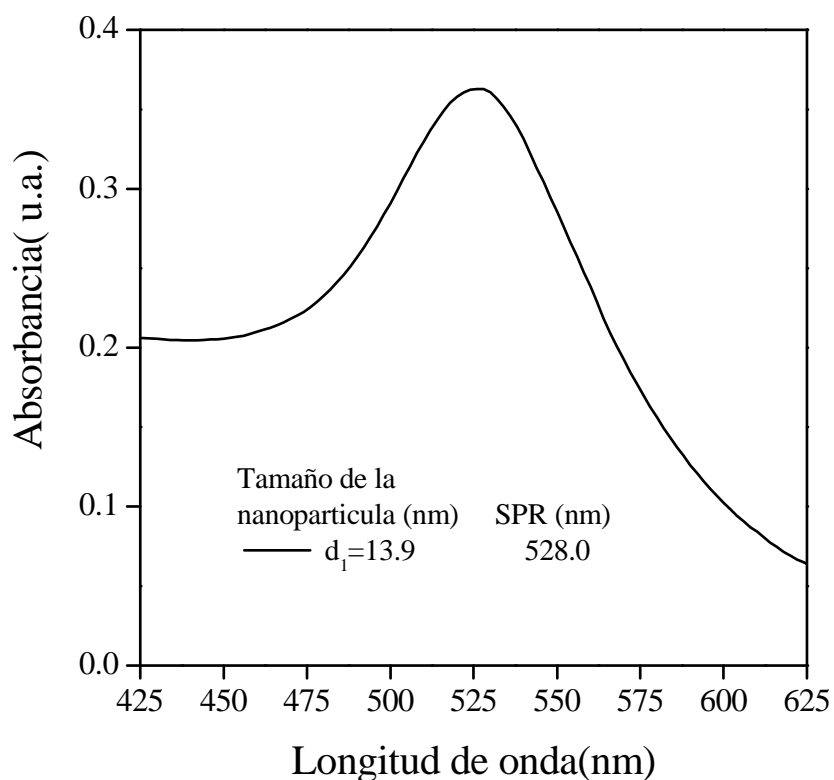


Figura 5.8 Espectros de absorción óptica del nanofluido que contienen nanopartículas del Au con el tamaño medio de 13.9 nanómetros y agua.

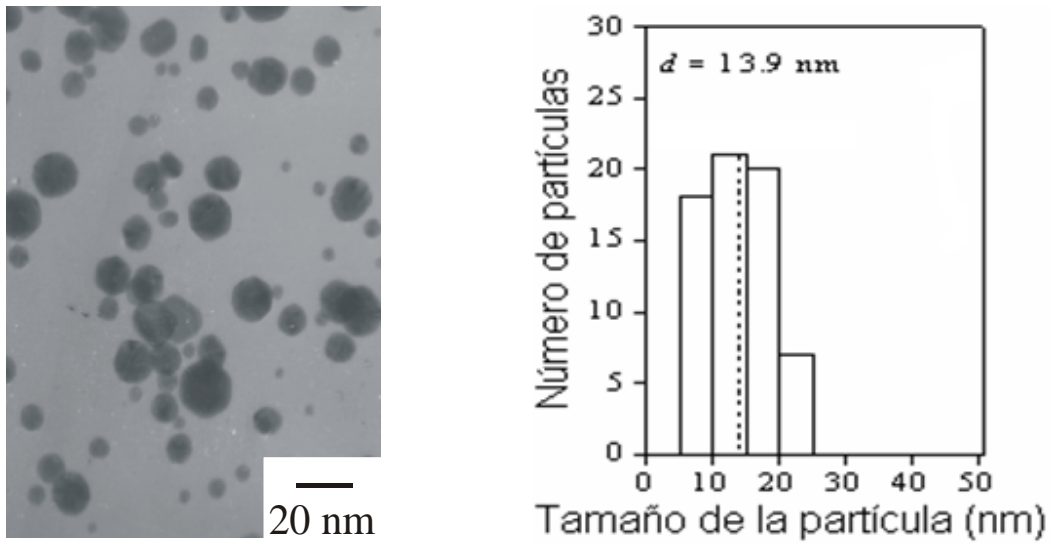


Figura 5.9 Imagen de TEM de las nanopartículas de Au con tamaño de 13.9 nm.

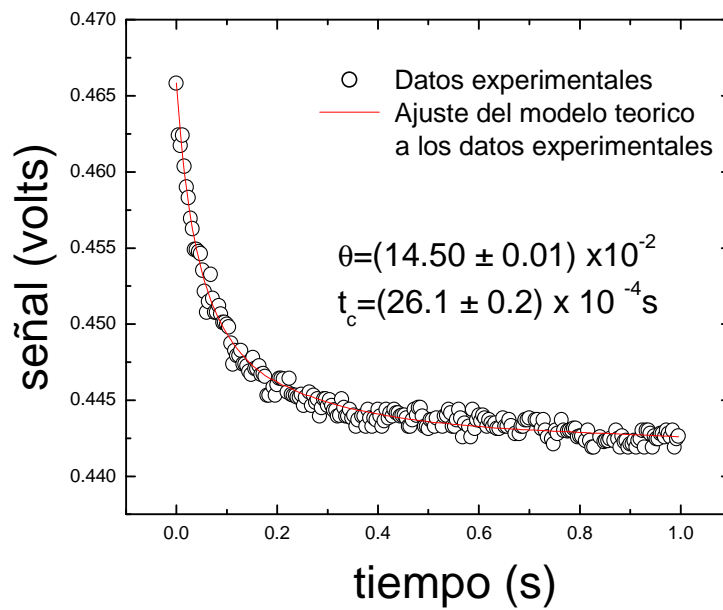


Figura 5.10 Evolución de tiempo de la señal de TL para el nanofluido Au/H₂O.

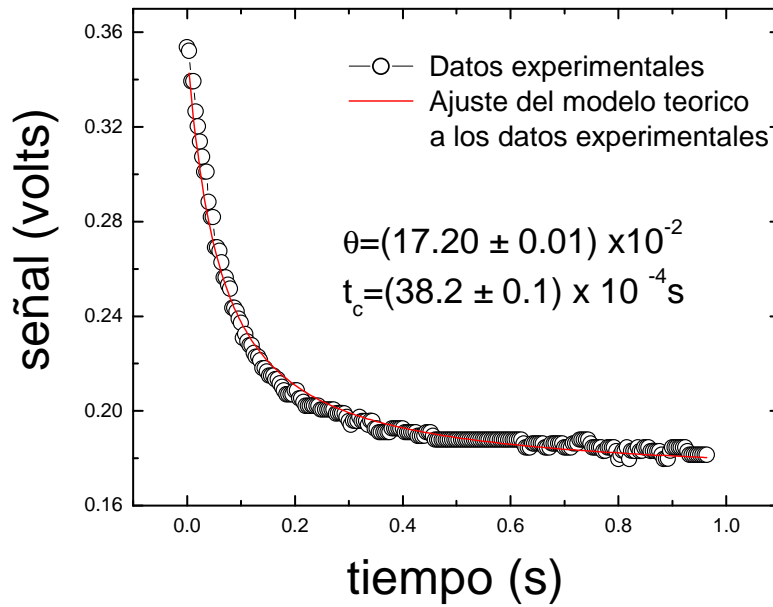


Figura 5.11 Evolución de tiempo de la señal de TL para el nanofluido Au/EG.

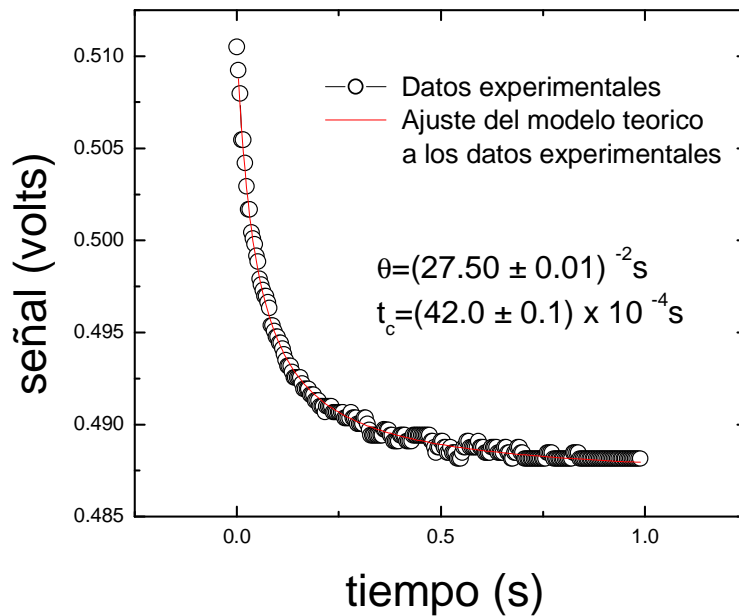


Figura 5.12 Evolución de tiempo de la señal de TL para el nanofluido Au/Etanol.

De este ajuste se obtuvo $\theta = 2.75 \pm 0.01$ y $t_c = 4.20 \pm 0.08$ ms para etanol con nanopartículas de Au, y su difusividad correspondientes es $D = 9.52 \pm 0.18 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Comparando con el valor reportado para etanol puro ($D = 8.78 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$), se ve un crecimiento de 8.4%. Para el caso del agua y etilenglicol con nanopartículas de Au, los valores de difusividad térmica obtenidos fueron de 15.32 ± 0.46 y $10.47 \pm 0.30 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, respectivamente. Estos resultados muestran un incremento de 7 y 0.7% en la difusividad térmica para el agua y EG respectivamente. La tabla 5.2 muestra un resumen de los valores obtenidos del ajuste de la ecuación (9) del capítulo 2, a los datos experimentales y los valores de difusividad térmica, correspondientes para los solventes puros.

En la tabla 5.2 se muestra un resumen de los nanofluidos compuestos por diferentes fluidos y nanopartículas de Au, donde también se muestra el valor de la difusividad térmica para los líquidos puros.

Tabla 5.2 Difusividad para líquidos puros y con nanopartículas

Solución	$t_c(10^{-4} \text{ s})$	$\theta(10^{-2})$	$D(10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s})$	Solución pura $D(10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s})$
AU/H ₂ O	26.1 ± 0.2	14.50 ± 0.01	15.32 ± 0.46	14.08 ± 0.09 (H ₂ O)
AU/EG	38.2 ± 0.1	17.20 ± 0.01	10.47 ± 0.30	10.4 (EG)
AU/ETANOL	42.0 ± 0.1	27.50 ± 0.01	9.52 ± 0.18	8.78 (etanol)

5.4 Difusividad térmica de nanofluidos de NPs de Au (núcleo) /Ag (coraza) en agua

Para los nanofluidos con nanopartículas bimetálicas se espera un cambio considerable en sus propiedades debido a la contribución de los átomos de la coraza de Au y el núcleo Ag.

Se caracterizaron las muestras de nanofluidos con nanopartículas bimetálicas Au/Ag con relación 3/1, 1/1, 1/3, 1/6. En la imagen 5.7 se muestra el espectro de absorción de las muestras y en la figura 5.8 la imagen de TEM de las nanopartículas bimetálicas con

relación 1/6. El tiempo de evolución de la señal de lente térmica es mostrado en la figura 5.12.

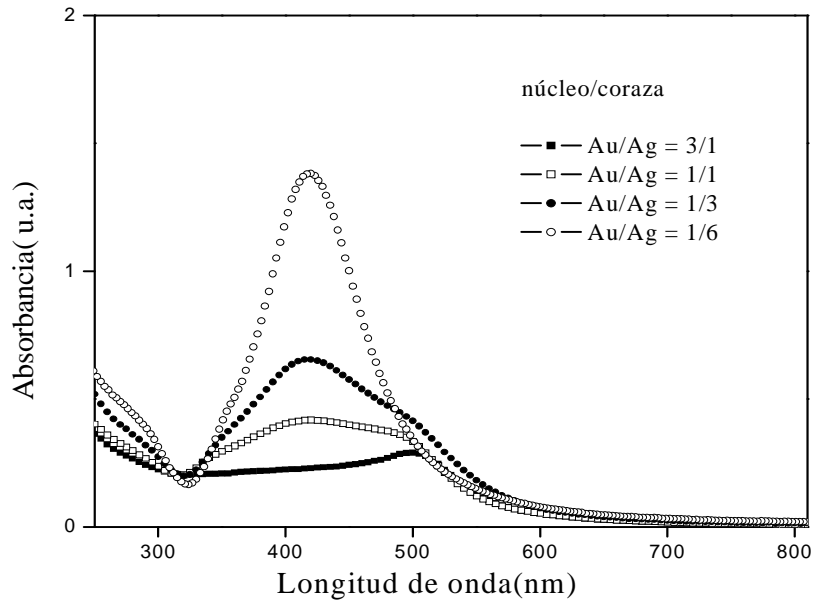


Figura 5.13 Espectros de absorción óptica de los nanofluidos que contienen nanopartículas de Au/Ag con diferentes razones (3/1, 1/1, 1/3 y 1/6).

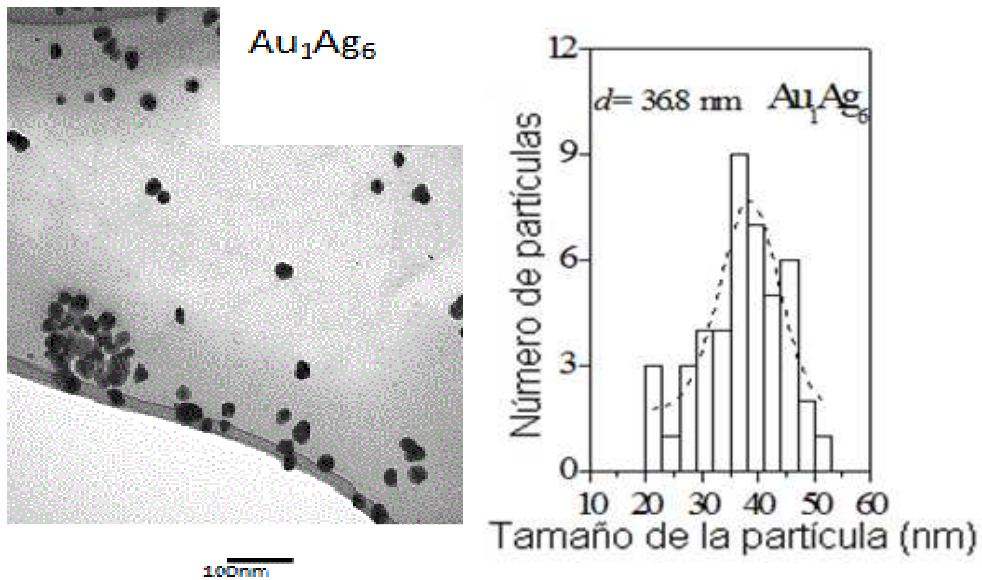


Figura 5.14 Imagen de TEM de las nanopartículas de Au/Ag (1/6) con tamaño 36.8nm.

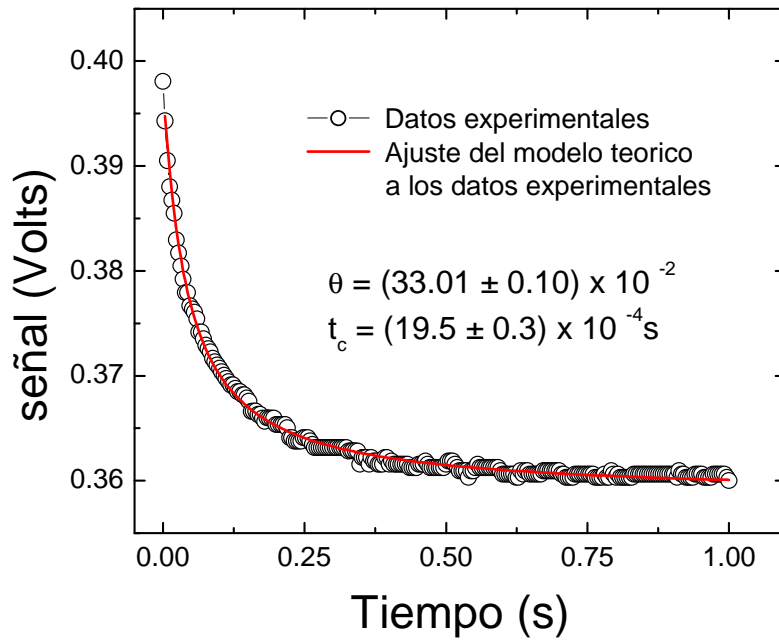


Figura 5.15 Evolución de tiempo de la señal de TL para el nanofluido Au/Ag (3/1).

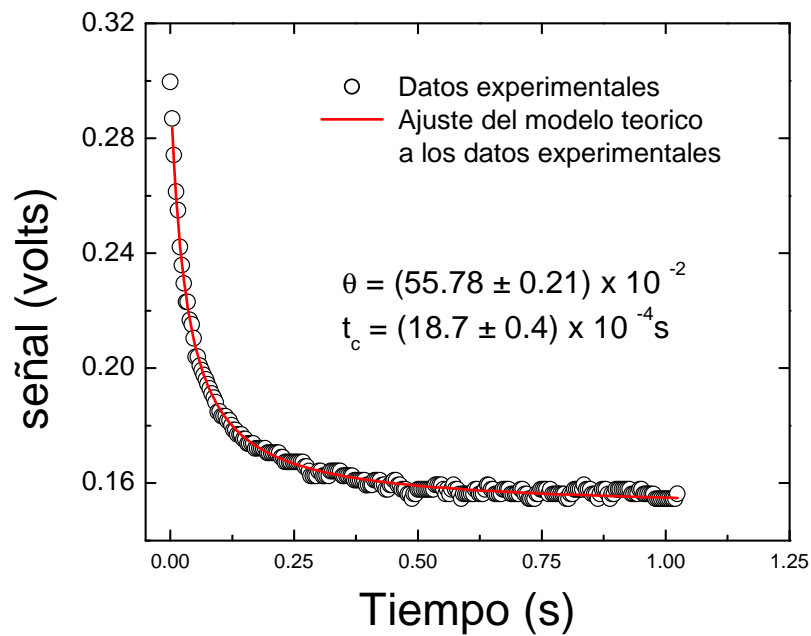


Figura 5.16 Evolución de tiempo de la señal de TL para el nanofluido Au/Ag (1/1).

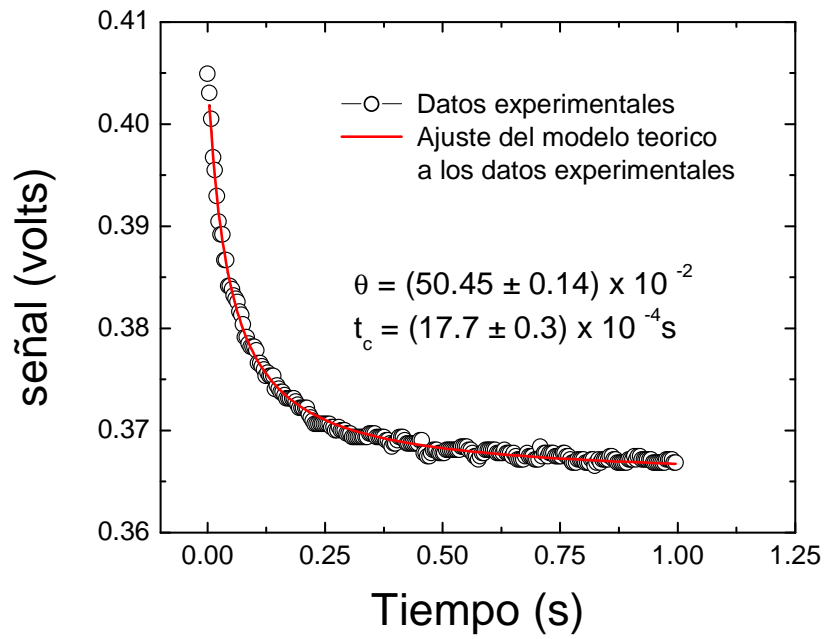


Figura 5.17 Evolución de tiempo de la señal de TL para el nanofluido Au/Ag (1/3).

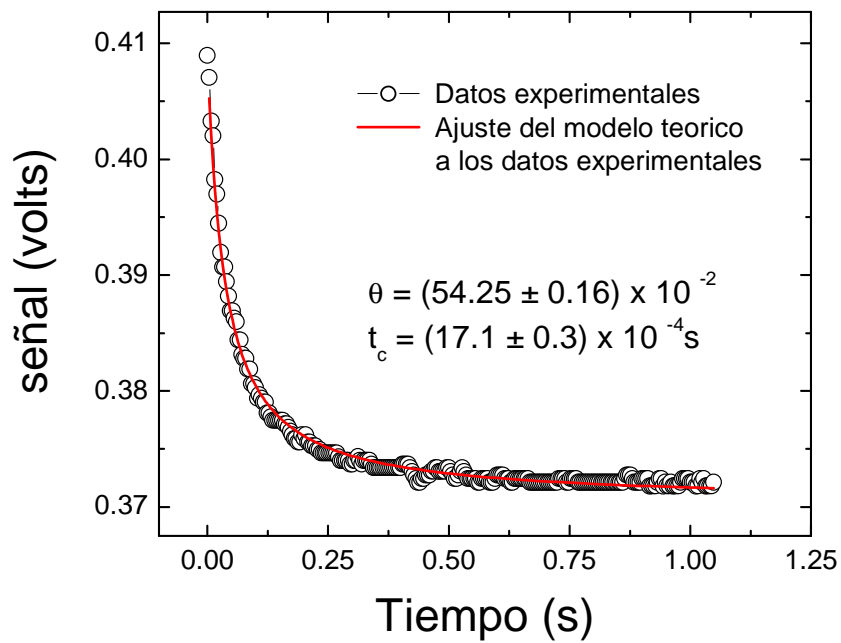


Figura 5.18 Evolución de tiempo de la señal de TL para el nanofluido Au/Ag (1/6).

En la tabla 5.3 se resume el valor de la difusividad térmica encontrada para cada nanofluido, observándose un aumento de esta al aumentar la cantidad de átomos de Ag en la superficie.

Tabla 5.3 Resumen de los valores de difusividad térmica para nanofluidos con nanopartículas Au/Ag núcleo/coraza.

Au (núcleo) / Ag (coraza)	tc(10⁻⁴ s)	θ(10⁻²)	D(10⁻⁴cm²/s)
3 / 1	19.5±0.3	33.01±0.10	20.51±0.31
1 / 1	18.7±0.4	55.78±0.21	21.39±0.45
1 / 3	17.7±0.3	50.45±0.14	22.59±0.38
1 / 6	17.1±0.3	54.25±0.16	23.39±0.41

En la Fig. 5.10 se muestra la respuesta de la difusividad térmica respecto al espesor de la coraza de Ag.

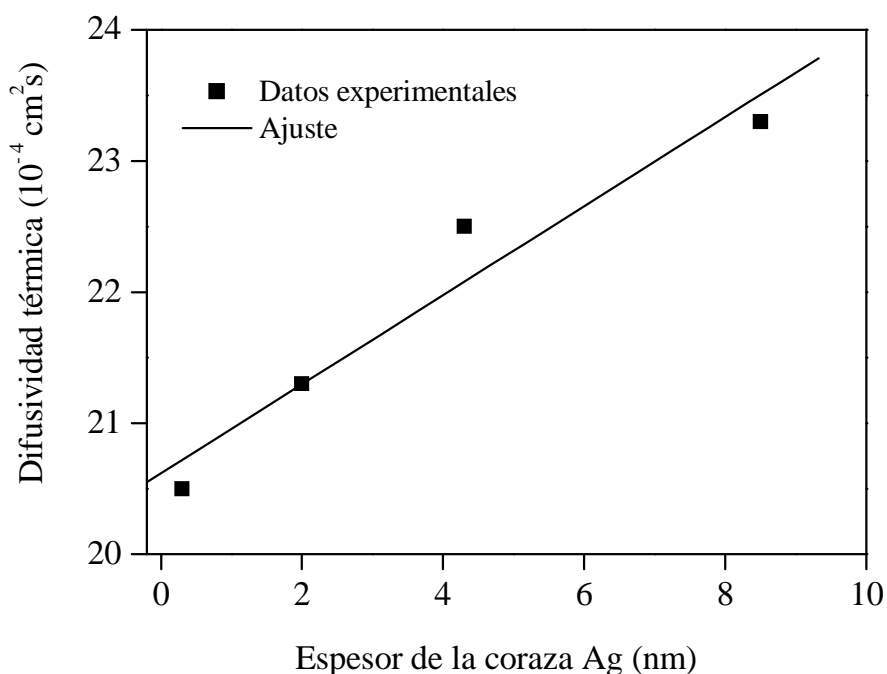


Figura 5.19 Respuesta de la difusividad térmica respecto al espesor de la coraza de Ag.

Se ha podido observar para este tipo de nanofluido en particular, una relación directa entre la respuesta óptica y la difusividad térmica.

5.5 Difusividad térmica de nanofluidos de NPs de TiO₂

El dióxido de titanio (TiO₂) es un material semiconductor tipo n con estructura cristalina tetragonal y de color blanco. Es insoluble en agua. Se encuentra en dos fases cristalinas: la tipo anatasa con densidad de 3.5 g/cm³, ancho de banda $E_g = 3.2$ eV. Debido a estas propiedades, la fase anatasa del TiO₂ se considera un candidato ideal para aplicaciones fotocatalíticas. Este ha sido motivo de numerosas investigaciones debido a su gran potencial para aplicaciones tecnológicas tales como: sensores, pigmentos blancos para pinturas, cosméticos, celdas solares y fotocátalisis [17]. Las aplicaciones del TiO₂ son determinadas dependiendo en gran parte por el tipo de estructura cristalina, morfología, y tamaño de partícula [61]. Se prepararon nanofluidos compuestos de agua y nanoesferas de TiO₂ a diferentes concentraciones por el método descrito en el capítulo anterior, para realizar su estudio fototérmico con TLS y PPE. Los experimentos se realizaron a temperatura ambiente. En la figura 5.11 se observa la imagen obtenida con un microscopio electrónico de barrido (SEM) de una de las muestras, mostrando un tamaño de NPs en el histograma de 81.3 nm. La desviación estándar sugiere que las nanoesferas son homogéneas.

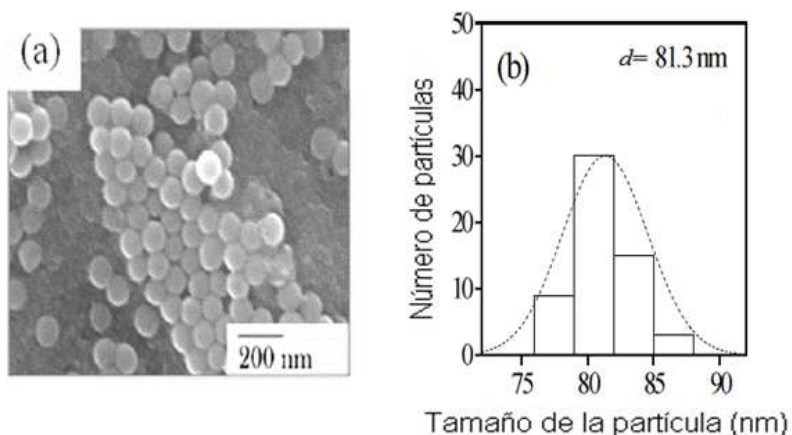


Figura 5.20 (a) Imagen SEM, (b) histograma de la distribución del tamaño de partícula de TiO₂ dispersada en agua destilada, el tamaño promedio y la desviación estándar son calculados del ajuste Gaussiano del histograma.

Las mediciones de la difusividad térmica se realizaron con el montaje de TLS de la figura 3.11. Estos valores han sido calculados del ajuste de los datos teóricos a la ecuación 9 del capítulo dos, la curva característica para el nanofluido de NPs de TiO₂ con concentración 0.37 , 1.89 y 3.79 gr/ml se presenta en la figura 5.21, 5.22 y 5.23 respectivamente.

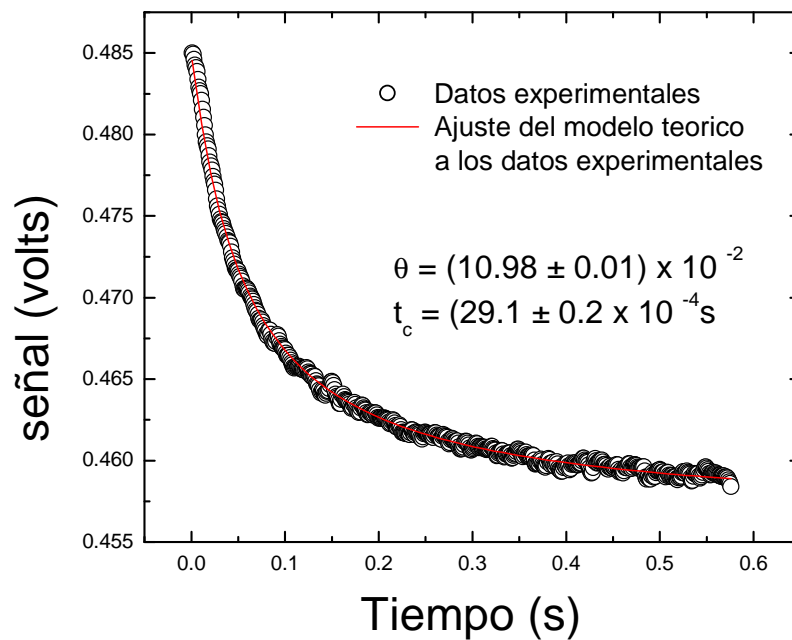


Figura 5.21 Evolución de la señal de los datos experimentales y el mejor ajuste a la ecuación 9 del capítulo 2 de la concentración 0.37 de TiO₂/H₂O (gr/ml).

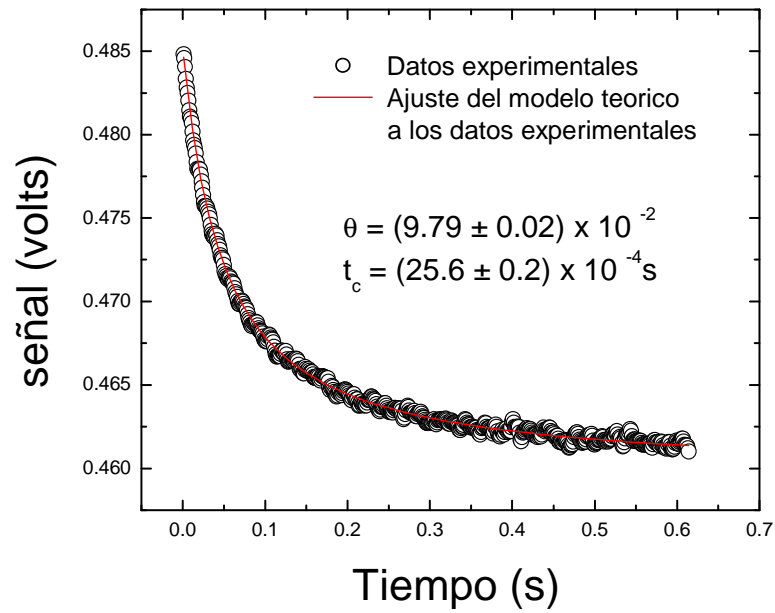


Figura 5.22 Evolución de la señal de los datos experimentales y el mejor ajuste a la ecuación 9 del capítulo 2 de la concentración de 1.89 de $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}$ (gr/ml).

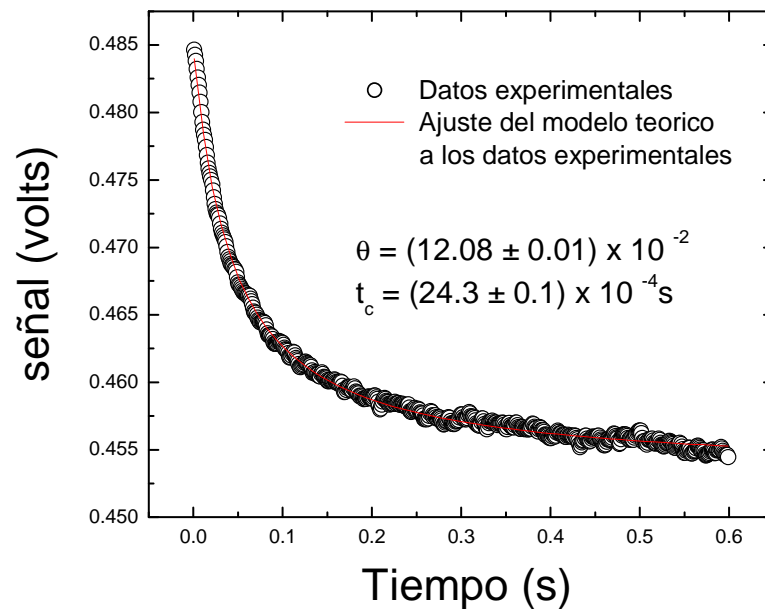


Figura 5.23 Evolución de la señal de los datos experimentales y el mejor ajuste a la ecuación 9 del capítulo 2 de la concentración de 3.79 $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}$ (gr/ml).

Comparando los resultados obtenidos con el valor de la difusividad térmica del agua pura ($D=13.3 \pm 0.8 \times 10^{-4} \text{cm}^2\text{s}^{-1}$), se observa un incremento en la difusividad térmica de los nanofluidos de agua con TiO_2 , este valor es mayor para la concentración más alta de NPs.

Para el estudio de la efusividad se uso la técnica PPE descrita en el capítulo tres, de esta caracterización y de la difusividad térmica se obtuvieron los siguientes resultados, mostrados en la tabla No. 5.4.

Tabla 5.4 Resultados de la caracterización de los nanofluidos de NPs de TiO_2 en agua

Concentración TiO ₂ /H ₂ O (gr/ml)	e (W s ^{1/2} cm ⁻² K ⁻¹)	t_c (10^{-4} s)	D (10^{-4} cm ² /s)	k (10^{-3} W/cm K)
0.37	0.1582±0.010		13.74±0.14	5.9
1.89	0.1599±0.001		15.62±0.18	6.3
3.79	0.1628±0010		16.46±0.20	6.6

Con los valores de difusividad térmica y efusividad se ha podido calcular la conductividad térmica para los tres nanofluidos, presentados en la tabla anterior. En donde el crecimiento de la conductividad va de acuerdo al crecimiento de la difusividad térmica.

VI

CAPÍTULO VI

Índice de refracción no lineal de nanofluidos de NPs bimetálicas Au/Pd

Los resultados de la caracterización de nanofluidos de NPs bimetálicas de Au/Pd por Z-scan, se presentan en este capítulo.

6.1 Índice de refracción no lineal de nanofluidos de NPs bimetálicas Au/Pd

El interés del estudio de nuevos materiales ópticos no lineales se ha incrementado en los últimos años, debido a las numerosas aplicaciones en diferentes campos como en los dispositivos de comunicación óptica-electrónica [62], en soluciones coloidales de nanopartículas que son estudiadas extensamente por sus susceptibilidades no lineales de tercer orden y por la respuesta óptica no lineal, sensores químicos y biológicos, transporte de energía óptica, material térmico no lineal, terapia térmica y medicina [57].

En este capítulo se utilizó la técnica de Z-scan para la caracterización óptica no lineal de nanopartículas Au/Pd, para obtener su índice de refracción no lineal y el signo de la nolinealidad. El experimento se realizó usando un láser de Ar+ a 514 nm, modulado a 14 Hz, como fuente de excitación. Y como se explicó en el capítulo 2 la muestra es trasladada en el eje z pasando por el foco de la lente que se coloca perpendicular al laser de excitación. Se midieron siete muestras con diferente razón de concentración de nanopartículas Au/Pd con un tamaño promedio de 3 a 5 nm. La preparación de estas muestras se detalla en el capítulo 4. Las diferentes razones de concentración de nanopartículas bimetálicas preparadas fueron 10/1, 5/1, 2/1, 1/1, 1/2, 1/5 y 1/10 de Au/Pd en suspensión coloidal estable. Usando un espectrofotómetro UV-Vis de doble haz (Shimadzu UV3101PC) se midió su absorción óptica a temperatura ambiente de las siete muestras en la cual se puede observar en la figura 6.1.

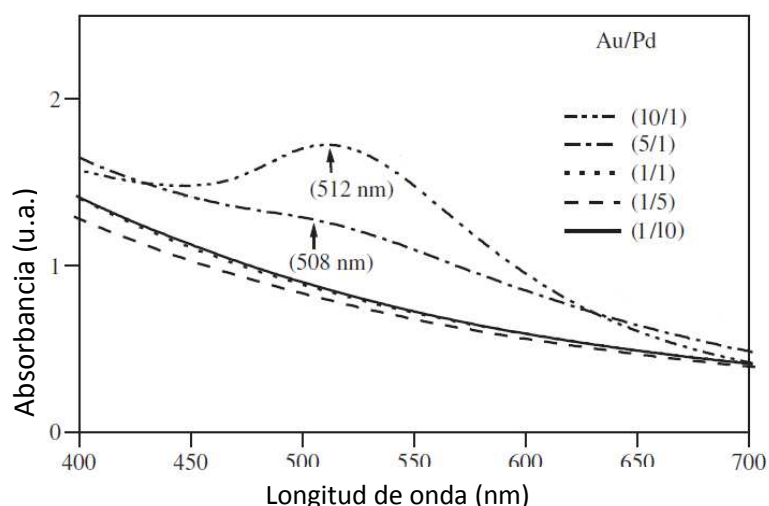


Figura 6.1 Espectro de absorción óptica de las muestras de Au/Pd a diferente razón.

Para observar el tamaño de las NPs se usó microscopía electrónica de transmisión (TEM) donde se obtuvo la siguiente imagen para la muestra (1/1).

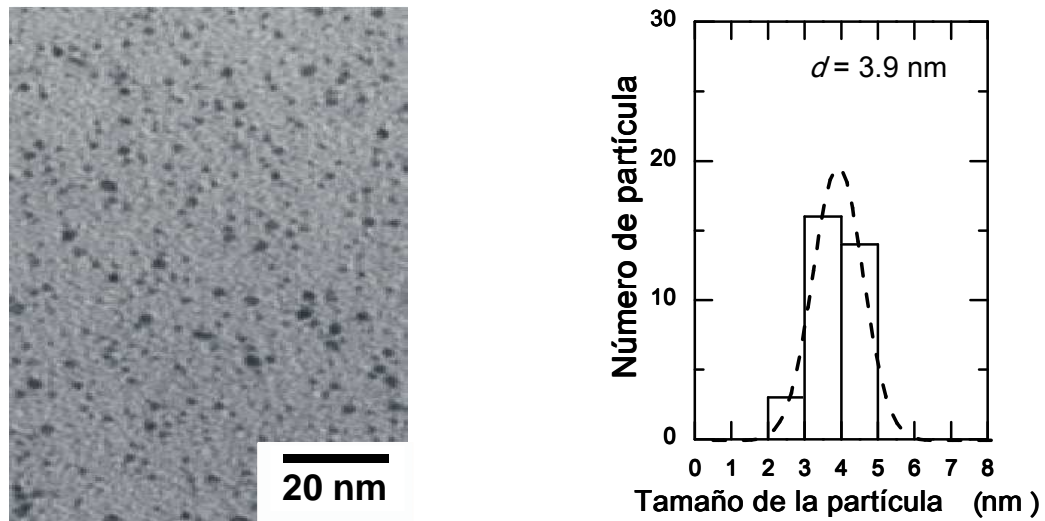


Figura 6.2 Imagen de TEM de las nanopartículas de Au/Pd (1/1) con tamaño 3.9 nm.

Estos nanofluidos fueron introducidos en una cubeta de cuarzo de 1mm, donde se caracterizaron con la técnica z-scan obteniendo las siguientes curvas de la transmitancia normalizada y ajustadas con la ecuación 15 del capítulo 2 en función del avance en z, en las siguientes figuras se muestran las curvas de los siete diferentes nanofluidos, como resultado de la caracterización por Z-scan.

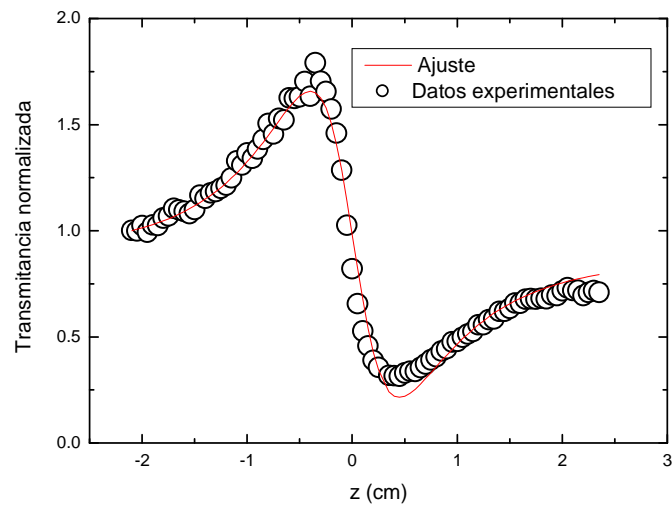


Figura 6.3 Señal Z-scan para la muestra Au/Pd (10/1) con una amplitud pico-valle 1.48.

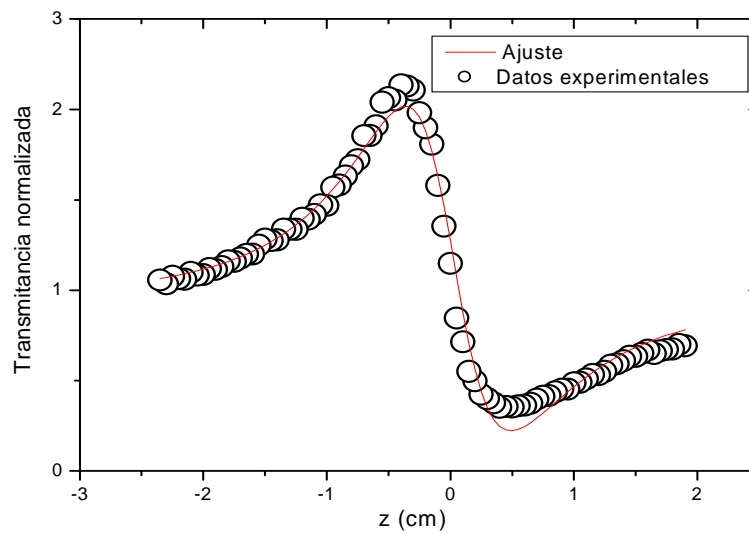


Figura 6.4 Señal Z-scan para la muestra Au/Pd (5/1) con una amplitud pico-valle 1,78.

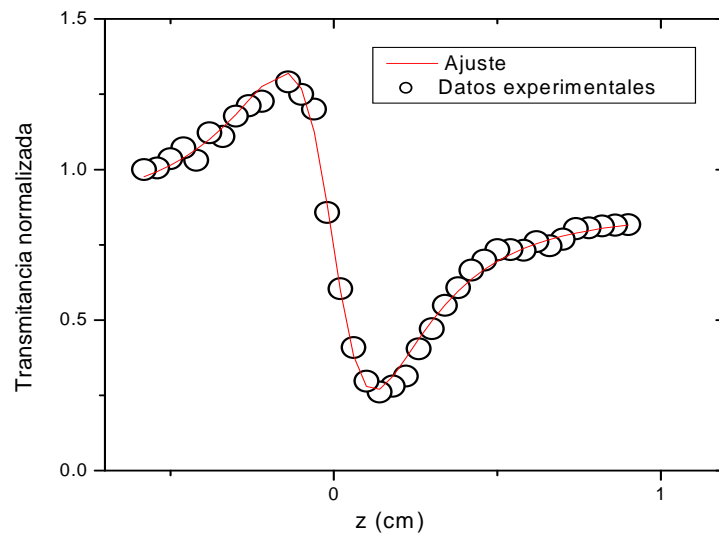


Figura 6.5 Señal Z-scan para la muestra Au/Pd (2/1) con una amplitud pico-valle 1,03.

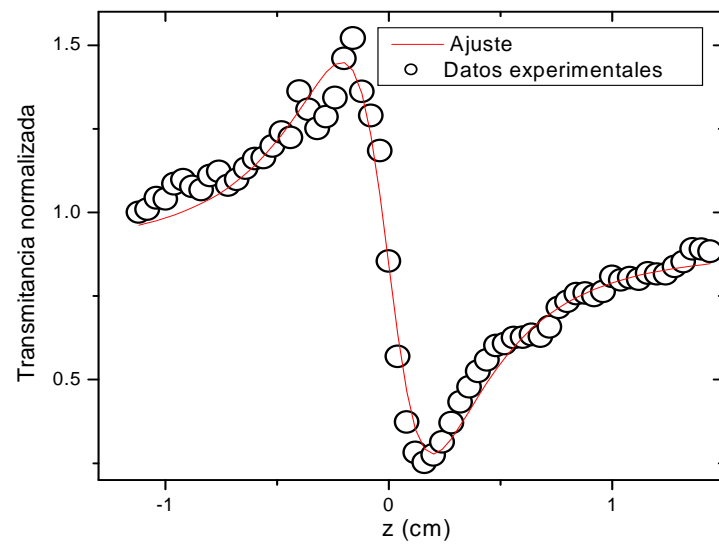


Figura 6.6 Señal Z-scan para la muestra Au/Pd (1/1) con una amplitud pico-valle 1,27.

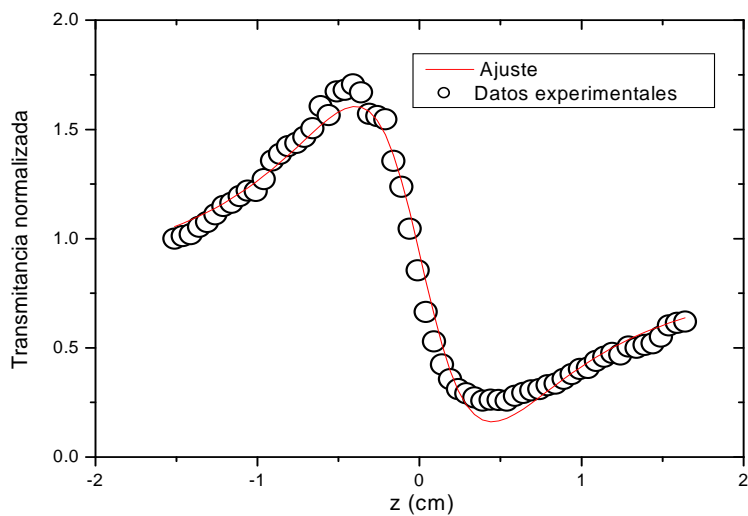


Figura 6.7 Señal Z-scan para la muestra Au/Pd (1/2) con una amplitud pico-valle 1,45.

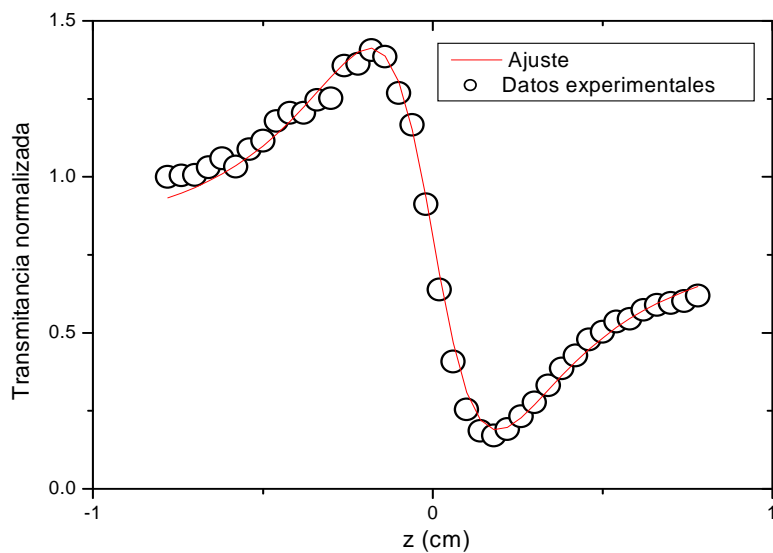


Figura 6.8 Señal Z-scan para la muestra Au/Pd (1/5) con una amplitud pico-valle 1,24.

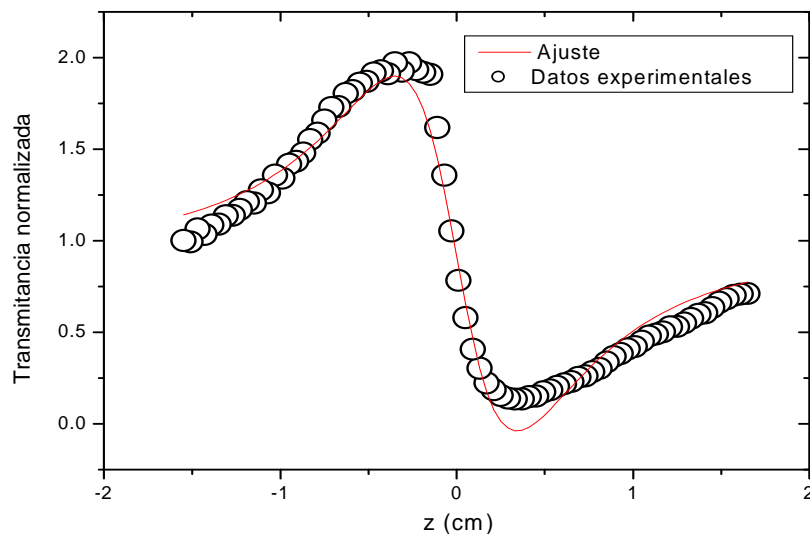


Figura 6.9 Señal Z-scan para la muestra Au/Pd (1/10) con una amplitud pico-valle 1,84.

En la tabla 5.4 se muestra un resumen de los resultados obtenidos indicando la razón de concentración de la muestra, el valor de pico-valle, el cambio de fase, coeficiente de absorción e índice de refracción.

Tabla 6.1 Valores experimentales para las diferentes razones de Au/Pd

Au/Pd	ΔT_{pv}	$\Delta\phi_0$	$\alpha(\text{cm}^{-1})$	$n_2(\text{cm}^2/\text{W})$
10/1	1,48	3,99	13.5	$-13,0 \times 10^{-8}$
5/1	1,78	5,21	10	$-8,59 \times 10^{-8}$
2/1	1,03	3,02	7.9	$-3,93 \times 10^{-8}$
1/1	1,27	3,72	6.9	$-4,23 \times 10^{-8}$
1/2	1,45	4,25	8.9	$-6,23 \times 10^{-8}$
1/5	1,24	3,63	6.28	$-3,76 \times 10^{-8}$
1/10	1,84	5,39	6.84	$-6,08 \times 10^{-8}$

El comportamiento del índice de refracción no lineal se muestra en la figura 6.11.

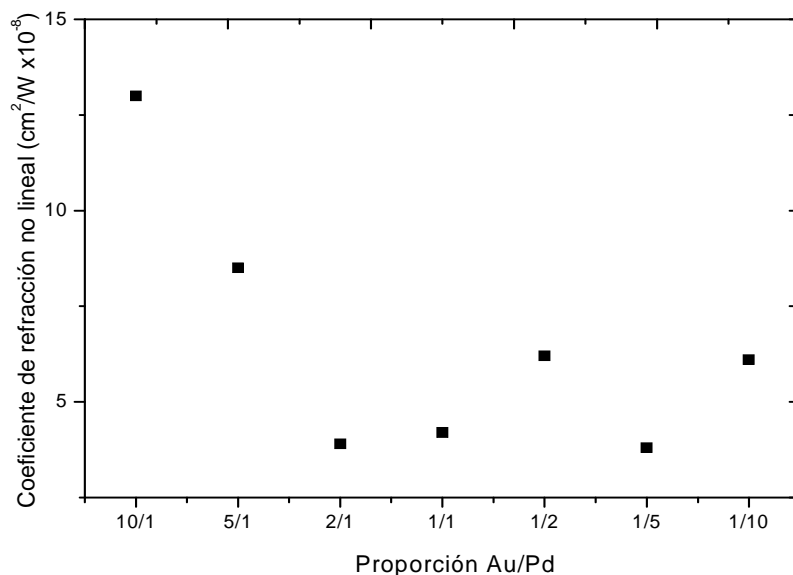


Figura 6.10 Variación del índice del coeficiente de refracción no lineal como función de la razón de Au/Pd

En la gráfica 6.10 se muestra como varía el índice de refracción no lineal en función de su razón de concentración de nanopartículas Au/Pd. De los resultados encontramos un comportamiento lineal decreciente de la muestra 10/1 a 2/1, de la muestra 1/1 a 1/10 el comportamiento es no lineal. Como se observa también en los valores que se han obtenido están de acuerdo a los encontrados en la literatura con valores del orden de 10^{-8} e índice de refracción no lineal negativo.

VII

CAPÍTULO VII

CONCLUSIONES GENERALES Y PERSPECTIVAS

7.1 Conclusiones Generales

En esta tesis se montaron dos técnicas termo - ópticas altamente sensibles y no destructivas, una técnica fototérmica llamada de lente térmica aplicada para determinar la difusividad térmica de varios nanofluidos. Una segunda técnica óptica llamada Z-scan donde se obtuvo la construcción, el control y montaje de un sistema direccional para la generación de espectros en función del desplazamiento para la determinación de los coeficientes ópticos no lineales de refracción y absorción. Se han aplicado las dos técnicas fototérmica-óptica para mostrar la utilidad de estas técnicas para obtener los parámetros termo-ópticos de diferentes nanofluidos conteniendo material orgánico, semiconductores, diferentes coloides y materiales metálicos.

Se realizó y se montó por primera vez en el laboratorio de nanofotónica de UPIITA-IPN el sistema microposicionador automatizado, software tanto como de adquisición de datos, para después llevar a cabo un procesamiento digital de señales y obtener los espectros característicos de Z-scan con los datos adquiridos. Para la elaboración de este software se contó con la herramienta en lenguaje G “Lab-view versión 8.5” y se realizó con la computadora por medio del puerto RS-232 y convertidores USB al mismo.

El incremento de la difusividad térmica en los nanofluidos, debido a la concentración, composición y tamaño de las nanopartículas dispersantes es producto de una mejor transferencia de calor entre las NPs y el medio circundante.

7.2 Perspectivas del trabajo

Obtener los parámetros fototérmicos y ópticos de diferentes materiales tanto biológicos como de semiconductores y materiales nanoestructurados, etc. Continuar con las investigaciones para nanofluidos que contengan, nanopartículas de carbón, nanotubos, nanorodillos, nanopartículas fotoluminiscentes, formación de imágenes térmicas, etc. Las técnicas de lente térmica como Z-scan presentan ventajas y desventajas dependiendo del tipo de muestras a ser estudiadas. Para medios semitransparentes como transparentes ambas técnicas mostraron ser muy eficientes. Ya que para muestras opacas no es posible tener

señales, lo que delimitan el valor de la difusión térmica y la transmitancia para la longitud de onda empelada en este trabajo. Posiblemente con la técnica de Z-scan se puede trabajar con muestras con mayor frecuencia de modulación e intensidad para muestras opacas.

Finalmente todos estos estudios ópticos térmicos de nanofluidos tienen vistas a aplicaciones prácticas como: La terapia fotodinámica, fotocátalisis y transporte térmico de nanofluidos.

REFERENCIAS

[1]	J. Hecht y D. Teresi, <i>El rayo láser</i> Biblioteca Científica Salvat, Salvat Editores, Barcelona, 1987.
[2]	J.P. Gordon, R.C.C. Leite, R.S. Moore, S.P.S. Porto, and J.R. Whinnery, <i>J. Appl. Phys.</i> 36 (1965) 3-8.
[3]	Y. A. Jordà. Nanofluidos como líquidos refrigerantes, una apuesta de futuro. <i>Revista Electrónica de Ciencia, Tecnología, Sociedad y Cultura</i> , ISSN 2174-6850.
[4]	J. Shen, R.D. Lowe, and R.D. Snook, <i>Chem. Phys.</i> 165, 385 (1991).
[5]	Van Stryland, E.W., Vanherzeele, H., Woodall, M.A., Soileau, M.J., Smirl, A.L., Guha, S. and Bogess, T.F., <i>Opt. Eng.</i> , 24, 613 (1985).
[6]	A. Rosencwaig and A. Gersho. <i>J. Appl. Phys.</i> 47, 64 (1976).
[7]	C.A. Carter and J.M. Harris, <i>Appl. Opt.</i> 23 (1984) 476.
[8]	J. Shen, R.D. Lowe, and R.D. Snook, <i>Chem. Phys.</i> 165, 385 (1991).
[9]	Guo S, Xu L, Wang H, You X, Ming N: Determination of optical nonlinearities in Cu(mpo)2 by Z-scan technique. <i>Optical and Quantum Electronics</i> 2003, 35: 693-703.
[10]	Shahriari E, Mahmood Mat Yunus W, Naghavi K, Talib Z A.: Investigating of Nonlinear Refractive index Ag Nano-fluid Based on variation Particles Size. <i>J of Basic and Appl Sci</i> 2009, 1: 455-458.
[11]	Dirix Y, Bastiaansen C, Caseri W, Smith P: Oriented Pearl-Necklace Arrays of Metallic Nanoparticles in Polymers: A New Route Toward Polarization-Dependent Color Filters. <i>Adv Mater</i> 1999, 11: 223-227.
[12]	A general Z-scan theory, L. Pálfalvi, B.C., Tóth G. Almási, J.A. Fülöp, J. Hebling. <i>Appl Phys B</i> (2009) 97: 679–685.
[13]	Shahriari, E., Mat Yunus, W. M., Zamiri, R.. The effect of nanoparticle size on thermal diffusivity of gold nano-fluid measured using thermal lens technique. <i>Journal of the European Optical Society - Rapid publications, Europe</i> , v. 8, apr. 2013. ISSN 1990-2573.
[14]	Reza Zamiri ¹ , B. Z. Azmi, E. Shahriari, Kazim Naghavi ¹ , E. Saion ¹ , Zahid Rizwan ¹ , and M. S. Husin. Thermal diffusivity measurement of silver nanofluid by thermal lens technique. <i>Journal of laser Applications</i> . 23, 042002, 25 March 2011.

[15]	Gerardo A López-Muñoz, José A Pescador-Rojas, Jaime Ortega-Lopez, Jaime S Salazar and J A Balderas-López "Thermal diffusivity measurement of spherical gold nanofluids of different sizes/concentrations. <i>Nanoscale Research Letters</i> 2012, 7:423.7.
[16]	R. Gutiérrez Fuentes, J. F. Sánchez Ramírez, J. L. Jiménez Pérez, J. A. Pescador Rojas, E. Ramón-Gallegos, A. Cruz-Orea. Thermal Diffusivity Determination of Protoporphyrin IX Solution Mixed with Gold Metallic Nanoparticles. <i>International Journal of Thermophysics</i> , Volume 28, Issue 3, pp 1048-1055. June 2007.
[17]	Fotocatálisis de p-nitrofenol sobre películas de TiO ₂ nanoestructurado, Damelis López, Walter Lozada, Sergio Blanco, Gabriela Durán, Lorean Madriz, Roland Vargas. <i>Avances en Ciencias e Ingeniería</i> , ISSN-e 0718-8706, Vol. 2, N°. 4, 2011 , págs. 47-58.
[18]	Nadjari H, Abasi Azad Z: Determining the nonlinear coefficient of gold and silver nano-colloids using SPM and CW Z-scan. <i>Optics and Laser Technology</i> 2012, 44: 1629-1632.
[19]	Shahriari E, Mahmood Mat Yunus W, Saion E: Effect of particle size on nonlinear refractive index of Au nanoparticle in PVA solution. <i>Braz J of Phys</i> 2010, 40: 256-260.
[20]	Zeisser-Labouèbe M, Vargas A, Delie F. Nanoparticles for photodynamic therapy of cancer. In: Kumar CS. <i>Nanomaterials for Cancer Therapy</i> . Weinheim: Wiley-VCH; 2006; 40-86.
[21]	A. Fujishima, K. Hashimoto y T. Watanabe, <i>TiO₂ Photocatalysis: fundamentals and applications</i> , Bkc, Inc. Koyo printing Co., Ltd, Japan, (1999).
[22]	Eastman, J. A., et al., (2001) <i>Appl. Phys. Lett.</i> 78 (6), 718.
[23]	Choi, S. U. S., et al., (2001). <i>Appl. Phys. Lett.</i> 79 (14), 2252.
[24]	Hirata, Allison Massao. <i>Impacto do uso de nanofluidos na perda de carga em tubos capilares/A.M. Hirata.</i> —São Paulo, 2010.68p.
[25]	J. L. Jiménez Pérez, R. Gutierrez Fuentes, J. F. Sanchez Ramirez, A. Cruz-Orea. Study of gold nanoparticles effect on thermal diffusivity of nanofluids based on various solvents by using thermal lens spectroscopy. <i>The European Physical Journal Special Topics</i> 12/2007; 153(1):159-161.
[26]	Saleh, Bahaa E. A. and Teich, Malvin Carl (1991). <i>Fundamentals of Photonics</i> . New York: John Wiley & Sons. ISBN 0-471-83965-5. Chapter 3, "Beam Optics," pp. 80–107.

[27]	W. Justin Youngblood. Photoassisted Overall Water Splitting in a Visible Light-Absorbing. Dye-Sensitized Photoelectrochemical Cell. CHEM. SOC. 2009, 131, 926–927.
[28]	R.C. Weast (ed.), Handbook of Chemistry and Physics, 67th edn. (Chemical Rubber Corp. Press, Inc, Boca Raton, FL, 1986–1987).
[29]	LAJARA Vizcaíno, J. R.; Pelegrí, Sebastià, J., Labview: Entorno gráfico de programación. MARCOMBO. 2007, ISBN 8426714269.
[30]	A. Mandelis and Martin M. Zver . “Theory of photopyroelectric spectroscopy of solids”. J. Appl. Phys, 57, (1985).
[31]	J.J.A . Flores-Cuautle, A. Cruz-Orea, E. Suaste-Gomez, Ferroelectrics, 386 , 36 (2009).
[32]	Morioka, N., Yarai, A., and Nakakishi, T. <i>Thermal Diffusivity Measurement of Liquid Samples by Inverse Photopyroelectric Detection.</i> , Jpn. J. Appl. Phys. Vol.34 pp. 2579-2583 (1995).
[33]	G. C. Trivino, K. J. Klabunde, E. B. Dale, (1987). <i>Langmuir</i> , 3 , 986.
[34]	Y. Wang, H. Liu, and N. Toshima, (1996). <i>J. Phys. Chem.</i> , 100 , 19533.
[35]	Kasturi L. Chopra. <i>Thin Film Phenomena</i> . Roberte, Krieger Publishing Company, Huntington, New York, 1979. p 23-43.
[36]	U. Pal, E. A. Almanza, O. V. Cuchillo, N. Koshizaki, and S. Terauchi, (2001). <i>Sol. Energy. Mat., Sol. Cells</i> , 70 , 363.
[37]	J. A. Becker, R. Schäfer, R. Festag, W. T. Reetz, (1995). <i>J. Chem. Phys.</i> , 103 , 2520.
[38]	M. T. Reetz, W. Helbig, S. A. Quaiser, (1995). <i>Chem. Mater.</i> , 7 , 2227.
[39]	Y. Yonezawa, T. Sato, S. Kuroda, K. Kuge, (1991). <i>J. Chem. Soc., Faraday Trans.</i> , 87 , 1905.
[40]	N. Toshima, T. Yonezawa, K. Kushihashi, (1993). <i>J. Chem. Soc.</i> , 89 , 2537.
[41]	T. Yonezawa, N. Toshima, (1993). <i>J. Chem. Soc., Faraday Trans.</i> , 91 , 4111.
[42]	N. Toshima, M. Harada, T. Yonezawa, K. Kushihashi, (1991). <i>J. Phys. Chem.</i> , 95 , 7448.
[43]	N. Toshima, Y. Wang, (1994). <i>Langmuir</i> , 10 , 4574.

[44]	M. Harada, K. Asakura, y. Ueki, N. Toshima, (1993). <i>J. Phys. Chem.</i> , 97 , 10742.
[45]	Y. Mizukoshi, T. Fujimoto, Y. Nagata, R. Oshima and Y. Maeda, (2000). <i>J. Phys, Chem, B</i> , 104 , 6028.
[46]	Y. Mizukoshi, K. Okitsu, Y. Maeda, T. A. Yamamoto, R. Oshima and Y. Nagata, (1997). <i>J. Phys. Chem. B</i> , 101 , 7033.
[47]	J.N. Tiwari et al. / <i>Progress in Materials Science</i> 57 (2012) 724–803.
[48]	S.V.N.T. Kuchibhatla et al. / <i>Progress in Materials Science</i> 52 (2007) 699–913.
[49]	M. Faraday, (1857). <i>Philos. Trans. R. Soc. London</i> , 147 , 145.
[50]	K. E. Kavanagh and F. F. Nord, (1943). <i>J. Am. Chem. Soc.</i> , 65 , 2121.
[51]	W. P. Dunworth and F. F. Nord (1950). <i>J. Am. Chem. Soc.</i> , 72 , 4197.
[52]	W. Stöber, A. Fink and E. Bohn, <i>J. Colloid Interface Sci.</i> 26, 62 (1968).
[53]	A. K. V. Helden, J. W. Jansen and A. Vrij, <i>J. Colloid Interface Sci.</i> 81, 354 (1981).
[54]	J. L. Jiménez-Pérez, A. Cruz-Orea, J. F. Sánchez-Ramírez, F. Sánchez-Sinencio, L. Martínez-Pérez, G. A. López Muñoz. Thermal Characterization of Nanofluids with Different Solvents. <i>International Journal of Thermophysics</i> 04/2012; 30(4):1227-1233.
[55]	J.L. Jiménez-Pérez, R. Gutierrez Fuentes, E. Maldonado Alvarado, E. Ramón-Gallegos, A. Cruz-Orea, J. Tánori-Cordova, J.G. Mendoza-Alvarez. Enhancement of the thermal transport in a culture medium with Au nanoparticles. <i>Applied Surface Science</i> Volume 255, Issue 3, 30 November 2008, Pages 701–702.
[56]	R. Gutierrez Fuentes, J. A. Pescador Rojas, J. L. Jiménez-Pérez, J. F. Sanchez Ramirez, A. Cruz-Orea, J. G. Mendoza-Alvarez. Study of thermal diffusivity of nanofluids with bimetallic nanoparticles with Au(core)/Ag(shell) structure <i>Applied Surface Science - APPL SURF SCI.</i> 01/2008; 255:781-783.
[57]	J. L. Jiménez Pérez et al. Nonlinear Coefficient Determination of Au/Pd Bimetallic Nanoparticles Using Z-Scan. <i>Advances in Nanoparticles</i> , 2013, 2, 223-228 doi:10.4236/anp.2013.23031 Published Online August 2013.
[58]	J. L. Jiménez Pérez, J. F. Sanchez Ramírez, A. Cruz Orea, R. Gutiérrez Fuentes, D. Cornejo-Monroy, G. A. López-Muñoz. Heat Transfer Enhanced in Water Containing TiO ₂ Nanospheres. <i>Journal of Nano Research - J nano res.</i> 01/2010; 9:55-60.

[59]	Xin Li, Zhao Pin Zhou, Li Hu, Wen Jie Zhang, Wei Li, Apoptotic cell death induced by 5-aminolaevulinic acid-mediated photodynamic therapy of hypertrophic scar-derived fibroblasts, <i>Journal of Dermatological Treatment</i> , 2013, 1.
[60]	F.S. Javadi, R. Saidur, M. Kamalisarvestani. Investigating performance improvement of solar collectors by using nanofluids. <i>Renewable and Sustainable Energy Reviews</i> . Volume 28, 2013, Pages 232–245.
[61]	Mahmoud A. Mahmoud , Daniel O’Neil , and Mostafa A. El-Sayed. Hollow and Solid Metallic Nanoparticles in Sensing and in Nanocatalysis. <i>Chem. Mater.</i> , Article ASAP. Publication Date (Web): September 3, 2013.
[62]	Claes göran granqvist. nanomaterials for good indoor environments: electrochromics, sensors and photocatalysts. <i>Tecnia</i> , 22(1) 2012.

PRODUCTOS OBTENIDOS

Pérez, J. , Gutiérrez-Fuentes, R. , Ramírez, J. , Vidal, O. , Téllez-Sánchez, D. , Pacheco, Z. , Orea, A. and García, J. (2013) Nonlinear Coefficient Determination of Au/Pd Bimetallic Nanoparticles Using Z-Scan. *Advances in Nanoparticles*, **2**, 223-228. doi: 10.4236/anp.2013.23031.

J. L. Jiménez Pérez, J. F. Sanchez Ramírez, A. Cruz Orea, R. Gutiérrez Fuentes, D. Cornejo-Monroy, G. A. López-Muñoz. Heat Transfer Enhanced in Water Containing TiO₂ Nanospheres. *Journal of Nano Research - J nano res.* 01/2010; 9:55-60.

J.L. Jiménez-Pérez, R. Gutierrez Fuentes, E. Maldonado Alvarado, E. Ramón-Gallegos, A. Cruz-Orea, J. Tánori-Cordova, J.G. Mendoza-Alvarez. Enhancement of the thermal transport in a culture medium with Au nanoparticles. *Applied Surface Science* Volume 255, Issue 3, 30 November 2008, Pages 701–702.

R. Gutierrez Fuentes, J. A. Pescador Rojas, J. L. Jiménez-Pérez, J. F. Sanchez Ramirez, A. Cruz-Orea, J. G. Mendoza-Alvarez. Study of thermal diffusivity of nanofluids with bimetallic nanoparticles with Au(core)/Ag(shell) structure. *Applied Surface Science - APPL SURF SCI.* 01/2008; 255:781-783.

J. L. Jiménez Pérez, R. Gutierrez Fuentes, J. F. Sanchez Ramirez, A. Cruz-Orea. Study of gold nanoparticles effect on thermal diffusivity of nanofluids based on various solvents by using thermal lens spectroscopy. *The European Physical Journal Special Topics* 12/2007; 153(1):159-161.