



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA MECÁNICA Y
ELÉCTRICA UNIDAD ZACATENCO

SECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
UNIDAD PROFESIONAL ADOLFO LÓPEZ MATEOS

“INFLUENCIA DE LA GRAVITACIÓN SOBRE LAS
PROPIEDADES ÓPTICAS NO LINEALES DE TERCER ORDEN
EN NANOTUBOS DE CARBONO DECORADOS CON PLATA Y
SUSPENDIDOS EN ETANOL”

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA MECÁNICA

PRESENTA:

ING. MIGUEL ANGEL SANCHEZ SALAZAR

DIRECTOR:

DR. CARLOS TORRES TORRES

DRA. CECILIA MERCADO ZÚÑIGA



RESUMEN

La búsqueda de nuevos materiales que ayuden a cubrir las necesidades que surgen día a día se ha intensificado a lo largo de los últimos años, una respuesta a estos problemas han sido los nanomateriales. Debido a su amplio uso, se han desarrollado nanomateriales híbridos, compuestos que tienen mejores propiedades que por sí solos.

En este trabajo se presenta una simulación de la transferencia de calor de un haz de luz de un material híbrido nanotubos de carbono decorados con nanopartículas plata. El fin de esta investigación es observar la influencia de la gravitación sobre las propiedades ópticas no lineales de tercer orden en nanotubos de carbono decorados con plata y suspendidos en etanol. La obtención de los nanotubos de carbono fue mediante la técnica de rocío pirolítico y decorados mediante la técnica de deposición en fase vapor.

Por medio de la técnica de espectroscopía Uv-Vis se caracterizó el material, esta técnica da como resultado un espectro de absorción de la muestra donde se puede observar la presencia de las nanopartículas de plata sobre el material mediante el pico de absorción característico de cada material.

Para observar la morfología y la distribución de las nanopartículas en la muestra se utilizó microscopía electrónica de barrido, obteniendo un tamaño promedio de 47 nm.

De igual manera, se estudió la interacción óptica no lineal de tercer orden utilizando un sistema de mezcla de ondas, mediante la irradiación de la muestra depositada en una celda de cuarzo con ayuda de un láser de Nd-YAG, se midieron los cambios de polarización por el efecto del haz, de esta forma es como se puede observar que el material sufre efectos ópticos no lineales.

También se presentó un efecto de sedimentación, este hecho da como resultado las aglomeraciones de material nanoestructurado presentando un decaimiento temporal dentro de una celda de cuarzo con él nanomaterial suspendido en etanol.

ABSTRACT

The search for new materials that help meet the needs that arise every day has intensified over recent years, a response to these problems have been nanomaterials. Due to its wide use, hybrid nanomaterials have been developed, compounds that have better properties than themselves.

In this paper we present a simulation of the transfer of calories from a light beam of a hybrid material carbon nanotubes decorated with silver nanoparticles. The aim of this research is to observe the influence of gravitation on the non-linear optical properties of the third order in carbon nanotubes decorated with silver and suspended in ethanol. The carbon nanotubes are obtained by the pyrolytic spray technique and decorated by the technique of vapor deposition.

By the Uv-Vis spectroscopy technique the material was characterized, this technique can be used as an element of absorption of the sample where the presence of the silver nanoparticles on the material can be observed by means of the characteristic absorption peak of each material.

To observe the morphology and distribution of the nanoparticles in the sample, scanning electron microscopy was used, obtaining an average size of 47 nm. Likewise, the non-linear optical interaction of the third order was studied using a wave mixing system, by irradiating the sample deposited in a quartz cell with the help of a Nd-YAG laser, the polarization changes were measured by the effect of the beam, this is how it can be seen that the material undergoes non-linear optical effects.

There was also a sedimentation effect, this fact resulted in the agglomerations of nanostructured material presenting a temporary decay within a quartz cell with the nanomaterial suspended in ethanol.

Agradecimientos

CIUDAD DE MEXICO

Agradecimientos al

Instituto Politécnico Nacional

Escuela Superior de Ingeniería Mecánica y Eléctrica Unidad Zacatenco

Por dejarme ser parte de sus filas de estudiantes y creer en mí como futuro maestro.

Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT)

Por el apoyo económico otorgado durante mi periodo como becario en el programa de Maestría en Ciencia en Ingeniería Mecánica con numero de CVU: 771719, así mismo quiero agradecer a los proyectos con registro CB-2015-251201 y 243427.

Centro de Nanociencias y Micro y Nanotecnología

Por el apoyo con tiempo y equipo para la realización de la tesis.

Tecnológico de Estudios Superiores Coacalco (TESCo)

Por el apoyo otorgado para la elaboración del material.

ÍNDICE

RESUMEN.....	4
ABSTRACT	5
OBJETIVO GENERAL	9
OBJETIVOS PARTICULARES	9
ANTECEDENTES	10
INTRODUCCIÓN.....	12
JUSTIFICACIÓN.....	14
CAPÍTULO 1.....	15
CONCEPTOS BÁSICOS DE ÓPTICA NO LINEAL	15
1.1 ÓPTICA NO LINEAL	16
1.1.2 EFECTO ÓPTICO KERR	17
1.1.3 ABSORCIÓN ÓPTICA NO LINEAL.....	17
1.1.4 AUTOENFOCAMIENTO.....	18
1.2 INTERFERENCIA DE ONDAS ÓPTICAS	19
1.3 DIFRACCION DE UNA REJILLA DELGADA	20
1.4 ESPARCIMIENTO DE ONDAS ÓPTICAS	21
1.5 MEZCLADO DE ONDAS ÓPTICAS	22
CAPÍTULO 2.....	23
TÉCNICAS DE PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE NANOESTRUCTURAS	
HÍBRIDAS BASADAS EN CARBONO Y NANOPARTÍCULAS DE PLATA	23
2.1 MÉTODO DE ROCÍO PIROLÍTICO	24
2.2 DEPOSICIÓN QUÍMICA POR VAPOR	25
2.3 ESPECTROSCOPÍA RAMAN.....	26
2.4 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO	28
2.5 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN.....	30
2.6 DIFRACCIÓN DE RAYOS X	32
2.7 ESPECTROSCOPÍA UV-Vis.....	33
MEDICIONES DE EFECTOS ÓPTICOS NO LINEALES EN NANOTUBOS DE CARBONO	
DECORADOS CON NANOPARTÍCULAS DE PLATA.....	36
3.1 DESCRIPCIÓN DEL ARREGLO EXPERIMENTAL PARA EL MEZCLADO DE	
DOS ONDAS.....	37
3.2. EVALUACIÓN DE FRANJAS DE INTERFERENCIA	39

3.3 MEDICIÓN DE ABSORCIÓN ÓPTICA NO LINEAL POR TRANSMITANCIA DE UN SOLO HAZ	42
3.4 COMPORTAMIENTO VECTORIAL DE NANOTUBOS DE CARBONO DECORADOS CON NANOPARTÍCULAS DE PLATA EVALUADOS MEDIANTE EL ACOPLAMIENTO DE ONDAS ÓPTICAS	43
CAPÍTULO 4.....	45
ANÁLISIS CUÁNTICO DE LAS PROPIEDADES TERMO-ÓPTICAS DE NANOTUBOS DE CARBONO DECORADOS CON NANOPARTÍCULAS DE PLATA	45
4.1. DESCRIPCIÓN DE LA MUESTRA	46
4.2 ECUACIONES GENERALES.....	46
4.3 PARÁMETROS QUE DETERMINAN LA PROPAGACIÓN DE CALOR EN NANOTUBOS DE CARBONO.....	47
4.4 SOLUCIONES NUMÉRICAS A LA PROPAGACIÓN DE UN HAZ LÁSER EN NANOTUBOS DE CARBONO.....	48
4.5 EFECTO DE LA INCORPORACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE PLATA	50
EN NANOTUBOS DE CARBONO SOMETIDAS A IRRADIACIÓN LÁSER	50
CAPÍTULO 5.....	53
INFLUENCIA DE LA GRAVITACIÓN SOBRE LAS PROPIEDADES ÓPTICAS NO LINEALES DE TERCER ORDEN EN NANOTUBOS DE CARBONO DECORADOS CON PLATA Y SUSPENDIDOS EN ETANOL	53
5.1 SEDIMENTACIÓN DE LA MUESTRA.....	54
5.2 ESTIMACIÓN DE CAMBIOS EN LA DENSIDAD DEL MATERIAL IRRADIADO POR ONDAS ÓPTICAS.....	58
5.3 APLICACIONES POTENCIALES.....	59
ANÁLISIS DE RESULTADOS	60
CONCLUSIONES.....	62
PERSPECTIVA.....	64

Objetivos

OBJETIVO GENERAL

Investigar la influencia de la gravitación en la respuesta óptica no lineal de tercer orden en nanoestructuras híbridas, integradas por nanotubos de carbono y nanopartículas de plata

OBJETIVOS PARTICULARES

- ❖ Caracterizar las propiedades ópticas no lineales de tercer orden en nanotubos de carbono decorados con nanopartículas de plata.
- ❖ Investigar efectos termo-ópticos en nanotubos de carbono decorados con nanopartículas de plata.
- ❖ Evaluar la influencia de la gravitación en las propiedades ópticas no lineales de tercer orden en nanotubos de carbono decorados con nanopartículas de plata suspendidos en etanol.

Antecedentes

ANTECEDENTES

Uno de los materiales novedosos obtenidos fueron los nanotubos de carbono [1], caracterizados por tener excelentes propiedades térmicas [2], eléctricas [3], mecánicas [4], entre otras mejoras dada su composición y tamaño. Con el paso de los años se ha enfocado en aumentar más sus capacidades mediante la unión de otros elementos, por ello, es por lo que se han utilizado nanopartículas metálicas [5].

La utilización de materiales híbridos ha mejorado con el paso de los años, una muestra de los efectos y los avances de la ciencia moderna es el énfasis de encontrar la mejor aplicación para estos materiales, desde sensores, elementos que sirven para detección de ciertos problemas hasta la propia interacción con un cuerpo humano, como los geles para la reconstrucción de heridas o la medicina dirigida a un punto el cual la requiera.

Existen forma de obtención de los nanotubos de carbono, tomar la decisión de que método es el adecuado para su preparación, depende a la aplicación que se requiera. En la literatura se pueden encontrar que la síntesis de nanotubos se puede realizar mediante una descomposición vía etanol [6] para su uso en reacciones catalíticas, otro ejemplo es la obtención mediante la reducción de amonio con una nitruración de la mezcla [7] para su uso en absorción de ondas electromagnéticas, solo por mencionar algunos ejemplos. Existen diversos caminos para llegar al mismo propósito el cual es la obtención de nanomateriales.

Se pueden utilizar nanopartículas metálicas con el fin de potencializar las propiedades de los nanotubos de carbono, algunos ejemplos de nanopartículas que se utilizan en la decoración son: oro [8], hierro [9], plata [10] entre otros, cada partícula metálica otorga propiedades diferentes.

Es aquí donde muchas de las investigaciones relacionadas con las ciencias de los materiales se han centrado en los últimos años para entender el funcionamiento de las propiedades físicas de las nanoestructuras y nanopartículas dentro del mundo nanométrico.

Las nanopartículas de plata son otro material novedoso que ha llamado la atención debido a sus aplicaciones biológicas [11], es por esto por lo que se ha buscado el uso en conjunción con los nanotubos de carbono. Estos materiales por sí solos tienen grandes propiedades, pero al sintetizarlos juntos se pueden utilizar para crear nanocompositos [12].

Antecedentes

Para la obtención de estas nanopartículas existen técnicas novedosas llamadas “síntesis verde”, es decir, se utilizan métodos amigables los cuales el proceso no produce efectos dañinos al ambiente, previniendo algún efecto de la síntesis. Como ejemplo existen diversos artículos que realizan la síntesis por medio de extractos de plantas, por ejemplo, se ha utilizado extractos de mora [13], las nanopartículas obtenidas regularmente son utilizadas en aplicaciones biomédicas.

Los usos que se pueden dar a las nanopartículas de plata se ubican más dentro del área de la salud, es aquí donde existen un mayor campo de aplicación, como ejemplos de áreas de investigación son: desinfección de agua, utilizando materiales cerámicos en conjunto para crear filtros capaces de absorber elementos dañinos que contenga el agua, dentro del área de purificación del aire, los sistemas de aire tienen filtros que almacenan la suciedad que está en el ambiente, el uso de las nanopartículas se presenta en los filtros, ayudando a la no proliferación de bacterias en estos.

La unión específicamente de los nanotubos de carbón con las nanopartículas de plata se ha utilizado ampliamente en el desarrollo de sensores, en la detección de sustancias específicas [14], o en nuevas alternativas para terapias no intrusivas en el tratamiento de enfermedades, tales como el cáncer de piel [15] esto es por las propiedades ópticas que tienen dichas nanopartículas. Otra propiedad que se ve beneficiada por la unión de estos materiales es la conductividad térmica [16], la cual se puede utilizar en campos biomédicos, anti-bacteriales o como magneto-lubricantes, siendo utilizados como nanofluidos.

Introducción

INTRODUCCIÓN

En el presente trabajo se realizó la síntesis de los nanotubos de carbono por medio de la técnica de rocío pirolítico, esta técnica es adecuada porque tiene grandes ventajas con respecto a otras, una de ellas es que el material que se obtiene es bastante en consideración con otras técnicas y la segunda ventaja es el costo relativamente bajo para la producción del material. La decoración de los nanotubos se llevó mediante la técnica de descomposición en fase vapor, el precursor que se utilizó es un metal orgánico el cual es Ag-acetil acetona.

La evaluación de las propiedades ópticas en los nanomateriales se basa en la respuesta de interacción con un haz de luz que incide sobre ellos. Existen diversas técnicas espectroscopias, estas dependen de las propiedades que se quieran evaluar en un material sólido, líquido o gaseoso [17].

Las técnicas de caracterización son herramientas fundamentales para conocer el material más de cerca y entender el porqué de sus propiedades. Para la caracterización del material se utilizó la técnica de espectroscopía Uv-Vis, el resultado que se obtiene es un espectro de absorción, en donde se observan diferentes picos a diferentes longitudes de ondas, cada material absorbe en diferentes longitudes de onda, siendo esto como una huella digital. La muestra analizada estaba compuesta por nanotubos de carbono decorados con plata. El espectrofotómetro que se utilizó para la realización de la prueba es de la marca Ocean Optics.

Para conocer la morfología de los nanotubos de carbono se utilizó un microscopio electrónico de barrido, la imagen obtenida demuestra que las nanopartículas de plata se encuentran depositadas sobre la superficie de los nanotubos de carbono de manera homogénea, de la misma forma se puede observar que la estructura tubular de los nanotubos no presenta daños, por último, mediante un análisis de la imagen se puede obtener el tamaño aproximado de las nanopartículas de plata.

La técnica de difracción de rayos X sirve para obtener información en cuanto a la cristalinidad del material, el equipo que se utiliza es un difractómetro de rayos X, la muestra en forma de polvo se deposita en un portaobjetos dentro de la cabina del difractómetro, un haz incide sobre la muestra, variando los ángulos de incidencia para obtener un patrón de difracción, en él se muestran los planos cristalinos del material y su estructura cristalina.

Introducción

Por último, se realizó el experimento de mezcla de dos ondas, usando un láser Nd:YAG y con un sistema de espejos para direccionar el haz sobre la muestra, esta fue depositada dentro de una celda de cuarzo y suspendida en etanol, debido a la velocidad de sedimentación del material que presenta la solución, se presentaron cúmulos que intervenían durante la fase experimental, para lograr que la suspensión del material en la solución se lograra por un mayor tiempo, esta se agito varias veces tratando de disolver lo más posible las aglomeraciones, lo que conlleva a tomar una serie de lecturas para observar el efecto óptico no lineal de tercer orden. Durante los experimentos se encontró que la gravitación modifica las propiedades ópticas de tercer orden que modifican las propiedades mecánicas mediante los efectos de la luz.

En el presente trabajo se realizó una simulación para observar la respuesta fototérmica de un material nanoestructurado decorado con nanopartículas de plata por medio de una simulación numérica, permitiendo la recreación del evento de irradiación de un haz de luz sobre la muestra a estudiar. Los resultados de la simulación sirven para observar el efecto de calor producido por el haz.

Debido a que los nanotubos se encontraban disueltos en etanol, presentaron un efecto a causa de la gravitación en la solución coloidal, el cual es conocido como sedimentación, lo que conlleva a que el material se deposite rápidamente en la parte inferior de la celda de cuarzo, algunas partículas logran quedarse suspendidas pero la gran mayoría sufren una caída rápida por la aparición de aglomeraciones del nanomaterial, observando cambios en la absorción de la luz al momento de llevar a cabo el experimento de mezcla de dos ondas.

Justificación

JUSTIFICACIÓN.

Con la aparición de materiales nanoestructurados, se han creado gran cantidad de productos que mejoran la calidad de vida que hoy en día se tiene. Los materiales que con mayor frecuencia se utilizan son las nanopartículas metálicas y las formas derivadas del carbono, ejemplo; nanotubos de carbono.

La síntesis de los materiales nanoestructurados es relativamente sencilla, esto no significa que se necesiten conocimientos amplios sobre la ciencia que se encuentra detrás de todo el proceso. La selección de la técnica dependerá de la morfología y la aplicación para la cual se requieran. Las diversas técnicas que existe para la obtención de materiales nanoestructurados hacen que existan diversos caminos para obtener el mismo producto, pudiendo experimentar con el amplio campo de técnicas existentes y escogiendo cual es la que más se acomode a la necesidad que se tenga.

Las propiedades de los materiales híbridos son de gran interés de estudio y aplicación, su amplio rango de uso hace de ellos materiales capaces de mejorar el rendimiento y potencializar sus propiedades. La utilización de un láser provoca cambios en las propiedades de los materiales, tal es el caso de la densidad, sufriendo cambios por el desgaste que causa un haz de luz, así mismo el mantener un haz en una misma posición y con una cierta potencia comienza a generar una transferencia de calor. Lo que se busca con el estudio de la transferencia de calor es ver el efecto fototérmico que ocurre en un nanomaterial híbrido.

El efecto de la gravitación tiene efectos sobre las propiedades del material, también presenta una rápida sedimentación debido a la aparición de aglomeraciones del nanomaterial, ciertas partículas se quedan suspendidas en el etanol, pero la mayoría se decanta afectando al experimento de mezcla de dos ondas.

CAPÍTULO 1

CONCEPTOS BÁSICOS DE ÓPTICA NO LINEAL

En este capítulo se presentan las bases para entender los fenómenos ópticos causados por la interacción de la luz en un medio.

Capítulo I

1.1 ÓPTICA NO LINEAL

La óptica es la ciencia que se encarga de estudiar los fenómenos de interacción de la luz con la materia, debido a que no todas las interacciones se presentan de la misma forma, se divide en óptica lineal y óptica no lineal.

La óptica lineal son las interacciones de la luz con la materia sin que exista algún cambio en sus propiedades ondulatorias, ejemplos de esta característica son la absorción, la refracción, la difracción y la dispersión, efectos cotidianos que pueden observarse como en un arcoíris o en unos simples lentes. Dichos fenómenos son constantes, independientemente de la intensidad de la luz.

En contraste la óptica no lineal se define como el estudio de las interacciones entre la materia y haces de luz intensos, el comienzo de este campo se descubrió gracias al experimento realizado por Franken [18] encontrando la generación del segundo armónico, este se presenta como resultado de la respuesta atómica que depende al cuadrado de la fuerza del campo óptico aplicado [19].

Para observar los fenómenos asociados a la óptica no lineal, se utilizan sistemas de laser con una intensidad alrededor de 2.5 kW/cm^2 con el fin de estudiar la generación de armónicos ópticos. Cada proceso óptico consta de dos partes, la primera se relaciona a la inducción de un haz de alta intensidad sobre un material y la segunda es la reacción del material cambiando sus campos ópticos hacia el camino no lineal [20].

1.1.1 FENOMENOS ÓPTICOS NO LINEALES DE TERCER ORDEN

Toda interacción de luz con la materia produce diversos efectos que son visibles al ojo humano, pero existen efectos que se hacen presentes a intensidades muy altas de luz, provenientes de una fuente laser. Los fenómenos ópticos no lineales describen los cambios en el índice de refracción conocido como efecto óptico Kerr, la mezcla de ondas, el autoenfoco, efecto Raman, absorción multifotónica, etc.

Capítulo I

1.1.2 EFECTO ÓPTICO KERR

El uso del láser ha llevado al siguiente paso las investigaciones de los efectos ópticos en los materiales. Una de las primeras personas en notar los fenómenos no lineales fue Jhon Kerr. El efecto óptico Kerr se presenta cuando el campo magnético que interactúa con el material es producido por un haz de luz de alta intensidad, apareciendo una polarización adicional pequeña, la cual se expresa en de la siguiente forma [21]:

$$P[E(\omega)] = P^1 + P^3 = \epsilon_0[\chi^{(1)} + 3\chi^{(3)}|E(\omega)^2|]E(\omega) \quad [1.1]$$

Donde P^1 y P^3 corresponde a la polarización lineal y no lineal de tercer orden respectivamente y $\chi^{(1)}$ y $\chi^{(3)}$ corresponden a la susceptibilidad lineal y no lineal de tercer orden respectivamente. Asumiendo que la medición del índice de refracción es mediante un solo haz de luz, los términos mayores de cuarto orden pueden descartarse.

La ecuación anterior se tiene que desarrollar para obtener como resultado final, el índice de refracción producido por el efecto Kerr. [21].

$$n = n_0 + n_2 I \quad [1.2]$$

donde n_0 es el índice de refracción lineal, n_2 es el coeficiente de refracción no lineal e I es la intensidad del haz.

1.1.3 ABSORCIÓN ÓPTICA NO LINEAL

Los efectos que se producen por un haz de alta intensidad tienden a cambiar las propiedades ópticas de la materia. La absorción óptica no lineal se refiere al cambio de transmitancia de un material en función de la intensidad o de la fluencia de la luz. La probabilidad de absorber más de un fotón cuando pasa al estado basal es demasiado alta [5].

Existen diferentes casos de absorción no lineal

1. Absorción de dos fotones (TPA)
2. Absorción de tres fotones
3. Absorción de multifotones

Capítulo I

El primer caso cae dentro de los efectos ópticos no lineales de tercer orden χ^3 , su parte imaginaria será la fuerza con la que se presente la absorción no lineal, los demás casos de absorción se consideran como un efecto de quinto orden χ^5 . Debido a la alta energía del haz.

La absorción de dos fotones crea un nivel imaginario con el cual se produce una absorción de dos fotones con una frecuencia ω , creando una resonancia aproximada de 2ω , o bien, la presencia de dos campos ópticos con frecuencias ω_1 y ω_2 producen un fotón cada uno para el proceso de absorción, dando como resultado una resonancia aproximada de $\omega_1 + \omega_2$. La principal cantidad por medir es la transmitancia neta del material por un haz con una frecuencia ω , representada como: [22]

$$T = \frac{(1-R)^2 \exp(-\alpha L)}{\sqrt{\pi} q_0} \int_{-\infty}^{\infty} \ln[1 + q_0 \exp(-x^2)] dx \quad [1.3]$$

Donde α es el coeficiente de absorción lineal debido a las impurezas que se presentan en el material, R es la reflexión de Fresnel y $q_0 = \beta(1 - R)I_0 L_{eff}$, siendo

$$L_{eff} = \frac{1 - \exp(-\alpha L)}{\alpha} \quad [1.4]$$

1.1.4 AUTOENFOCAMIENTO

El autoenfocamiento es el proceso en el cual un haz de luz de alta intensidad modifica las propiedades ópticas del material como el índice de refracción, por la exposición intensa de radiación electromagnética. [19,23]. El cambio de índice de refracción hace que el material se comporte como un lente que direcciona la onda a través de él, el pico de intensidad incrementara hasta que el efecto decaiga o el material sufra algún daño.

Esto resulta de la distorsión de la onda al momento de que el haz atraviesa un medio no lineal. El haz se considera con perfil Gaussiano que se propaga con un índice de refracción n , dado por [29]

$$n = n_0 + \Delta n(|E|^2) \quad [1.5]$$

Capítulo I

Donde $\Delta n(|E|^2)$ es el cambio de índice de refracción por medio de un campo óptico inducido. Existen dos casos principales durante el proceso de autoenfocamiento: inducido por efecto Kerr y por plasma.

El autoenfocamiento Kerr tiene sus bases en el efecto óptico Kerr, el cual produce una variación del índice de refracción, en este caso entre el índice de refracción incrementa si la intensidad es alta. El haz de autoenfocamiento tiene un perfil de Townes [24] el cual es un balance entre la difracción y los efectos no lineales.

El autoenfocamiento ocurre cuando el poder de radiación es mayor al poder crítico [25]

$$P_{cr} = \tau \frac{\lambda^2}{4\pi n_0 n_2} \quad [1.6]$$

Donde λ es la longitud de onda del haz en el vacío, τ es una constante que depende de la distribución espacial del haz (para un haz de perfil Townes $\tau = 1.86225$, para un haz de perfil Gaussiano $\tau = 1.8692$).

1.2 INTERFERENCIA DE ONDAS ÓPTICAS

El fenómeno de superposición de dos o más ondas da como resultado la creación de una nueva onda, a este proceso se le conoce como interferencia óptica. Existen dos tipos de interferencia, la primera consta de dos ondas que superponen obteniendo una onda de mayor amplitud, a este fenómeno se le conoce como interferencia constructiva, el segundo se presenta cuando la parte más alta de una onda llamada cresta, se superpone con la parte más baja llamada valle de otra onda, reduciendo su amplitud hasta anularse, a esto se le conoce como interferencia destructiva [26].

Para determinar este comportamiento, el científico Thomas Young, en el año de 1801, realizó un experimento el cual consistía en una fuente de luz situada a una cierta distancia de dos rendijas, la luz sufría un efecto de difracción al momento de pasar por las rendijas creando unos patrones de interferencia los cuales se presentan como franjas luminosas y oscuras, demostrando la naturaleza ondulatoria de la luz. Este fenómeno se encuentra representado a continuación en la figura 1.1.



Fig. 1.1 Representación del experimento de doble rendija de Young.

El análisis del experimento de Young consiste en la diferencia de fases que se produce cuando las dos ondas llegan a un punto P situado en el detector, con distancias d_1 y d_2 . El valor máximo de interferencia está dado por [27]

$$|d^2 - d^1| = m\lambda \quad [1.7]$$

Donde $m=1,2,3,\dots$ el orden 1 es la primera franja a cada lado de la franja central.

1.3 DIFRACCION DE UNA REJILLA DELGADA

El cambio de dirección presentado en una onda cuando esta choca con algún obstáculo o pasa por alguna abertura pequeña se conoce como difracción. De acuerdo con el principio de Huygens, cada punto del frente de onda que pasa a través de la rendija se considera como una fuente secundaria de ondas esféricas, pero este principio no toma en consideración la mayoría de las ondas secundarias, haciendo el principio insuficiente para el proceso de difracción [26].

La aplicación más común de la difracción de una rejilla es en el campo de la espectroscopia. Esta se utiliza para determinar las longitudes de onda de fuentes de luz desconocida, esto se logra midiendo los espacios entre las líneas iluminadas de las zonas oscuras. Hay dos que definen a una rejilla de difracción: la separación D entre dos rendijas sucesivas y el ancho a de cada rendija.

Las primeras rejillas se fabricaban con hebras de alambre. Sus efectos se pueden comparar con la luz de una vela atravesando una pluma. Las mejores rejillas tienen una gran cantidad de líneas o ranuras finas, sobre superficies de vidrio o metal [27].

Capítulo I

Existen dos casos de estudio sobre la difracción, uno es cuando la fuente de luz se encuentra a una distancia finita de la rendija, el cual es conocido como difracción de Fresnel. Por otra parte, si la fuente de luz y la pantalla se encuentran alejados a una distancia considerable de la rendija a esto se le conoce como difracción de Fraunhofer. La condición para la obtención del mínimo esta dado por

$$y = \frac{m\lambda D}{a} \quad [1.8]$$

donde m obtiene los valores de $\pm 1, 2, 3, \dots$, λ corresponde a la longitud de onda de la fuente de luz, D es la distancia entre la rendija y la pantalla y a es el ancho de la apertura en la rendija. El patrón que resulta en ambos casos es similar solo que el valor mínimo para la difracción de Fresnel no es exactamente cero.

1.4 ESPARCIMIENTO DE ONDAS ÓPTICAS

Cuando una onda electromagnética incide sobre un átomo o interactúa con su nube electrónica que se encuentre a una distancia menor que la longitud de onda, cada átomo se comportare como un punto que esparce la radiación, de tal manera que las ondas re-irradiadas se superponen sin correlación de sus fases, no existiendo algún fenómeno interferencial que cancele el efecto [28].

El esparcimiento de las ondas ópticas se puede apreciar todos los días, por ejemplo, las diferentes tonalidades que el cielo presenta desde el amanecer hasta la presencia del ocaso. El físico Jhon William Strutt calculo que la intensidad dispersada por los dispersores dipolares menores que la longitud de onda se puede representar como [29]

$$I = \frac{1}{\lambda^4} \quad [1.9]$$

La dispersión de Rayleigh es la dispersión de la luz visible o cualquier otra radiación electromagnética por partículas de tamaño menor que la longitud de onda incidente, se considera como una dispersión elástica, ya que la energía de los fotones dispersados no cambia. Esta teoría solo es funcional solo es aplicable cuando el tamaño de la partícula es muy inferior al de la longitud de onda. Este efecto es por el cual el cielo obtiene su color.

Capítulo I

El esparcimiento de Mie es considerado cuando el tamaño de la partícula es mayor que la longitud de onda de la luz, la luz esparcida por una fracción de la misma partícula puede interferir, constructiva o destructivamente, con la luz esparcida por otra fracción de la misma partícula. El esparcimiento se da en una dirección dada, tal que, existe una superposición de las ondas esparcidas por cada fragmento pequeño de partícula. Un ejemplo de este efecto se presenta en el color blanco alrededor del Sol o la tonalidad blanca que obtiene la neblina [30].

1.5 MEZCLADO DE ONDAS ÓPTICAS

Cuando un campo aplicado tiene una frecuencia fuerte, ω_2 , e interactúa con otro campo con una frecuencia de baja intensidad, ω_1 , al momento de su interacción en un medio no lineal, se obtiene una tercera frecuencia denominada ω_3 . Un ejemplo de lo anterior se presenta al momento de convertir una señal infrarroja de baja frecuencia con una frecuencia ω_1 a una frecuencia visible ω_3 con ayuda de un láser de frecuencia ω_2 , a este proceso se le conoce como “conversión ascendente” [28].

Este efecto se puede describir como la interacción del haz de bombeo y de prueba, esta caracteriza se puede describir usando el método de diferencias finitas la cual se describe mediante la ecuación [19]:

$$\nabla^2 E_{\pm} = -\frac{n_{\pm}^2 \omega^2}{c^2} E_{\mp} \quad [1.10]$$

Donde los componentes circulares derecho e izquierdo del campo eléctrico son E_{\pm} y E_{\mp} respectivamente, ω es la frecuencia óptica, n es el índice de refracción del material y c es la velocidad de la luz.

CAPÍTULO 2

TÉCNICAS DE PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE NANOESTRUCTURAS HÍBRIDAS BASADAS EN CARBONO Y NANOPARTÍCULAS DE PLATA

Un nanomaterial presentara diversas propiedades dependiendo la vía por la cual se sintetiza, cada técnica de preparación y síntesis otorga características únicas al nanocompuesto. La caracterización de los materiales se tiene que realizar bajo las mejores condiciones dentro de un laboratorio, existen diversos equipos especializados para determinar composición, tamaño y forma.

Los materiales híbridos traen consigo nuevas formas de aprovechar el potencial de cada uno, sus aplicaciones abarcan un amplio campo, el cual hoy en día sigue creciendo.

2.1 MÉTODO DE ROCÍO PIROLÍTICO

Las nuevas formas para sintetizar nuevos materiales, trajo consigo un amplio espectro en el cual cada persona puede escoger la técnica que más le convenga. En 1910 nace el rocío pirolítico para la creación capas delgadas de oxido [32], con el paso del tiempo se siguió mejorando y en 1960 la técnica se extiende para crear capas delgadas de sulfuro y selenio. Una capa delgada es, en el sentido estricto, un proceso de condensación de átomos, iones, moléculas, iones por átomo,

Es decir, involucra una reacción térmica estimulada entre los precursores a interactuar. La preparación de la capa a depositar, usualmente se encuentra en un estado líquido, la cual contiene los precursores, estos serán atomizados en un reactor por medio de la evaporación de estos y serán trasladados mediante un gas de arrastre, este gas ni tiene ninguna interacción en el proceso de reacción. [33]

La técnica de rocío pirolítico es muy versátil y se ha utilizado para la producción de capas delgadas y gruesas, teniendo un mayor uso en la fabricación de polvos metálicos. El método se puede presentar en una serie de pasos para la obtención de nanoestructuras [34]:

1. Generación de microgotas del líquido precursor.
2. Evaporación del solvente.
3. Condensación del soluto
4. Descomposición y reacción del soluto.
5. Síntesis de partículas sólidas.

Presenta una gran ventaja a comparación de otros métodos de síntesis, la cual radica en el costo bajo de producción de materiales y puede ser utilizado como un método escalado, esto quiere decir que, se obtienen grandes cantidades de material.

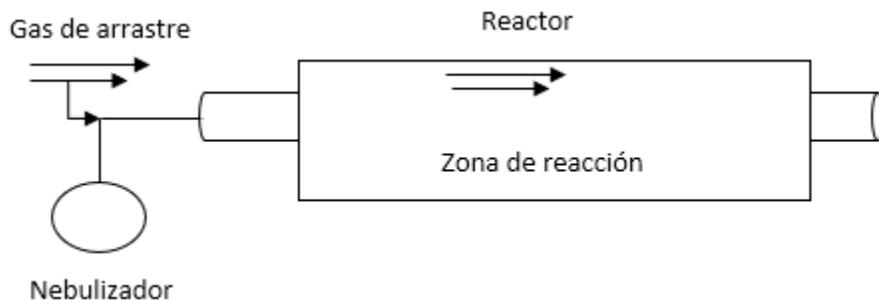


Fig. 2.1 Esquema del proceso por rocío pirolítico.

Como se puede observar en la figura 2.1, se representa el sistema de rocío pirolítico, la zona central es un horno en donde se lleva a cabo la reacción química de los compuestos, estos se encuentran en un nebulizador, creando un vapor de los precursores. Para que la reacción se lleve a cabo dentro del horno, se utiliza un gas de arrastres, este es un gas inerte lo que significa que no interaccionara con el vapor que se ha formado por los precursores.

2.2 DEPOSICIÓN QUÍMICA POR VAPOR

La técnica CVD (por sus siglas en inglés) involucra diversas áreas científicas e ingenieriles como termodinámica, cinética, dinámica de fluidos, entre otras. Las reacciones químicas que dan pie a la elaboración de la capa delgada son activadas por diversos métodos, de los cuales destacan [4]:

- Activación térmica: ocurre a altas temperaturas ($>900\text{ °C}$)
- Activación por plasma: utiliza temperaturas más bajas ($300\text{-}500\text{ °C}$)
- Activación fotónica: el material es irradiado por una onda corta de ultravioleta.

Una de las ramas que se encarga del estudio sobre la creación de capas delgadas es la termodinámica, la cual explica que núcleos sólidos son formados por la sobresaturación del vapor por la diferencia de energía libre entra la superficie y el material a depositar. Otra de las teorías que predicen el comportamiento del crecimiento se da desde un punto atómico, el cual explica una nucleación y una combinación de enlaces en la superficie del material. [35]

Al depositar el material, este crecerá de forma epitaxial, esto es, el crecimiento de capas cristalinas sobre un sustrato cristalino, el cual actúa como base para el crecimiento del cristal.

Capítulo II

Involucra una gran cantidad de reacciones en fase gas y sobre la superficie, haciendo muy complejo el método. Las reacciones obtenidas por la técnica se pueden enlistar de la siguiente forma [36]:

1. Evaporación y transporte de los precursores por un gas de arrastre en dentro del reactor.
2. Reacción en fase vapor de los precursores produciendo reactivos intermedios y gases.
3. Transporte de masa de los reactantes hacia la superficie del sustrato.
4. Absorción de los reactantes en la superficie.
5. Difusión en la superficie, nucleación y reacciones químicas en la superficie provocando la creación de una capa delgada.
6. Transporte de masa de los remanentes químicos fuera de la zona de reacción.

Existen diversos factores que alteran el crecimiento de una capa delgada mediante la deposición química, uno de los principales parámetros a considerar es la temperatura del sustrato, la presión a la cual está sometido el sistema y la composición del gas a depositar [36].

2.3 ESPECTROSCOPIA RAMAN

La técnica consta de incidir un haz para irradiar una muestra con radiación monocromática. Las longitudes de onda que se manejan pueden abarcar desde los 785 nm hasta los 1064, valores correspondientes entre la luz ultra visible hasta valores cercano al infrarojo.

La dispersión Raman ocurre en todas las direcciones, los arreglos más comunes en los cuales la dispersión Raman se estudia son a 90° y 180° en la geometría de retrodispersión, el arreglo a 180° se utiliza para espectrometros FT-Raman y microscopios Raman [37].

La luz al interactuar con la materia provoca reacciones a niveles atómicos, haciendo que las moléculas vibren y produzcan fotones. La espectroscopía Raman involucra la polarizabilidad de la molécula.

Cada espectro obtenido mediante la prueba, son característicos de cada material, siendo cada vibración única. Los factores de los cuales dependen la frecuencia son: la masa atómica, el

Capítulo II

arreglo geométrico y la fuerza que tenga en los enlaces atómicos [37], además el espectro provee información muy valiosa como la estructura molecular y dinámica

El fenómeno de dispersión que se produce por el efecto Raman induce un dipolo en las moléculas por efecto del campo electromagnético. El efecto de dipolo inducido es causado por la polarizabilidad de la molécula, definida como la deformación que sufre la nube electrónica por efecto de un campo eléctrico externo, se denota como α_e [37].

Solo podrá existir transferencia de energía entre el campo electromagnético y la molécula si se cumple la condición de la frecuencia de Bohr [38].

$$\Delta E = h\nu = h \frac{c}{\lambda} = hc\tilde{\nu} \quad 2.1$$

Donde ΔE es la diferencia de energía entre dos estados cuantizados, h es la constante de Planck (6.62×10^{-27} erg s), c es la velocidad de luz y $\tilde{\nu}$ es el número de ondas, definido como

$$\tilde{\nu} = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda} (cm^{-1}) \quad [2.2]$$

En la figura 2.2 se presenta el espectro de absorción de los nanotubos de carbono y nanotubos de carbono decorados con nanopartículas de plata. Como se observa en el espectro, existen los mismos picos en la misma posición, correspondiendo a 1349, 1581 y 2698 cm^{-1} respectivamente, también ambos materiales presentan las bandas D, G y G', estas bandas corresponden a la vibración fundamental de elongación tangencial (G), un sobretono (G') y el desorden inducido (D) [39].

La banda D indica la presencia de los defectos en las paredes, la relación entre las bandas D y G ayuda a entender el número de defectos que existe en el material, como se observa en el espectro, esta relación se ve incrementada por la asociación de las nanopartículas de plata aumentando el número de defectos en el material, el decrecimiento en la banda G' se puede relacionar a la cantidad de nanotubos en la muestra, la existencia de nanopartículas de plata hace que esta banda disminuya.

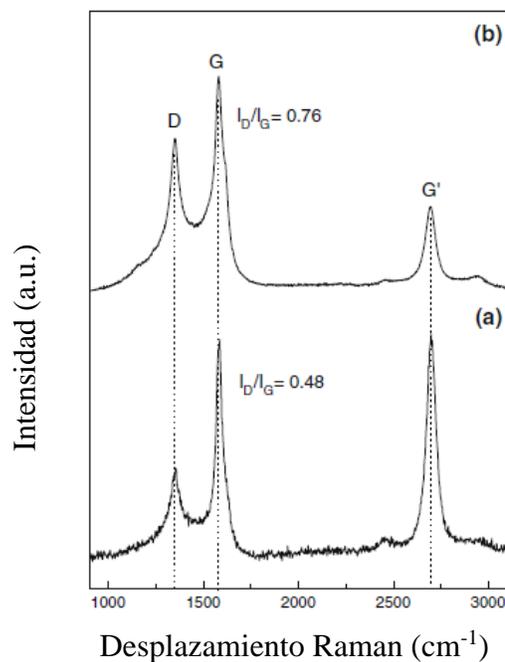


Fig 2.2 Espectro Raman obtenido de a) Nanotubos de carbono pristina, b) Nanotubos de carbono decorados con plata.

2.4 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

El microscopio electrónico de barrido se conforma, a grandes rasgos en dos partes esenciales, la columna y la consola de controles. En la columna se encontraran los dispositivos que ayudara a la obtención de la imagen, entre las piezas se pueden encontrar la pistola de electrones, los lentes magenéticos que darán dirección al haz, un bomba de vacío [40].



Fig 2.3 Microscopio Electrónico de Barrido marca JEOL.

Capítulo II

Las micrografías obtenidas mediante esta técnica dependen de cuatro parámetros: tamaño del haz al incidir sobre el material d_p , corriente de electrones que impacta sobre el material i_p , el ángulo de convergencia del haz α_p y la aceleración de los electrones V_0 [40].

Para obtener una imagen de algún material nanométrico, se utilizan microscopias electrónicas, una de las más socorridas dentro del área de caracterización es la microscopia electrónica de barrido, el funcionamiento del equipo consiste en un cátodo el cual es excitado por un voltaje de 1-50 kV [41], el haz que incide sobre una muestra tiene una energía baja de 50 eV, creando electrones secundarios por la dispersión inelástica de los electrones sobre la superficie.

Las interacciones entre los electrones y la muestra producen lo siguiente: electrones secundarios (causantes de las imágenes), electrones retrodispersados (BSE por sus siglas en inglés), electrones retrodispersados difractados (EBSD por sus siglas en inglés, los cuales proveen la estructura cristalina del material y la orientación del mineral), fotones, luz visible (catodoluminiscencia) y calor.

Los electrones BSE y los electrones secundarios son de las señales más importantes a capturar, la distribución de electrones y la profundidad a la que penetran son el factor que determina la calidad de imagen, siempre y cuando no exceda el tamaño de la porta probeta.

Los electrones retrodispersados (BSE) exhiben energía de >50 eV y se llaman electrones secundarios cuando su energía sea < 50 eV [41].

La resolución es una de las limitantes en esta técnica, la cual se ve reducida por el tamaño del agujero por donde pasa el haz y el volumen de la muestra estudiada. Debido a estas restricciones, puede obtener resoluciones dentro de un rango de un nanómetro hasta 20 nm [42].

Las ventajas que presenta el Microscopio Electrónico de Barrido son

- Gran profundidad de foco.
- Posibilidad de observar en tres dimensiones.
- Gran capacidad de aumento para la observación de la muestra.

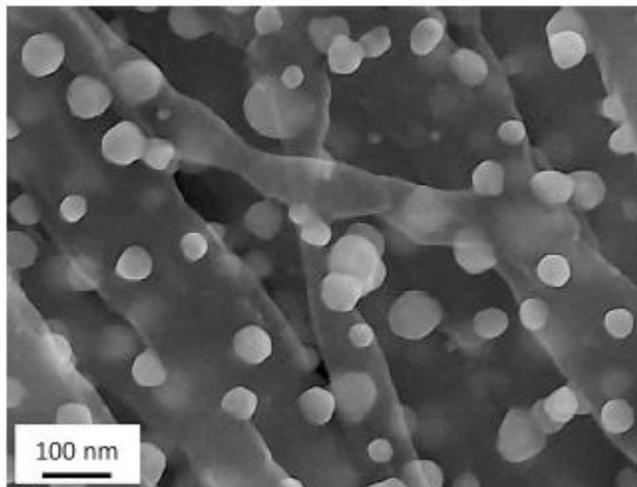


Fig 2.4 Imagen obtenida por microscopia electronica de barrido en la muestra de nanotubos de carbono decorados con plata

En la imagen anterior se observan los nanotubos de carbono decorados con plata, estas se encuentran dispersadas de manera uniforme sobre la superficie de los nanotubos. Las nanopartículas de plata muestran un tamaño promedio de 47 nm.

2.5 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN

Todos los microscopios de transmisión constan de una fuente emisora de electrones, un acelerador lineal, dos o tres sistemas de lentes con un condensador de apertura para iluminar un área específica, el soporte para la muestra, los lentes que magnifican la imagen, una cierta apertura que delimita el paso del haz otorgándole cierto ángulo, un sistema de lentes múltiples que funcionan como proyectores y dos detectores de electrones [43].

Consiste en un haz de alta energía de electrones el cual se hace incidir en una muestra delgada, con un espesor por debajo de los 100 nm [43], para obtener suficiente contraste en la transmisión. Las interacciones entre los átomos y el electrón pueden ser usados para conocer la estructura cristalina y los defectos tales como dislocaciones y frontera de granos. Esta técnica se puede utilizar para estudiar el crecimiento de capas, su composición y defectos en semiconductores. En su forma de alta resolución (HRTEM) puede utilizarse para analizar la calidad, forma, el tamaño y la densidad de paredes cuánticas, alambres y puntos.

Capítulo II

Los electrones que se utilizan para la obtención de las imágenes son emitidos por una pistola por emisión, tipo Schottky o por campos de emisión. Un microscopio electrónico de transmisión típico está constituido por la pistola de electrones, sistemas de lentes, los cuales permiten la manipulación de la densidad electrónica para que el área de exposición tenga la mejor iluminación. La imagen se queda grabada por medio de una placa fluorescente, la cual se encuentra dentro de la cámara de vacío o por medio digital mediante una cámara instalada dentro del microscopio [44].

Durante la obtención de imágenes mediante la microscopía electrónica de transmisión, se utiliza un espécimen delgado el cual es irradiado con un haz de electrones con una densidad uniforme. La aceleración que necesita el equipo es alrededor de 80-120 kV, para una mejor resolución y transmisión se utiliza un voltaje de 200-500 kV e incluso si se desea obtener una alta resolución, el equipo operara con voltaje de 500 kV – 3 MV [44].

No solo es capaz de otorgar las mejores imágenes en el estudio de nanomateriales, el potencial que tiene lo lleva a realizar diversas pruebas sin tener que trasladar la muestra fuera del equipo, tales pruebas son:

- Microanálisis de rayos de X.
- Espectroscopía de pérdida de energía electrónica (EELS).
- Difracción de electrones.
- Microscopía electrónica de alto voltaje (HVEM).
- Microscopía electrónica de escaneo dedicado a transmisión.

Con estas pruebas podremos saber la composición, arreglo estructural y ciertas propiedades químicas que constituyen al material estudiado.

Las fuentes que son utilizadas son muy importantes, existen de diversos materiales, los cuales mejoran la calidad de la imagen obtenida por ejemplo de algunos materiales son: Tungsteno (W) con un calentamiento >2000 K, Hexa boruro de lantano (LaB_6) y Hexa boruro de Cerio (CeB_6) con 1800 K, zirconio recubierto con tungsteno con ~ 1500 K [43].

2.6 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

El estudio de la estructura cristalina de un material se observa mediante la dispersión de fotones, electrones, neutrones, estos conceptos son utilizados dentro del campo de la cristalografía, con la finalidad de entender la forma a niveles atómicos utilizando la técnica de difracción de rayos. Los rayos X fueron descubiertos en el año de 1895 por Wilhem Conrad Röntgen. Se considera como rayos X aquellas ondas electromagnéticas que están dentro del orden de 10^{-10} se denominan rayos X.

Las interacciones que producen las ondas al chocar con la materia producen efectos de difracción si la longitud de onda es igual a la periodicidad del cristal. Para entender el fenómeno de difracción W.L. Bragg dio una interpretación sencilla, pero a su vez sirve de manera correcta para la interpretación del problema [44].

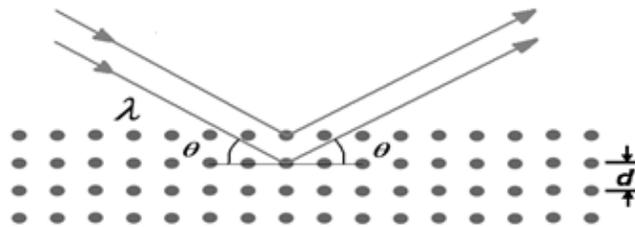


Fig. 2.5 Representación de la difracción de un haz en una red periódica.

Las ondas incidentes se reflejan especularmente en los planos paralelos de átomos de cristal, de manera que cada plano refleja solo una pequeña fracción de la radiación. Como se muestra en la Figura 2.5 el ángulo de incidencia es igual al ángulo de reflexión. Se produce una interferencia constructiva de manera que la ecuación que rige el fenómeno es [44]:

$$2d \sin(\theta) = m\lambda \quad [2.3]$$

Donde d es la distancia entre los planos de la red cristalina, m son números enteros y θ es el ángulo de incidencia formado por el haz.

El equipo que se utiliza para estudiar la estructura cristalina se llama difractómetro de Rayos X, este consiste en tres partes esenciales los cuales son: tubo de Rayos X, un soporte para muestra y un detector de Rayos X [46]. El tubo genera los rayos cuando este se calienta para generar electrones, estos son acelerados mediante la variación de voltaje, impactando en el

Capítulo II

material a estudiar, este puede manejar muestras solidad, en polvo o incluso liquidas, el resultado de las pruebas se obtiene en un difractograma, donde muestran los picos de intensidad de ciertos planos cristalinos con los que interactúa el haz. A continuación, se presenta el patrón de difracción de la muestra de nanotubos de carbono con plata.

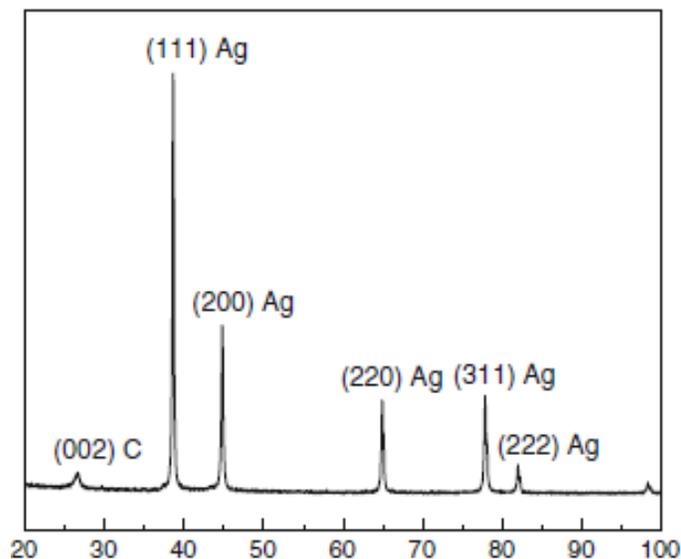


Fig. 2.5 Patrón de difracción por Rayos X de Nanotubos de carbono decorados con Plata

Como se muestra en la figura anterior, se presenta diversos picos en diferentes intensidad el primero con aparición en 26.5° correspondiendo al plano (002) de la estructura gráfica de los nanotubos de carbono [47], los siguientes picos se encuentran en ángulos de difracción de 38.6° , 44.9° , 64.9° , 77.8° y 88.9° , correspondiendo a los planos (111), (200), (220), (311) y (222), empatando con la carta de difracción de la plata 04-0783 JCPDS siendo cubica centrada en las caras.

2.7 ESPECTROSCOPIA UV-Vis

La espectroscopía está basada en la absorción de la radiación electromagnética que es absorbida o emitida por una sustancia. Existen tres modos en el cual se presenta el fenómeno:

- Modo de absorción: basados en la disminución de la potencia de un haz al momento de interactuar con la sustancia.
- Modo de emisión: excitación de una sustancia, provocada por un tipo de energía.

Capítulo II

- Modo de fluorescencia: se presenta cuando un material es excitado mediante una fuente de radiación electromagnética.

La obtención de la energía absorbida en el material se estudia mediante la técnica de espectroscopia de absorción, la cual se basa en la absorción de fotones de la muestra por medio de un haz de luz que excita al material y produce ciertas señales. La base de las espectroscopias es medir la intensidad de color a cierta longitud de onda realizando una comparación con muestras ya estudiadas.

Para ello existe la ley de Beer- Lambert que establece que la absorbancia es directamente proporcional a la concentración. La absorbancia se encuentra relacionada con la concentración de la sustancia, la cual se describe con la siguiente ecuación [48]:

$$A = \epsilon bc \quad [5.1]$$

Donde ϵ es la absortividad molar, b es la longitud del camino óptico definido como el ancho de la celda donde se encuentra depositada la sustancia con el elemento disuelto.

Una técnica que sirve de apoyo para entender este proceso es la espectroscopia Raman, llamada así por el físico indio C.V Raman, sirve para el análisis cuantitativo de cualquier muestra, ya sea orgánica o inorgánica, la principal ventaja es que la muestra no necesita preparación previa. El efecto Raman es la dispersión inelástica de una fracción de la luz incidente en la muestra, la cual sufre un cambio de frecuencia debido al intercambio de energía con la materia con dicha colisión, de acuerdo con la ecuación de energía de los fotones:

$$\Delta E = h\Delta\nu \quad [5.2]$$

Donde h es la constante de Planck y ν es la frecuencia de la luz incidente. Los cambios de frecuencia que se dan por la interacción de la luz son característicos de la naturaleza química del material y si este se encuentra en un estado sólido o líquido. El efecto se puede entender como a la excitación de la nube atómica por la incidencia de fotones. [48]

La información obtenida se presenta en niveles de energía vibracionales, los cuales son la huella digital de los enlaces atómicos entre las moléculas. Estos niveles tienen

Capítulo II

frecuencia de resonancia características, las cuales están en función de la masa de las moléculas y sus enlaces.

A continuación, se muestra un espectro de absorción UV-VIS de la muestra de nanotubo de carbono decorados con plata.

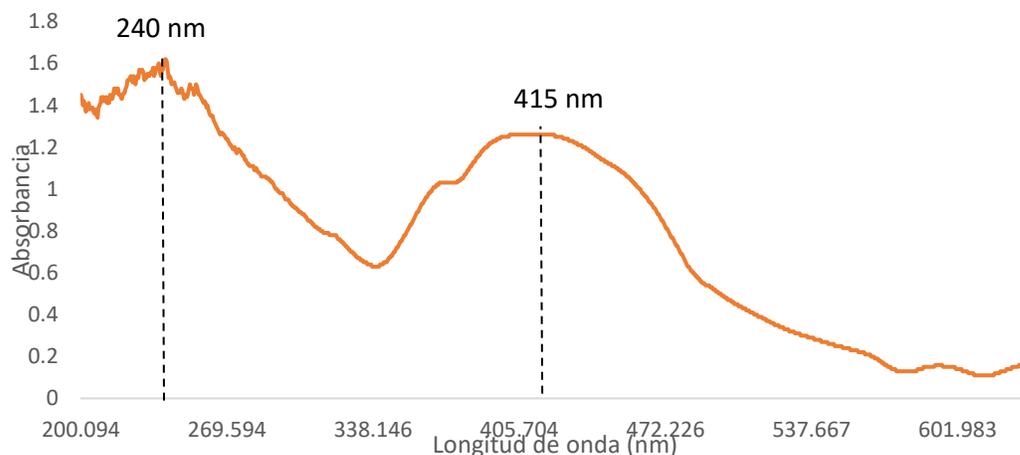


Fig. 2.6 Espectro de Absorción UV-Vis de la muestra de Nanotubos de Carbono con plata.

La técnica de absorción permite caracterizar los nanotubos ópticamente. Como se observa en la figura 5.1 presenta dos picos de absorción, el primer pico se encuentra a una longitud de onda de 240 nm [49] el cual corresponde a la resonancia de enlaces π entre átomos de carbono de los nanotubos, el segundo pico sitúa a una longitud de onda de 415 nm [50] corresponde a plasmón de resonancia de superficie de las nanopartículas de plata, corroborando la presencia de las partículas metálicas.

CAPÍTULO 3

MEDICIONES DE EFECTOS ÓPTICOS NO LINEALES EN NANOTUBOS DE CARBONO DECORADOS CON NANOPARTÍCULAS DE PLATA

La mezcla ondas es un fenómeno en el cual se propagan una onda con cierta frecuencia conocida, dando paso a la aparición de nuevas ondas con diferentes frecuencias producido por la dispersión de esta. Los campos de aplicación de la óptica no lineal son: fotónica, plasmónica, análisis de la estructura de la materia.

3.1 DESCRIPCIÓN DEL ARREGLO EXPERIMENTAL PARA EL MEZCLADO DE DOS ONDAS

Para la medición de las propiedades ópticas no lineales, se utiliza un haz polarizado linealmente, con una longitud de onda de 532 nm y con un tiempo de irradiación de 4 ns, para lo cual se emplea un sistema de láser continuo con Nd-YAG modelo SL II-10. El bombeo y el haz tienen diámetros de 6 mm y un 1 mm respectivamente, para lograr que el haz tenga estos diámetros se utilizan lentes de enfoque, estos mejoran la calidad del haz, este pasa por un separador de onda y es reflejado en dos espejos, las distancias entre los espejos tiene que ser las mismas para evitar alteraciones en la medición, para este caso las distancias que se utilizaron del separador a los espejos fueron de 12 cm, el sistema tiene que acomodarse de manera simétrica para que el haz tenga el mismo recorrido en ambas direcciones, el punto de la interacción simultánea está centrada en la región de estudio de la muestra, en este punto la celda de cuarzo se depositó sobre un soporte, la cual otorgaba estabilidad. Para una correcta medición durante el experimento de mezcla de ondas, el sistema tiene que arreglar de manera manual, esto consiste en mover el haz para que se encuentre en la correcta posición, tal que, el punto de incidencia tenga una correcta posición tanto en altura y que se encuentre centrado.

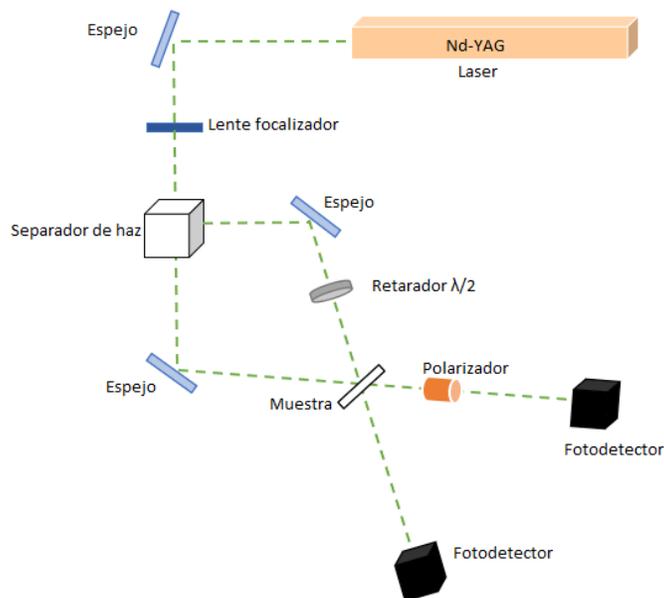


Fig. 3.1 Esquema del arreglo experimental para las mediciones óptico no lineales.

Capítulo III

Para encontrar el punto en el cual el voltaje sea el menor, se va girando un filtro polarizador, esto con el fin de mejorar la señal, este cambio se ve reflejado en un osciloscopio, este capta la señal mediante un fotodetector, los valores son presentados en la pantalla en forma de una gráfica, con una magnitud de milivolts (mV).

El experimento consistió láser con una energía de 19.4 mJ incidiendo sobre los nanotubos de carbono decorados con plata los cuales estaban depositados en una celda de cuarzo con etanol. Con ayuda del filtro polarizador giratorio se observan los cambios de la polarización del material. Debido a que la muestra no se disolvía en su totalidad, se tomaron varias lecturas de del experimento, los datos fueron recolectados enseguida de una agitación de la solución, la agitación provoco que la muestra se suspendiera en él etanol, pero la velocidad de sedimentación daba poco tiempo para tomar lectura de los datos. Al término de la recolección de los datos se realizó la gráfica el fenómeno óptico no lineal que se presenta en la figura 3.2. Cada cambio significa que el haz entro en contacto con alguna partícula.

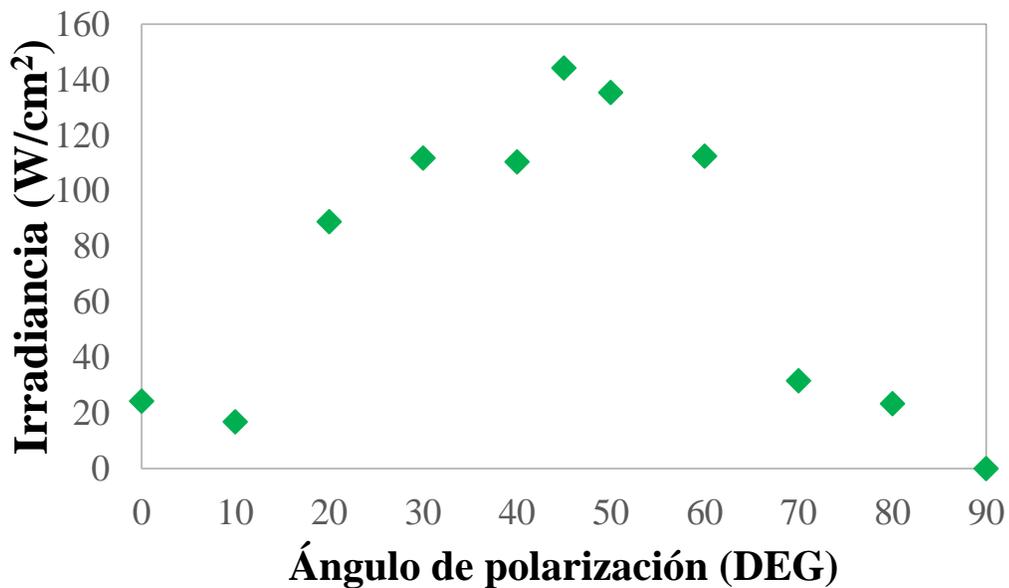


Fig. 3.2- Transmitancia óptica no lineal del haz de prueba vs el ángulo de polarización del haz.

En la figura 3.2 se observa el apartado experimental de transmitancia del haz de sonda en la interacción vectorial de la mezcla de dos ondas, los datos fueron medidos en diferentes casos de polarización del haz incidente creando un ángulo entre sus planos de polarización. El

Capítulo III

tiempo de sedimentación en la primera toma es de 1 a 2 segundos como máximo. El resultado obtenido en la medición del experimento de mezcla de dos ondas son las variaciones que se presentan en los diversos ángulos como resultado de los cambios de polarización que sufre la muestra por el haz de alta intensidad que se utilizó, produciendo una birrefringencia, esto quiere decir que presenta dos índices de refracción.

Para tener una aproximación durante las mediciones de la interacción de mezclas de ondas, se utilizan las ecuaciones que describen las amplitudes de los campos de transmisión:

$$E_{1\pm}(z) = [E_{1\pm}^0 J_0(\Psi_{\pm}^{(1)}) + (iE_{2\pm}^0 - iE_{3\pm}^0) J_1(\Psi_{\pm}^{(1)}) - E_{4\pm}^0 J_2(\Psi_{\pm}^{(1)})] \exp\left(-i\Psi_{\pm}^{(0)} - \frac{\alpha(l)z}{2}\right) \quad [3.1]$$

$$E_{2\pm}(z) = [E_{2\pm}^0 J_0(\Psi_{\pm}^{(1)}) + (iE_{4\pm}^0 - iE_{1\pm}^0) J_1(\Psi_{\pm}^{(1)}) - E_{3\pm}^0 J_2(\Psi_{\pm}^{(1)})] \exp\left(-i\Psi_{\pm}^{(0)} - \frac{\alpha(l)z}{2}\right) \quad [3.2]$$

Donde $E_1(z)$ y $E_2(z)$ son las amplitudes complejas de los componentes circulares del haz de onda transmitidas, $E_3(z)$ y $E_4(z)$ son las amplitudes de las ondas autodifractadas, $E_{1\pm}^0$, $E_{2\pm}^0$, $E_{3\pm}^0$ y $E_{4\pm}^0$ son las amplitudes y la auto difracción de las ondas en la superficie de la muestra, $J_m(\Psi_{\pm}^{(1)})$ son las funciones de Bessel de orden m , z es el espesor del medio o lineal y $\Psi_{\pm}^{(0)} = \frac{4\pi^2 z}{n_0} = \left[\left(A' + \frac{n_0 \beta}{2\pi} \right) \sum_{j=1}^4 |E_{j\pm}|^2 + \left(A' + B' + \frac{n_0 \beta}{2\pi} \right) \sum_{j=1}^4 |E_{j\pm}|^2 \right]$ son los cambios de fase no lineales.

3.2. EVALUACIÓN DE FRANJAS DE INTERFERENCIA

Siempre que se superponen dos ondas electromagnéticas, se producen fenómenos de interacción, para que estos sean permanentes, detectables deben de cumplir ciertas condiciones:

- ❖ Las ondas que se superponen deben de ser coherentes, la diferencia de fase entre ellas debe ser constante e independiente del tiempo.
- ❖ Las ondas deben de ser monocromáticas y tener la misma longitud de onda. Esta condición está asociada a la constancia entre fases con el tiempo.

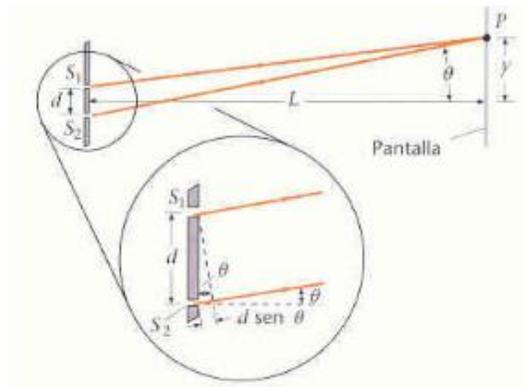


Fig. 3.5 a) interferencia de dos rendijas.

Cada rendija actúa como una fuente puntual de ondas y además serán fuentes de luz coherente, dado que estos focos secundarios son producidos por la onda original, dando lugar al fenómeno de interferencia observado en una pantalla alejada una distancia grande L como se muestra en la figura 3.5.

Uno de los experimentos que ayudo a la interpretación de las franjas e interferencia fue el de Thomas Young, logro producir un sistema de franjas, alternando entre brillantes y oscuras. La luz que pasa a través de la rendija es difractada produciendo una onda.

La medición de la intensidad en el punto P esta dado por: [51]

$$I = 4I_0 \cos^2 \frac{1}{2} d \theta \quad [3.3]$$

En donde I_0 es la intensidad de la luz que se obtiene en la pantalla para cualquiera de las rendijas por separado.

Como se puede observar en la figura 3.6, las franjas de interferencia se presentan al momento en el que haz pasa a través de cualquier del portaobjetos produciendo el patrón que se muestra a continuación:

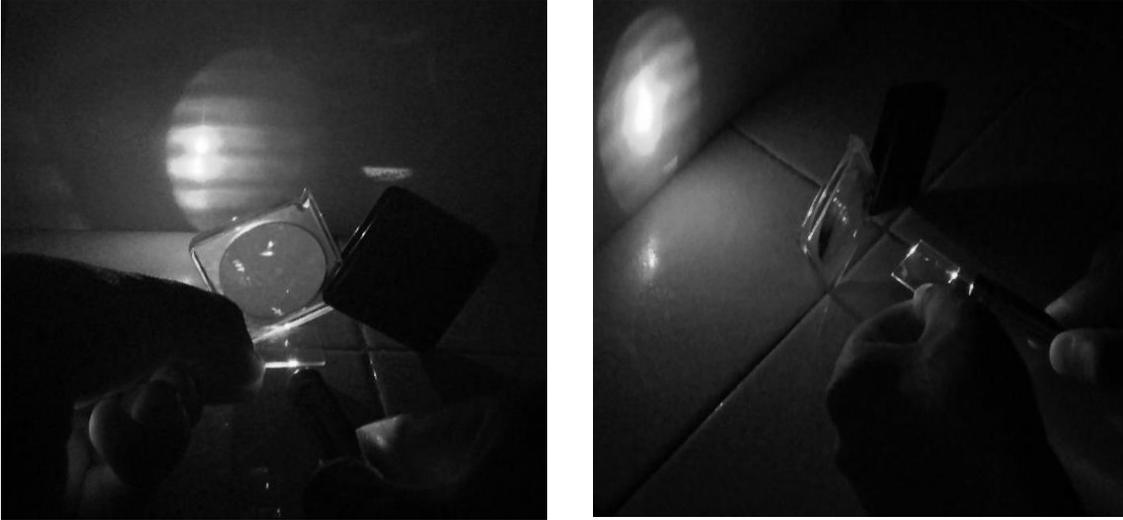


Fig. 3.6 Imagen representativa del fenómeno de franjas de interferencia.

La figura 3.6 es el resultado del experimento de interferencia, se utilizó una lupa para amplificar el efecto y ver las franjas que se observan, las líneas luminosas representan los puntos máximos de intensidad y las bandas negras son los puntos mínimos.

Cuando dos haces de luz están sobre puestos, el resultado de la intensidad en cualquier punto depende en que si se refuerza o se cancelan entre sí. La suma de las amplitudes complejas en cualquier punto del patrón de interferencia se puede escribir de la siguiente manera [51]:

$$A^* = A_1^* + A_2^* \quad [3.4]$$

Donde $A_1^* = a_1 \exp(-i\varphi_1)$, $A_2^* = a_2 \exp(-i\varphi_2)$ y $\varphi = \frac{2\pi z}{\lambda}$, resultando en las ecuaciones de amplitud complejas de dos ondas. Si las dos ondas son de una misma fuente, tienen una misma fase desde el origen, la diferencia de fase corresponde al camino óptico, el cual se describe de la siguiente forma:

$$\Delta p = \left(\frac{\lambda}{2\pi}\right)\Delta\varphi \quad [3.5]$$

Donde $\Delta\varphi$ es la diferencia de fase entre los haces, λ es la longitud de onda del haz. Las franjas de interferencia son visibles cuando se cumple una relación entre las intensidades de los patrones:

$$v = \frac{2(I_1 I_2)^{\frac{1}{2}}}{(I_1 + I_2)} \quad [3.6]$$

Capítulo III

Donde I_1 e I_2 son las intensidades debidas a dos ondas actuando por separado.

Los cambios del índice de refracción pueden ser medidos mediante el corrimiento de las franjas de interferencia observadas en el interferómetro de Michelson, mediante la interferencia constructiva que se produce, se logran identificar los puntos máximos con la siguiente ecuación [53]:

$$y = m \frac{\lambda L}{d} \quad [3.7]$$

siendo $m=0,\pm 1,\pm 2,\dots$, L es la distancia de las aberturas hasta la pantalla donde se muestran las franjas y d es la distancia entre las aberturas por donde pasa la luz.

3.3 MEDICIÓN DE ABSORCIÓN ÓPTICA NO LINEAL POR TRANSMITANCIA DE UN SOLO HAZ

La absorción no lineal es un mecanismo que puede ser utilizado para limitaciones ópticas. La limitación óptica depende del hecho de la no transmisividad de algunas absorciones no lineales, están decaen cuando la intensidad del láser aumenta.

La técnica Z-Scan mide los coeficientes de índice de refracción no lineal y la absorción óptica no lineal por los modos de “abierto” y “cerrado”. En el método cerrado, la apertura se coloca de tal forma que, parte de la luz no alcance al detector.

El detector se encuentra propenso a enfocar o desenfocar la muestra. La muestra es colocada en el punto focal y se desplaza a lo largo del eje Z a una distancia $\pm z_0$, el cual esta dado por la longitud de Rayleigh [56]:

$$z_0 = \frac{\pi \omega_0^2}{\lambda} \quad [3.8]$$

Donde ω_0 es la distancia del centro a lo largo de la propagación de dirección del haz hasta la cintura, la cual está colocada donde el área de la sección transversal se encuentra doblada.

La ecuación asume que la cintura formada no es tan pequeña, siendo $\omega_0 \geq \frac{2\lambda}{\pi}$. En muestras delgadas, su espesor deberá ser menor a la longitud de Rayleigh. El modo abierto es similar al modo anterior, la apertura es removida para que la luz alcance al detector, obteniendo el

Capítulo III

efecto de la normalización de la transmitancia, este modo es utilizado para medir la absorción no lineal.

Con la creación del láser se ha podido estudiar la absorción no lineal en los materiales, en la cual se presenta la absorción de dos o más fotones. Cuando un solo haz interactúa con el material a estudiar, la absorción no lineal está dada por: [52]

$$\frac{dI}{dz} = -\alpha I - \beta I^2 \quad [3.9]$$

Donde α es el coeficiente de absorción lineal debido a la presencia de impurezas y β es el coeficiente de absorción de dos fotones.

3.4 COMPORTAMIENTO VECTORIAL DE NANOTUBOS DE CARBONO DECORADOS CON NANOPARTÍCULAS DE PLATA EVALUADOS MEDIANTE EL ACOPLAMIENTO DE ONDAS ÓPTICAS

El acoplamiento de ondas es referido al sistema en cual, debido a una perturbación exterior modifica sus modos de propagación. Los principales fenómenos que caracterizan el acoplamiento de ondas son la transferencia de energía entre los modos naturales del sistema y la introducción de la perturbación produce nuevos conjuntos de modos los cuales se expresan como la combinación de los modos de propagación inicial.

Las interacciones de mayor interés involucran los campos eléctricos de las ondas, el campo óptico se describe con una notación compleja:

$$E^{(\sim)}(r, t) = E(r, t) \exp(-i\omega t) + c. c. \quad [3.12]$$

El superíndice que se tiene el campo eléctrico significa que el campo varía con el tiempo. La amplitud de campo tiene varias limitantes dependiendo de la naturaleza del problema.

La incidencia del láser tiene como consecuencia la polarización del medio creando nuevas frecuencias las cuales no están presentes en un inicio. La modulación del índice de refracción produce banda de frecuencia ópticas, campos armónicos y la suma de diferentes frecuencias. [54]

Para obtener el acoplamiento de ondas, se considera un medio no magnético con cargas no libres, el cual tiene la siguiente forma [55]

Capítulo III

$$-\nabla^2 E + \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 E}{\partial t^2} = -\mu_0 \frac{\partial^2 P}{\partial t^2} \quad [3.13]$$

Donde $c = (\mu_0 \varepsilon_0)^{-1/2}$ corresponde a la velocidad de la luz en el vacío. La base que describe las ecuaciones de las ondas acopladas de la óptica no lineal se representa como

$$\frac{\partial \tilde{E}_n}{\partial z} = -i \frac{\omega_n}{2cn_n \varepsilon_0} \tilde{P}_n^{NL} \quad [3.14]$$

En el acoplamiento de las ondas se tiene que encontrar la polarización no lineal (\tilde{P}_1^{NL} y \tilde{P}_2^{NL}) correspondientes a las ondas, esto ayuda a encontrar las ecuaciones de acoplamiento de ondas.

CAPÍTULO 4

ANÁLISIS CUÁNTICO DE LAS PROPIEDADES TERMO-ÓPTICAS DE NANOTUBOS DE CARBONO DECORADOS CON NANOPARTÍCULAS DE PLATA

Cuando un haz de alta potencia incide sobre la materia provoca diversos efectos en ella, uno de ellos es la transferencia de calor, el cual puede provocar cambios en el sistema. Para estimar estos cambios en la materia, se utilizan programas computacionales con la capacidad de simular estas interacciones, dando como resultado aproximaciones al problema en cuestión.

4.1. DESCRIPCIÓN DE LA MUESTRA

La muestra que se utilizó en el estudio fue sintetizada mediante la técnica de rocío pirolítico, esta técnica tiene grandes ventajas debido a que puede utilizarse para producir grandes cantidades de material, también se obtienen nanotubos de gran tamaño. Para la síntesis de nanotubos de carbono se utilizan diversos precursores que se han descrito en la literatura, uno de son xileno con ferroceno [62].

Para la muestra se utilizó una mezcla de 1.34 gr de ferroceno con 30 ml tolueno, estos son colocados en un reactor los cuales, al interactuar con una fuente de calor, comienza a formarse una neblina, mediante un gas de arrastre, el cual es Argón, se traslada a un tubo de cuarzo que se encuentra depositado en un horno, la temperatura del horno se establece a 850 °C, el tiempo de reacción es alrededor de 40 minutos, obteniendo 1.5 gr de material.

Para la decoración de los nanotubos se utilizan partículas de plata y por medio de la técnica de descomposición en fase vapor usando un precursor metálico Ag-acetil acetona (Ag-acac) de la marca Sigma Aldrich 95%. El procedimiento es el siguiente: los nanotubos se mezclan con Ag-acac en un mortero de ágata durante 10 minutos, el polvo resultante se calienta en un reactor tubular a una presión de 5 a 7 torr.

El primer paso, el polvo se calienta a una temperatura de 180 °C por 10 minutos, después el producto resultante es tratado a 400 °C por 10 minutos más, utilizando un gas de arrastre (100 cm³/min).

4.2 ECUACIONES GENERALES

Los nanotubos de carbono se caracterizan por tener excelentes propiedades mecánicas, eléctricas y ópticas, siendo esta última de gran interés debido a las reacciones que se generan cuando interactúan con un haz de luz y el efecto provocado durante este proceso el cual se verá afectado por el tamaño y la estructura del nanotubo [66].

El fenómeno que se estudia cuando se hace incidir un haz sobre la superficie de cualquier material es el efecto térmico, este es el incremento de temperatura, este efecto es calculado por la ecuación de calor [67].

Capítulo V

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left[\frac{k}{\rho C} \frac{\partial T}{\partial z} \right] + \frac{\alpha}{\rho C} I(t, z), \quad [4.1]$$

Donde T es la temperatura que está en función de la profundidad z, k es la conductividad térmica, ρ es la densidad, C es la capacidad térmica, t es la duración del pulso, α es el coeficiente de absorción lineal e I es la intensidad óptica del haz.

El siguiente estudio muestra la evolución de la transferencia de calor en un cuerpo, el cual contiene nanotubos de carbono y nanotubos decorados con plata, para desarrollar el problema se utiliza un software de diseño, el cual ayuda a obtener una solución numérica al problema, por medio de una simulación se encuentra la variación de temperatura que sufre el material por la interacción de un haz de luz, así mismo la distribución de temperaturas en el material.

4.3 PARÁMETROS QUE DETERMINAN LA PROPAGACIÓN DE CALOR EN NANOTUBOS DE CARBONO

El hecho de que los nanotubos de carbono tengan mejores propiedades térmicas a sus demás formas alotrópicas, es por los procesos de interacción de fonones (proceso UmKlapp) y los defectos estructurales que contengan. El mejoramiento de la transferencia de calor está determinado por dos factores [66]:

1. El espectro de los fonones está determinado por los eventos de transferencia de energía resonante.
2. Por el acoplamiento entre nanotubos, esto produce una sobreposición entre los modos de los fonones en los nanotubos estos dependen del área de contacto y la fuerza de enlace.

La conductividad térmica interfacial de los nanotubos de carbono es calculada por:

$$k_c = \frac{J}{2A\Delta T} \quad [4.2]$$

Donde ΔT es la diferencia de temperatura en los diferentes lados de la interface, el factor 2 es debido a la presencia de dos interfaces con condiciones periódicas de limite, J es el flujo de calor recolectado en un periodo de evaluación de temperatura.

Capítulo V

Para la evaluación de transferencia de calor por un haz, es necesario conocer los parámetros a introducir en el programa ,el desarrollo consta de utilizar las variables tales como: conductividad térmica de $300 \frac{W}{(m*K)}$ [59], la densidad de los nanotubos $1860 \frac{Kg}{m^3}$ [60], y por último la capacidad térmica a presión de $600 \frac{J}{(Kg*K)}$ [61], correspondiendo a nanotubos de pared simple, esto con el fin de obtener una solución numérica.

4.4 SOLUCIONES NUMÉRICAS A LA PROPAGACIÓN DE UN HAZ LÁSER EN NANOTUBOS DE CARBONO

Existen diversos programas computacionales que ayudan a entender los fenómenos de interacción de la materia, uno de ellos es la propagación del calor, este se puede estudiar por medio del método de elemento finito. El método del elemento finito consiste en subdividir un cuerpo en pequeñas partes para estudiar las interacciones entre los elementos, la unión de entre cada elemento es llamado nodo, estos representan las funciones aproximadas para resolver el problema planteado.

Para la construcción del modelo, se utilizó un software de diseño para crear una placa de 100 milímetros de ancho por 100 milímetros de largo por una altura de 20 milímetros, la cual se dividió en dos capas para colocar a cada una un material diferente, en la cual la capa superior contiene las propiedades de los nanotubos y en la capa inferior tendrá las propiedades del dióxido de Silicio.

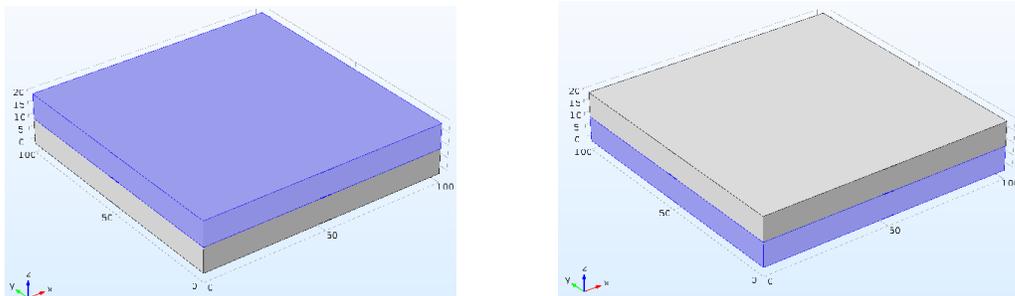


Fig 4.1 Representacion de las capas del bloque a) Nanotubos de carbono, b) Dióxido de silicio.

Capítulo V

Cada capa contiene las propiedades de los materiales para el desarrollo del estudio, para llevar a cabo la simulación de la interacción correspondiente, se debe seleccionar la capa donde se encuentran los nanotubos de carbono, con el fin de que el haz incida sobre esta para la observación de la propagación de calor.

Al cargar las propiedades de los materiales y la orientación del haz, se crea una malla para la obtención de la solución numérica.

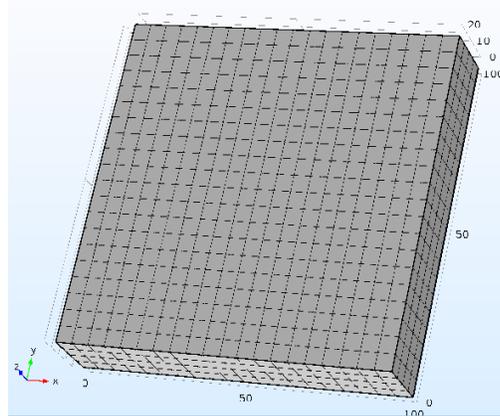


Fig. 4.2 Malla generada mediante análisis numérico.

La simulación se realizó usando un láser con potencia de 1.25 Watts, este se colocó con coordenadas tales que, el láser incidiera sobre el centro de la placa para el estudio de su efecto. El módulo de transmisión de calor con el que cuenta el software ayuda a la interpretación de la solución numérica dando como resultado una distribución de calor. El resultado obtenido se muestra en la figura 4.3:

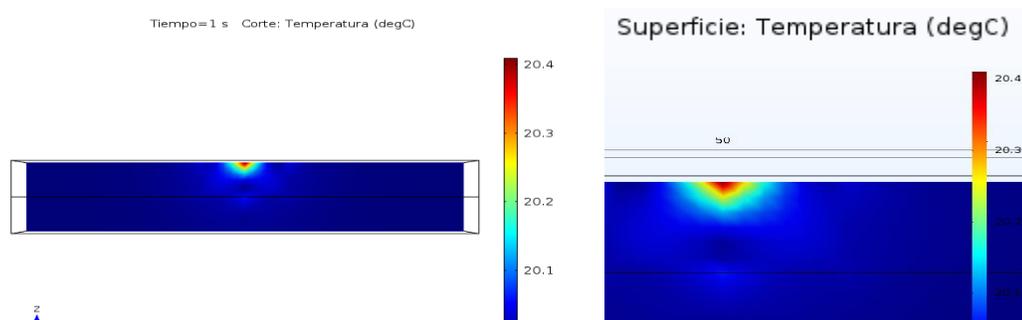


Fig. 4.3 Transferencia de calor originado por un haz Gaussiano. A) corte sobre el plano YZ, B) Acercamiento a la zona de interacción.

Capítulo V

Como se observa en la Fig. 4.3 se muestra un corte sobre el plano YZ en el punto de incidencia, el calor es transferido entre los materiales, pero el aumento de la temperatura es mínimo, esto es debido a las propiedades térmicas de los nanotubos, los cuales disminuyen considerablemente la transferencia de calor entre las capas.

En la Figura 4.4 se presenta la vista superior de la propagación del calor sobre la capa de nanotubos.

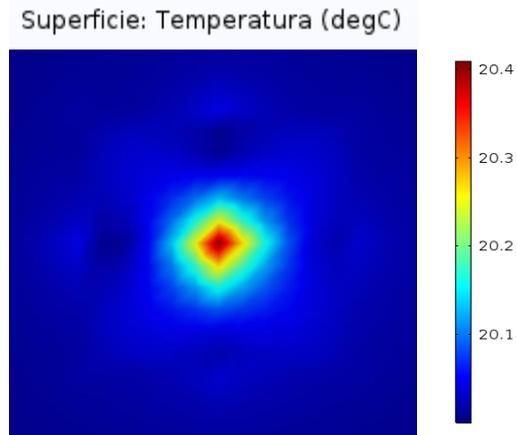


Fig 4.4 Vista superior de la propagación del calor en la capa de nanotubos de carbono.

Los resultados obtenidos muestran excelentes propiedades de los nanotubos, existiendo una variación de 0.1 °C al momento de incidir el haz y manteniéndose durante el tiempo establecido, al igual la mayor concentración de calor se encuentra en la punta del haz y la distribución del mismo hacia la segunda capa se va reduciendo como se puede ver en la Fig 4.3.

4.5 EFECTO DE LA INCORPORACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE PLATA EN NANOTUBOS DE CARBONO SOMETIDAS A IRRADIACIÓN LÁSER

Cuando los nanotubos son mezclados con otras partículas metálicas, las propiedades presentan una mejora con respecto al mismo material sin decorar, en los últimos años esto ha llamado la atención de diversos investigadores, proponiendo diversas técnicas y diversos estudios acerca de estas interacciones.

Una de las nanopartículas que más ha llamado la atención son las nanopartículas de plata, debido a su bajo costo de fabricación y su alto potencial en aplicaciones [62].

Capítulo V

Para lograr que las nanopartículas sean depositadas en los nanotubos de carbono, se utilizan metodos químicos como la oxidación por ácidos o una funcionalización por surfactantes o por polielectrolitos [63]. Estos métodos son complejos debido al uso de maquinaria especializada, diversos investigadores han buscando distintas formas para la decoración de nanotubos, Yang et.al [64] utilizo un metodo el cual consiste en una molienda en presencia de bicarbonato de amonio.

A continuación se hace la comparación entre nanotubos de carbono contra los nanotubos decorados con plata para observar los efectos entre ambas simulaciones.

El proceso de simulación es similar a lo realizado, solo se tendra que cambiar los diversos parametros que guian al programa a una correcta simulación, los datos que se encuentran en la literatura son, Conductividad térmica (k) de Nanotubos de carbono decorados con plata de $0.85 \frac{W}{m \cdot K}$ [65], densidad (ρ) de $5995 \frac{Kg}{m^3}$, y la capacidad termica a presión constante (C_p) de $834 \frac{J}{Kg \cdot K}$. Estos datos son utilizados para la nueva simulación:

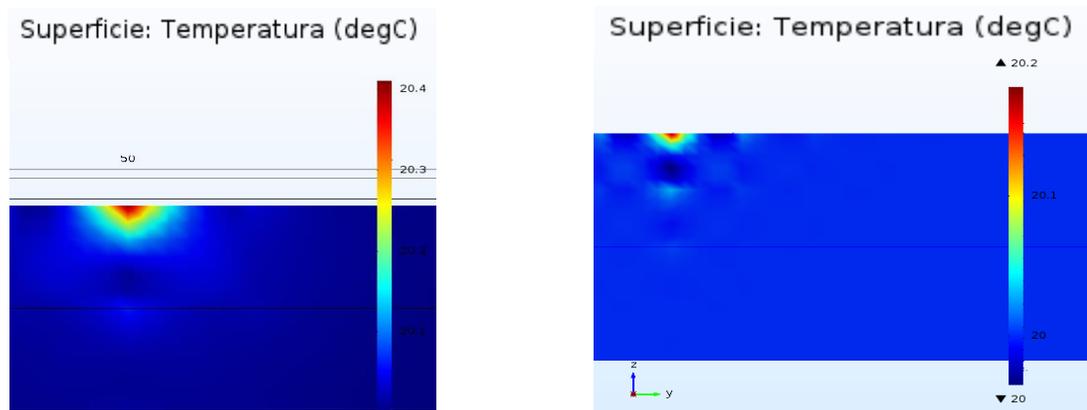


Fig 4.5 Comparacion entre nanotubos de carbono sin decorar (izquierda) contra nanotubos de carbono decorados con plata (derecha)

En la comparación de la simulación de los nanotubos de carbono decorados y sin decorar se puede observar que al momento de que láser incide en la superficie de la placa, este resiste más cuando los nanotubos estan decorado con plata, debido a que la plata le otorga una mejora en sus propiedades térmicas. La distribución de calor que surge es similar pero en el

punto de mayor interacción, el cual es la punta del haz, la diferencia de temperatura que existen entre el material sin decorar y el material decorado es de 0.2 °C.

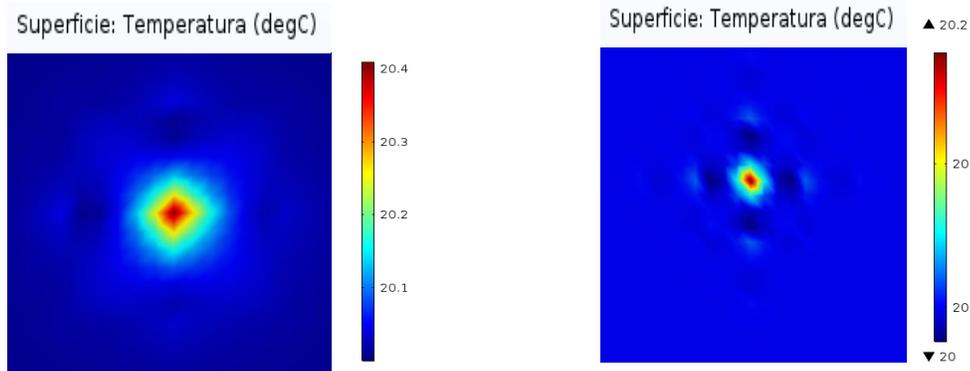


Fig 4.6 Acercamiento a la vista superior de la placa: nanotubos de carbono sin decorar (izquierda) vs nanotubos de carbono decorados con plata (derecha)

Las ventajas de la unión de nanopartículas de plata con los nanotubos de carbono son de gran interés en el estudio de materiales híbridos, debido a las aplicaciones potenciales tales como sensores de gas, detección de actividad microbiana, mejoramiento de propiedades eléctricas y térmicas entre otras [68]. La importancia de utilizar nanotubos de carbono se debe a las excelentes propiedades tales como su alta interacción de superficie y su estabilidad química [69]. Los métodos que se implementan para la decoración de los nanotubos son: decoración por láser, ensamble directo por fuerza electrostática, electrodeposición y deposición supercrítica de fluidos [70]. Estas técnicas presentan limitaciones, una de ellas es la pobre dispersión de los nanotubos en soluciones acuosas y los débiles enlaces interfaciales de los nanotubos con otros materiales [71].

Uno de los problemas que se encuentra en los nanotubos son su insolubilidad con diferentes solventes, los mejores solventes para una mejor dispersión del material son: N,N dimetilformamida y N-metilpirolidone [72].

CAPÍTULO 5

INFLUENCIA DE LA GRAVITACIÓN SOBRE LAS PROPIEDADES ÓPTICAS NO LINEALES DE TERCER ORDEN EN NANOTUBOS DE CARBONO DECORADOS CON PLATA Y SUSPENDIDOS EN ETANOL

Los nanotubos de carbono no se disuelven en el etanol, provocando aglomeraciones del material dentro de la celda de cuarzo, estas promueven un efecto de sedimentación rápido, depositando el material en la parte inferior de la celda en un tiempo corto.

5.1 SEDIMENTACIÓN DE LA MUESTRA.

Al ser una muestra coloidal (sistema conformado por dos fases; líquida y partículas sólidas) presentan características de movimiento browniano, esta habla sobre el movimiento de las partículas que están dentro de un fluido, el cual se presenta como resultado del choque entre las mismas.

La interacción de las partículas con forma esférica en el líquido se puede presentar de dos formas:

- ❖ La fuerza varía con respecto al tiempo por el efecto de las colisiones aleatorias.
- ❖ Las velocidades de las partículas Brownianas son $v=p/M$, donde p es el momento coordinando y M es la masa.

Las partículas que se encuentran suspendidas en un líquido pueden encontrarse en tres estados:

1. Suspensión de hasta diámetros de 10^{-4} cm.
2. Coloides entre 10^{-4} y 10^{-6} cm.
3. Soluciones para diámetros menores de 10^{-6} cm.

Al existir colisiones entre las partículas en la solución, se generan un proceso de fricción, si las partículas Browniana es más grande que la molécula del fluido, el sistema de fuerzas se puede representar como un sistema macroscópico.

Existen diversos métodos para estudiar el fenómeno de sedimentación de partículas cilíndricas, entre ellos se encuentran método de elemento finito, distribución de Lagrange, red de Boltzmann, diferencias finitas y método de Monte Carlo [73].

El estudio de partículas esféricas es demasiado extenso y se encuentran numerosos estudios sobre ello, pero los nanotubos al presentar forma cilíndrica se utilizan métodos numéricos, el método de red de Boltzmann ayuda simular partículas esféricas y no esféricas por medio de la siguiente expresión [74].

$$f_i(x + e_i\Delta_x, t + \Delta_t) = f_i(x, t) + \Omega_i(f_i(x, t)) \quad [5.3]$$

Capítulo V

Donde e_i es la velocidad local de la partícula a lo largo de i -ésima dirección, f_i es la función de distribución de velocidad de la partícula, $\Omega_i(f_i(x,t))$ es el operador de colisión el cual es una matriz lineal de colisión. Pero para este caso asumiremos que las partículas se comportaran como esferas debido a la adición de la plata.

El coeficiente de fricción para una partícula esférica se representa por la Ley de Stokes [75]

$$\gamma = 6\pi\eta_0 a \quad [5.3]$$

donde η_0 es la viscosidad de corte del solvente y a es el radio de la partícula. Las fuerzas que está sometida sobre la partícula dentro de un fluido son tres: fuerza de fricción, fuerza de empuje y su peso.

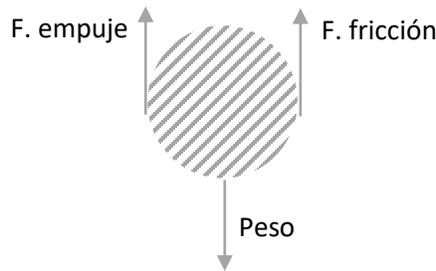


Fig. 5.1 Diagrama de fuerzas que se presentan en una partícula en el proceso de sedimentación.

Cuando la fuerza de fricción es igual a la fuerza resultante, la partícula obtiene su velocidad límite, la cual es constante durante el resto del descenso. De acuerdo con el principio de Arquímedes la fuerza de empuje se representa como:

$$F_E = \rho * V * g \quad [5.4]$$

Siendo ρ la densidad del fluido, V el volumen del cuerpo sumergido, g es la gravedad, como se supone que son partículas esféricas el volumen es $\frac{4}{3}\pi r^3$.

La ecuación de movimiento que describe el fenómeno de sedimentación es nombrada ecuación de Langevin [76]:

$$m_a \frac{dv}{dt} + \gamma v = F(t) \quad [5.5]$$

Capítulo V

donde m_a es la masa de la partícula, v es la velocidad, $F(t)$ son las fuerzas que actúa conforme al tiempo y γ es el coeficiente de fricción de las partículas esféricas.

Como se ha mencionado anteriormente, la muestra sufre de un efecto de sedimentación, el cual se ve reflejado al momento de realizar el experimento de mezcla de ondas, para obtener una curva de sedimentación se tiene que tomar en cuantos aspectos a considerar los cuales se explican de la siguiente manera:

- ❖ Se mide la altura inicial de la suspensión en la celda de cuarzo.
- ❖ Se toma la celda y se agita vigorosamente para que el material sea lo más uniforme posible.
- ❖ Se deja la celda en reposo y se toman el tiempo en el que tarda en bajar la muestra.

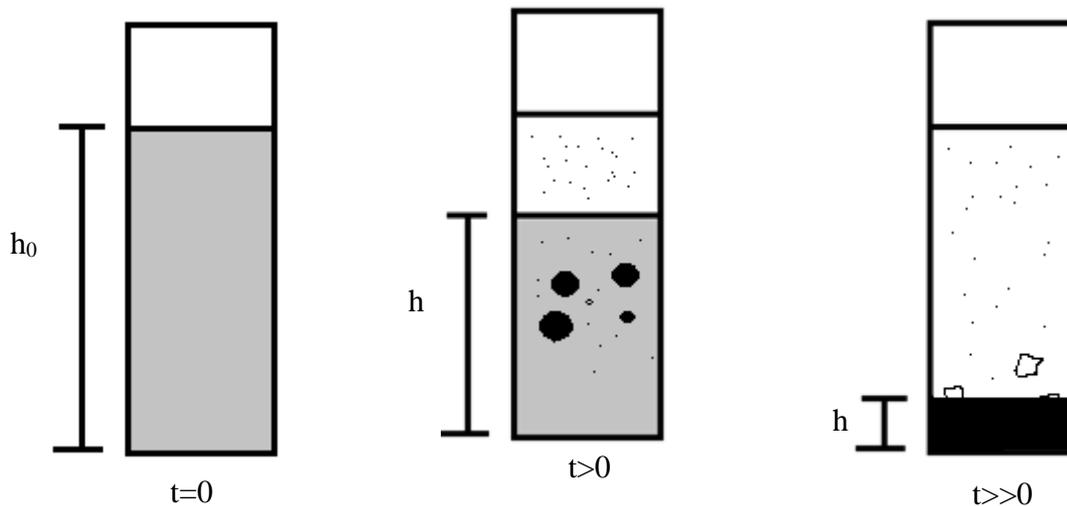


Fig. 5.2 Esquema del proceso de sedimentación de la muestra.

La figura 5.2 representa el proceso que surge a partir de la agitación en la muestra, la solución comienza a una altura inicial y conforme va pasando el material va cayendo hasta llegar a un estado donde no haya movimiento alguno de las partículas, aglomerándose en el fondo del recipiente. Con este procedimiento se puede realizar una curva de sedimentación como se aprecia en el siguiente gráfico.

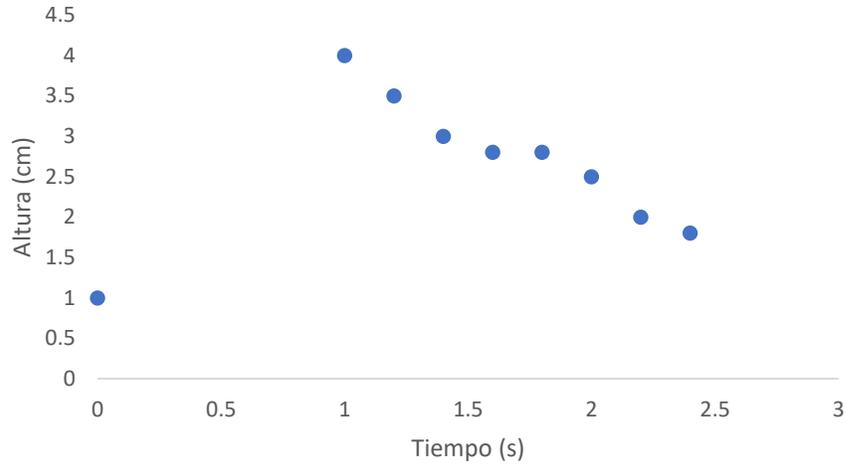


Fig. 5.3 Relación entre la distancia que recorre la muestra vs tiempo.

Como se puede observar en el gráfico anterior 5.3, el tiempo en el cual los nanotubos de carbono logran llegar al punto más bajo es de 3 s, con una altura de un centímetro, el efecto que se presenta es rápido. El valor que aparece en cero corresponde a la celda de cuarzo sin agitar, donde el nanomaterial se encuentra en reposo.

La baja disolución de los nanotubos en el etanol provoca que existan pequeños cúmulos de material, estos pueden recolectar más material a su paso y esto logra incrementar su velocidad al momento de ir cayendo, las lecturas tomadas durante para el experimento de mezcla de onda es muestra de ello. A continuación, se presenta la gráfica donde se observa la transmitancia no lineal que sufre la muestra por la interacción del láser.

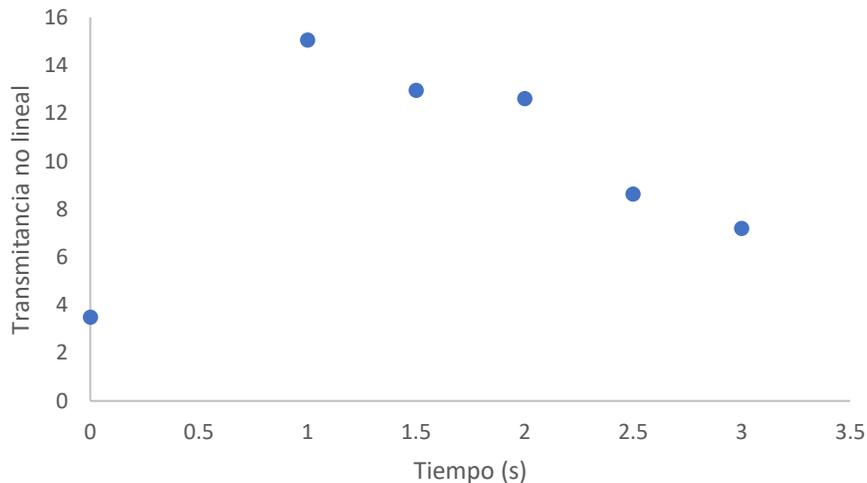


Fig. 5.4 Gráfica de Transmitancia no lineal contra tiempo de sedimentación

Capítulo V

En la figura 5.4 se observa el efecto de la sedimentación sobre la transmitancia no lineal de la muestra, como se puede observar, cada punto que se presenta en la gráfica corresponde a un promedio de diez lecturas, cada lectura consistió en agitar la celda con la solución para observar el efecto sobre los nanomateriales, el primer punto que se encuentra ubicado en cero corresponde a la solución en reposo. La agitación sirve para que los nanomateriales se suspendan por un breve periodo. Conforme pasa el tiempo, el láser ya no interactúa con material alguno, pasando de los tres segundos ya no hay partículas que produzcan una señal.

5.2 ESTIMACIÓN DE CAMBIOS EN LA DENSIDAD DEL MATERIAL IRRADIADO POR ONDAS ÓPTICAS

Las interacciones de haces de luz de alta potencia al entrar en contacto con la materia pueden cambiar significativamente las propiedades de la materia dependiendo el grado de exposición y la velocidad en la que se aplique.

Una de las propiedades que se ve modificada por el uso de un láser, es la densidad ρ_m , para la medición de esta propiedad podemos utilizar la relación de Lorentz-Lorenz [77]

$$\frac{n^2-1}{n^2+2} = \frac{4\pi}{3} N\alpha \quad [5.3]$$

Donde n es el índice de refracción, N es el número de moléculas por unidad de volumen y α es la polarizabilidad de la molécula. Esta ecuación se puede representar por medio de la densidad como: [78]

$$\frac{n^2-1}{n^2+2} = \frac{4\pi}{3} \frac{N_A \rho_m}{M} \alpha \quad [5.4]$$

Donde N_A es el número de Avogadro y M es el peso molecular del elemento químico. Tomando en consideración que $n = n_0 + n_2 I$ (efecto óptico Kerr), se puede sustituir en la ecuación anterior y despejando ρ_m se obtiene [78]:

$$\rho_m = \left(\frac{(n_0 + n_2 I)^2 - 1}{(n_0 + n_2 I)^2 + 2} \right) \left(\frac{3M}{4\pi N_A \alpha} \right) \quad [5.5]$$

Con esto, el cambio de la densidad ($\Delta\rho_m$) se puede calcular mediante el efecto óptico Kerr, presentado la ecuación de la siguiente forma [78]:

$$\Delta\rho_m = (2n_0n_2I + (n_2I)^2) \left(\frac{3M}{4\pi N_A \alpha} \right) \quad [5.6]$$

5.3 APLICACIONES POTENCIALES

Los nanotubos de carbono tienen propiedades que los hacen muy especiales, entrando en un abanico de oportunidades en diversas áreas de estudios, dentro de las cuales entran: almacenamiento, producción y conversión de energía, armamento, agricultura, tratamiento de agua, liberación de fármacos, procesamiento de alimentos, construcción, informática, entre muchos otros campos [79].

Una rama de gran impacto es la nanomedicina, en la cual se puede enfocar en la creación de biosensores ópticos, ayudando a la temprana detección de enfermedades como la diabetes, debido a que la molécula de glucosa tiende a polarizar la luz o afectar la refracción de la solución en la que se encuentre, con esto se puede encontrar la concentración de glucosa que existe en el medio.

Con los recientes avances se ha observado que los nanotubos de carbono pueden mejorar su solubilidad, así como la biocompatibilidad lo cual mejora su interacción para la formación de productos bioactivos. Para la interacción fármaco/nanotubo se puede dar de tres formas: la primera es mediante poros absorbentes para atrapar los componentes activos, la segunda forma es mediante la funcionalización de los nanotubos con compuestos de interés, y por último el uso de nanotubos como catéteres [80].

El conocimiento sobre el proceso de sedimentación ayuda a la creación de dispositivos tales como los sedimentadores, con la adición de los nanomateriales híbridos mejorarían la adición elementos nocivos que se encuentran en el agua. Se espera que la velocidad de caída de las nanopartículas en forma de cilindro caiga de manera constante siempre y cuando conserven un cierto ángulo [81].

Análisis de resultados

ANÁLISIS DE RESULTADOS

Las técnicas de caracterización son una herramienta fundamental al momento de obtener imágenes o resultados para conocer la composición y estructura del material a estudiar. La imagen obtenida mediante microscopia electrónica de barrido muestra una dispersión uniforme de las nanopartículas de plata sobre los nanotubos de carbono, el tamaño promedio que se presenta de las nanopartículas es de 47 nm. El estudio de difracción de rayos X ayuda encontrar los planos preferentes en los cuales crece el material al momento de la síntesis, también da información relacionada con la cristalinidad del material, cuando se obtiene el patrón de difracción se tiene que comparar contra las cartas de difracción, con esta herramienta podemos saber la estructura cristalina del material, en este caso, la estructura fue una cubica centrada en las caras.

En la espectroscopia UV-Vis se detectó la absorción de ambas nanopartículas, en el espectro se muestran dos picos de absorción; el primero está en 240 nm correspondiente a los nanotubos de carbono y el segundo a 415 nm, valor correspondiente a las nanopartículas de plata. Estos picos de absorción son como consecuencia del efecto del plasmón de resonancia de superficie.

En cuanto a la simulación de las propiedades térmicas de los nanotubos de carbono y los nanotubos decorados con plata, se utilizó un software por el cual se obtuvo el calentamiento de la muestra, se observa una diferencia de temperatura de 0.2 °C, como se muestran las imágenes de transferencia de calor, el haz produce una cierta cantidad de calor que, como se observan en los cortes se va disipando entre capa y capa, la adición de nanopartículas de plata mejora esa distribución y provoca que la transferencia de calor sea menor.

El experimento de mezcla de onda sirve para observar el cambio en la polaridad de la muestra, este efecto producido por el haz de alta potencia es conocido como un efecto óptico no lineal. Se tomaron varias mediciones por el hecho de que la velocidad de sedimentación juega un papel importante al momento de realizar el experimento, la manera de cual se procedió fue tener en constante agitación en la celda de cuarzo con un procedimiento de manera manual, esto con el fin de que la muestra se mantuviera suspendida y que el haz chocara en la muestra.

Análisis de resultados

Durante el proceso de observación para entender el efecto de la gravedad sobre la muestra, se presentó un fenómeno denominado sedimentación, este provoca que las partículas de mayor tamaño caigan hacia la parte inferior de la celda de cuarzo. Se tomo el tiempo de caída del material, con el fin de tener una idea clara de que es lo que estaba pasando, estos tiempos están reflejados en la curva de sedimentación.

El cálculo de la densidad de la muestra por el efecto Kerr mostro un valor alto a comparación en lo reportado en la literatura, cabe señalar que este valor es por la contribución de las nanopartículas de plata y que la diferencia de densidad que se da por el mismo efecto es muy pequeña, esto habla de que las interacciones entre el haz y la muestra existe una pérdida de material.

La adición de diferentes nanopartículas metálicas produce diversos efectos muy diferentes a los que se presentan con las nanopartículas de plata, por ejemplo, la existencia de nanopartículas de oro en nanotubos multipared produce un aumento en su actividad electrocatalítica [82] también estas nanopartículas se utilizan como sensores amperométricos [83], estos funcionan generando una corriente entre dos electrodos al aplicar un potencial entre ellos. Uno de los puntos que se buscan mejorar es el aumento de tecnologías para nuevas fuentes de poder, para ello se han realizado investigaciones con nanopartículas de Platino, con el fin de mejorar las celdas de combustible con base en metanol, el platino presenta una gran actividad catalítica en la oxidación del metanol [84] o como sensores para hidrogeno [85]. Otro metal que depositado sobre los nanotubos de carbono produce una actividad catalítica es el paladio, este ayuda a la hidrogenación, esto significa que se adiciona hidrogeno a alguna molécula de olefinas [86]. En el campo de la medicina, se han presentado diversas alternativas a diversas enfermedades que existen, hoy en día las investigaciones voltean hacia la diabetes, se ha encontrado alternativas para la creación de sensores para su detección, estos están fabricados con nanopartículas de Nickel y cobre creando dispositivos de bajo costo y de alta eficiencia [87]. Como se ha visto el mayor uso de las nanopartículas metálicas es dentro el área de procesos catalíticos, pero si se adiciona metales como la magnetita se crean elementos novedosos como los supercapacitores [88].

Conclusiones

CONCLUSIONES

En este trabajo de tesis se evaluó las propiedades fototérmicas de los nanotubos de carbono decorados con plata, mediante una simulación numérica obteniendo la transferencia de calor en una placa de nanotubos de carbono decorados con plata depositado sobre dióxido de silicio, incidiendo un láser con una potencia de 1.25 W sobre la superficie de la nanoestructura híbrida.

Se analizaron dos muestras de materiales nanoestructurados, la primera simulación se realizó con nanotubos de carbono sin decorar y la segunda simulación se realizó con nanotubos decorados, al momento llevar a cabo la comparación entre ambas pruebas, se observaron ligeros cambios. Los resultados obtenidos demuestran una diferencia de temperatura, en los gráficos obtenidos se observan mejoras en la resistencia a la propagación del calor y en la disminución de temperatura pasando de 20.4 °C a 20.2°C. La presencia de nanopartículas de plata mejora en gran medida las propiedades de los nanotubos de carbono.

Los nanotubos de carbono obtenidos mediante la técnica de rocío pirolítico y decorados por la técnica de descomposición en fase vapor, se caracterizaron por microscopía electrónica de barrido, difracción de rayos X y espectrofotometría UV-Vis. Las técnicas de caracterización demostraron la presencia de las nanopartículas y también se logra obtener la estructura del material.

El experimento de mezcla de dos ondas da como resultado una modificación en las propiedades ópticas, produciendo un cambio en la polarización del material, el efecto se observa cuando el ángulo de polarización va de cero a noventa grados, estos cambios se entienden como el efecto óptico no lineal, la toma de datos tomo más tiempo de lo normal por el efecto de sedimentación que se presentó en la muestra. El arreglo experimental tiene que estar en balance para una correcta medición.

Los cambios que sufren los nanotubos de carbono por el uso del láser se ven reflejado en la estimación de la densidad por el efecto Kerr, dando como resultado 7.42 g/cm³, un valor alto similar a los materiales que son utilizados para la construcción. En cuanto al cambio de la densidad por el efecto Kerr este se estima en 2.94 x 10⁻¹⁴ gr/cm³, los cambios de densidad que sufre el material por la incidencia láser son pequeños, esto quiere decir que la potencia

Conclusiones

del haz no provoca cambios significativos en el material y que está perdiendo poco material. La siguiente tabla muestra una comparación entre elementos comerciales y el resultado del cálculo de densidad por medio del efecto Kerr.

TABLA COMPARATIVA DE DENSIDAD (g/cm ³)	
Acero	7.85
Aluminio	2.7
Hierro	7.87
Nanotubos de carbono decorados con plata	7.42
Diamante	3.52
Plata	10.50

El alto valor de la densidad en los nanotubos decorados es debido a la inclusión de nanopartículas metálicas, también por el peso molecular del nanotubo, el cual dependerá del largo, ancho y del arreglo estructural que tenga, ya sea el caso de Zig- Zag, Chiral o Armchair, dando un cierto número de átomos que componen el cilindro.

El proceso de precipitación de la muestra es rápido, al momento de tomar los datos para conocer la curva de sedimentación, se observó como el material pasaba de un estado de agitación a un estado estable en pocos segundos, al poner un poco más atención, se notaba la presencia de pequeñas aglomeraciones de material, estos conforme avanzaban hacia la parte inferior de la celda de cuarzo, iban arrastrando el material que encontraban a su paso, acelerando el proceso. El efecto que ejerce este proceso se denota en los cambios de absorción del haz en la muestra.

Perspectivas

PERSPECTIVA

Las nanociencias y la nanotecnología resultan ser dos herramientas fundamentales durante el desarrollo de nuevos materiales. Desde su descubrimiento y hasta el día de hoy, el hombre no ha dejado de buscar y entender hasta el más mínimo detalle en cuanto a materiales.

La aplicación de la óptica no lineal abarca un gran campo de observación en diversos materiales tales como sólidos, amorfos, cristales, semiconductores, líquidos, plasmas, polímeros, etc. La utilización del láser provoca cambios significativos en el material, estos cambios se pueden presentar de forma permanente (desgaste del material, cambios de fase, cambios en el índice de refracción). La utilización de pulsos más finos (ps y fs) provoca menos daños al incidir sobre la muestra.

El uso de nanotubos de carbono se ha incrementado con el paso del tiempo, nuevos materiales han aparecido para ser implementados en las diversas áreas de estudios, estos son creados con fines específicos debido a su alta funcionalización y su alto impacto en el medio ambiente, en este caso los nanotubos de carbono adicionado con nanopartículas metálicas se ha observado su eficacia en procesos de purificación de agua residuales.

La utilización de nanopartículas de plata no es por casualidad, están han demostrado grandes aportaciones a niveles industriales, dentro las aplicaciones en las cuales encontramos presencia de este material son: ropa, pintura, cosméticos, recubrimientos, materiales dentales con el fin de evitar el crecimiento de alguna bacteria después de la colocación del implante, fungicidas, entre otras, lo más importante es conocer en que aplicarlos y cómo manejarlos después de su vida útil, ya que se habla mucho de los problemas que pueden causar en la salud. Los problemas que puede traer el uso de nanomateriales van de la mano con su tamaño, con la actividad superficial que tenga, el mismo material del cual este fabricado entre otros.

La aplicación de estos materiales híbridos abre el camino a nuevas investigaciones, dentro de las cuales se han estudiado sus efectos en telecomunicaciones, su viabilidad en procesos de purificación de diversos medios ambientales (tierra, agua, aire), en procesos de la salud como la deliberación de fármacos, para nuevos tratamientos no agresivos para enfermedades degenerativas (cáncer) entre otros campos o como sensor de diversos compuestos que se encuentran en la sangre, tal es el caso del óxido nítrico, el estar evaluado este parámetro

Perspectivas

ayuda saber si tenemos una enfermedad inflamatoria. Se pueden adicionar diversas moléculas a los nanotubos de carbono, cada elemento adherido otorgara una función específica. La nanotecnología puede entrar en cualquier estudio debido a que toda materia está constituida de átomos, si logramos entender el proceso por el cual cualquier material obtiene sus propiedades, podremos crear infinidad de herramientas, equipos o nuevos materiales para resolver cualquier problema que se presente.

La mayor cantidad de dispositivos, como los sensores no involucran efecto no lineal, pero con el avance de la tecnología se han introducido materiales como fibra óptica, es aquí donde las propiedades ópticas no lineales se hacen presente. Con la recién aparición de la tecnología de realidad virtual y las imágenes 3D comúnmente llamados hologramas, fabricados con polímeros o placas fotoreactivas.

Referencias

- 1.- Lijima, Sumio, (1991) *Helical microtubules of graphitic carbon*, Nature, (354) 56.
- 2.- Rodney S. Ruoff, Donald C. Lorents (1995), *Mechanical and thermal properties of carbon nanotubes*, Carbon, (33) 7, 925-930
- 3.- Lekawa-Raus, Agnieszka and Patmore, Jeff and Kurzepa, Lukasz and Bulmer, John and Koziol, Krzysztof, (2014) *Electrical Properties of Carbon Nanotube Based Fibers and Their Future Use in Electrical Wiring*, Advanced Functional Materials, Wiley Online Library, (24) 6, p. 3661-3682
- 4.- Rodney S. Ruoff, Dong Qian, Wing Kam Liu, (2003) *Mechanical properties of carbon nanotubes: theoretical predictions and experimental measurements*, Comptes Rendus Physique, Volume 4, Issue 9, 993-1008,
- 5.-Compton, R, G, et al. (2006), *Metal nanoparticles and related materials supported on carbon nanotubes: Methods and Applications*. Small nano micro.
- 6.- J. Gallego, J. Tapia, M. Vargas, A. Santamaria, J. Orozco, D. Lopez, *Synthesis of graphene-coated carbon nanotubes-supported metal nanoparticles as multifunctional hybrid materials*, Carbon (2016),
- 7.- Yang Hu, Runjian Jiang, Jingbao Zhang, Chengsong Zhang, Guodong Cui, *Synthesis and Properties of Magnetic Multi-walled Carbon Nanotubes Loaded with Fe₄N Nanoparticles*.
- 8.- Fabio R.Caetano, Leticia B.Felippe, Aldo J.G.Zarbin, M´arcio F.Bergamini, Luiz H.Marcolino-Junior, *Gold nanoparticles supported on multi-walled carbon nanotubes produced by biphasic modified method and dopamine sensing application*, Sensors and Actuators B: Chemical
- 9.- Bhakta, A.K., Detriche, S., Martis, P. et al. J Mater Sci (2017) 52: 9648.
- 10.-Yue Wan, Yi Fan Zheng, Hua Tao Wan, Hao Yong Yin, Xu Chun Song, *A novel electrochemical sensor based on Ag nanoparticles decorated multi-walled carbon nanotubes for applied determination of nitrite*, (2016)

Referencias

- 11.- Zhang, X.-F., Liu, Z.-G., Shen, W., & Gurunathan, S. (2016). *Silver Nanoparticles: Synthesis, Characterization, Properties, Applications, and Therapeutic Approaches*. International Journal of Molecular Sciences, 17(9), 1534.
- 12.- Fei Xin, Lin Li (2011) *Decoration of carbon nanotubes with silver nanoparticles for advanced CNT/polymer nanocomposites*, Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, Volume 42, Issue 8, 961-967
- 13.- Brajesh Kumar, Kumari Smita, Luis Cumbal, Alexis Debut, *Green synthesis of silver nanoparticles using Andean blackberry fruit extract*, Saudi Journal of Biological Sciences, Volume 24, Issue 1, 2017, p 45-50,
- 14.- Hsu, C-W., Lin, Z-Y., Chan, T-Y., Chiu, T-C., Hu, C-C., *Oxidized multiwalled carbon nanotubes decorated with silver nanoparticles for fluorometric detection of dimethoate*, Food Chemistry (2016),
- 15.- Behnam, Mohammad Ali, et al. *Novel Combination of Silver Nanoparticles and Carbon Nanotubes for Plasmonic Photo Thermal Therapy in Melanoma Cancer Model*. Adv Pharm Bull 2018/3/18;8(1):49-55
- 16.- Gu, Y., Xu, S. & Wu, X. Heat Mass Transfer (2018).
- 17.- Pedersen, Henrik. Simple Chemical Vapor Deposition Experiment (2014) Journal of Chemical Education pp 1495–1497.
- 18.- Franken, P. A.; Hill, E. A.;Peters, C. W. (1961). *Generation of Optical Harmonics*, Physical Review Letters.7(4), 118-120.
- 19.-Robert W.Boyd (2003), *Nonlinear Optics Second Edition*, London,UK: Academic Press.
- 20.-Y. R. Shen (1984), *The Principles of Nonlinear Optics*, University of Michigan, Wiley.
- 21.- Jingsong. W (2015) *Nonlinear Super-Resolution Nano-Optics And Applications*, Atlanta, Science Press Beijing.
- 22.- Richard L. Sutherland (2003), *Handbook of Nonlinear Optics*, USA, CRC Press.
- 23.- Cumberbatch, E. (1970). *Self-focusin in Non-linear Optics*, J. Inst. Maths Applics, 250-262.

Referencias

- 24.- Moll, K.D. (2003). *Self-Similar Optical Wave Collapse: Observation of the Townes Profile*, Physical Review Letters. 90(20), 203902-1:203902-4.
- 25.- Fibich, G. (2000). *Critical power for self-focusing in bulk media and in hollow waveguides*, Optics Letters. 25(5), 335-337.
- 26.- Hecht, E (2001). *Optics Fourth Edition*, Addison-Wesley.
- 27.- Jerry, D (2003). *Física*, Pearson Educación.
- 28.- Grant R. Fowles. (2012) *Introduction to Modern Optics*, Courier Corporation.
- 29.- Carreño, F. (2001) *Óptica física: problemas y ejercicios resueltos*, Person Educación.
- 30.- Ghatak, A. (2009) *Optics Fourth Edition*, New Delhi, Tata McGraw-Hill.
- 31.- Malacara, D. (2015) *Óptica Básica*, Fondo de Cultura Económica.
- 32.- Chopra K.L, Das S.R (1983) *Thin Solar Cells*, Springer Science & Business Media.
- 33.- Joy G. (1992) *Preparation of Thin Films*, CRC Press.
- 34.- Guozhong Cao (2004) *Nanostructures & Nanomaterials: Synthesis, Properties & Applications*, Imperial College.
- 35.- Pierson H.O (2013) *Handbook of Chemical Vapor Deposition, 2nd Edition: Principles, Technology and Applications*, Elsevier Science.
- 36.- Jones C.A (2009) *Chemical Vapour Deposition: Precursors, Processes and Applications*, Royal Society of Chemistry
- 37.- Larkin P (2011) *Infrared and Raman Spectroscopy: Principles and Spectral Interpretation*, Elsevier.
- 38.- Ferraro R.J, Nakamoto K. (2012) *Introductory Raman Spectroscopy*, Academic Press.
- 39.- Domingo, C., Santoro, G. (2007) Espectroscopia Raman de nanotubos de carbono. Opt. Pura Apl. 40 (2) 175-186.
- 40.- Goldstein, J., Dale, E. (2012) *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis: Third Edition*, Springer Science & Business Media.

Referencias

- 41.- Reimer L. (2013) *Scanning Electron Microscopy: Physics of Image Formation and Microanalysis*, Springer.
- 42.- Tantra R. (2016) *Nanomaterial Characterization: An Introduction*, Jhon Wiley & Sons.
- 43.- Sabu T, Raju T (2017) *Microscopy Methods in Nanomaterials Characterization: Volume 1 of Micro and Nano Technologies*, Elsevier.
- 44.- Reimer L. (2013) *Transmission Electron Microscopy: Physics of Image Formation and Microanalysis, Volume 36 of Springer Series in Optical Sciences*.
- 45.- Kittel, C. *Introducción a la física del estado sólido*, Reverté (1995).
- 46.- Andrei A. Bunaciu, Elena gabriela Udriștioiu & Hassan Y. Aboul-Enein (2015) X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications, *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 45:4, 289-299,
- 47.- Lehman JH, Terrones M, Mansfield E, Hurst KE, Meunier V (2011) Evaluating the characteristics of multiwall carbon nanotubes. *Carbon* 49:2581–2602
- 48.- tero, Javier & Gutiérrez Cano, Vanessa. (2015). *Espectroscopía Raman: Fundamento y aplicaciones*.
- 49.- Chen, S., Wei, Y., Zou, L., Lu, H., Xu, Y., Hua, J., Sun, H., Peng, X., and Liu, B. (2016), *Preparation and characterization of multiwalled carbon nanotubes decorated with silver nanoparticles through ultraviolet irradiation reduction*, *Appl Organometal Chem*.
- 50.- .Kyoung-Young, K., Myoung-Seon, G., *Preparation of highly stabilized silver nanopowder by the thermal reduction and their properties*. *Bull. Korean Chem. Soc* 33 (12) 3987-3992.
- 51.- Hariharan P., (2012) *Basisc of Interferometry*, Academic Press.
- 52.- Richard L. Sutherland., (2003), *Handbook of Nonlinear Optics*, USA, CRC Press.
- 53.- Samiullah M., (2015) *A First Course in Vibrations and Waves*, OUP Oxford.
- 54.- Richard L. Sutherland (2003), *Handbook of Nonlinear Optics*, USA, CRC Press.

Referencias

- 55.- Geoffrey, N. (2011) *Introduction to Nonlinear Optics*, United Kingdom, Cambridge University Press.
- 56.- Siegman, A. E. (1986). *Lasers. University Science Books*.
- 57.- Hone, J., Llaguno, M., Biercuk, M. et al. *Appl Phys A* (2002) 74-339.
- 58.- Allmen, Martin v. (1995). *Laser-Beam Interactions with Materials*. Heidelberg, Germany: Springer-Verlag Berlin Heidelberg. Pp 41-50.
- 59.- Alentin N Popov, *Carbon nanotubes: properties and application, Materials Science and Engineering: R: Reports*, Volume 43, Issue 3, 2004, Pages 61-102.
- 60.- Ch. Laurent, E. Flahaut, A. Peigney, *The weight and density of carbon nanotubes versus the number of walls and diameter*, *Carbon*, Volume 48, Issue 10, 2010, Pages 2994-2996.
- 61.- Zhang, S., Xia, Minggang. (2003), *Specific heat of single-walled carbon nanotubes*. pp 075415-1:075415-7
- 62.- Chen, L., Xie, H. & Yu, W. J (2012) *Multi-walled carbon nanotube/silver nanoparticle used for thermal transportation*. 47: 5590.
- 63.-Hu XG, Wang T, Qu XH, Dong SJ (2006) *J Phys Chem B*. 110:853
- 64.- Ma PC, Wang SQ, Tang BZ, Kim JK (2009) *J Nanosci Nanotechnol* 9:749
- 65.- Ahmad Amiri, Mehdi Shanbedi, Hossein Eshghi, Saeed Zeinali Heris, and Majid Baniadam (2012), *Highly Dispersed Multiwalled Carbon Nanotubes Decorated with Ag Nanoparticles in Water and Experimental Investigation of the Thermophysical Properties*, *The Journal of Physical Chemistry C* 2012 116 (5), 3369-3375
- 66- Zhiping Xu and Markus J. Buehler (2009) *ACS Nano Nanoengineering Heat Transfer Performance at Carbon Nanotube Interfaces*. 3 (9), 2767-2775
- 67.-Farbod, M., Ahangarpur, A. (2016) *Improved thermal conductivity of Ag decorated carbon nanotubes water based nanofluids*, *Physics Letters A*, 48 (380) pp 4044-4048.
- 68.- Haider, J. A., Mohamed, M. R., (2014) *Synthesis of silver nanoparticles decorated carbon nanotubes and its antimicrobial activity against growth of bacteria*. *Rendiconti Lincei*. 25. 403-407

Referencias

- 69.- Dinh, X. N., Quy, V. N., Huy, Q. T. (2015) *Decoration of silver nanoparticles on multiwalled carbon nanotubes: antibacterial mechanism and ultrastructural analysis*. Journal of nanomaterials, Vol. 2015. pp. 1-11.
- 70.- Namur, M., Sato, Y., Sashida, N. (2009) *Characterization of silver nanoparticle-decorated single-walled carbon nanotube films*. Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures, 17, pp. 587-599.
- 71.- Hao M, Tang M, Wang W, Tian M, Zhang L, Lu Y, *Silver-nanoparticle decorated multiwalled carbon nanotubes prepared by poly(dopamine) functionalization and ultraviolet irradiation*, Composites Part B (2016).
- 72.- Liu, B. & Wang, M. Russ J Electrochem (2014) 50: 476.
- 73.- LIN, Jian-Zhong, WANG, Ye-Long., (2005) *Sedimentation of Rigid Cylindrical Particles with Mechanical Contacts*, Chin.Phys.Lett. 22 (3) pp 628-631.
- 74 LIN, Jianzhong, SHAO, Xueming (2004) *Study on the interaction of sedimenting cylindrical particles in still fluid*. Acta mecanica sinica 20 (1), Chinese Journal of Mechanics Press. P 32-45.
- 75.- Dhont.J.K.G., (1996) *An Introduction to Dynamics of Colloids, Volume 2*, Elsevier Science.
- 76.- S. Morales-Bonilla, C. Torres-Torres, M. Trejo-Valdez, D. Torres-Torres, G. Urriolagoitia-Calderón. (2015) *Mechano-optical transmittance and third order nonlinear optical properties exhibited by Au nanoparticles*, Optik - International Journal for Light and Electron Optics, 126 (23) p 4093-4097.
- 77.- Robert W. Boyd (2003), *Nonlinear Optics Second Edition*, London,UK: Academic Press.
- 78.- Torres C., Mercado Zúñiga C., Martínez Gonzales C.L., Martínez Gutiérrez, H., Rebollo, N.R.,...Torres Martinez, R. (2015) *Optical Kerr effect exhibited by carbon nanotubes and carbon/metal nanohybrid materials*. Physica E, 73, 156-162.

Referencias

- 79.- Maubert F., M., & Soto S., L., & León C., A., & Flores M., J. (2009). *NANOTUBOS DE CARBONO - LA ERA DE LA NANOTECNOLOGÍA*. Razón y Palabra, 14 (68).
- 80.- Foldvari M, Bagonluri M. Carbon nanotubes as functional excipients for nanomedicines: II. Drug delivery and biocompatibility issues. *Nanomed Nanotechn Biol Med*. 2008;4:183-200.
- 81.- LIN Jian-zhong, WANG Ye-long, WANG Wei-xiong *Numerical simulation of the sedimentation of cylindrical pollutant particles in fluid*. Journal of Environmental Sciences 14 (4) pp 433-438.
- 82.- Zhijuan, W. Qixian Z. Dan, K. (2008) *The synthesis of ionic-liquid-functionalized multiwalled carbon nanotubes decorated with highly dispersed Au nanoparticles and their use in oxygen reduction by electrocatalysis*. Carbon (46) pp 1687-1692.
- 83.- Hamidi, H., Bozorgzadeh, S. & Haghghi, B. *Microchim Acta* (2017) 184: 4537.
- 84.- Vaithilingam, S., Muthukaruppan A., (2007) *Pt and Pt-Ru nanoparticles decorated polypyrrole/multiwalled carbon nanotubes and their catalytic activity towards methanol oxidation*. *Electrochemistry Communications* (9). pp 1145-1153.
- 85.- Kumar, M. Krishna, Ramaprabhu, S. (2006) *Nanostructured Pt Functionlized Multiwalled Carbon Nanotube Based Hydrogen Sensor*. *The Journal of Physical Chemistry B*, American Chemical Society. pp 11291-11298.
- 86.- Xiang-Rong Y., Yuehe, L. (2004) *Supercritical fluid synthesis and characterization of catalytic metal nanoparticles on carbon nanotubes*. *J. Matter. Chem*. pp 908-913.
- 87.- Kuo-Chiang L., Yu-Ching L.,(2013) *A highly sensitive nonenzymatic glucose sensor based on multi-walled carbon nanotubes decorated with nickel and copper nanoparticles*. *Electrochimica Acta* 96. pp 164-172.

Referencias
