



**INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**

Escuela Superior de Ingeniería Mecánica y Eléctrica  
Sección de Estudios de Posgrado e Investigación  
Unidad Profesional Adolfo López Mateos Zacatenco

---

---

*“Dinámica de la respuesta mecano-óptica no lineal  
en nanopartículas metálicas integradas en  
distribuciones aleatorias”*

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
DOCTOR EN CIENCIAS EN INGENIERÍA MECÁNICA

PRESENTA:

M. en C. Armando Josué Piña Díaz

ASESORES:

Dr. Carlos Torres Torres

Dr. Christopher René Torres San Miguel



Ciudad de México, México, Marzo de 2019



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

SIP-14 BIS

**ACTA DE REVISIÓN DE TESIS**

En la Ciudad de     México     siendo las     16:00     horas del día     15     del mes de     Octubre     del     2019     se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de Tesis designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de     E. S. I. M. E.     para examinar la tesis titulada:

**“DINÁMICA DE LA RESPUESTA MECANO-OPTICA NO LINEAL EN NANOPARTÍCULAS METÁLICAS INTEGRADAS EN DISTRIBUCIONES ALEATORIAS”**

Presentada por el alumno:

**PIÑA**

Apellido paterno

**DÍAZ**

Apellido materno

**ARMANDO JOSUÉ**

Nombre (s)

Con registro: 

A	1	6	1	1	4	3
---	---	---	---	---	---	---

aspirante de:

**DOCTOR EN CIENCIAS EN INGENIERIA MECÁNICA**

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

**LA COMISIÓN REVISORA**

Directores de tesis

DR. CARLOS TORRES TORRES

Presidente

DR. CHRISTOPHER RENÉ TORRES SAN MIGUEL

Segundo Vocal

DR. GUILLERMO MANUEL URRIOLAGOITIA CALDERÓN

Tercer Vocal

DR. CHRISTOPHER RENÉ TORRES SAN MIGUEL

Secretario

DR. MARTIN TREJO VALDEZ

DR. JOSÉ ÁNGEL LODEGARIO ORTEGA HERRERA

EL PRESIDENTE DEL COLEGIO

DR. MIGUEL TOLEDO VELÁZQUEZ





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

*CARTA CESION DE DERECHOS*

En la Ciudad de México el día 10 del mes Diciembre del año 2019, el que suscribe **M. en C. Armando Josué Piña Díaz** alumno del Programa de Doctorado en Ciencias en Ingeniería Mecánica con número de registro **A161143**, adscrito a la Sección de Estudios de Posgrado e Investigación de la ESIME Unidad Zacatenco, manifiesta que es autor (a) intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección de Dr. Carlos Torres Torres y Dr. Christopher René Torres San Miguel y cede los derechos del trabajo intitulado “Dinámica de la respuesta mecano-óptica no lineal en nanopartículas metálicas integradas en distribuciones aleatorias”, al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y/o director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección **armpi07@hotmail.com**. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

Nombre y firma

M. en C. Armando Josué Piña Díaz

## RESUMEN

En este trabajo de investigación se realizaron estudios que permiten evaluar los cambios en la transmitancia óptica, así como otros efectos ópticos no lineales como la absorción utilizando moduladores mecánicos. Para la ejecución experimental se utilizaron películas delgadas sólidas conformadas por nanopartículas de oro y platino embebidas en una solución sintetizada de dióxido de titanio.

Esta investigación se enfoca concretamente en el estudio de los efectos ópticos no lineales dependientes de las propiedades mecánicas y ópticas de nanopartículas de oro y platino. La respuesta óptica no lineal de tercer orden se exploró con la ayuda del segundo armónico proporcionado por un sistema láser Nd: YAG. Específicamente se verificó el efecto de absorción y transmitancia a diferentes frecuencias de pulso y potencia de irradiación inicial.

Se planteó el estudio para observar los resultados en las modificaciones de los efectos ópticos producidos por el cambio en la aceleración tangencial de una película sólida incrustada con nanopartículas. Obteniendo una relación en la transmitancia de la luz con respecto a la velocidad a la que la película es rotada.

Considerando el caso de la evaluación a través de la estimación del comportamiento de una sola nanopartícula. De esta forma se puede visualizar que la morfología de las nanopartículas, así como su composición y velocidad lineal a la que se mueven son elementos determinantes para el cambio en la transmitancia de la luz que pasa a través de ellas. La velocidad lineal genera un desplazamiento de traslación de las nanopartículas, sumado al movimiento rotacional inherente a su naturaleza. Con lo que este movimiento libre de las nanopartículas varía la zona de la nanopartícula que está siendo irradiada.

Los resultados aquí obtenidos tienen potenciales aplicaciones tecnológicas como el desarrollo de compuertas lógicas ópticas, el diseño de nanosensores y nanoantenas; así como en dispositivos ópticos para aplicaciones médicas.

**ABSTRACT**

In this research work, optical studies with mechanical modulators were carried out to measure changes in transmittance, as well as other non-linear optical effects such as absorption. For the experimental execution, solid thin films formed by gold and platinum nanoparticles embedded in a synthesized solution of titanium dioxide were used.

This research focuses specifically on the study of the non-linear mechanic-optical effects dependent on the mechanical and optical properties of gold and platinum nanoparticles. For this it is essential to know the mechanical and optical properties of the bimetallic nanoparticles, particularly their Surface Plasmon Resonance. To guarantee evidence of plasmonic response, the UV-VIS spectrum associated with gold and platinum nanoparticles was evaluated. The third order nonlinear optical response was scanned with the help of the second harmonic provided by an Nd: YAG laser system. Specifically, the effect of absorption and transmittance was verified at different pulse frequencies and initial irradiation power.

Considering the case of the evaluation of the behavior of the nanoparticles embedded in the thin film, through the estimation of the behavior of a single nanoparticle in this way it can be visualized that the morphology of the nanoparticles, as well as their composition and linear velocity at their move are determining elements for the change in the transmittance of the light that passes through them. The linear velocity generates a translational displacement of the nanoparticles, added to the rotational movement inherent to its nature. With what this free movement of nanoparticles varies the area of the nanoparticle that is being irradiated.

The results obtained here have potential technological applications such as the development of optical logic gates, the design of nanosensors and nanoantennas; as well as in optical devices for medical applications.

---



---

**CONTENIDO**

<b>AGRADECIMIENTOS</b> .....	<b>IV</b>
<b>RESUMEN</b> .....	<b>V</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>VI</b>
<b>CONTENIDO</b> .....	<b>VII</b>
<b>ÍNDICE DE FIGURAS</b> .....	<b>X</b>
<b>ÍNDICE DE TABLAS</b> .....	<b>XII</b>
<b>OBJETIVO GENERAL</b> .....	<b>XIII</b>
<b>JUSTIFICACIÓN</b> .....	<b>XIV</b>
<b>PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA</b> .....	<b>XVI</b>
<b>INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>XVII</b>
.....	<b>1</b>
<b>I.1.- Introducción</b> .....	<b>2</b>
<b>I.2.- Ondas electromagnéticas</b> .....	<b>3</b>
<b>I.3.- Ecuación de onda</b> .....	<b>4</b>
<b>I.4.- Reflexión óptica</b> .....	<b>5</b>
I.4.1.- Reflexión interna total .....	<b>7</b>
<b>I.5.- Refracción óptica</b> .....	<b>8</b>
<b>I.6.- Absorción óptica</b> .....	<b>9</b>
I.6.1- Efecto de Absorción de dos fotones .....	<b>11</b>
I.6.2.- Absorción saturada.....	<b>12</b>
<b>I.7.- Irradiancia</b> .....	<b>13</b>
<b>I.8.- Polarización de la luz</b> .....	<b>13</b>
<b>I.9.- Efecto <i>Kerr</i> óptico</b> .....	<b>15</b>
<b>I.10.- Sumario</b> .....	<b>16</b>
.....	<b>17</b>
<b>II.1.- Introducción</b> .....	<b>18</b>
<b>II.2.- Materiales Nanoestructurados</b> .....	<b>18</b>
<b>II.3.- Características de las nanopartículas</b> .....	<b>19</b>

II.3.1.- Nanopartículas de oro .....	21
II.3.2.- Nanopartículas de platino .....	25
II.3.3.- Nanopartículas bimetálicas .....	28
<b>II.4.- Plasmón de resonancia de superficie .....</b>	<b>33</b>
<b>II.6.- Aplicaciones de las nanopartículas metálicas .....</b>	<b>36</b>
<b>II.7.- Sumario .....</b>	<b>38</b>
.....	39
<b>III.1.- Métodos para la síntesis de nanopartículas .....</b>	<b>40</b>
<b>III.2.- Síntesis de las nanopartículas por el método Sol-Gel y deposición por rocío pirolítico .....</b>	<b>41</b>
<b>III.3.- Caracterización de las muestras de Au-Pt NPs .....</b>	<b>44</b>
<b>III.4.- Espectroscopia ultravioleta visible (UV-VIS).....</b>	<b>45</b>
<b>III.5.- Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) .....</b>	<b>46</b>
<b>III.6.- Espectrometría de Dispersión de Energía de Rayos X .....</b>	<b>47</b>
<b>III.7.-Sumario .....</b>	<b>49</b>
.....	50
<b>IV.1.- Introducción .....</b>	<b>51</b>
<b>IV.2 Esquema experimental del sistema mecano-óptico .....</b>	<b>51</b>
<b>IV.3 Desarrollo experimental.....</b>	<b>53</b>
<b>IV.4 Determinación de la transmitancia controlada por la frecuencia de giro .....</b>	<b>57</b>
<b>IV.5 Análisis de resultados.....</b>	<b>60</b>
<b>IV.5 Discusiones.....</b>	<b>60</b>
.....	61
<b>V.1.- Introducción.....</b>	<b>62</b>
<b>V.2 Esquema experimental del sistema mecano-óptico .....</b>	<b>62</b>
<b>V.3 Desarrollo experimental .....</b>	<b>63</b>
<b>V.4 Determinación de la transmitancia controlada por la frecuencia de giro.....</b>	<b>69</b>

---

---

<b>V.5 Análisis de la transmitancia con respecto a la potencia del haz láser .....</b>	<b>70</b>
<b>V.6 Análisis de resultados .....</b>	<b>71</b>
<b>V.7 Discusiones .....</b>	<b>72</b>
.....	73
.....	73
.....	73
.....	73

---



---

**ÍNDICE DE FIGURAS**

<i>Figura I.1.- Esquema del espectro electromagnético.....</i>	<i>3</i>
<i>Figura I.2.- Esquema de la Ley de Snell mostrando la interface entre dos medios diferentes (n<sub>1</sub>&lt;n<sub>2</sub>).....</i>	<i>9</i>
<i>Figura I.3.- Esquema representativo de la transmitancia.....</i>	<i>10</i>
<i>Figura I.4.- Diferentes tipos de polarización: linear, elíptica y circular. ....</i>	<i>15</i>
<i>Figura I.4.- Esquema del efecto Kerr óptico.....</i>	<i>¡Error! Marcador no definido.</i>
<i>Figura II.1.- Representación de la escala nanométrica.....</i>	<i>19</i>
<i>Figura II.2.- Principales nanoestructuras de contenido de oro.....</i>	<i>22</i>
<i>Figura II.3.- Estabilización electroestática.....</i>	<i>30</i>
<i>Figura II.4.- Estabilización estérica .....</i>	<i>31</i>
<i>Figura II.5.- Estabilización electrostérica .....</i>	<i>31</i>
<i>Figura II.6.- Espectro de absorción de la solución TiO<sub>2</sub> con Au-Pt NPs [d] .....</i>	<i>35</i>
<i>Figura II.7.- Espectro de absorción de la película de TiO<sub>2</sub> con Au-Pt NPs [d] .....</i>	<i>35</i>
<i>Figura III.1- Métodos de síntesis de nanopartículas metálicas .....</i>	<i>40</i>
<i>Figura III.1.- Esquema de las etapas en la elaboración del Sol-Gel.....</i>	<i>43</i>
<i>Figura III.2.- Esquema de las etapas en la elaboración de las Au-Pt NPs.....</i>	<i>44</i>
<i>Figura III.3.- Espectro de transmitancia de las Au-Pt NPs en una solución de etanol.....</i>	<i>46</i>
<i>Figura III.4.- Imagen TEM de las Au-Pt NPs .....</i>	<i>47</i>
<i>Figura III.5.- Imagen EDX de las Au-Pt NPs.....</i>	<i>49</i>
<i>Figura IV.1.- Configuración experimental para la modulación mecánica no lineal controlada por la frecuencia de rotación de una muestra con Au-Pt NPs [138] .....</i>	<i>51</i>
<i>Figura IV.2.- Ilustración de la muestra de Au-Pt NPs giratoria irradiada por un haz óptico simple.....</i>	<i>52</i>
<i>Figura IV.3.- Fotografía del sistema mecánico para controlar el giro de la placa con Au-Pt NPs .....</i>	<i>54</i>
<i>Figura IV.4.- Fotografía del sistema mecano-óptico para un haz óptico simple .....</i>	<i>¡Error! Marcador no definido.</i>
<i>Figura IV.7.- Diagrama del osciloscopio digital creado para poder visualizar y almacenar los cambios en la intensidad de luz obtenidas por el sensor óptico.....</i>	<i>55</i>

---



---

<i>Figura IV.8.- Fotografía de la señal de salida del sistema mecano-óptico visualizada en del osciloscopio digital creado en la herramienta computacional .....</i>	<i>56</i>
<i>Figura IV.9.- Gráfica de la transmitancia con un haz láser simple a 1Hz contra la frecuencia de rotación de la muestra con Au-Pt NPs .....</i>	<i>57</i>
<i>Figura IV.10.- Gráfica de la transmitancia con un haz láser simple a 10 Hz contra la frecuencia de rotación de la muestra con Au-Pt NPs .....</i>	<i>58</i>
<i>Figura IV.11.- Gráfica de la transmitancia óptica no lineal contra el ángulo de polarización [138].....</i>	<i>59</i>
<i>Figura V.1.- Configuración experimental para la modulación mecánica controlada por la frecuencia de rotación de una muestra con Au-Pt NPs.....</i>	<i>63</i>
<i>Figura V.2.- Ilustración del montaje de la muestra de Au-Pt NPs giratoria, siendo irradiada por un haz óptico simple .....</i>	<i>64</i>
<i>Figura V.3.- Ilustración de la muestra de Au-Pt NPs giratoria irradiada por un haz óptico simple.....</i>	<i>66</i>
<i>Figura V.4.- Fotografía del sistema mecano-óptico para un haz óptico simple.....</i>	<i>67</i>
<i>Figura V.5.- a) Diagrama del osciloscopio digital creado para poder visualizar y almacenar los cambios en la intensidad de luz obtenidas por el sensor óptico, b) señal de salida del sistema mecano-óptico visualizada en del osciloscopio simulado .....</i>	<i>68</i>
<i>Figura V.6.- Gráfica comparativa de la irradiancia transmitancia contra la frecuencia de giro de la muestra a 10 Hz, para un haz simple a diferente irradiancia de entrada ...<b>¡Error! Marcador no definido.</b></i>	
<i>Figura V.7.- Gráfica de la irradiancia transmitida contra la frecuencia de giro de la muestra de Au-Pt NPs, para un haz simple con una irradiancia de 53.05 MW/cm<sup>2</sup> .....</i>	<i>69</i>
<i>Figura V.8.- Gráfica comparativa de la irradiancia transmitida contra la frecuencia de giro de la muestra de Au-Pt NPs, para un haz simple con una irradiancia de 18.57 MW/cm<sup>2</sup> .....</i>	<i>70</i>
<i>Figura V.9.- Gráfica comparativa de la irradiancia transmitida contra la frecuencia de giro de la muestra a 10 Hz, para un haz simple a diferente irradiancia de entrada .....</i>	<i>71</i>

---

---

**ÍNDICE DE TABLAS**

<i>Tabla II.1.- Comparativa de los puntos de fusión y ebullición para macro y nano partículas de oro [99].....</i>	<i>24</i>
<i>Tabla II.2.- Comparativa de los colores de las partículas de oro según su tamaño y forma [99].....</i>	<i>25</i>
<i>Tabla II. 3.- Comparativa de las principales características del oro [97] y el platino [98] .....</i>	<i>26</i>
<i>Tabla II.4.- Tabla con la longitud característica más apropiada para el uso de las nanopartículas en ciertos campos de aplicación [132] .....</i>	<i>37</i>

**OBJETIVO GENERAL**

Determinar la dinámica de la respuesta mecano-óptica no lineal en nanopartículas bimetálicas integradas en distribuciones aleatorias en rotación.

**Objetivos particulares:**

- Realizar mediciones para observar los posibles efectos ópticos no lineales al irradiar una película delgada giratoria con nanopartículas de oro y platino.
- Determinar los factores como transmitancia y absorbancia involucrados en los procesos de aceleración y cambio de posición de la película giratoria.
- Con base en los resultados proponer aplicaciones para dispositivos mecano-ópticos.

## JUSTIFICACIÓN

El estudio de las propiedades ópticas y mecánicas de las nanopartículas (NPs) ha despertado un gran interés debido a sus aplicaciones potenciales. El principal motivo es las propiedades únicas de las NPs demostradas en comparación con sus versiones macrométricas. El entendimiento de su comportamiento ante diferentes condiciones físicas y ópticas es uno de los más importantes aspectos en el estudio de nanomateriales. Es importante analizar los fenómenos que ocurren como consecuencia del cambio de las propiedades de un material cuando interactúa con la luz [1]. Para comprender el alcance de este tipo de nuevas tecnologías, es clave entender que las propiedades ópticas y mecánicas de la materia cambian a escala nanométrica. El estudio de los métodos para la obtención de NPs metálicas es de gran interés, debido a su dependencia que existe entre el tamaño y forma; lo que a su vez repercutirá con sus propiedades antes mencionadas. Las NPs han sido estudiadas ampliamente debido a la potencial diversidad de sus aplicaciones tecnológicas en áreas como la química, electrónica y hasta biología [2, 3]. Aunque su campo de aplicación se verá acotado por la longitud de onda con la que presente una mejor respuesta y por el tipo de material.

Específicamente, las NPs de oro (AuNPs) exhiben unas excelentes propiedades físicas, ópticas y biológicas, que son intrínsecas a su tamaño nanométrico. Por ejemplo, la coloración “rojo-vino” característico en la escala nanométrica, mientras que el correspondiente oro en bulto es de color amarillo. La peculiaridad que distingue a los efectos ópticos presentados por las NPs proviene de las oscilaciones resonantes de sus electrones libres en presencia de una selectiva longitud de onda. También llamado Plasmón de Resonancia de Superficie (SPR), gracias a la cual las NPs pueden radiar luz o absorberla y que se transforma rápidamente en calor.

Recientemente, quizás el campo donde la comunidad científica ha dirigido notables esfuerzos a la investigación y aplicación de las NPs metálicas, específicamente de oro, para aplicaciones biomédicas ha sido en su desarrollo como agentes fototerapéuticos para la detección precoz, diagnóstico y tratamiento contra el cáncer [4, 5].

El presente trabajo contempla aportar investigación científica que sirva como base para el desarrollo de aplicaciones potenciales con NPs bimetálicas de oro y platino (Au-Pt NPs). También se presenta un estudio de las propiedades ópticas y mecánicas de estas NPs, pretendiendo determinar la respuesta de la irradiancia transmitida por una muestra de Au-Pt NPs para profundizar en los efectos ópticos no lineales y sus posibles aportaciones tecnológicas. En vías de sumar un mayor conocimiento, la presente tesis busca incursionar en la investigación del comportamiento mecánico y dinámico de las Au-Pt NPs, esto representa la posibilidad de enriquecer los métodos actualmente conocidos para el desarrollo de nanoestructuras bimetálicas y su uso en el diseño de dispositivos electrónicos, sensores nanoestructurados, así como elementos de apoyo en procesos quirúrgicos para la transportación de fármacos o NPs que contrarresten elementos dañinos causantes de diversas afecciones.

## **PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA**

La utilización de nuevas tecnologías provoca constantemente cambios de la producción industrial, la atención médica y la interacción con el medio ambiente; estas tecnologías permiten el desarrollo de la economía, oportunidades de trabajo, desarrollo sustentable, el cuidado y preservación del medio ambiente entre otros.

El hecho de que se puedan controlar las propiedades de los materiales hace que sus aplicaciones tecnológicas sean muy variadas. Conociendo que los nanomateriales ven alteradas sus propiedades con respecto a los materiales a escala macrométrica, se amplía la disponibilidad de uso. Teniendo aplicaciones potenciales en productos alimenticios, farmacéuticos, cosméticos, sistemas mecánicos a pequeña y grande escala, manufactura de fibras, prótesis, implantes, obtención de imágenes por resonancia magnética.

Para este trabajo se pretende hacer uso del estudio de la dinámica de nanopartículas metálicas embebidas en una película delgada, observando su respuesta a la interacción con la luz. Pudiendo aplicar el cambio en las propiedades ópticas del material al desarrollo de dispositivos de medición optoelectrónicos.

¿Qué hace de los nanomateriales unos productos tan especiales?

¿Qué hace la luz en espacios de tamaño nanométrico?

---

## INTRODUCCIÓN

En los últimos años en el área de la nanociencia se ha realizado una gran variedad de estudios con el fin de proponer aplicaciones ópticas de ultra-rápidas mediante materiales avanzados. Muchas de las propiedades ópticas más fascinantes exhibidas por las nanoestructuras metálicas se deben principalmente a su Resonancia de Plasmón de Superficie (SPR) [6]. El SPR en NPs es el resultado de las oscilaciones electrónicas de carga que surgen de las interacciones de luz-metal [7]. Las NPs de oro y plata han sido ampliamente estudiadas en relación con su fuerte respuesta en el espectro óptico [8], junto con la biocompatibilidad [9], la sensibilidad para la instrumentación de las señales [10], o las acciones nanomédicas [11].

Alternativamente, las NPs de platino presentan un pico de su banda SPR en la región electromagnética ultravioleta, con aplicaciones potenciales para el desarrollo de dispositivos de fotón único [12] o materiales de baja dimensión para el procesamiento de operaciones cuánticas con fotones de alta energía [13]. Otras ventajas importantes de las NPs de platino son su poderosa fotoluminiscencia [14] y su excelente comportamiento foto-catalítico [15]. Los materiales nanoestructurados híbridos basados en NPs de platino parecen ser atractivos para proponer sistemas de conmutación foto-conductivos [16] y ultrarrápidos dependientes del tamaño o arquitecturas jerárquicas [17]. La incorporación de NPs de platino en sustratos dieléctricos con alto índice de refracción señala la posibilidad de emplear nanocompuestos para el diseño de esquemas plasmónicos [18]. Sin embargo, las propiedades ópticas no lineales de tercer orden exhibidas por las NPs metálicas parecen estar fuertemente moduladas por diferentes parámetros que dependen de las condiciones de resonancia e irradiación; así como de la duración del pulso y la longitud de onda [19]. En esta dirección, se ha informado de que NPs bimetálicas puede ser capaz de mejorar de forma distintiva la respuesta óptica no lineal de los nanosistemas [20]. Particularmente, se ha observado que el mecanismo de transferencia de energía y las características ópticas no lineales en NPs bimetálicas implican una respuesta plural y vectorial [21].

Recientemente se han realizado diversos estudios sobre la absorción de dos fotones, desde el campo químico, con la estructura y propiedades [22] hasta el área de la óptica y la interacción con la luz [23]. Experimentos con NPs de Au informaron que el rango de absorción es mucho

---

Dinámica de la respuesta mecano-óptica no lineal en nanopartículas metálicas integradas en distribuciones aleatorias

menor en la parte experimental que en la teoría [24]. Otros estudios se centran en la física y la medición de las reacciones ultra-rápido [25], así como los efectos de la polarización [26] y la fotoluminiscencia [27].

Debido a un crecimiento importante en nanotecnologías capaces de detectar pequeñas fuerzas y el movimiento relacionados con sistemas de baja dimensión [28], la optomecánica para mejorar la ciencia de la ingeniería también son una contrapartida en la investigación actual [29]. En este trabajo destacamos las ventajas de la mecano-óptica que pueden ser útiles para la investigación futura en mecanismos de transferencia de energía basados en la óptica no lineal y la instrumentación de señales de nivel ultra bajo. En este sentido, se describe un trabajo para explicar aún más los excepcionales comportamientos ópticos no lineales presentados por los nanocompuestos metálicos. Se prepararon Au-Pt NPs bimetalicos por un método sol-gel. Se analizó la respuesta óptica no lineal presentada por Au-Pt NPs bimetalicos incorporados en una película delgada sólida de TiO<sub>2</sub> giratoria para investigar la transmitancia óptica no lineal de las nanoestructuras, se realizaron mediciones ópticas no lineales de tercer orden utilizando pulsos de nanosegundos a diferentes potencias de un haz láser. Las evaluaciones se basaron en el cambio en la irradiación óptica en diferentes áreas de la muestra conectadas a un dispositivo que genera velocidad angular controlada de la película para estudiar distribuciones aleatorias de NPs. Asociando los resultados obtenidos, se demuestra la existencia del efecto de la absorción, y se fomentan estudios más progresivos.

El capítulo I presenta la revisión de algunas de las ideas necesarias para apreciar el entendimiento de la interacción de la luz láser con la materia, analizado por medio de las ondas electromagnéticas. Así mismo, se abordan los principios básicos para la propagación de la luz en la materia y las bases para los fenómenos ópticos no lineales.

El capítulo II incluye los aspectos generales de las nanoestructuras y las NPs metálicas. Muestra las teorías y conceptos que dieron paso a la realización de las NPs metálicas como materiales inteligentes.

El capítulo III está constituido por dos partes; la primera tiene la finalidad detallar los métodos utilizados para síntesis de las Au-Pt NPs. La segunda sección detalla la calibración previa que se realizó para el sistema láser para medir efectos ópticos no lineales en muestras rotatorias de Au-Pt NPs.

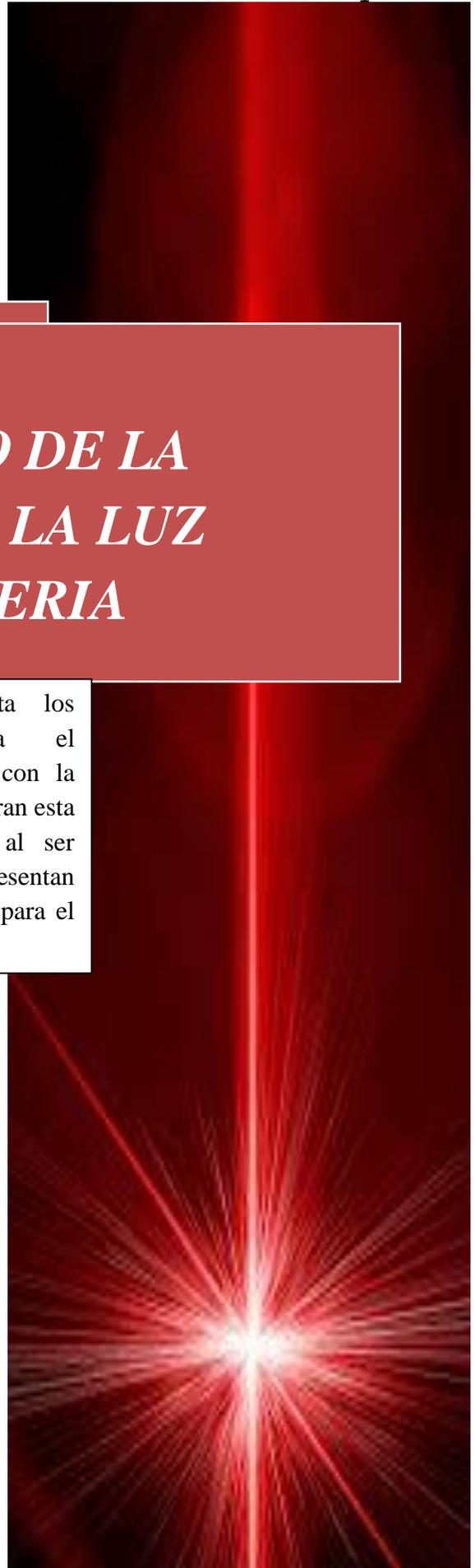
El capítulo IV despliega la evaluación de los efectos ópticos no lineales para sistemas donde un haz de luz láser incide en la muestra de Au-Pt NPs en la misma zona una vez por giro. Señalando las mediciones necesarias para determinar la transmitancia e irradiancia y su variación con respecto al movimiento de la muestra.

El capítulo V muestra la evaluación de los efectos ópticos no lineales para sistemas donde un haz de luz láser incide en la muestra de Au-Pt NPs en diferente área de la placa de NPs de manera constante. Señalando las mediciones necesarias para determinar la transmitancia e irradiancia y su variación con respecto al movimiento de la muestra.

Al final se presenta las conclusiones de los resultados generados en el presente trabajo y se proponen algunos trabajos futuros.

# *Capítulo I. ESTUDIO DE LA PROPAGACIÓN DE LA LUZ LÁSER EN LA MATERIA*

Este primer capítulo presenta los conceptos necesarios para el entendimiento de la luz láser con la materia, los procesos que involucran esta interacción y su complejidad al ser analizados. De igual forma se presentan algunas de las teorías utilizadas para el análisis de los efectos ópticos.



## I.1.- Introducción

La curiosidad por entender el funcionamiento y con ello poder tener diversas aplicaciones de la luz, ha existido desde los inicios de hombre. Existen evidencias de que las culturas antiguas como los egipcios, griegos y mayas usaban la luz del sol como medio terapéutico [30].

La primera vez que se usó la luz artificial como medio terapéutico es a finales del siglo XVIII y principios del siglo XIX, cuando el físico danés *Niels Finsen* inventó un dispositivo de cuarzo y agua, con el cual producía una luz ultravioleta capaz de curar la psoriasis y vitíligo por medio de la fototerapia [31].

La luz es capaz de viajar a través de la materia o en ausencia de ella, aunque no todos los medios permiten la propagación de la luz a través de ellos. Debido a esto, los materiales se pueden clasificar en opacos, transparentes y translúcidos. [32]

El desarrollo de métodos experimentales que caractericen muestras nanoestructuradas permitirán desarrollar teorías para explicar la interacción de la luz láser con la materia [22]. Los procesos de absorción electromagnética en los materiales están relacionados de manera dependiente del tipo de material en cuestión. En los materiales metálicos, la absorción sucede por la interacción de los fotones y electrones en su última banda de valencia, así como a su respuesta óptica de su Plasmón de Resonancia de Superficie [34,35]. En materiales no metálicos se puede determinar la energía absorbida, conociendo la intensidad de luz suministrada, la duración del pulso y la luz reflejada por la superficie. Las diferentes propiedades físicas y químicas de los materiales, así como los métodos de preparación alterarán la cantidad de energía absorbida por el material [36].

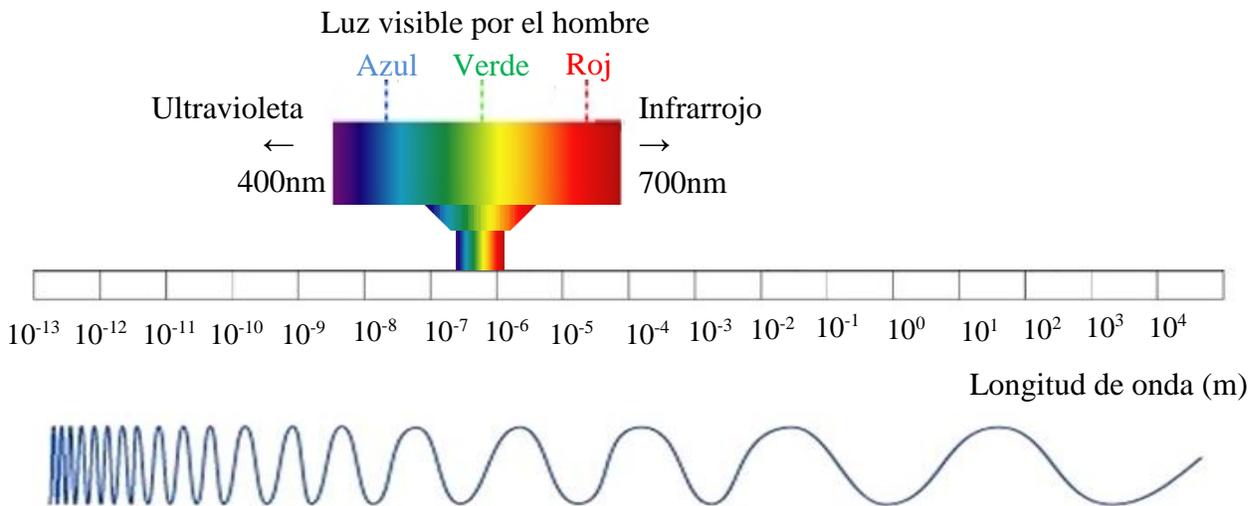
A lo largo del tiempo, se han desarrollado diversos modelos matemáticos que buscan describir este tipo de fenómenos, sin embargo, estos modelos no contemplan todos los efectos físicos que se presentan [37-39]. Estos modelos matemáticos dentro de su formulación, tienden a contemplar 5 aspectos básicos:

1. Definir la energía suministrada por el láser.
2. Caracterizar la energía del láser en el material analizado.
3. Definir las propiedades físicas, químicas y ópticas del medio de dispersión.

4. Analizar y simplificar el fenómeno físico.
5. Establecer las condiciones de frontera necesarias para la obtención de la solución.

## I.2.- Ondas electromagnéticas

Como consecuencia de que la radiación láser puede ser concebida como una onda electromagnética; representada como un campo eléctrico y un campo magnético actuando de manera simultánea, en los procesos que involucran a la luz láser es de vital importancia entender el comportamiento físico de las ondas electromagnéticas. La luz por lo tanto está constituida por partículas electromagnéticas denominadas fotones, que se desplazan a través del espacio a una velocidad constante, siguiendo trayectorias rectilíneas, con un movimiento ondulatorio y propagándose en el vacío, el aire y a través de los cuerpos [40]. En la Figura I.1 se muestra el espectro electromagnético que se extiende desde la radiación con menor longitud de onda como los rayos Gamma, hasta las ondas electromagnéticas de mayor longitud de onda como son las de radio, pasando por el espectro de rayos de luz visible.



**Figura I.1.-** Esquema del espectro electromagnético

En el momento en que una onda electromagnética interactúa con la materia (aire, materiales sólidos, líquidos, etc.); se produce un efecto de reflexión, absorción y transmisión. Cuando esta

onda electromagnética atraviesa un medio, la absorción estará regida por la Ley de *Beer-Lambert* [41].

$$I = I_0 e^{-\alpha z} \quad (1.1)$$

Donde  $\alpha$  es el coeficiente de absorción y dependerá del medio en cuestión,  $z$  es el espesor de la muestra,  $I_0$  e  $I$  representan a la intensidad inicial del sistema y la intensidad absorbida, respectivamente.

Para nuestro caso de estudio; cuando el haz láser pasa por una superficie cubierta de NPs, las partículas comenzarán un movimiento intermolecular muy pequeño debido al campo eléctrico (E). El proceso de absorción de fotones resultado de la interacción con los electrones, se atribuye al Plasmón de Resonancia de Superficie que tiene los materiales.

### I.3.- Ecuación de onda

Para poder calcular el campo eléctrico  $\vec{E}(\vec{r}, t)$  y el campo magnético  $\vec{B}(\vec{r}, t)$  están postuladas las ecuaciones de *Maxwell*. Esta teoría parte de la suposición de que un campo eléctrico separa las cargas de un material. El cambio en la carga eléctrica sobre el material determinará la variación de la distribución de cargas. Estas ecuaciones se describen a partir de las densidades de carga eléctrica  $\rho(\vec{r}, t)$  y de corriente eléctrica  $\vec{J}(\vec{r}, t)$ , expresándose de la siguiente forma [42]:

$$\nabla \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (1.2)$$

$$\nabla \times \vec{B} = \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} + \mu_0 \vec{J} \quad (1.3)$$

$$\nabla \cdot \vec{E} = \frac{\rho}{\epsilon_0} \quad (1.4)$$

$$\nabla \cdot \vec{B} = 0 \quad (1.5)$$

Introduciendo las constantes  $\varepsilon_0 = \frac{1}{4} \pi c$  que representa a la permitividad del vacío, y  $\mu_0 = \frac{4\pi}{c}$  como la permeabilidad magnética del vacío. La ecuación 1.2 representa la ley de la inducción de *Faraday*. La ecuación 1.3 expresa la dependencia de la corriente de desplazamiento o la velocidad de variación del campo eléctrico, y la densidad de corriente de conducción o variación del movimiento de la carga con el tiempo. La ecuación 1.4 equivale a la ley de *Coulomb*. Y por último la ecuación 1.5 indica la inexistencia de fuentes del campo magnético con excepción de las corrientes.

#### **I.4.- Reflexión óptica**

Cuando un haz de luz incide sobre una superficie pulida y parte de esta luz no logra atravesar dicha superficie, y esta se refleja ya sea de forma parcial o total, se le conoce como reflexión. Mientras más pulida y limpia esté la superficie, mayor es la intensidad del haz reflejado. Cuando la reflexión se produce en un espejo, se le llama reflexión especular o regular; mientras que, al producirse en una superficie porosa o irregular, como el papel, se llama difusa. La reflexión especular se describe mediante las leyes de reflexión, donde el haz incidente, la normal a la superficie relectora en el punto de incidencia, y el haz reflejado están en el mismo plano; y el ángulo del rayo incidente  $\theta_i$ , es igual al del rayo reflejado  $\theta_r$ , ambos medidos con respecto a la normal [43].

Cuando una onda electromagnética que se desplaza por un medio caracterizado por un índice de refracción  $n_1$  incide sobre la interfaz con otro medio que posee un índice de refracción  $n_2$ , una parte de la onda se refleja y otra porción se transmite al otro medio. Las fórmulas de *Fresnel* dan una descripción completa y detallada del comportamiento de la onda, tanto en la onda que se refleja como en la onda que se transmite al segundo medio. La dirección de propagación de una onda electromagnética es siempre perpendicular a sus vectores eléctricos y magnéticos, por lo que uno de estos vectores debe estar en el plano de incidencia. Consideraremos que la onda electromagnética está polarizada elípticamente, ésta siempre va a poder expresarse mediante dos vectores perpendiculares en el plano de incidencia. Llamaremos al vector paralelo al plano de incidencia como  $\vec{E}_{||}$  y al vector perpendicular a éste plano como  $\vec{E}_{\perp}$ . Sea un frente de onda que avanza según la dirección  $\vec{s}$ , proyectado al vector campo de eléctrico sobre dos ejes: un eje en el plano xz (eje paralelo) y un eje perpendicular al anterior, que es paralelo al eje y (eje perpendicular), teniendo al plano xz como plano de incidencia [44].

Tomando la proyección del campo eléctrico sobre el plano  $zx$ . La dirección del campo magnético queda definida por la relación  $\vec{H} = n\vec{s}\Delta\vec{E}$ . El sentido del campo eléctrico es tal que la componente  $x$  sea positiva. Los campos se escriben de la manera siguiente:

$$\vec{E}_{||} = \vec{A}_{||} \exp(i\tau_i) \quad (1.6)$$

Donde  $\vec{A}_{||}$  es la amplitud de la onda de incidencia paralela al plano incidente y  $\tau_i$  viene dado por la expresión:  $\tau_i = \omega t - n\vec{r} \cdot \vec{s}$ , donde  $\vec{s}$  es el unitario de la dirección  $\vec{H} = n\vec{s} \cdot \vec{E}$ , dando la dirección del campo eléctrico. Para simplificar la nomenclatura escribiremos los módulos de la siguiente manera:  $A_{||} = |\vec{A}_{||}|$ ,  $A'_{||} = |\vec{A}'_{||}|$ ,  $A''_{||} = |\vec{A}''_{||}|$ , teniendo:

$$\begin{aligned} A'_{||} &= A_{||} \frac{2 \operatorname{seno}(\varepsilon') \cos(\varepsilon)}{\operatorname{seno}(\varepsilon' + \varepsilon) \cos(\varepsilon' - \varepsilon)} \\ A''_{||} &= A_{||} \frac{\tan(\varepsilon' - \varepsilon)}{\tan(\varepsilon' + \varepsilon)} \end{aligned} \quad (1.7)$$

Donde  $\varepsilon' = n^2 - k^2$ . Tomando el campo eléctrico perpendicular al plano  $zx$ . Tomado el campo eléctrico en el sentido positivo del eje  $y$ , se obtiene la relación entre la amplitud de los campos eléctricos transmitido y reflejado en función del incidente, para el caso de polarización perpendicular.

$$\begin{aligned} A'_{\perp} &= A_{\perp} \frac{2 \operatorname{seno}(\varepsilon') \cos(\varepsilon)}{\operatorname{seno}(\varepsilon' + \varepsilon)} \\ A''_{\perp} &= A_{\perp} \frac{\operatorname{seno}(\varepsilon' - \varepsilon)}{\operatorname{seno}(\varepsilon' + \varepsilon)} \end{aligned} \quad (1.8)$$

Finalmente, las ecuaciones 1.7 y 1.8, reciben el nombre de fórmulas de *Fresnel*. Habitualmente se trabaja con los coeficientes de reflexión y transmisión, que se definen

$$r_{||} = \frac{A''_{||}}{A'_{||}}, \quad t_{||} = \frac{A'_{||}}{A_{||}}$$

$$r_{\perp} = \frac{A'_{\perp}}{A_{\perp}}, \quad t_{\parallel} = \frac{A'_{\parallel}}{A_{\parallel}} \quad (1.9)$$

Sustituyendo valores de las ecuaciones 1.11 y 1.12 en la ecuación 1.13 se tiene:

$$r_{\parallel} = \left[ \frac{\text{seno}(\varepsilon' - \varepsilon)}{\text{seno}(\varepsilon' + \varepsilon)} \right]^2 = \left[ \frac{n_1 \cos(\varepsilon') - n_2 \cos(\varepsilon)}{n_1 \cos(\varepsilon') + n_2 \cos(\varepsilon)} \right]^2$$

$$r_{\perp} = \left[ \frac{\tan(\varepsilon' - \varepsilon)}{\tan(\varepsilon' + \varepsilon)} \right]^2 = \left[ \frac{n_1 \cos(\varepsilon') - n_2 \cos(\varepsilon)}{n_1 \cos(\varepsilon') + n_2 \cos(\varepsilon)} \right]^2$$

$$T_{\parallel} = 1 - R_{\parallel}$$

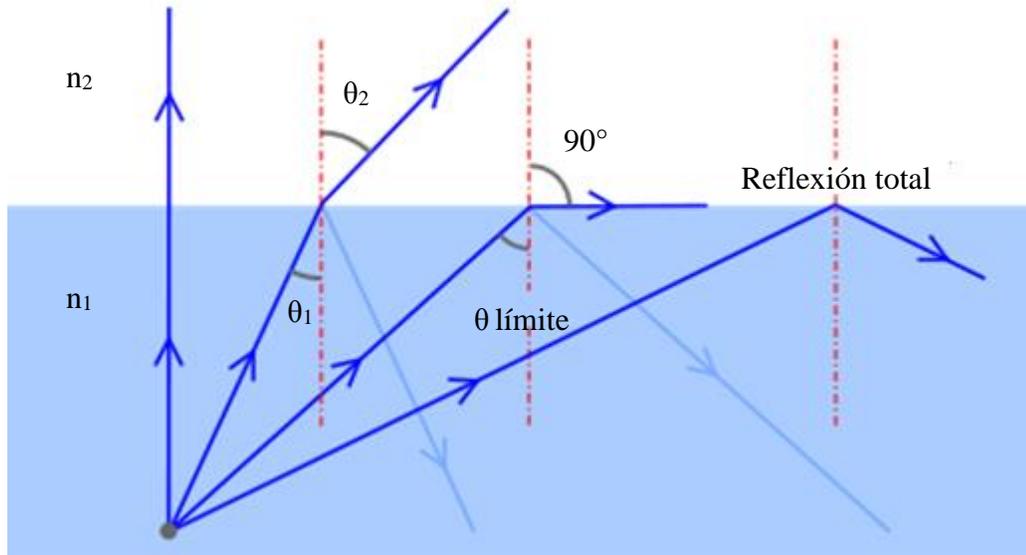
$$T_{\perp} = 1 - R_{\perp} \quad (1.10)$$

#### I.4.1.- Reflexión interna total

Un rayo de luz propagándose en un medio con índice de refracción  $n_1$  incidiendo con un ángulo  $\theta_1$  sobre la superficie de un medio de índice  $n_2$  con  $n_1 > n_2$  puede reflejarse totalmente en el interior del medio de mayor índice de refracción. Este fenómeno se conoce como reflexión interna total o ángulo límite y se produce para ángulos de incidencia  $\theta_1$  mayores que un valor crítico cuyo valor es:

$$\theta_c = \text{arcoseno} \left( \frac{n_2}{n_1} \right) \quad (1.11)$$

si  $\theta_1 > \theta_c$ , eso significa que cuando  $\theta_1$  aumenta,  $\theta_2$  llega a  $\pi/2$  radianes o  $90^\circ$  antes que  $\theta_1$ . El rayo refractado o transmitido viaja paralelo a la superficie separatriz de los medios. Si  $\theta_1$  aumenta aún más, como  $\theta_2$  no puede ser mayor que  $\pi/2$ , no hay transmisión al otro medio y la luz se refleja totalmente, como se muestra en la Figura I.2. Los ángulos del dibujo corresponden a la frontera aire-agua, los rayos dibujados en rojo están en reflexión total. En la teoría óptica corpuscular para rayos de luz, fotones, se considera que la reflexión es total y sin pérdidas. Es decir, mejor que los espejos metálicos, por ejemplo de plata o aluminio, que sólo reflejan 96% de la potencia luminosa incidente.



**Figura 1.2.** Esquema de la reflexión interna total.

### I.5.- Refracción óptica

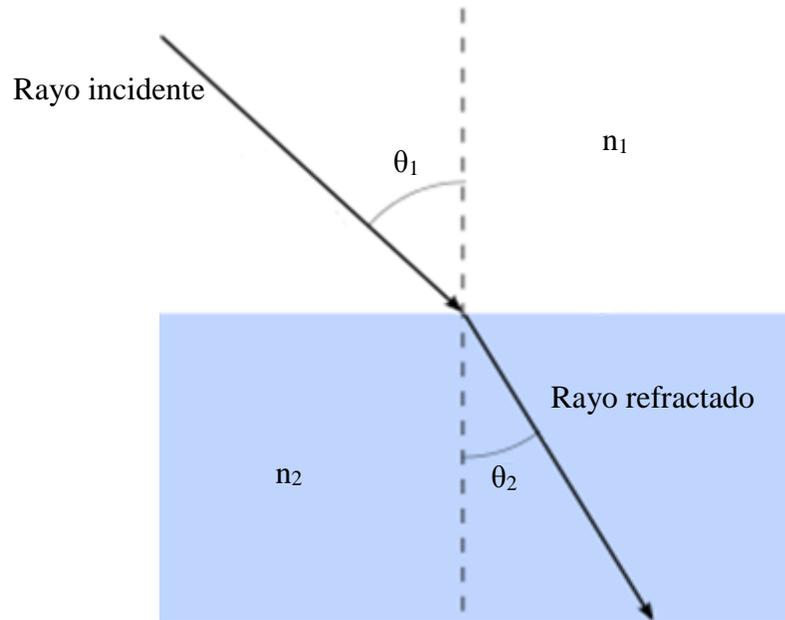
El efecto de refracción se ve presente cuando un rayo de luz pasa por entre dos medios transparentes tales como el aire y agua o aire y vidrio, formando un ángulo  $\theta_1$  con la normal, el cual es desviado de su dirección original de forma que dentro del segundo medio se genera un ángulo  $\theta_2$  con la normal. La relación entre estos dos ángulos está dada por la Ley de *Snell* que se describe como:

$$n_1 \sin \theta_1 = n_2 \sin \theta_2 \quad (1.12)$$

Donde  $n_1$  y  $n_2$  son los índices de refracción de los dos diferentes medios. El índice de refracción es una propiedad óptica de los materiales y se define mediante la relación de:

$$v = \frac{c}{n} \quad (1.13)$$

Donde  $c$  es la velocidad de la luz en el vacío,  $v$  es la velocidad de la luz en el medio con índice de refracción  $n$ . A un mayor valor del índice de refracción, la rapidez de propagación de la luz en el medio es menor, pero con una mayor desviación [43]. En la Figura I.3 se muestra el esquema de la Ley de *Snell* que ejemplifica la refracción óptica.



**Figura I.3.-** Esquema de la Ley de *Snell* mostrando la interface entre dos medios diferentes ( $n_1 < n_2$ )

### I.6.- Absorción óptica

Los fenómenos como la absorción y la emisión óptica, son dependientes del campo eléctrico  $E$  y del campo magnético  $H$ , aplicado por una fuente electromagnética. El medio dieléctrico por donde se propaga una onda produce una variación en la fase de onda dependiente de la permitividad del medio  $\epsilon$ . La permitividad se considera compleja y se describe como  $\epsilon = \epsilon' + j\epsilon'' = \epsilon_0(\epsilon_r' + j\epsilon_r'')$  donde  $\epsilon_0$  es la permitividad del vacío que es aproximadamente de  $8.85 \times 10^{-12}$  F/m.  $\epsilon_r'$  y  $j\epsilon_r''$  son constantes de permitividad propias del material [45].

La absorción óptica está estrechamente relacionada con la velocidad de la luz ' $c$ ' y el coeficiente de refracción ' $n$ '; que puede variar en función de la longitud de onda, y se describe de las siguientes formas:

$$\alpha = \frac{2k\omega}{c} = \frac{\epsilon''\omega}{nc} \quad (1.14)$$

Donde  $k$  es el coeficiente de extinción y  $\omega$  es la velocidad angular de la onda, que depende de  $\lambda$  que es la longitud de onda y están definidos como [46]:

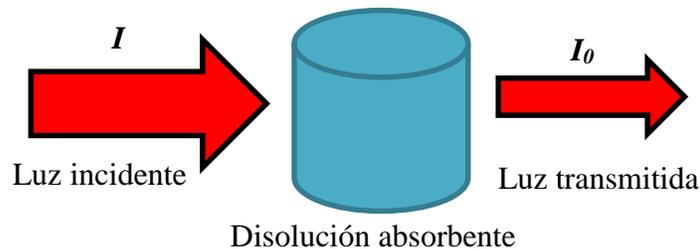
$$\omega = \frac{2\pi c}{\lambda} \quad (1.15)$$

$$\sqrt{\varepsilon} = n + jk \quad (1.16)$$

$$\varepsilon' = n^2 - k^2 \quad (1.17)$$

El color que vemos en un material se debe a la absorción selectiva de ciertas longitudes de onda de luz visible y transmitancia del resto de esas longitudes de onda. Si una muestra absorbe todas las longitudes de onda en la región visible del espectro, esta muestra aparecerá en color negro; si no absorbe ninguno de ellos, aparecerá blanco o incoloro. Vemos los distintos colores cuando las longitudes de onda radiante de la energía golpean nuestros ojos. Al reemplazar el ojo humano por algunos detectores de radiación se puede estudiar la absorción de sustancias, no solamente en la zona del espectro visible, sino también en la zona ultravioleta e infrarrojo. La teoría ondulatoria de la luz propone la idea de que un haz de luz es un flujo de cuantos de energía llamados fotones; la luz de una cierta longitud de onda está asociada con los fotones, cada uno de los cuales posee una cantidad definida de energía [47].

En la Figura I.4 se muestra un esquema que representa la transmitancia y absorbancia al incidir un haz de luz por un medio.



**Figura I.4.-** Esquema representativo de la transmitancia

La transmitancia óptica se refiere a la cantidad de luz que atraviesa un cuerpo, en una determinada longitud de onda. Cuando un haz de luz incide sobre un cuerpo traslúcido, una parte de esa luz es absorbida por el mismo, y otra fracción de ese haz de luz atravesará el cuerpo, según su

transmitancia. El valor de la transmitancia óptica de un objeto se puede determinar según la siguiente expresión:

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (1.18)$$

Donde  $I$  es la cantidad de luz transmitida a través la muestra, y la cantidad total de luz incidente está representada por  $I_0$  [48]. En ciertas ocasiones es posible expresar o encontrar expresada la transmitancia en porcentaje, describiéndose como:

$$T_{\%} = \frac{I}{I_0} \cdot 100\% \quad (1.19)$$

Se define a la absorbancia como efecto presente cuando un haz de luz incide sobre un cuerpo traslúcido, y una parte de la luz que atraviesa el material es absorbida. A mayor cantidad de luz absorbida, mayor será la absorbancia del cuerpo y disminuirá la cantidad de luz transmitida por dicho cuerpo. La absorbancia está definida por:

$$A_{\lambda} = -\log_{10} T = -\log_{10} \left( \frac{I}{I_0} \right) \quad (1.20)$$

Donde  $I$  representa la cantidad de luz transmitida que pasa por la muestra, y  $I_0$  la cantidad total de luz incidente [49].

### **1.6.1- Efecto de absorción de dos fotones**

La absorción de dos fotones es el más simple de los procesos no lineales de tercer orden y su estudio proporciona una oportunidad para comprender su naturaleza, tanto teórica como experimentalmente [50].

La absorción simultánea de dos fotones por la misma molécula se analizó primero teóricamente en la década de 1930 por *Goppert-Mayer*, pero no fue hasta 1961 cuando se desarrolló experimentalmente por primera vez, gracias a la reciente invención del láser. Las investigaciones

Dinámica de la respuesta mecano-óptica no lineal en nanopartículas metálicas integradas en distribuciones aleatorias

---

sobre la absorción de dos fotones se hicieron más fáciles ya que los láseres pulsados del orden de picosegundos se volvieron más disponibles en la década de 1990. La invención de la microscopía de fluorescencia por *Webb* y colaboradores, y la rápida adopción de esta técnica por los fabricantes de microscopios confocales, ha llevado a una explosión de interés en todos los tipos de procesos multifotón [51].

La principal diferencia entre la absorción de un fotón y la absorción de dos fotones, es que la absorción de dos fotones implica la interacción simultánea de dos fotones, y por lo tanto aumenta con el cuadrado de la intensidad de la luz, mientras que la absorción simple depende linealmente de la intensidad. Esta es la razón por la que el proceso de absorción de dos fotones sólo se observa en rayos láser intensos, particularmente los láseres pulsados enfocados, que generan una densidad de fotones instantánea alta. La absorción de dos fotones es una manera de acceder a un estado excitado dado mediante el uso de fotones de la mitad de la energía o el doble de la longitud de onda de la correspondiente transición de un fotón.

Existen diversas técnicas para poder medir la absorción de dos fotones, siendo la fluorescencia excitada de dos fotones (TPEF) y la transmisión no lineal (NLT) las más utilizadas. Los láseres pulsados se utilizan con más frecuencia porque la absorción de dos fotones es un proceso óptico no lineal de tercer orden y por lo tanto es más eficiente a intensidades muy altas [52].

La absorción de dos fotones tiene importantes ventajas sobre la absorción convencional de un fotón, lo que ha llevado a aplicaciones en microscopía, microfabricación, almacenamiento de datos tridimensionales, limitación de potencia óptica, láser con conversión ascendente, terapia fotodinámica y liberación localizada de especies bioactivas. Estas aplicaciones han generado una demanda de nuevos tintes con secciones transversales de absorción de doble efecto [53].

### **I.6.2.- Absorción saturada**

La absorción saturada es una propiedad de los materiales donde la absorción de la luz disminuye con el aumento de la intensidad de la luz. Este efecto suele presentarse sólo a intensidades ópticas muy elevadas, cerca del punto de daño óptico al material. La absorción se mantiene saturada cuando la intensidad de la luz es suficientemente alta. Los átomos en el estado fundamental de un material

---

absorbente saturable, se excitan en un estado de energía superior a una velocidad tal que no hay tiempo suficiente para que logre retornar al punto de energía más bajo.

Los parámetros clave para un material con absorbencia saturable son su rango de longitud de onda, lo que determina el rango donde absorbe; su respuesta dinámica que prescribe cuán rápido se recuperará; y su intensidad de saturación y fluencia que describen a qué intensidad o energía de pulso se satura. Los materiales que presentan una absorción saturada son útiles para su uso en cavidades láser y se utilizan comúnmente para la conmutación Q pasiva [54].

### **I.7.- Irradiancia**

La irradiancia es el término utilizado para describir la magnitud de potencia de la radiación electromagnética incidente por unidad de superficie, o la velocidad a la que la energía radiante incide sobre una superficie por unidad de área de esa superficie, en  $W/m^2$ .

La irradiancia sirve como base para la definición de magnitudes físicas similares, entre las que la radiancia (potencia emitida por unidad de superficie y por unidad de ángulo sólido) es la más utilizada [55].

### **I.8.- Polarización de la luz**

La polarización es una propiedad de la luz, que describe la geometría interna de una fuente de radiación [56]. La polarización junto con la fotometría, la espectroscopía y el análisis de imágenes de diferentes fuentes de radiación ha hecho posibles descubrimientos en el área de la astrofísica.

Ese fenómeno es conocido como la birrefringencia, o doble refracción, generalmente se presenta en la calcita y en algunos plásticos sometidos a tensión como el celofán. Estos materiales son isótropos (sus propiedades no dependen de la dirección en la cual son medidas). La luz incidente se separa en dos rayos llamados ordinario y extraordinario. Estos rayos están polarizados en direcciones perpendiculares, en general el rayo ordinario sigue la ley de *Snell* y el otro no [57].

De la ecuación diferencial para una onda electromagnética, podemos obtener para el caso particular de una onda armónica tenemos la siguiente solución

$$E(tz) = E(0,0) \cos(\omega t - kz - \varphi) \quad (1.21)$$

donde  $t$  es el tiempo,  $\omega$  es la frecuencia angular,  $k$  es el valor absoluto del vector de onda y  $\varphi$  denota una fase arbitraria. Como el vector campo magnético es perpendicular a  $z$ , se puede descomponer  $E(t,z)$  en componentes  $x, y$ . Además, podemos simplificar usando  $z = 0$ , entonces las componentes son:

$$E_x(t) = E_x(t) \cos(\omega t - \varphi_1) \quad (1.22)$$

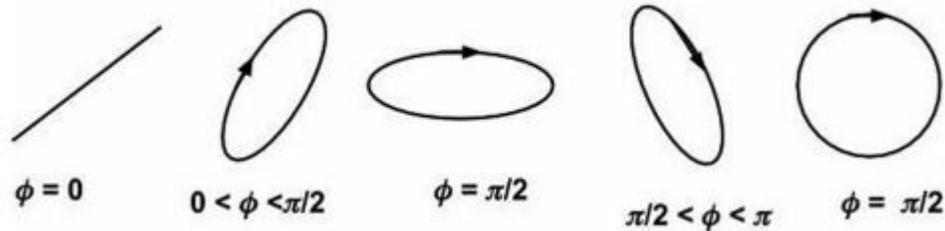
$$E_y(t) = E_y(t) \cos(\omega t - \varphi_2) \quad (1.23)$$

donde  $\varphi_1$  y  $\varphi_2$  describen dos ángulos de fase arbitrarios. Para definir los estados de polarización podemos definir  $\varphi_1 = \varphi_2 = \varphi$ .

Polarización generalmente significa “orientación”, viene de la palabra griega *Polos*. Este término es utilizado para describir cómo la luz u otra radiación electromagnética están restringidas a una dirección de propagación. Si una onda electromagnética no tiene orientación preferencial se dice que no está polarizada; pero si existe una dirección preferencial se dice que está polarizada [58]. Por ejemplo, la luz emitida por una lámpara de tungsteno no está polarizada mientras la luz solar dispersa que ocasiona el cielo azul está polarizada, esto ocurre gracias a la dispersión *Rayleigh* [59]. Existen diferentes tipos de polarización: la polarización elíptica, lineal y circular. Estos estados de polarización pueden ser descritos usando la fase  $\varphi$  de la onda electromagnética. La polarización elíptica es el caso más general y ocurre cuando  $\varphi \neq 0$ , así el vector campo eléctrico describe una elipse en el plano perpendicular a la dirección de propagación. Se dice que una onda está linealmente polarizada si las componentes  $x$  e  $y$  del campo eléctrico están en fase  $\varphi_1 = \varphi_2 = 0$  o en oposición de fase  $\varphi = \pi$ ; así el campo eléctrico describe una recta en el plano. Para el caso específico  $\varphi_1 = \varphi_2 = 0$  las componentes de  $E$  son:

$$E_x(t) = E_x(0) \cos(\omega t) \quad (1.24)$$

En la figura I.5 se ejemplifica los principales casos de la polarización lineal, donde la fase  $\phi$  describe cada uno de los estados de polarización. Las flechas denotan el sentido de rotación, en este gráfico se presenta el caso específico de estados de polarización con sentido de rotación hacia la derecha.



**Figura I.5.-** Diferentes tipos de polarización: lineal, elíptica y circular.

### I.9.- Efecto *Kerr* óptico

El nacimiento de la óptica no lineal está asociado con John *Kerr*, a quien se considera el primer observador del cambio en el índice de refracción  $n$  líquidos orgánicos y en algunos cristales inmersos en un campo eléctrico. El efecto *Kerr* se considera, cuando un material se encuentra en presencia de un campo eléctrico, el índice de refracción del medio cambia.

El efecto *Kerr* es una birrefringencia creada en un material por un campo eléctrico exterior, y se caracteriza por la existencia de dos índices de refracción diferentes: un haz luminoso se divide en dos haces cuando penetra en el material. Los fenómenos físicos responsables de este efecto en la materia pueden ser, dependiendo del material, la electrostricción, efecto fotorrefractivo y la orientación molecular, entre otros [60].

Es un proceso de tercer orden. El propio campo eléctrico altera las propiedades ópticas del medio. La variación del índice de refracción depende de la intensidad del campo eléctrico propagado en el medio. Un medio inicialmente homogéneo se vuelve inhomogéneo por la presencia de la luz, siguiendo la misma dependencia (local) espacial o temporal que el perfil de la onda.

Puede dar lugar a fenómenos ópticos no-lineales particulares como el autoenfoco y los solitones ópticos.

---

---

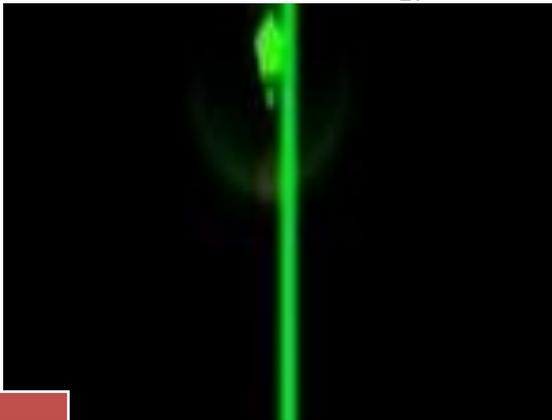
Un campo eléctrico aplicado a un material genera una birrefringencia, teniendo la tiene un índice de refracción diferente según su polarización sea ortogonal o paralela al campo [44]. La diferencia entre estos dos índices de refracción esta descrita por la ecuación:

$$n(I) = (n_1(I) + n_2(I)) \quad (1.25)$$

Donde  $n_1$  y  $n_2$  son los diferentes índices de refracción del medio.

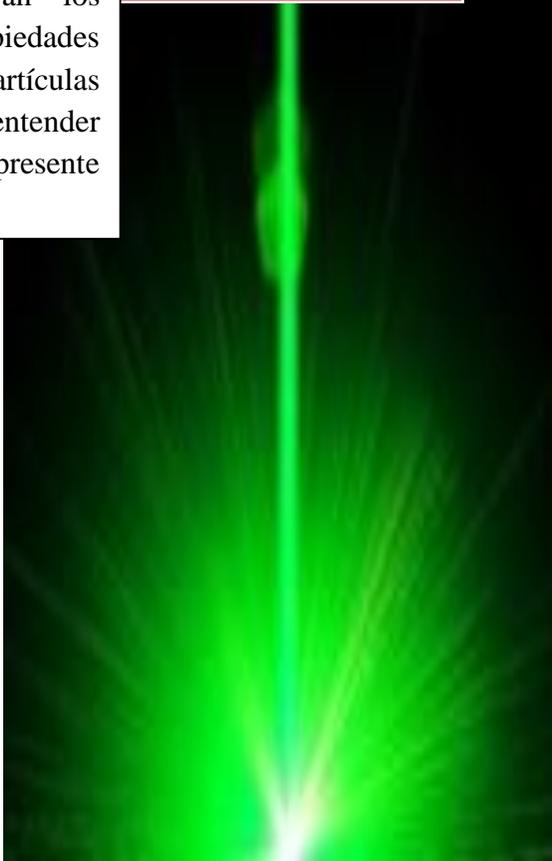
### **I.10.- Sumario**

En este capítulo se dio a conocer los conceptos básicos y necesarios para entender los procesos presentes en los casos de estudio presentados en este trabajo de investigación sobre la interacción de la luz con la materia. Dando una breve introducción al funcionamiento y sus principales características del sistema láser manejado, así como los posibles efectos que se presentarán.



*Capítulo II. CONCEPTOS  
BÁSICOS DE  
NANOPARTÍCULAS  
PLASMÓNICAS DE ORO Y  
PLATINO*

En este capítulo se muestran los conceptos básicos sobre las propiedades mecánicas y ópticas de las nanopartículas de oro y platino que permitirán entender el análisis realizado en la presente investigación.



---

---

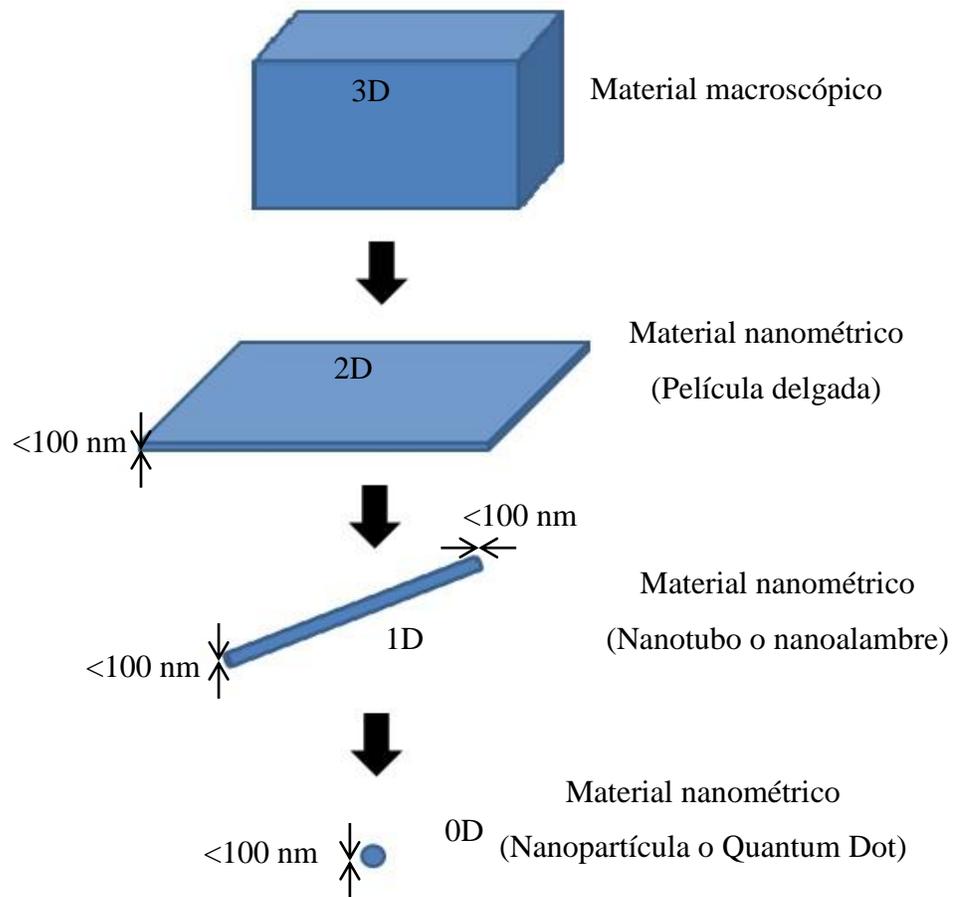
### **II.1.- Introducción**

En años recientes el creciente interés en el desarrollo de nanocompuestos ha promovido el diseño de nuevos materiales. Uno de estos compuestos que generan un gran interés por parte de la comunidad científica son las NPs debido a sus atractivas propiedades mecánicas, eléctricas y térmicas. Estas propiedades suelen ser dependientes de algunos factores como su arreglo, método de preparación y propiedades dimensionales. Las NPs compuestas de ciertos elementos o sustancias se comportan de manera diferente que sus contrapartes más grandes. Las NPs de un elemento, por ejemplo, el oro, pueden influenciar las propiedades mecánicas, eléctricas y térmicas de todo un compuesto [61].

El oro es uno de los materiales que mayores expectativas para su estudio ha generado. Las AuNPs han recibido la atención de la comunidad científica durante los últimos años debido a su respuesta óptica; su rápida y fuerte respuesta óptica suelen ser propiedades extremadamente útiles para el desarrollo de nanocompuestos. Las propiedades electrónicas, ópticas y catalíticas de las AuNPs están estrechamente relacionadas con el método de preparación ya que de esta forma se puede controlar su tamaño, geometría, concentración y sus diferentes capas estructurales.

### **II.2.- Materiales nanoestructurados**

El término materiales nanoestructurados se utiliza para referirse a materiales en los cuales al menos una de sus dimensiones cae en la escala nanométrica. Son las piedras angulares de la nanociencia y la nanotecnología. En la Figura II.1, se muestran de forma esquematizada las diferentes estructuras del material con una dimensión en tamaño nanométrico, dos dimensiones en tamaño nanométrico y finalmente las tres dimensiones en tamaño nanométrico [62]. Usando una variedad de métodos de síntesis, es posible producir materiales nanoestructurados en forma de películas delgadas, envolturas de materiales, en polvos y prácticamente con cualquier forma.



**Figura II.1.-** Representación de la escala nanométrica

### II.3.- Características de las nanopartículas

Una nanopartícula (NP), también llamadas nanopolvo, nanoracimo, o nanocristal, es una partícula microscópica con por lo menos una dimensión menor que 100 nm. Actualmente las NPs son un área de intensa investigación científica, debido a una amplia variedad de aplicaciones potenciales en los campos de biomédicos, ópticos, y electrónicos [63].

Los nanomateriales generalmente son clasificados en cuatro principales clases:

1. **Materiales de base de carbón:** Sus propiedades fundamentales son su reducido peso y su mayor dureza, elasticidad y conductividad eléctrica. Tienen formas esféricas, elipsoidales o tubulares.

2. **Materiales de base metálica:** Pueden ser quantum dots (puntos cuánticos o transistores de un solo electrón) o NPs de oro, plata o de metales reactivos como el dióxido de titanio, entre otras.
3. **Dendrimeros:** Son polímeros nanométricos contruidos a modo de árbol en el que las ramas crecen a partir de otras y así sucesivamente; las terminaciones de cada cadena de ramas pueden diseñarse para ejecutar funciones químicas específicas, una propiedad útil para los procesos catalíticos.
4. **Compuestos:** Se combinan ciertas NPs con otras o con materiales de mayor dimensión; un ejemplo de estos nanocompuestos son el caso de arcillas nanoestructuradas [64].

Frecuentemente, las propiedades físicas y químicas de las NPs son muy diferentes a las de los mismos materiales a escala convencional. Estas propiedades son dependientes de su forma, tamaño, características de superficie, estructura interna y la sub-estructura morfológica de la sustancia. Así como la presencia de determinadas sustancias químicas también puede alterar dichas propiedades. Los procesos químicos que tienen lugar en la superficie de las muestras de NPs suelen alcanzar una gran complejidad. Las fuerzas de atracción y repulsión que interactúan con las NPs, pueden hacer que estas se agrupen o permanezcan en estado libre.

Las diferentes formas de presentación de las NPs son como un aerosol, en su mayoría en fase sólida o líquida en el aire; como una suspensión, principalmente sólidos en líquidos o como una emulsión, con dos fases líquidas. La superficie y las propiedades interfaciales pueden verse modificados por la presencia de agentes químicos o tensioactivos. Tales agentes pueden estabilizar de manera indirecta la coagulación o agregación mediante la conservación de carga de la partícula y mediante la modificación de la capa más externa de la partícula. Diversos complejos procesos químicos superficiales son previstos y se han identificado sólo por un pequeño número de sistemas modelado de partículas. Polielectrolitos se han utilizado para modificar las propiedades superficiales y las interacciones entre las partículas y su entorno. Las NPs se están utilizando en una amplia gama de tecnologías, incluyendo la adhesión, la lubricación, la estabilización, y la floculación de dispersiones coloidales controlada [65].

Tanto las propiedades físicas y químicas se derivan de origen atómico y molecular de una manera compleja. Se requieren modelos mecánicos cuánticos complejos para predecir la evolución de dichas propiedades con el tamaño de partícula, y se necesitan condiciones típicamente muy bien definidos para comparar los experimentos y predicciones teóricas.

En la escala nanométrica, las interacciones partícula-partícula están dominadas por las fuerzas de Van der Waals, interacciones polares y electrostáticas más fuertes o interacciones covalentes. La interacción interpartícula determina la agregación de partículas dependiendo de la viscosidad y polaridad del fluido. Mediante la modificación de la capa superficial, la tendencia de un coloide a coagular puede ser aumentada u obstaculizada. En el caso de las NPs suspendidas en el aire, las cargas pueden ser acumuladas por procesos físicos como la descarga lumínica o fotoemisión. En los líquidos, la carga de las partículas puede estabilizarse mediante procesos electroquímicos en las superficies. Los detalles de las fuerzas de interacción entre NPs y fluido son de importancia clave para describir los procesos físicos y químicos y la evolución temporal de las NPs libres. Estas interacciones siguen siendo difíciles de caracterizar debido a la pequeña cantidad de moléculas implicadas en la capa superficial activa., donde tanto la energía superficial como la carga y la solvatación son parámetros relevantes a considerar.

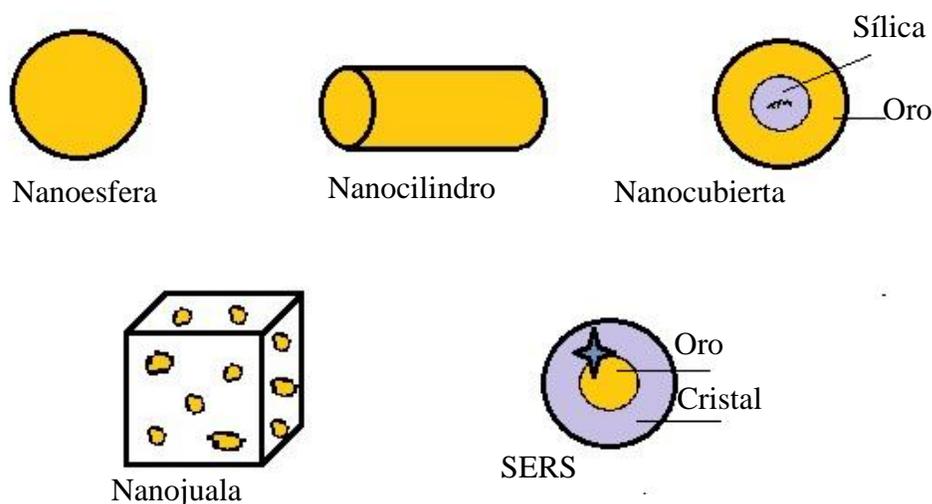
Las fuerzas de interacción, atractivas o repulsivas, determinan de manera crucial el comportamiento de las NPs individuales y colectivas; resultando en agregados y / o aglomerados. En las suspensiones de gases, la agregación está determinada fundamentalmente por el tamaño y la difusión, y la coagulación típicamente ocurre más rápido que en la fase líquida, ya que el coeficiente de atracción está más cerca de la unidad que en los líquidos [66].

### **II.3.1.- Nanopartículas de oro**

Las NPs de metales nobles, específicamente las AuNPs, exhiben excelentes propiedades físicas, químicas y biológicas que son intrínsecas a su tamaño nanométrico. En el área de la óptica es de especial atención sus propiedades fototérmicas, que al ser activadas por la presencia de luz láser desprenden calor, actuando como auténticos nanocalefactores [67].

El oro es un metal blando y maleable, muy resistente a la acción química de los oxidantes. Pertenece al grupo de los metales de transición, a los que caracteriza su elevada dureza, el tener puntos de ebullición y fusión elevados y ser buenos conductores de la electricidad y el calor [68].

Las AuNPs pueden ser preparadas fácilmente, obteniéndose sistemas coloidales mono-dispersos estables con un tamaño entre 1 nm y 150 nm y una distribución de tamaños bien controlada. Se tiene registro de distintos tipos de AuNPs dependientes del método de preparación que utiliza diversas técnicas, donde se diferencian por el tamaño, la forma y las propiedades físicas. En la Figura II.2 se representan algunos ejemplos de las principales formas de AuNPs: nanoesferas, nanocilindros, nanocubiertas, nanojaulas, NPs y SERS (Espectroscopía *Raman* de Superficie Amplificada) [69].



**Figura II.2.-** Principales nanoestructuras de contenido de oro

La obtención de nanoesferas de oro se puede dar mediante la reducción controlada de cloruro de oro usando distintos agentes reductores y condiciones, pudiendo alcanzar de 2 a 100 nm. En 1857, *Michael Faraday* fue el primero en preparar oro coloidal por reducción de cloruro de oro con fósforo, obteniendo un color rojo resultante atribuido a la obtención de partículas de diminuto tamaño [70]. Dicha pigmentación del oro coloidal fue corroborada por *Gustav Mie* años más tarde, como dependiente del tamaño de las partículas [71]. Con base en estas investigaciones, durante los últimos años los estudios para la preparación de AuNPs se han orientado a la reducción de sales de

---

Dinámica de la respuesta mecano-óptica no lineal en nanopartículas metálicas integradas en distribuciones aleatorias

---

oro, utilizando generalmente citrato como agente reductor y empleando agentes estabilizantes que prevengan la aglomeración, para alcanzar AuNPs prácticamente monodispersas y de tamaño controlado [72].

Técnicas de síntesis electroquímica o deposición electroquímica de oro en el interior de los poros de plantillas de policarbonato o alúmina, han permitido obtener AuNPs con formas distintas a la esférica. Síntesis mediada por semillas o procedimientos de bio-reducción especialmente permiten adquirir AuNPs de nanocilindro. Las AuNPs de tipo nanocubierta pueden ser obtenidas por técnicas de recubrimiento de sílica o granos de polímero con cubiertas de oro de espesor variable [73].

Las AuNPs pueden ser fácilmente funcionalizadas y bioconjugadas, modificando sus propiedades superficiales. Una AuNP de 2 nm de diámetro de núcleo podría, en principio, ser conjugada a aproximadamente 100 moléculas en los ligandos disponibles [74]. La funcionalización de las AuNPs se realiza generalmente mediante enlaces tiol, no obstante, también muestran afinidad por los grupos amino, fosfito y bisulfito [75]. Se ha generado un amplio rango de aplicación de las AuNPs como resultado de las numerosas moléculas que han sido ligadas a la superficie de las AuNPs con distintos propósitos [76].

La base en los cambios de las propiedades físicas de materiales nanométricos con respecto a su equivalente macrométrico, radica en que el punto de fusión disminuye, generalmente, como consecuencia de su gran área superficial específica y el mayor número de átomos en la superficie, como se muestra en la Tabla II.1, donde se ejemplifica la comparativa entre los puntos de fusión y ebullición de las AuNPs contra el oro a escala macrométrica. Esta alteración afecta al comportamiento termodinámico del volumen de la NP. Los átomos de la superficie necesitan menos energía para moverse porque hay menos átomos en el interior de la NP y necesitan menor energía para vencer las fuerzas intermoleculares de atracción [77].

**Tabla II.1.-** Comparativa de los puntos de fusión y ebullición para macro y nano partículas de oro [77]

	Diámetro (nm)	Punto de Fusión (°C)	Punto de Ebullición (°C)
Macropartículas de oro	-	1064	2856
Nanopartículas de oro	1	20	
	2	120	
	2.5	300	
	4	600	
	6	800	
	>20	1000	

Las propiedades ópticas de las NPs de algunos metales como oro, plata y los semiconductores, se producen por la interacción entre el plasmón de la superficie de las NPs y la onda electromagnética incidente, produciéndose un efecto cuántico como consecuencia del cambio de la estructura electrónica inducida por el tamaño y la forma de la NP.

La longitud de onda absorbida es aquella, cuya energía hace que el plasmón de la superficie de la NP vibre con la misma longitud de onda que la onda absorbida. Esto genera el color que adquiere una NP sobre la que incide un rayo de luz. La NP sobre la que actúa una luz en la que están presentes todas las longitudes de onda en el espectro visible 400-700 nm, se visualiza de color blanco; si la NP absorbe alguna longitud de onda, cambiará el color que percibe el ojo y el color de la luz transmitida de la NP [77]. Algunos colores visibles más comunes en las AuNPs dependientes de su tamaño, se muestran en la Tabla II.2.

**Tabla II.2.-** Comparativa de los colores de las partículas de oro según su tamaño y forma [77]

	Diámetro (nm)	Forma geométrica	Color
Macropartículas de oro	-	Aglomerado	Amarillo
Nanopartículas de oro	25	Esfera	Rojo
	50	Esfera	Verde
	100	Esfera	Naranja

### II.3.2.- Nanopartículas de platino

El platino es el elemento químico ocupado como aditivo y catalizador, es un metal de transición con propiedades conductoras y semiconductoras dependiendo de la localización de sus átomos. Propiedades que destacan en el platino como la conductividad eléctrica y la conductividad térmica, indispensables para generar nuevas aplicaciones [78].

El platino se considera un metal de transición blanco grisáceo, pesado, maleable y dúctil; resistente a la corrosión y que se encuentra en distintos minerales, frecuentemente junto con níquel y cobre. Sus características más atractivas son el que es relativamente resistente al ataque químico, tiene unas buenas propiedades físicas a temperaturas altas, y propiedades eléctricas altamente llamativas para distintas aplicaciones industriales. El platino no se oxida con el aire, pero puede reaccionar, dependiendo de las condiciones, con cianuros, halógenos, azufre, plomo, silicio y otros elementos, así como con algunos óxidos básicos fundidos [79].

Las NPs de platino (PtNPs) habitualmente se presentan en forma de una suspensión o coloide de las partículas sub-micras de tamaño de platino en un fluido que generalmente es agua. Las PtNPs se pueden obtener con tamaños aproximadamente entre 2 y 20 nanómetros, dependiendo de las condiciones de reacción. Y es posible observarlas con una gran variedad de formas incluyendo esferas, barras, cubos y tetraedros. Debido a las propiedades antioxidantes de las PtNPs, son sujeto de profundas investigaciones con el fin de brindar aplicaciones potenciales en una amplia variedad de áreas, incluyendo la nanotecnología, la química, la medicina y la síntesis de nuevos materiales.

Dinámica de la respuesta mecano-óptica no lineal en nanopartículas metálicas integradas en distribuciones aleatorias

con propiedades únicas. Recientemente, PtNPs coloidales han sido usadas como catalizadores y fotocatalizadores en solución. Partículas de platino en coloides acuosos son principalmente preparados mediante la reducción de una sal de platino mediante hidrógeno, fotoquímica, pulso radiolítico, o métodos térmicos [80].

PtNPs se obtienen por reducción de hexacloroplatinato. Esto es cuando una solución se agita rápidamente mientras que se añade un agente reductor como gas hidrógeno, haciendo que los iones de platino se reduzcan a átomos de platino neutros. A medida que más y más de estos átomos de platino se forman, la solución se vuelve sobresaturada y el platino rápidamente comienza a precipitar en forma de partículas sub-nanométricas. A medida que avanza la reacción, se añaden átomos de platino a estos núcleos, que crecen en tamaño. Si la solución se excitó lo suficiente, las partículas producidas serán de tamaño y forma más uniformes [81].

Las PtNPs pueden presentar posibles problemas de seguridad tanto médica como para el medio ambiente, debido a la alta relación de superficie a volumen, que al combinar con las partículas de algunos metales muy reactivos o catalíticos producen efectos nocivos. En particular, las NPs inhaladas pueden plantear riesgos para la salud, causando inflamación y enfermedades en el pulmón [82].

Las principales propiedades físico-químicas del oro y el platino en bruto se muestran en la Tabla II.3, para poder tener un panorama amplio de las características de estos elementos en su estado elemental.

**Tabla II. 3.-** Comparativa de las principales características del oro [68] y el platino [78]

Información general		
Nombre, símbolo, número:	Oro, Au, 79	Platino, Pt, 78
Serie química:	Metales de transición	Metales de transición
Grupo, período, bloque:	11, 6, d	10, 6, d
Densidad:	19300 kg/m <sup>3</sup>	21450 kg/m <sup>3</sup>

Apariencia:	Amarillo metálico	Blanco grisáceo
Propiedades atómicas		
Masa atómica:	196.966569 u	195.078 u
Radio medio:	135 pm	135 pm
Radio atómico:	174 pm	177 pm
Radio covalente:	144 pm	128 pm
Radio de van der <i>Walls</i> :	166 pm	175 pm
Configuración electrónica:	[Xe] 4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>1</sup>	[Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>9</sup> 6s <sup>1</sup>
Electrones por nivel de energía:	2,8,18,32,18,1	2, 8, 18, 6 K
Estado(s) de oxidación:	3, 1 (anfótero)	2, 4 (basicidad media)
Estructura cristalina:	Cúbica centrada en las caras	Cúbica centrada en las caras
Propiedades físicas		
Estado ordinario:	Sólido	Sólido
Punto de fusión:	1063 °C	2041,4 K
Punto de ebullición:	2600 °C	3825 °C
Entalpía de vaporización:	334,4 kJ/mol	510 kJ/mol
Entalpía de fusión:	12,55 kJ/mol	19,6 kJ/mol
Presión de vapor:	0,000237 Pa a 1337 K	0,0312 Pa a 2045 K
Velocidad del sonido:	1.740 m/s a 293.15 K (20 °C)	2680 m/s a 293.15 K (20 °C)
Electronegatividad:	2,54	2,28 (Pauling)
Calor específico:	128 J/(K·kg)	130 J/(kg·K)
Conductividad eléctrica:	45,5 × 10 <sup>6</sup> S/m	9,66 × 10 <sup>6</sup> /m Ω
Conductividad térmica:	317 W/(K·m)	71,6 W/(m·K)
Resistencia eléctrica:	2.35 μΩ·cm	10.6 μΩ·cm

### II.3.3.- Nanopartículas bimetálicas

Hoy en día el estudio de los coloides o NPs metálicas se ha convertido en un tema de gran interés gracias a la transformación de las propiedades catalíticas, electrónicas y ópticas, como resultado de la combinación de diferentes metales, las cuales no son equivalentes al material de origen ni del átomo por separado [83], ya sea como una aleación o como una estructura núcleo-coraza [84].

Una de esas características que se ven modificadas y de primordial importancia para este estudio son las propiedades ópticas, a través de la resonancia de plasmones de superficie con luz visible y con frecuencias bien definidas [85]. Por lo que el oro y la plata han sido los elementos más estudiados principalmente por su estabilidad química. La distribución de las NPs de oro y plata pueden formar aleaciones miscibles en todo el rango de composición y las redes cristalinas, por lo que se vuelve difícil de controlar y aún no se precisa si se pueden o no obtener geometrías núcleo puro [86].

Existen dos principales grupos de NPs bimetálicas. Las NPs aleadas, que son producidas por la mezcla homogénea entre dos metales [87]; y las NPs Core/Shell, obtenidas por nucleación heterogénea directa y un crecimiento de los metales precursores sobre la superficie de NPs preformadas, denominadas semillas o núcleos [88]. Los métodos de preparación para NPs bimetálicas no dependen del tipo de estructura que presenten, y pueden ser divididos en dos categorías, una por reducción sucesiva de un metal sobre el núcleo de otro [89], y la segunda por coreducción simultánea de dos tipos de iones metálicos con o sin agente protector [90]. Tanto el ámbito científico e industrial se han visto fuertemente atraídos por las nanoestructuras de tipo Core/Shell debido a sus propiedades ópticas/electrónicas, catalíticas, y entre otras aplicaciones médicas [91]; las que son atribuidas por la adición de un segundo metal en forma de cascara, y la relación entre el diámetro del núcleo y el espesor del recubrimiento; este recubrimiento adiciona control sobre las propiedades físicas y químicas de las NPs, teniendo como resultado final propiedades distintas a las de sus correspondientes partículas monometálicas [92]. Varias composiciones de NPs de tipo Core/Shell compuestas por uno o ambos de estos elementos, ya han sido reportadas, tales como: Au/Ru, Au/Ag, Au/Pd, Ag/Pd y Ag/Pt [93-95].

Las soluciones coloidales se clasifican de acuerdo con las características de la fase dispersa o discontinua y de la fase dispersante o continua. Una solución coloidal en que la fase dispersa es un sólido que se llama suspensoide o gel y si la fase dispersa es un líquido se llama emulsoide o sol. Al mismo tiempo, se pueden clasificar de acuerdo al ambiente que rodea a la partícula coloidal en:

- Coloide liófilo o de afinidad con el solvente, tienen características comunes con el solvente, tal como grupos hidroxilos capaces de formar enlaces de hidrógeno tipo puente. Una característica fundamental es que no son termodinámicamente estables, aunque poseen una estabilidad de tipo cinético que les permite mantenerse en estado disperso durante largos periodos de tiempo.
- Coloide liofóbico sin afinidad por el solvente, poseen una gran atracción entre la fase dispersa y el medio dispersante.

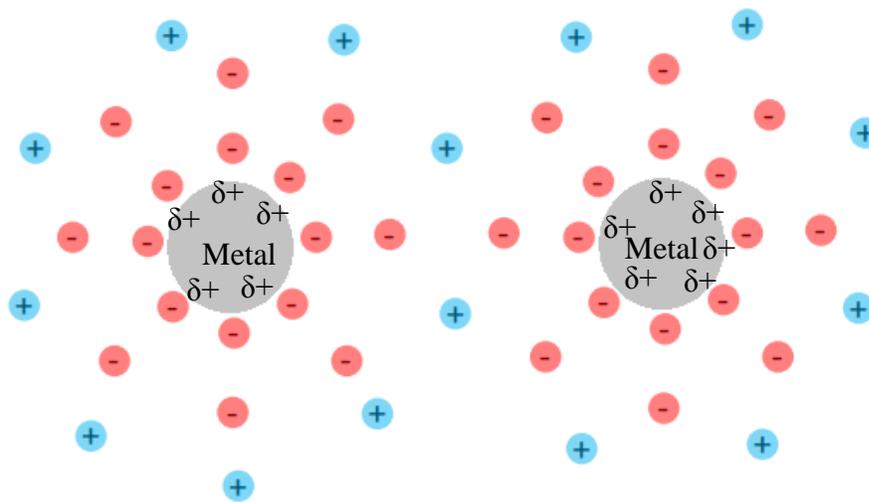
Si el solvente es agua, los términos que se utilizan son hidrófilo para los coloides con afinidad al agua, e hidrófobo para los que presentan aversión a ella [96].

A medida que el tamaño de las partículas disminuye, su área superficial aumenta, un parámetro importante a considerar en la catálisis y la electrocatálisis de metales soportados que están altamente dispersados. Los efectos cuánticos dependientes del tamaño de las NPs ocurren ya que las bandas de conducción presentes en un bloque de metal en las NPs están ausentes y en su lugar habría estados discretos en el borde de la banda. Por lo tanto, los electrones podrían experimentar confinamiento cuántico en las partículas metálicas más pequeñas [97].

Un aspecto crucial es la estabilización de las partículas metálicas en el medio de dispersión, ya que dos partículas separadas a una distancia pequeña pueden ser atraídas entre sí por fuerzas de Van der Waals. En ausencia de fuerzas repulsivas que contrarresten a las anteriores, las partículas que son inestables y tienden a aglomerarse; por ello es necesaria la utilización de un agente estabilizante que origine una fuerza de repulsión que se contraponga a las fuerzas de Van der Waals. Así, las principales fuerzas que actúan en los sistemas coloidales son: las fuerzas atractivas de Van der Waals, y las fuerzas de repulsión electrostáticas y estéricas [98].

La estabilización se puede dar por efectos electrostáticos, por impedimento estérico o por una combinación de ellos.

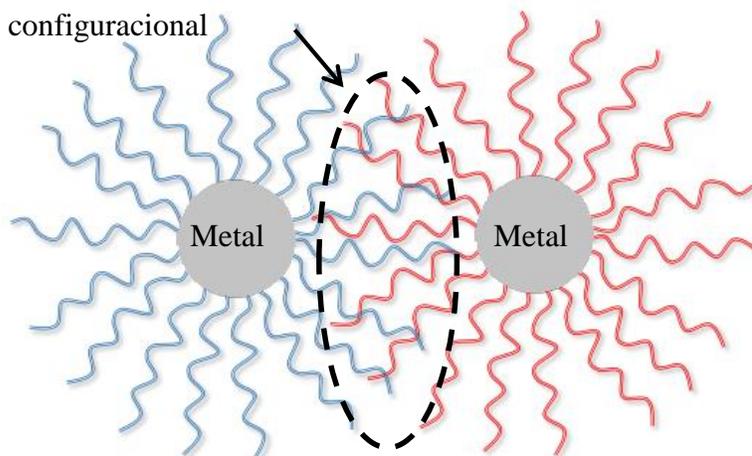
**Estabilización electrostática:** Este tipo de estabilización se puede obtener con el uso de compuestos iónicos disueltos en solución. La presencia de iones sobre la superficie de las partículas y sus respectivos contra-iones, producen una doble capa cada una opuesta a la otra, a su alrededor. Esto genera una repulsión de tipo electrostático entre las partículas y evita la agregación si la diferencia de potencial en la doble capa es lo suficientemente alta, como se muestra en la Figura II.3.



**Figura II.3.-** Estabilización electrostática

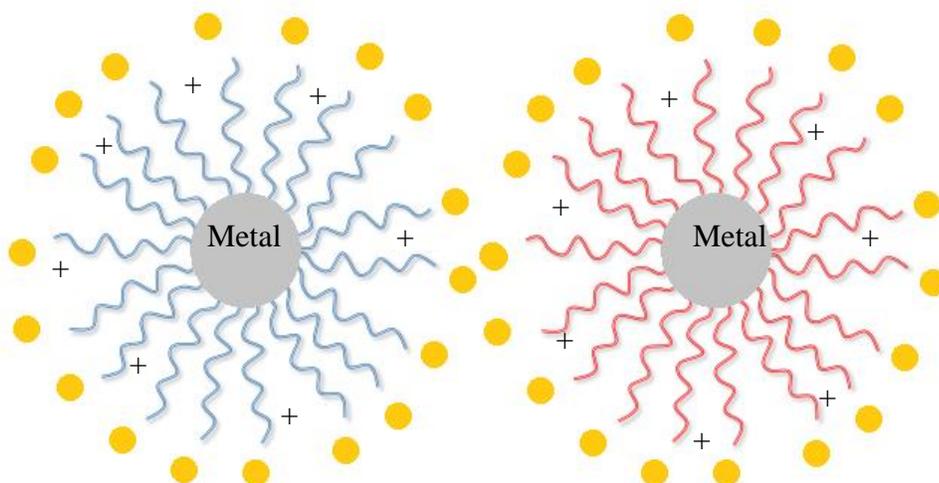
**Estabilización estérica:** La adsorción de moléculas o la coordinación de ligandos sobre la superficie de las partículas proporcionan una capa protectora que evita la agregación, visible en la Figura II.4. Cuando dos capas protectoras comienzan a interpenetrarse se da un aumento local de la concentración de moléculas absorbidas, originando una repulsión osmótica ya que el disolvente trata de restablecer el equilibrio mediante la dilución de las moléculas y separando de este modo las partículas.

Región de alta concentración local y  
restricción configuracional



**Figura II.4.-** Estabilización estérica

**Estabilización electrostérica:** Es la combinación de la estabilización electrostática y la estérica. Los compuestos usados como agentes tenso-activos iónicos contienen un grupo polar capaz de generar una doble capa eléctrica y una cadena lipofílica capaz de proporcionar la repulsión estérica, ejemplificado en la Figura II.5 [96].



**Figura II.5.-** Estabilización electrostérica

En el caso de las propiedades ópticas de las NPs bimetálicas, existe una un tanto desconocida, que se basa en atrapar la luz en la superficie del metal, convirtiéndola en una onda más compleja que la luz normal, ya que involucra a los electrones libres presentes y no sólo al campo

---

electromagnético. Esta compleja onda recibe el nombre de “Plasmón de Superficie”. A nivel másico, estos plasmones se conciben como sumideros de energía ya que los electrones libres involucrados disipan energía en forma de calor, perdiendo más de la mitad de la intensidad de luz que lleva tras haber recorrido una décima de milímetro. Esta pérdida representa un inconveniente en dispositivos metálicos ópticos que envíen información de un lugar a otro. Pero con la miniaturización de los componentes electrónicos ha surgido la necesidad de transportar información a escalas de unas pocas micras, además del surgimiento de nuevas técnicas que nos permiten crear y estudiar estructuras nanométricas; aumentando las propiedades de los plasmones de superficie, dando así mucha importancia a este fenómeno a nivel nanométrico [99].

El auto ensamblado y la excepcional utilidad como catalizadores son las principales propiedades de las NPs metálicas. Su elevada reactividad química es consecuencia de su elevada superficie específica y del importante número de átomos en la superficie que originan una elevada energía de superficie de las NPs.

Un caso particular del comportamiento catalítico de las NPs, es la fotocatalisis. Que está presente cuando la luz tiene una apropiada energía capaz de mover algún electrón de la banda de valencia a la banda de conducción de las NPs de  $\text{TiO}_2$ , produciéndose pares de electrón-agujero, llamados excitones. La utilización de nano-óxidos-metálicos como el  $\text{TiO}_2$  es muy variada e importante en aplicaciones medioambientales [77]. Sumado a esto, tienen importantes propiedades catalíticas como consecuencia de la gran actividad química de su superficie; al cambiar su forma cristalina, adoptando formas poliédricas, se incrementa el número de bordes y esquinas; se incrementa su solubilidad y tiene una mayor capacidad de absorción, por ello es el medio en el cual se dispersarán las Au-Pt NPs utilizadas para esta investigación.

Al modificarse la estructura atómica en la escala nanométrica de los materiales, se tornan más resistentes y adquieren propiedades mecánicas superiores a las de los macro materiales. Se incrementa su dureza y su resistencia su dureza y su resistencia, siguiendo, generalmente, un crecimiento inversamente proporcional a su diámetro, descrito por la Ley de *Hall Petch* [100].

Una propiedad importante de algunas NPs es su mayor capacidad de deformación a tensión, antes de la ruptura, sin merma de su resistencia, pudiendo alcanzarse la resistencia máxima teórica del material. Este comportamiento es debido a que la estructura del nanocrystal carece prácticamente de defectos. Teniendo la capacidad de soportar tensiones externas muy elevadas, sin que se produzca la dislocación de la estructura del nanocrystal y sin que se manifiesten fracturas [77].

#### **II.4.- Plasmón de resonancia de superficie**

Los electrones libres en la banda de conducción, en la superficie de las NPs metálicas, en presencia del campo electromagnético oscilante provocado por un haz de luz incidente, experimentan una oscilación colectiva y coherente de estos electrones, permitiendo la polarización de las cargas en la superficie. Este proceso es resonante a una frecuencia de la luz en particular, denominada Resonancia de Plasmón Superficial (SPR), que se encuentra dentro del rango del espectro electromagnético IR-Visible-UV [101].

La frecuencia de absorción de una SPR depende de factores como la morfología, composición, distancia intermolecular, propiedades dieléctricas del metal, así como las del medio circundante de las partículas que afectan la densidad de carga en la superficie de la NP. El número de picos de absorción es determinado por el número de modos en que una NP dada puede ser polarizada. La respuesta óptica, lineal o no lineal, de las NPs metálicas está relacionada con la oscilación de los electrones libres de la superficie dentro de un potencial de Coulomb, formado por el núcleo iónico de la NP cargado positivamente [102].

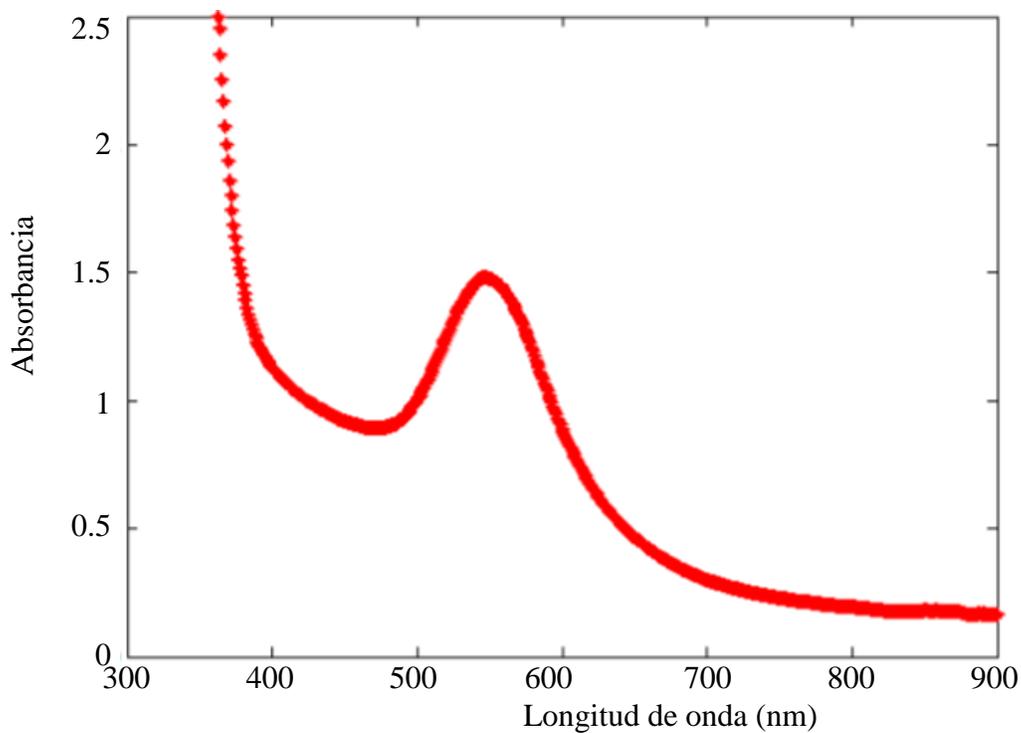
Las NPs de los metales nobles como el oro y la plata poseen una fuerte banda SPR en el campo visible de espectro electromagnético, por lo que han captado mayor interés para diversas aplicaciones en el campo de la óptica y la imagen [103]. La posibilidad de modificar las frecuencias de resonancia es el origen de las importantes propiedades óptico-electrónicas de las NPs de oro y de plata principalmente.

Cuando se trabaja con partículas bimetálicas, la SPR depende de la composición o la distribución de los dos metales [104]. Para partículas de tipo aleadas, que poseen dos tipos de metales homogéneamente distribuidos, la SPR presenta un único pico de absorción, cuyo valor se encuentra

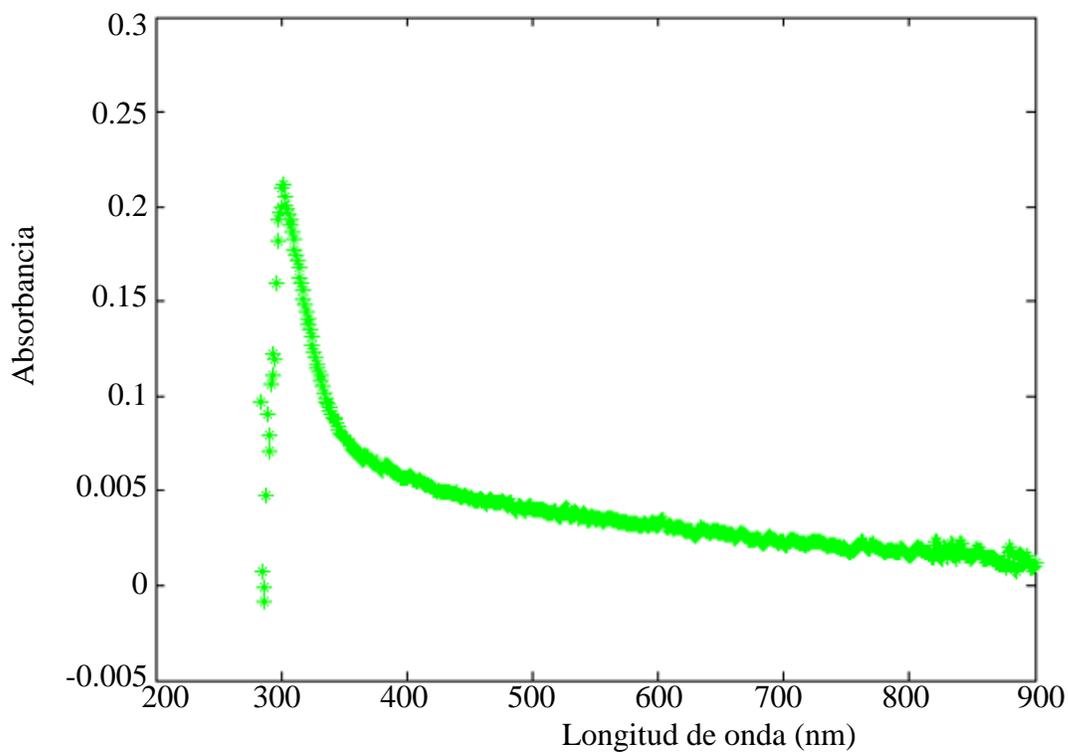
entre los correspondientes a sus materiales componentes [105]. Para estructuras de tipo Core/Shell, donde uno de los dos metales constituye el núcleo de la estructura, y el otro la capa externa o recubrimiento, se visualizan dos bandas SPR, correspondientes a las de sus componentes metálicos, pero debido a la interface entre el núcleo y la capa, las posiciones de ambos picos se encuentran desplazados [106].

En una dispersión coloidal de AuNPs de tamaño  $d < 30$  nm, la RPS absorbe la luz de la zona visible del espectro electromagnético de color azul-verde ( $\lambda = 450$  nm) y producen una luz reflejada de color rojo ( $\lambda \approx 700$  nm), tomando la disolución coloidal un color rojo intenso. A medida que las AuNPs aumentan su tamaño, la longitud de onda del RPS, relacionada con la luz absorbida, se desplaza hacia la zona visible del espectro electromagnético de longitudes de onda mayores (de menor energía), que corresponden al color rojo; se absorbe la luz roja y se refleja la luz azul y la solución coloidal presentará una coloración azul (azul pálido o color púrpura). Cuando el tamaño de la partícula de oro aumenta hasta alcanzar dimensiones macroscópicas, las longitudes de onda de la RPS se desplazan a la zona de la luz infrarroja del espectro y la mayor parte de las longitudes de onda del campo visible son reflejadas (no absorbidas), presentando la dispersión coloidal un color claro translúcido. Una notable característica espectroscópica de las NPs metálicas es que dan lugar a una aguda e intensa banda de absorción [107].

La Figura II.6 muestra el espectro de absorción UV-Visible de la solución de Au-Pt NPs en  $\text{TiO}_2$  en relación 1:1. Presentando una banda de resonancia del plasmón de superficie aproximadamente de 547 nm. No es posible observar de forma clara la contribución del Pt debido a la mayor fotoreducción del Au. El plasmón de la solución se encuentra más cercano al del oro como resultado de la ganancia de más electrones consecuencia de verse más favorecido a reducirse. La Figura II.7 indica el espectro de absorción UV-visible de una película delgada de  $\text{TiO}_2$  incorporada con Au-Pt NPs [108].



**Figura II.6.-** Espectro de absorción de la solución TiO<sub>2</sub> con Au-Pt NPs [108]



**Figura II.7.-** Espectro de absorción de la película de TiO<sub>2</sub> con Au-Pt NPs [108]

De ambas figuras, se observan diferencias significativas. Para el caso de la película, la banda de resonancia del plasmón de superficie se encuentra aproximadamente en 303 nm y se produce una menor absorbancia de alrededor de 0.206. Al formarse la película se genera un cambio sustancial en su comportamiento, recorriéndose el pico de absorción también hacia una longitud de onda más pequeña.

## II.6.- Aplicaciones de las nanopartículas metálicas

El conocimiento de las propiedades y características de las NPs metálicas, ha hecho posible aplicarlas a diversas tecnologías, principalmente en áreas como la electrónica, medicina y la química. Existen otras áreas en donde las NPs de metales y semiconductores principalmente son empleadas no sólo para crear dispositivos de alta precisión, sino que ya forman parte de productos y equipos de uso común, siendo el deporte uno de los sectores donde se ha observado un mayor crecimiento en el uso de las NPs.

A continuación, se presentan algunas de las aplicaciones más usuales de NPs metálicas, cerámicas y poliméricas:

- **Medicina:** Se han creado un tipo de gasas con NPs de plata para ayudar a curar quemaduras graves. Cremas musculares y de articulaciones, desarrolladas con liposomas nanométricos. Así como NPs de silicio que han sido utilizadas para adhesivos dentales. También se han manejado para crear desinfectantes de grado militar, utilizado en aviones para combatir el síndrome respiratorio agudo-severo [109].
- **Deportes:** La empresa NanoDynamics creó una pelota de golf con base de NPs, que corrigen vibraciones y canaliza mejor la energía recibida del palo de golf [110]. Actualmente existe una bicicleta que con una estructura que incorpora nanotubos de carbón [111].
- **Construcción:** Se usa un aditivo a base de NPs como recubrimiento del concreto que refuerza el efecto hidrofóbico en materiales para reducir al mínimo la adhesión de agua y partículas de tierra [109].

Las aplicaciones más notables de las NPs metálicas son con un enfoque más electrónico, y las más comunes son: como electrodos, baterías o celdas de combustible [112]. Como catalizadores para aumentar la cinética de reacciones químicas [113]. Así como la fabricación de diversos dispositivos nanoelectrónicos como circuitos con nanobloques preformados, nanocables metálicos, nanocristales y nanotubos de carbono [114]. Algunos sensores ya cuentan con este tipo de tecnología [115]. En la parte médica sobre todo se han utilizado AuNPs para el tratamiento de células cancerígenas [116]; y como apoyo en métodos para la administración de fármacos de forma magnética [117].

Existe un amplio rango de aplicaciones en el que el tamaño físico de las NPs puede proporcionar unas propiedades mejoradas, en la Tabla II.4, se muestran algunos de estas áreas idóneas para el uso de NPs metálicas o semiconductores dependiendo del tamaño de la NP.

**Tabla II.4.-** Tabla con la longitud característica más apropiada para el uso de las NPs en ciertos campos de aplicación [118]

Campo	Propiedad	Escala de longitud
Electrónica	Longitud de onda electrónica	10-100 nm
	Trayectoria inelástica libre	1-100 nm
	Tunelización	1-10 nm
Magnetismo	Pared de dominio	10-100 nm
	Longitud de dispersión de volteo	1-100 nm
Óptica	pozo cuántico	1-100 nm
	longitud de decaimiento de onda evanescente	10-100 nm
	Profundidad de la piel metálica	10-100 nm
Superconductividad	Longitud del par coherente de <i>Cooper</i>	0.1-100 nm
	Profundidad de penetración <i>Meissner</i>	1-100 nm
Mecánica	Dislocación (defecto cristalino)	1-1000 nm
	Límites de grano	1-10 nm

Dinámica de la respuesta mecano-óptica no lineal en nanopartículas metálicas integradas en distribuciones aleatorias

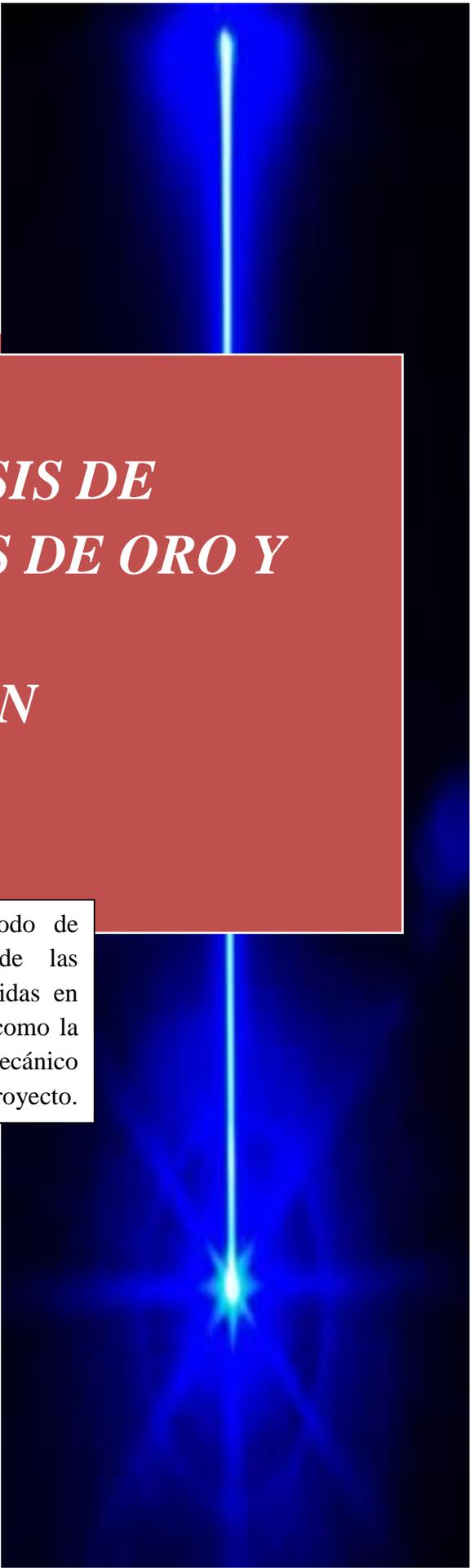
---

---

	Radios de punta de grieta	1-100 nm
	Defecto de nucleación/crecimiento	0.1-10 nm
	Ondulación superficial	1-10 nm
Catálisis	Topología de superficie	1-10 nm
Inmunología	Reconocimiento molecular	1-10 nm

### II.7.- Sumario

En este capítulo se presentaron las bases teóricas que comprenden las nanoestructuras y NPs, teniendo especial atención a las características fundamentales de las Au-Pt NPs, así como algunas de sus aplicaciones actuales. Como se aprecia, existen diversos métodos para la síntesis de NPs metálicas, cada una con sus ventajas y desventajas dependiendo de las propiedades que se buscan por ello es necesario conocer lo más posible de los más importantes para poder realizar la correcta opción para obtener las NPs necesarias para este trabajo. Teniendo a los métodos con procedimientos químicos como los más empleados, por el conveniente para la obtención de NPs uniformes y pequeñas.

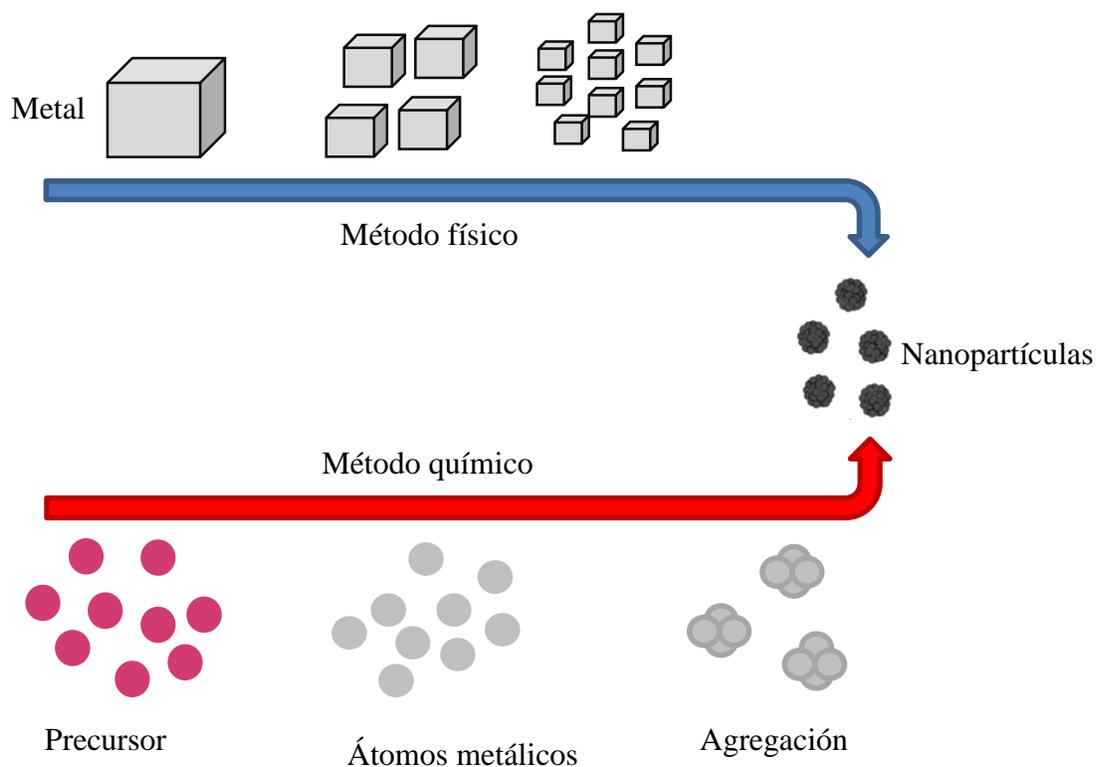


# *Capítulo III. SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE ORO Y PLATINO Y SU CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA Y ESTRUCTURAL*

Este capítulo describe el método de síntesis para la obtención de las nanopartículas de Au-Pt embebidas en una fina película de TiO<sub>2</sub>. Así como la calibración del sistema opto-mecánico necesario para el desarrollo del proyecto.

### III.1.- Métodos para la síntesis de nanopartículas

Durante las últimas décadas se han desarrollado una gran variedad de métodos para la preparación de NPs. Existen dos vertientes principales para la síntesis de NPs metálicas. En primera instancia, los métodos que reducen partículas macroscópicas a tamaño nanométrico por métodos mecánicos, generalmente definidos con el término en inglés “top-down”, que hace referencia al inicio desde un tamaño grande para llegar a uno pequeño. Esta ruta no es demasiado satisfactoria para la preparación de partículas homogéneas en forma y tamaño; y con la desventaja de que tamaños de partícula menores a 10 nm son especialmente difíciles de obtener. Por lo cual, existen procedimientos que son más satisfactorios para generar partículas uniformes, frecuentemente de distintos tamaños, formas y estructuras, generalmente definidos con el término en inglés “bottom-up”, donde se desarrolla a través de la nucleación y aglomeración de átomos metálicos. Estos métodos se inician con átomos que se agregan en una solución o en fase gaseosa para formar partículas de tamaño nanométrico [119]. En la Figura III.1, se visualiza una representación gráfica de estas dos ramas de síntesis de NPs.



**Figura III.1-** Métodos de síntesis de nanopartículas metálicas

Existen básicamente tres amplias áreas de métodos sintéticos para obtener materiales nanoestructurados, que son por métodos físicos, métodos químicos y métodos biológicos. Los métodos físicos, habitualmente se comienza con el material del cual se quieren obtener las NPs y se realiza un procedimiento mecánico. Los métodos químicos conllevan reacciones químicas, generalmente de reducción de iones metálicos para la formación de NPs metálicas o de polimerización de óxidos metálicos para obtener NPs de óxidos metálicos. Por último, se consideran los métodos biológicos como aquellos que emplean algunos organismos vivos, como los hongos o incluso las lombrices de tierra [120].

Entre la amplia variedad de métodos de síntesis manejados actualmente, se mencionan algunos de los más comunes e importantes como: aleado mecánico, desbaste iónico, ablación láser, método de reducción química de una sal metálica, síntesis electroquímica, método sol-gel y rocío pirolítico. Estos últimos dos métodos de síntesis de NPs se describen más a detalle a continuación ya que son parte de la preparación de las muestras con Au-Pt NPs; no obstante, es valioso considerar que continuamente se desarrollan nuevos métodos de obtención de NPs metálicas.

### **III.2.- Síntesis de las nanopartículas por el método sol-gel y deposición por rocío pirolítico**

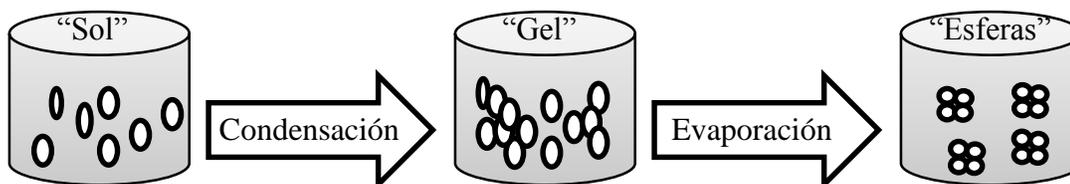
Una gran variedad de técnicas experimentales son aplicadas para la caracterización y el estudio de las propiedades de las NPs metálicas y sus aleaciones. Entre estas técnicas el método de sol-gel es utilizado en la producción de películas muy delgadas de óxidos metálicos para diversos fines. Por ello, se prepararon finas películas sólidas a partir de una solución sol-gel que contenía partículas de dióxido de titanio y Au-Pt NPs. El uso de AuNPs está ampliamente estudiado y al tener PtNPs que presentan un pico de su banda SPR en la región electromagnética ultravioleta, que los vuelve materiales con aplicaciones potenciales en dispositivos de fotón único, para el procesamiento de operaciones cuánticas con fotones de alta energía y en sistemas de conmutación fotoconductoras.

La solución de  $\text{TiO}_2$ , contiene iones de  $\text{Au}^{+3}$  y  $\text{Pt}^{+3}$ . Para la preparación de las AuNPs y PtNPs, se sintetizaron in-situ mediante irradiación directa con una lámpara UV.

En el método sol-gel se puede definir un “sol” es una suspensión coloidal de partículas sólidas en un líquido, y este proceso puede describirse con tres pasos generales:

- **Preparación del “sol”:** El sol puede ser producido a partir de precursores inorgánicos u orgánicos como nitratos o alcóxidos y puede consistir de partículas de óxidos o clústers poliméricos, suspendidas en un solvente. En el proceso Sol-Gel el precursor para la preparación del coloide consiste de un elemento metálico o metaloide acomplejados de diferentes ligandos.
- **Formación del “gel”:** Un gel es una sustancia que contiene un esqueleto solido continuo contiendo una fase liquida. Si una molécula alcanza tamaños macroscópicos, a modo de extenderse a través de toda la solución, se dice que es un gel. El punto de “gelación” es el tiempo en el cual el último enlace es formado para completar la molécula gigante.
- **Eliminación del solvente (secado):** Para este proceso se tienen dos variantes, la primera se realiza mediante evaporación bajo condiciones normales, dando lugar a presión capilar que provoca una contracción de la estructura del gel. Resultando un gel seco, llamado xerogel, normalmente reducido en tamaño por un factor de 5 a 10, comparado con el gel húmedo original. Por otro lado, si el gel húmedo es colocado en una autoclave y sacado bajo condiciones supercríticas, no se da la presión capilar y se presenta una relativa baja contracción en la estructura del gel, y el producto es llamado aerogel. Los xerogeles y aerogeles son muy útiles como sustratos para catalizadores, debido a su alta porosidad y área superficial. La mayoría de los geles son amorfos, no cristalinos, incluso después del sacado, pero muchos cristalizan después de un tratamiento térmico [121].

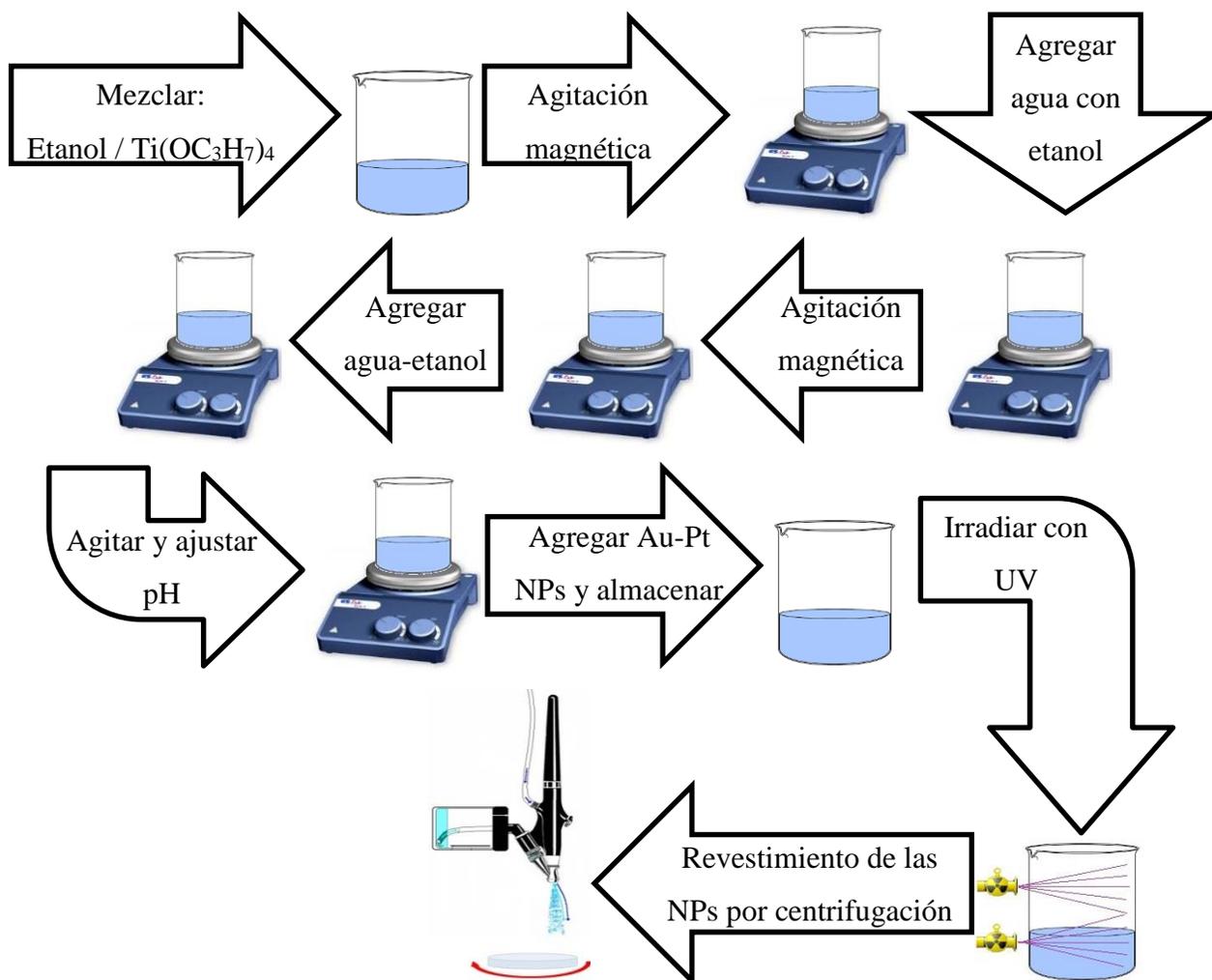
A continuación, en la Figura III.2 se ilustran las etapas del proceso Sol-Gel.



**Figura III21.-** Esquema de las etapas en la elaboración del Sol-Gel

Para la preparación de las muestras nanoestructuradas de oro y platino, en la etapa de preparación del sol, la solución de  $\text{TiO}_2$  se preparó con 0,03 mol de precursor de  $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ , disuelta primero en 200 ml de etanol absoluto y que se fusionó posteriormente con una mezcla de agua-etanol al 30% v/v. El pH se ajustó a 1,25 con ácido clorhídrico. Se dejó reposar la solución en condiciones normales, almacenándola durante una semana previa a la realización de los experimentos de irradiación con luz UV a la solución con las NPs.

Para el agregado de Au y Pt, se tiene una relación de volumen 1:1 para la preparación de las muestras. Empleando soluciones estándar de precursores de Au y Pt en volumen equivalente de 0,7 ml de soluciones metálicas con concentraciones de 1000 mg/L cada una. La ruta de procesamiento implica una relación molar de 0,76% exhibida por una mezcla (Au+Pt) / $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$  contenida en 11,5 ml. La irradiación ultravioleta de aproximadamente  $700 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ , con longitudes de onda de emisión de 320 nm a 390 nm, promueve la reducción fotocatalítica de los iones  $\text{Au}^{+3}$  y  $\text{Pt}^{+3}$ . Teniendo así una solución de  $\text{TiO}_2$  como el solvente y las Au-Pt NPs como el soluto, que será depositada por rocío pirolítico en el aerosol directamente en una placa delgada de vidrio. La eliminación del solvente se obtiene al colocar directamente las NPs en la placa, que se encuentra con una rotación elevada y constante, por medio de un atomizador que logra esparcir las NPs a manera de proyectiles que impacten sobre la placa y queden impregnadas en ella, al tiempo que el solvente se gelatiniza de manera acelerada por la centrifugación de la placa que está siendo revestida. En la Figura III.3 se muestra un diagrama de flujo del protocolo de síntesis de la mezcla para crear las NPs.



**Figura III.3.-** Esquema de las etapas en la elaboración de las Au-Pt NPs

Con este método se lograron fabricar finas películas sólidas de  $TiO_2$  con NPs de Au-Pt y espesor de aproximadamente 200 nm mediante un método de revestimiento por centrifugación.

### III.3.- Caracterización de las muestras de Au-Pt NPs

Las NPs bimetálicas tienen propiedades que las caracterizan, las cuales varían debido a la configuración de análisis. Para realizar las mediciones espectrofotométricas se recurrió a un sistema *Perkin Elmer UV-VIS XLS*. La Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) y Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM), fueron obtenidas por medio de microscopios electrónicos JEM-ARM200CF y Gatan-Ultrascan 1000XP respectivamente. Estas tomas se realizaron con voltajes de aceleración de 80-200 kV. Las

características bimetalicas de los NPs se analizaron mediante Espectrometría de Dispersión de Energía de Rayos X (EDX), con la ayuda del equipo JEOL JSM-7800F en modo de microscopía electrónica de transmisión por barrido (STEM).

#### III.4.- Espectroscopía ultravioleta visible (UV-VIS)

Los coloides metálicos por lo general presentan bandas de absorción en la zona ultravioleta-visible (UV-VIS) dentro del espectro electromagnético, debido a la excitación de la resonancia de plasmón de superficie. Por lo tanto, el espectro UV-VIS es un método conveniente en la caracterización de NPs coloidales, que se basa en la medida de la transmitancia (T) o absorbancia (A) de disoluciones, que se encuentran en cubetas transparentes que tiene un camino óptico, y que contienen sustancias que absorben en la región del espectro electromagnético UV-Visible. La absorción de la radiación UV-VIS, se debe a que se pueden producir cambios en la energía electrónica, o vibracional, y/o rotacional de una molécula o átomo. Normalmente la concentración  $c$  de un analito absorbente está relacionada linealmente con la absorbancia como se representa matemáticamente en la ecuación de la ley de *Beer* [122].

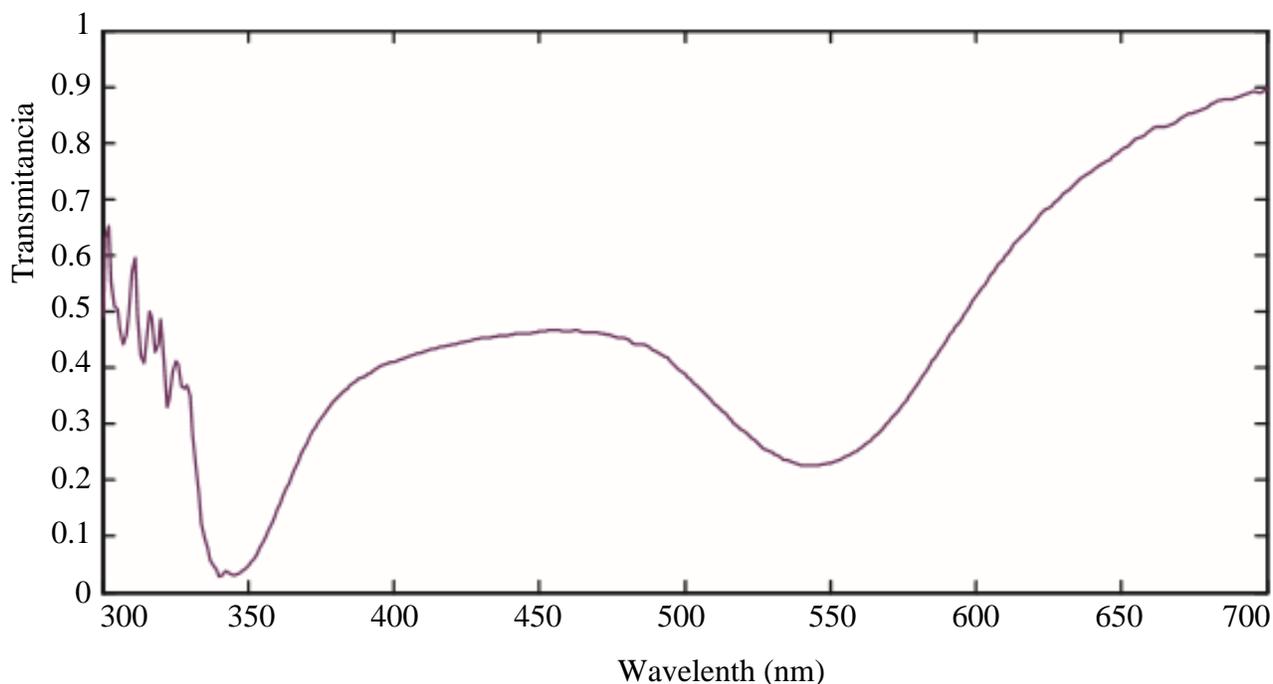
$$A = -\log T = \log \frac{P_0}{P} = \frac{I}{I_0} = \epsilon bc \quad (3.1)$$

Dónde  $P_0$  y  $P$ , son la Potencia radiada y la Potencia emergente respectivamente. Mientras que la Intensidad emergente y la intensidad radiada están representadas por  $I$  e  $I_0$ ,  $\epsilon$  representa la absorptividad,  $b$  el Camino óptico.

El oro es uno de los materiales típicos que muestran picos prominentes de absorción, y por lo tanto se utilizan con frecuencia en cristales de colores y barnices decorativos. Por otro lado, el platino, sólo muestran una amplia absorción en toda la región del espectro UV-VIS, y estos coloides son de color marrón o gris en apariencia [123].

Para simplificar, se evaluó el espectro UV-VIS asociado a las Au-Pt NPs suspendidas en etanol para garantizar evidencias de la respuesta plasmónica de las NPs. En la Figura III.4 se representa

gráficamente la transmitancia que corresponde a las dos bandas distintas de SPR asociadas a los metales Au y Pt en los NPs; con valles cercanos a 550 nm y 340 nm; respectivamente.



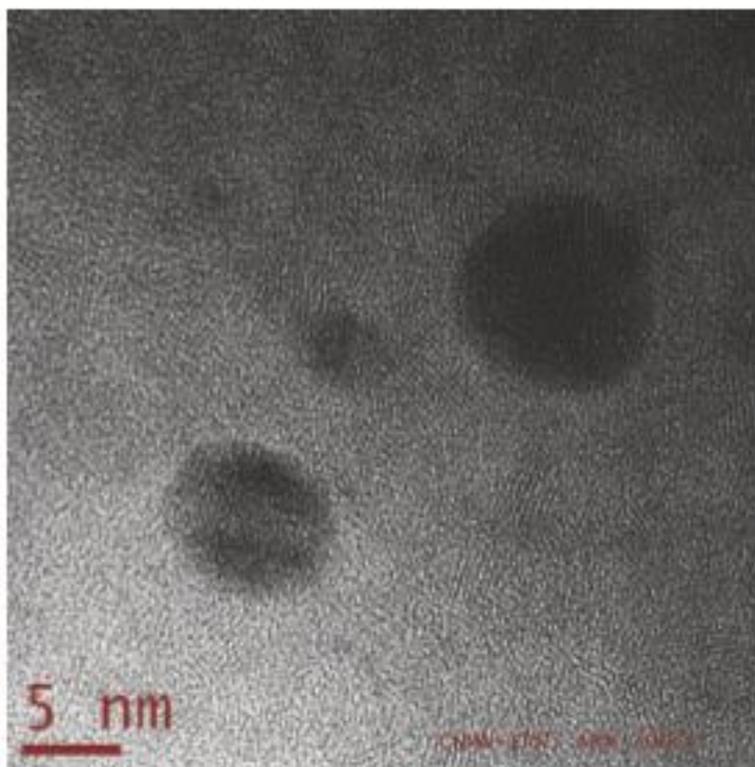
**Figura III.4.-** Espectro de transmitancia de las Au-Pt NPs en una solución de etanol

### III.5.- Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

La Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) es la herramienta de caracterización más utilizada para determinar la forma y el tamaño de las NPs. Aunque existen otros métodos que pueden ser utilizados, El TEM es el único que proporciona imágenes reales de las formas de las nanoestructuras. Con los progresos en las fuentes de emisión de haz de electrones, así como en los correctores de aberración, se ha logrado una Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM), capaz de producir imágenes de las NPs con resolución sub-Angstrom. Así, algunos defectos, como la distorsión, la dislocación y las distancias interatómicas del nanomaterial, se puede observar a partir de imágenes HRTEM.

La preparación de la muestra para TEM, consiste en depositar una gota de la suspensión coloidal sobre la rejilla de cobre para TEM, y permitiendo la evaporación del solvente, de preferencia en una cámara de vacío [123].

Las NPs bimetálicas de Au-Pt fueron observadas por estudios HRTEM en modo de campo brillante. En la Figura III.5 se pueden observar claramente las regiones oscuras que representan las NPs incorporadas en la muestra.



**Figura III.5.-** Imagen TEM de las Au-Pt NPs

Se realizaron mediciones estadísticas nanoscópicas a través de diferentes regiones de las películas para determinar la forma aproximada y el tamaño de las NPs. El tamaño estimado en las películas puede ser geoméricamente descrito por esferas con un tamaño medio cercano a 12 nm.

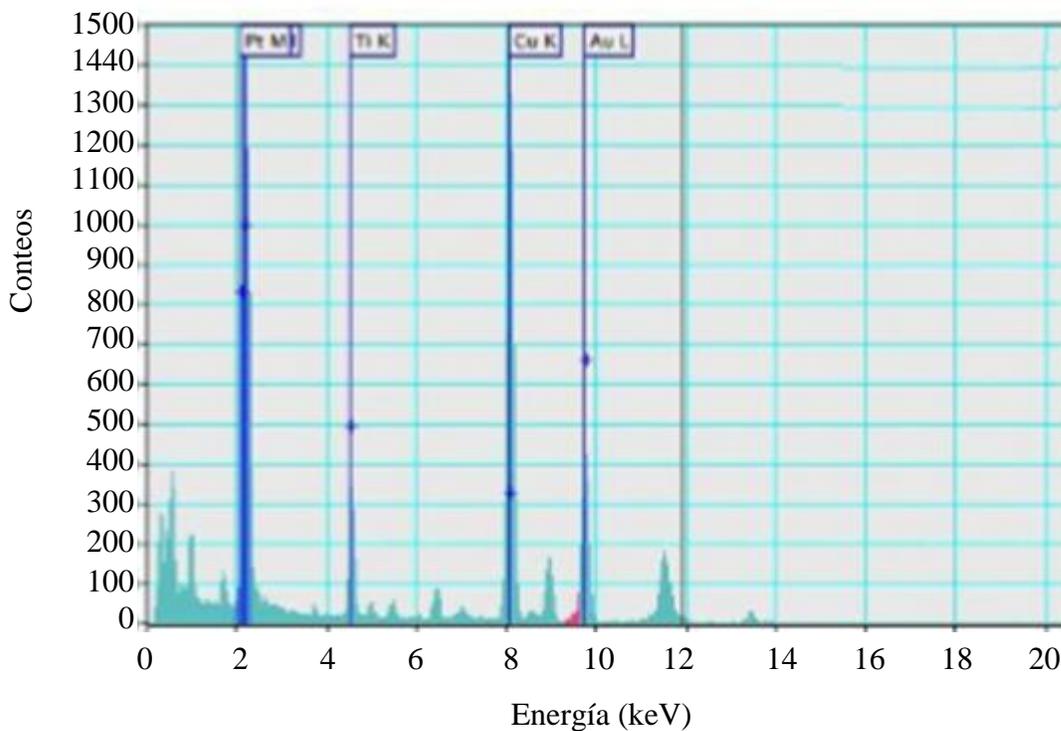
### **III.6.- Espectrometría de Dispersión de Energía de Rayos X**

El microscopio electrónico de barrido (SEM) es un instrumento que permite la observación y caracterización superficial de materiales inorgánicos y orgánicos, proporcionando información morfológica del material analizado. El microscopio electrónico de barrido puede estar equipado con diversos detectores, entre los que se pueden mencionar:

- **Secondary Electron Image (SEI):** Un detector de electrones secundarios para obtener imágenes de alta resolución.
- **Backscattered Electron Image (BEI):** Detector de electrones retrodispersados que permite la obtención de imágenes de composición y topografía de la superficie.
- **Energy Dispersive Spectrometer (EDS):** También conocido por las siglas EDX Detector de energía dispersiva que permite coleccionar los Rayos X generados por la muestra y realizar diversos análisis e imágenes de distribución de elementos en superficies pulidas [124].

La espectroscopía de electrones depende de los niveles de energía únicos de la emisión de fotones (rayos X) o electrones expulsados de los átomos en cuestión. Cuando un electrón o fotón incidente, choca contra un átomo excitado, un electrón de la capa interior es expulsado, dejando un hueco o vacancia en la capa interior. Un electrón de una capa externa llena el agujero mediante la reducción de su energía y simultáneamente el exceso de energía es liberado mediante una emisión de rayos X. Debido a que cada átomo en la tabla periódica posee una estructura electrónica única, con un conjunto único de niveles de energía, los rayos X son característicos del elemento en cuestión. Mediante la medición de la energía de los rayos X se puede determinar la composición química [125].

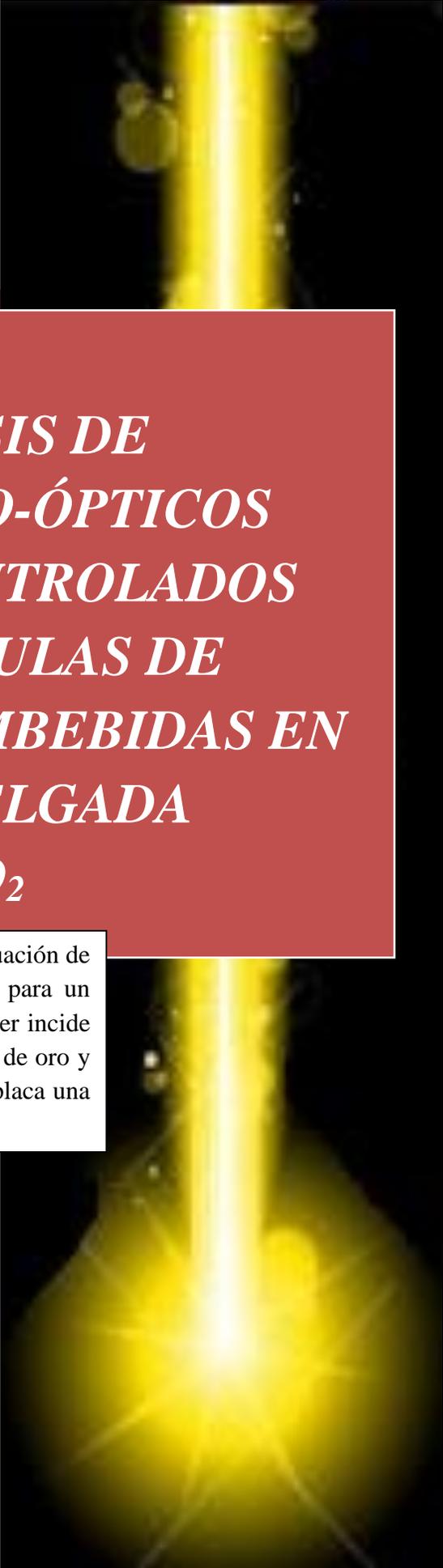
El análisis de EDX permitió el estudio de la composición en los NPs donde se corroboró el contenido elemental simultáneo de oro y platino en las NPs con una composición resultante de Au y Pt que fue de aproximadamente 10: 1. En la Figura III.6 se muestra el resultado de los análisis de EDX para la muestra con Au-Pt NPs.



**Figura III.6.-** Imagen EDX de las Au-Pt NPs

### III.7.-Sumario

En este capítulo se presenta la caracterización de las Au-Pt NPs para entender las morfología, concentración y características de las nanomuestras, teniendo especial atención en el plasmón de superficie, que será de vital importancia para poder comprender los efectos ópticos no lineales que se presentan al interactuar de distintas formas con las NPs. Del mismo modo se describe una breve calibración del sistema láser con respecto a las muestras utilizadas para al momento de realizar los montajes para los procedimientos mecánicos, exista una base óptica de referencia.



*Capítulo IV. ANÁLISIS DE EFECTOS MECANO-ÓPTICOS NO LINEALES CONTROLADOS POR NANOPARTÍCULAS DE ORO Y PLATINO EMBEBIDAS EN UNA PELÍCULA DELGADA GIRATORIA DE  $TiO_2$*

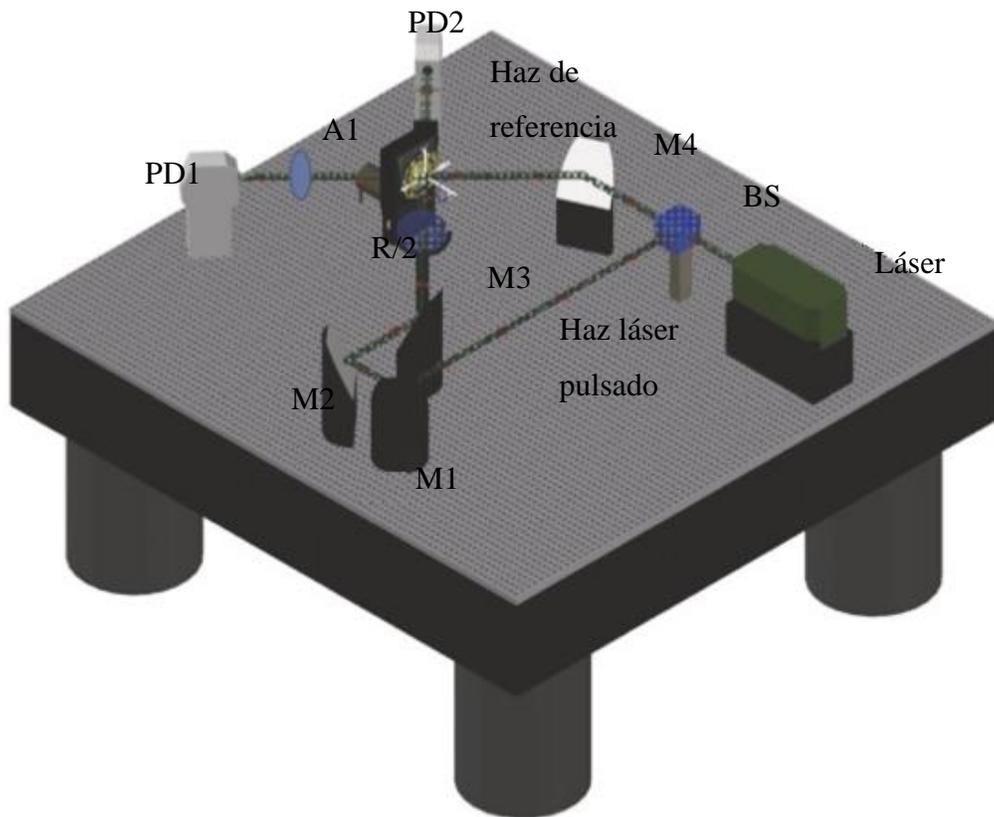
El capítulo IV despliega la evaluación de los efectos ópticos no lineales para un sistema donde un haz de luz láser incide en la muestra de nanopartículas de oro y platino en la misma zona de la placa una vez por giro.

### IV.1.- Introducción

En esta fase experimental se analizó la respuesta óptica no lineal presentada por las Au-Pt NPs bimetálicas incorporadas en una delgada película sólida de  $\text{TiO}_2$  giratoria para investigar la transmitancia óptica no lineal de las nanoestructuras. Se realizaron mediciones ópticas no lineales de tercer orden utilizando pulsos de nanosegundos a diferentes frecuencias de un haz láser. Las evaluaciones se basaron en el cambio en la irradiación óptica en diferentes áreas de la muestra conectadas a un dispositivo que genera velocidad angular controlada de la película para estudiar distribuciones aleatorias de NPs. Asociando los resultados obtenidos, se demuestra la existencia del efecto de la absorción, y se fomentan estudios más progresivos.

### IV.2 Esquema experimental del sistema mecano-óptico

En la Figura IV.1 se esquematiza la configuración experimental empleada para medir la respuesta óptica no lineal de tercer orden mostrada por la muestra en rotación mecánica.

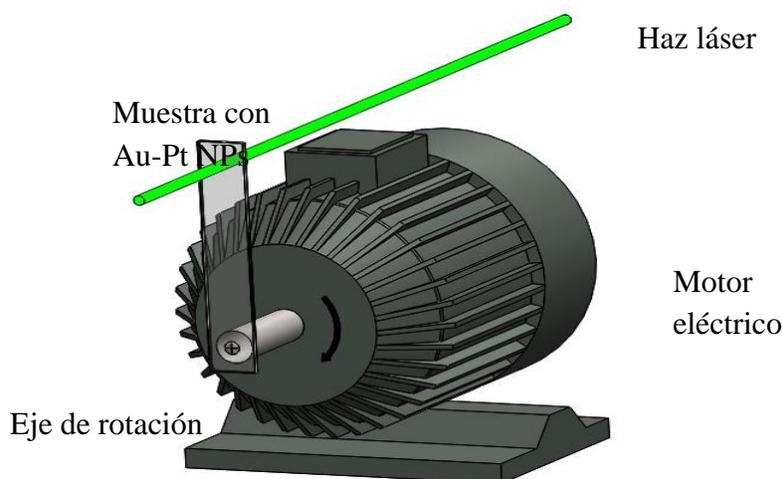


**Figura IV.1.-** Configuración experimental para la modulación mecánica no lineal controlada por la frecuencia de rotación de una muestra con Au-Pt NPs [126]

En el esquema se representan como M1-4 a los espejos totalmente reflectantes, configurados de modo que reflejen a los haces láser en la dirección deseada, una vez que la luz atraviesa un divisor de luz, BS, que conduce el camino óptico en dos ramificaciones. El haz láser una vez que haya atravesado por la muestra de NPs que se encuentra girando, impacta en el sensor óptico PIN, PD1 y PD2, de la marca Newport® Modelo 818-BB-20. Este fotodetector, recibe una señal analógica de la luz, la cual es registrada como una variación en el voltaje del PIN debido al cambio de intensidad de luz que es recibida. A1 es un analizador con eje de transmisión ortogonal a la polarización inicial del haz de luz. R/2 representa una placa de media onda empleada para cambiar la polarización del haz láser durante las mediciones. La relación de irradiancia óptica entre el haz de referencia y el haz láser bombeado se fijó en aproximadamente 1: 1. El ángulo geométrico que separa los rayos ópticos que interactúan era cercano a  $30^\circ$ .

Para los sistemas presentados en este trabajo, se manejó un láser Continuum de Nd: YAG Modelo SL-II con 532 nm de longitud de onda, 4 ns de duración de pulso, 60 mJ de potencia máxima y un spot de 6 mm de diámetro.

La muestra con Au-Pt NPs se colocó en el eje giratorio de un motor eléctrico de manera que cuando se hace girar el haz láser la cruzaría en el mismo punto de la placa, una vez por ciclo de rotación, como se muestra en la Figura IV.2.



**Figura IV.2.-** Ilustración de la muestra de Au-Pt NPs giratoria irradiada por un haz óptico simple

### IV.3 Desarrollo experimental

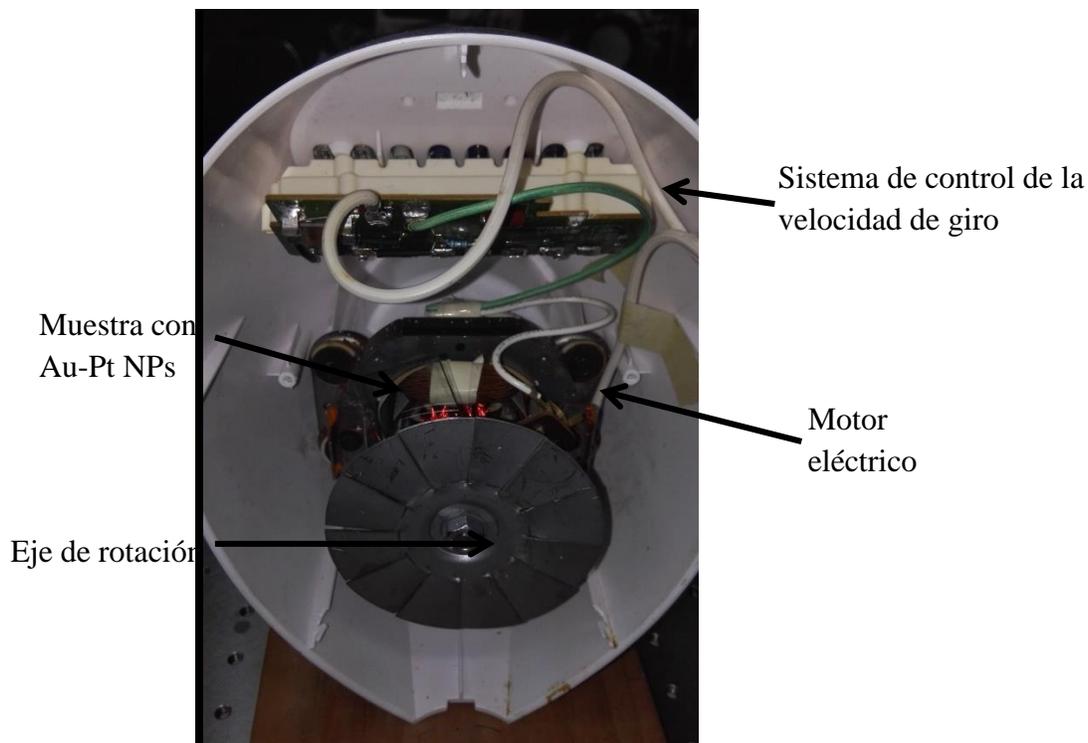
La energía suministrada por un láser ha probado ser un factor importante a considerar. Para el análisis la energía suministrada por un láser es necesario considerar múltiples efectos como: el tiempo y frecuencia de radiación, el tamaño del spot, la longitud de onda y la energía suministrada. Estos parámetros son muy importantes para los casos de estudio planteados, por ejemplo, la duración del pulso afecta de manera sustancial los resultados obtenidos.

Otro de los aspectos a considerar es el efecto térmico presentado en la zona irradiada. Se debe tener presente que los efectos térmicos durante pulsos cortos deberán ser generalmente más pequeños que los presentados en la zona irradiada por pulsos continuos. Una ejemplificación de estas alteraciones se presenta cuando se evalúa un mismo sistema, pero con una duración de pulso distinta, ya sea primero en el orden de los nanosegundos ( $10^{-9}$  segundos) y se cambia después por una duración de pulso en picosegundos ( $10^{-12}$  segundos) o femtosegundos ( $10^{-15}$  segundos).

La longitud de onda del láser es otro de los aspectos básicos a considerar; puesto que los materiales nanoestructurados pueden responder de manera distinta a diferentes longitudes de onda. De igual forma, el método de preparación de los materiales nanoestructurados también determinará la respuesta ante distintas longitudes de onda.

Utilizando el segundo armónico del láser Nd: YAG con polarización lineal como fuente óptica para realizar exploraciones vectoriales en el mezclado de dos ondas. La energía de pulso máxima empleada en la salida del sistema láser fue de 60 mJ con una frecuencia de repetición de pulsos de 1 y 10 Hz para distintas pruebas. La longitud de onda de la fuente de luz es de 532 nm, con una duración de pulso de 4 ns y 6 mm de cintura de haz.

Para la primera etapa del experimento se disparó con el láser a modo de tener un haz de luz simple incidiendo sobre la muestra con las NPs. En la Figura IV.3 se observa el montaje experimental de la muestra en el sistema mecánico para hacerla rotar.

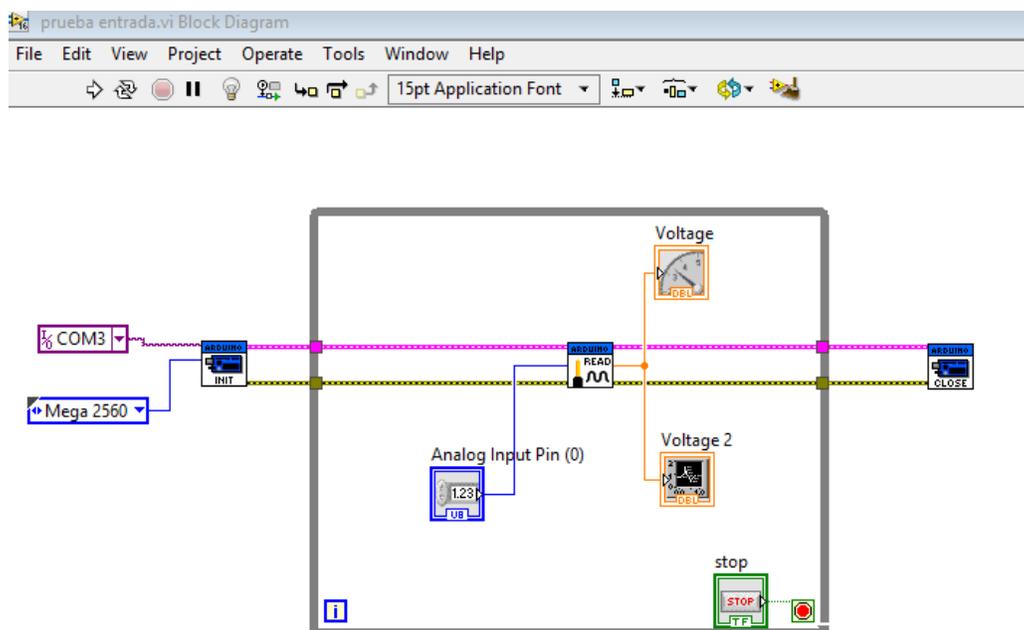


**Figura IV.3.-** Fotografía del sistema mecánico para controlar el giro de la placa con Au-Pt NPs

La señal obtenida por el fotosensor, es posible visualizarla en un gráfico que plasme las variaciones del voltaje del sensor dependientes de la intensidad de luz recibida a la entrada de este. Esta curva se puede obtener con la ayuda de un osciloscopio de la marca ATTEN® Instruments el cual está conectado a la salida del fotodetector, para poder leer la señal analógica y describirla como una señal digital para su posible almacenamiento y procesamiento futuro.

La segunda opción para la recolección y visualización de los cambios en la intensidad luminosa a la salida del sistema con la muestra rotatoria, se puede llevar a cabo mediante un osciloscopio virtual. Con la ayuda de la herramienta computacional de LabView™, de National Instruments™ se programó un osciloscopio digital que pudiera obtener la gráfica de la curva de comportamiento de la variación de la cantidad de luz transmitida con respecto al tiempo de exposición de la muestra rotatoria. En la Figura IV.4 se puede observar el programa con el cual se llevó a cabo esta lectura y con el cual se pudieron obtener los valores

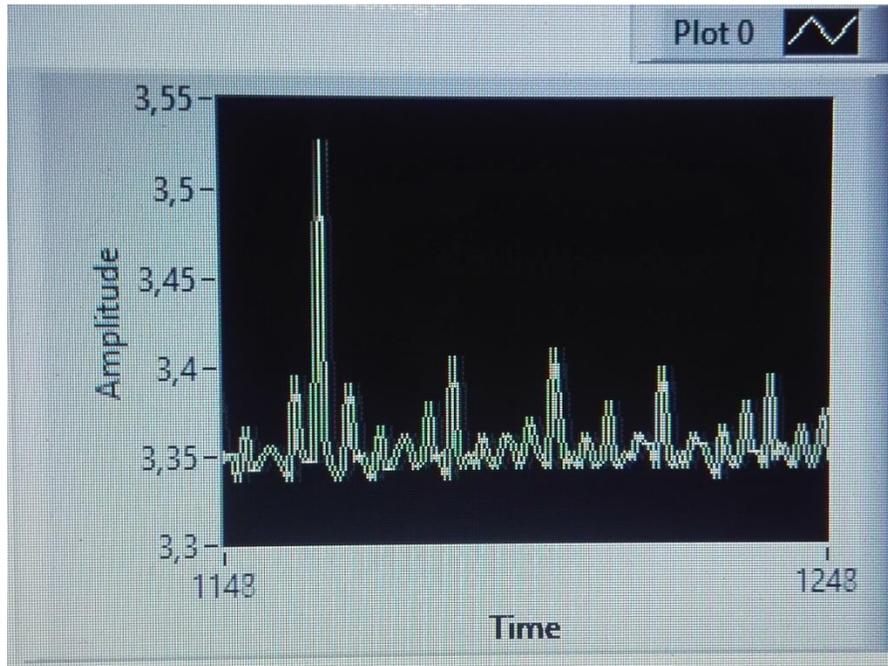
de las mediciones para posteriormente poder obtener las cantidades de la irradiancia transmitida a través de la muestra de las Au-Pt NPs con respecto a la velocidad del giro de la muestra. De igual forma estas señales fueron obtenidas con la ayuda del sensor PIN.



**Figura IV.4.-** Diagrama del osciloscopio digital creado para poder visualizar y almacenar los cambios en la intensidad de luz obtenidas por el sensor óptico

En la experimentación con el mezclado de dos ondas, los haces incidentes previamente divididos por el divisor de haz, se cruzan a través de la muestra perpendicularmente. De la Figura IV.1 se tiene una especial atención a la sección donde se encuentran los espejos M1, M2 y M3, ya que al mover de manera equidistante M1 y M2 ya sea alejando o acercándolos a M3 se modifica la distancia del camino óptico que recorren los fotones. La acción de recorrer estos espejos provoca que la fase de la onda que salió de la división del haz laser en dos brazos recorra un camino más largo por lo que al tiempo final donde deberían reencontrarse los dos haces, se obtiene primero la llegada de los fotones del brazo más corto y se crea una intermitencia por el desfase de la onda. De igual forma, la transmitancia final del sistema fue detectada por fotosensores ubicados a la salida del punto de intersección de los haces en la placa nanoestructurada y representada por el osciloscopio digital

programado como se muestra en la Figura IV.5. Los desplazamientos en la posición de la película fueron capaces de inducir una relación para la transmitancia óptica. El cambio en la velocidad angular generada por el motor, es el principal parámetro que causa una variación en la transmitancia a través de la muestra.



**Figura IV.5.-** Fotografía de la señal de salida del sistema mecano-óptico visualizada en del osciloscopio digital creado en la herramienta computacional

La propagación de los haces ópticos en la configuración vectorial de mezclado de dos ondas se aproximó utilizando el método de diferencias finitas. La descripción matemática de los haces transmitidos se puede resolver numéricamente usando la ecuación de onda [135]:

$$\nabla^2 E_{\pm} = -\frac{n_{\pm}^2 \omega^2}{c^2} E_{\pm} \quad (4.1)$$

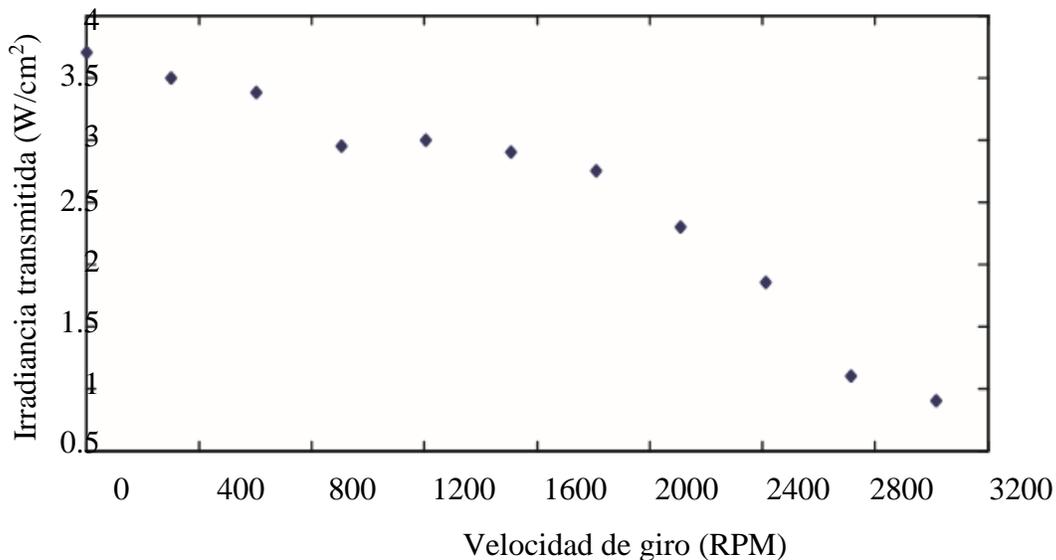
Donde los componentes del campo eléctrico son  $E_+$  y  $E_-$  respectivamente. La frecuencia óptica es  $\omega$  y se aproximó el índice de refracción por la ecuación:

$$n_{\pm}^2 = n_o^2 + 4\pi \left( A |E_{\pm}|^2 + (A + B) |E|^2 \right) \quad (4.2)$$

Dónde  $A = x_{1122}^3$  y  $A = x_{1212}^3$  son las componentes del tensor de susceptibilidad de tercer orden, y  $n_0$  es el índice de refracción de campo débil.

#### IV.4 Determinación de la transmitancia controlada por la frecuencia de giro

Para determinar a influencia de la acción mecano-óptica sobre la transmitancia óptica de la muestra giratoria, la frecuencia de rotación de la muestra se define por la velocidad angular de un servomotor. Como primera instancia se realizaron diversas pruebas con un haz simple a diferentes frecuencias del pulso láser, 1 Hz y 10 Hz. La Figura IV.6 muestra el efecto observado en la variación de la transmitancia para cuando el pulso se maneja con una frecuencia de 1 Hz. De la gráfica puede distinguirse claramente una disminución proporcional de la transmitancia en función de la velocidad angular de la muestra.

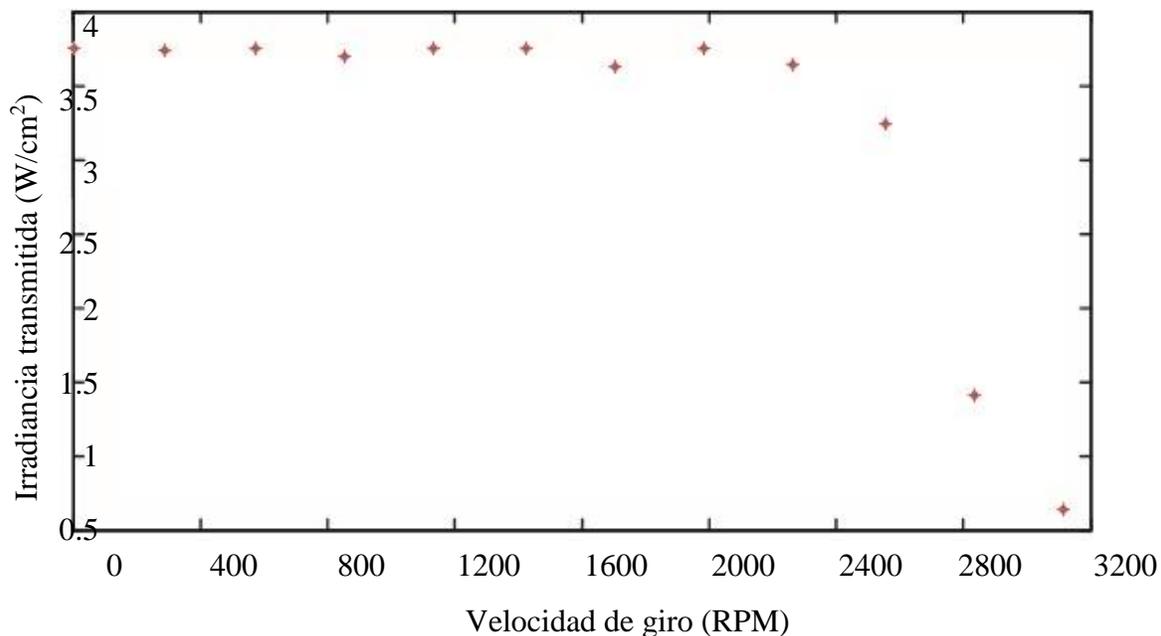


**Figura IV.6.-** Gráfica de la transmitancia con un haz láser simple a 1 Hz contra la frecuencia de rotación de la muestra con Au-Pt NPs

En la Figura se describe de igual forma un decremento de la transmitancia con respecto al aumento en la velocidad angular. Este efecto observado en la variación de la transmitancia es propio para un pulso simple con una frecuencia de 10 Hz.

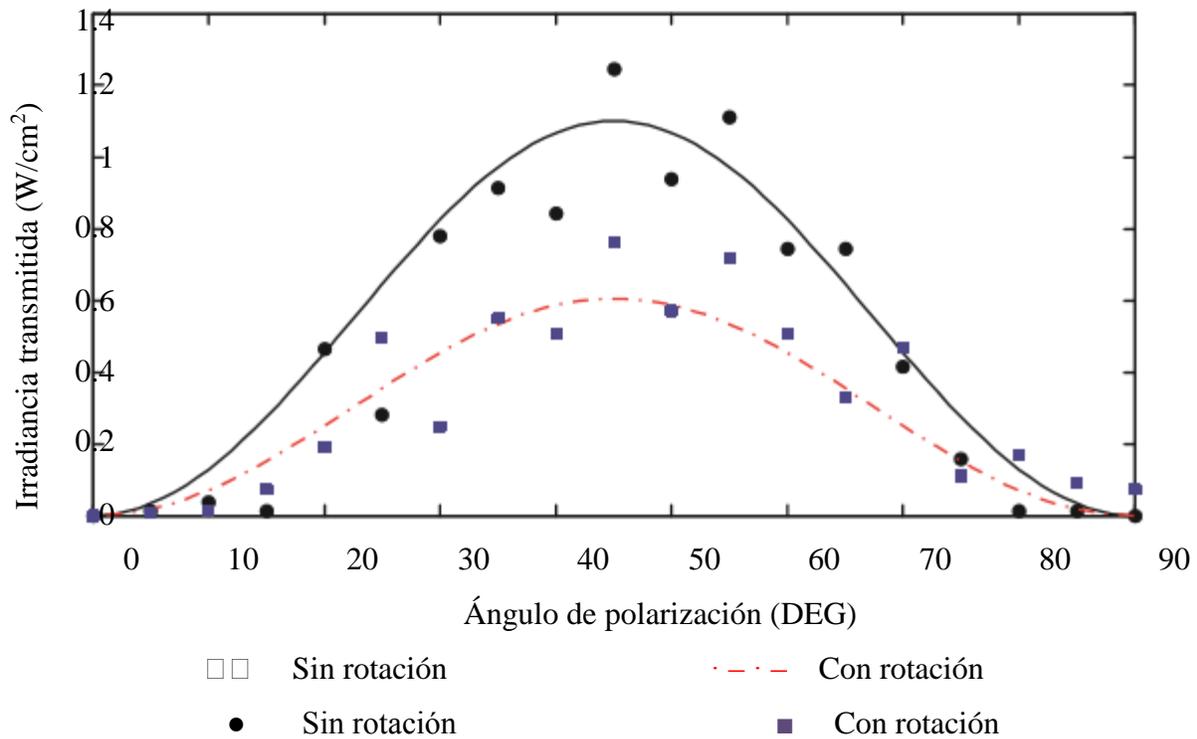
De ambas gráficas se puede observar la tendencia en la disminución de la transmitancia de la muestra de Au-Pt NPs, dependiente de la velocidad de giro de la muestra. Es evidente que

a una mayor rotación de la muestra el área impactada por el haz láser estará en mayor tiempo en contacto con la misma zona de la muestra durante cierto periodo de tiempo. Esta mayor absorción de la luz por la muestra a una mayor exposición del haz, se puede corroborar al interpretar la gráfica IV.7 donde el decaimiento en la transmitancia se logra percibir de manera abrupta al entrar en mayor velocidad angular la muestra.



**Figura IV.7.-** Gráfica de la transmitancia con un haz láser simple a 10 Hz contra la frecuencia de rotación de la muestra con Au-Pt NPs

Para los resultados del mezclado de dos ondas tomamos en cuenta una participación al azar de Au o Pt en las NPs bimetálica rotatorias; como se ha demostrado anteriormente para el comportamiento giroscópico de las muestras bimetálicas de rotación libre [127]. Con estas bases se muestra en la Figura IV.8, los resultados con el mejor ajuste logrado por las ecuaciones (1 - 2). Donde cada punto en la parcela está relacionado con el promedio de 20 disparos láser. El comportamiento simétrico vectorial exhibido por la muestra parece revelar la respuesta óptica no lineal de tercer orden. A través de cambios sistemáticos en las condiciones experimentales para la rotación de la muestra en el experimento de mezclado de dos ondas, se pueden observar variaciones importantes en el valor estimado  $|X^{(3)}|$  para disminuir de  $10^{-8}$  esu a  $10^{-9}$  esu por el efecto de la rotación de la muestra.



**Figura IV.8.-** Gráfica de la transmitancia óptica no lineal contra el ángulo de polarización [126]

La respuesta óptica no lineal de tercer orden colectiva exhibida por las Au-Pt NPs incorporadas en una película sólida delgada de  $\text{TiO}_2$  rotatoria se analizó usando pulsos de nanosegundos.

La transmitancia mecano-óptica de la muestra fue controlada por la frecuencia de rotación del sistema y la modificación de las no linealidades ópticas por un proceso de ablación.

Dado que la longitud de onda láser empleada para los experimentos corresponde a una longitud de onda de resonancia cercana al Au, en contraste con una longitud de onda de resonancia lejana para Pt, estos resultados pueden explicarse como consecuencia de una modificación en las contribuciones asociadas a los diferentes fenómenos ópticos no lineales involucrados en las interacciones luz-materia.

### **IV.5 Análisis de resultados**

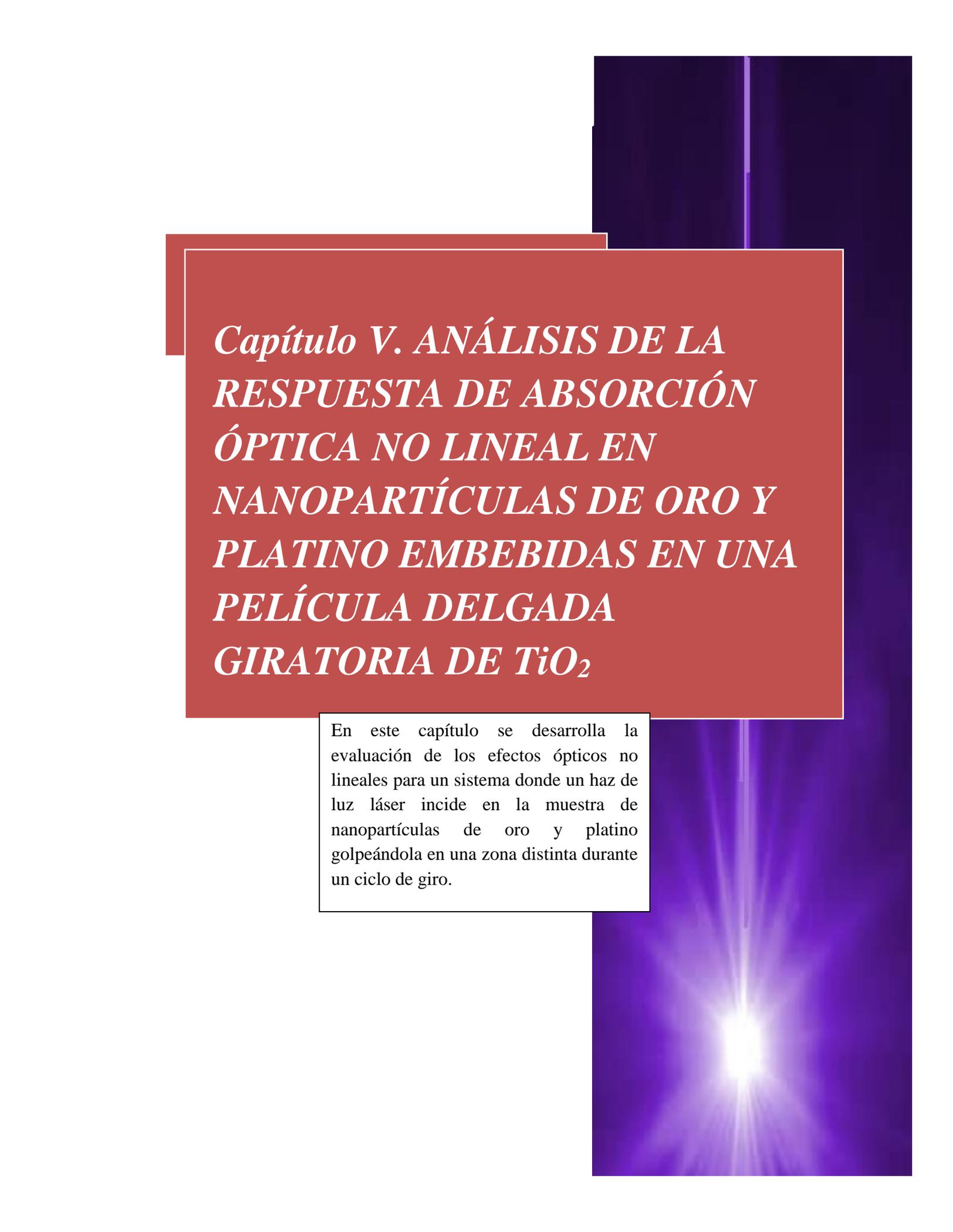
En este capítulo se presentan las mediciones necesarias para evaluar los efectos ópticos no lineales para un sistema donde un haz de luz láser incide en la muestra de AuPt NPs en la misma zona de la placa una vez por giro. Detallando las variantes que se pueden obtener ya sea modificando la frecuencia del pulso del láser, el uso de mezclado de dos ondas y sus afectaciones a la transmitancia final del sistema.

La posibilidad de modificar la transmitancia de luz al producir un cambio en la zona irradiada de una película embebida con NPs mediante la rotación de la muestra [127], sienta las bases para poder desarrollar este trabajo.

De las gráficas obtenidas se puede observar la disminución de la transmitancia obtenida a la salida del sistema mecano-óptico. Presentándose un decaimiento más pronunciado y constante al tener una frecuencia de pulso menor. Esta disminución en la transmitancia se muestra de manera abrupta a la hora de incrementar la frecuencia del pulso únicamente sobrepasando el punto donde la velocidad del giro llega a ser lo suficientemente elevada como para poder producir esta disminución.

### **IV.5 Discusiones**

Los resultados obtenidos de este desarrollo experimental dieron fruto a la publicación titulada Nonlinear Mechanooptical Transmittance Controlled by a Rotating TiO<sub>2</sub> Thin Solid Film with Embedded Bimetallic Au-Pt Nanoparticles en la revista internacional *Journal of Nanomaterials* publicado en 2017.



*Capítulo V. ANÁLISIS DE LA  
RESPUESTA DE ABSORCIÓN  
ÓPTICA NO LINEAL EN  
NANOPARTÍCULAS DE ORO Y  
PLATINO EMBEBIDAS EN UNA  
PELÍCULA DELGADA  
GIRATORIA DE TiO<sub>2</sub>*

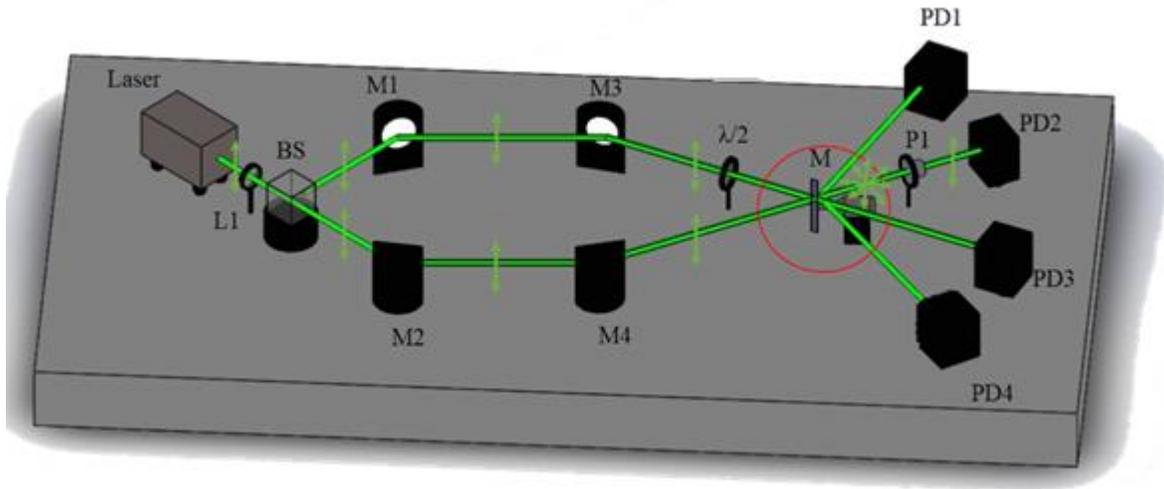
En este capítulo se desarrolla la evaluación de los efectos ópticos no lineales para un sistema donde un haz de luz láser incide en la muestra de nanopartículas de oro y platino golpeándola en una zona distinta durante un ciclo de giro.

### **V.1.- Introducción**

Para el desarrollo de estas pruebas se analizó la respuesta óptica no lineal presentada por las Au-Pt NPs bimetálicas incorporadas en una delgada película sólida de TiO<sub>2</sub> giratoria, que siempre está siendo impactada, pero en diferentes zonas por los fotones del haz láser. Se realizaron mediciones ópticas no lineales de tercer orden utilizando pulsos de nanosegundos a diferentes frecuencias de un haz láser. Las mediciones tienen como punto fundamental el cambio en la irradiación óptica en diferentes áreas de la muestra conectadas a un dispositivo que genera velocidad angular controlada de la película para estudiar distribuciones aleatorias de NPs. Asociando los resultados obtenidos a la existencia del efecto de la absorción.

### **V.2 Esquema experimental del sistema mecano-óptico**

La Figura V.1 muestra el esquema del sistema mecano-óptico empleado para medir la respuesta óptica no lineal en una muestra giratoria con las Au-Pt NPs. Se empleó un láser Nd: YAG (Continuum Model SL II) como fuente óptica para llevar a cabo una mezcla vectorial de dos ondas. Utilizamos el segundo armónico del sistema láser con 532 nm de longitud de onda, 4 ns de duración de pulso, polarización lineal y aproximadamente 1 mm de haz de luz enfocado en la muestra. La máxima energía de pulso en la salida del sistema láser fue de 20 mJ. La figura 1 esquematiza la configuración experimental. En el esquema, BS representa un divisor de haz, M1-4 son espejos, L1 corresponde al sistema de lentes de enfoque y PD1-4 son fotodetectores PIN. Los haces de la bomba y la sonda mantienen una relación de irradiancia 1: 1. La polarización del haz de la bomba se varió en una placa de media onda,  $\lambda / 2$ . Un polarizador, P1, con su eje de transmisión cruzado a la polarización incidente del haz de la sonda, permite revelar cualquier birrefringencia inducida por el efecto óptico Kerr. La posición de la muestra se rotó mediante un servomecanismo representado como M en el dibujo.

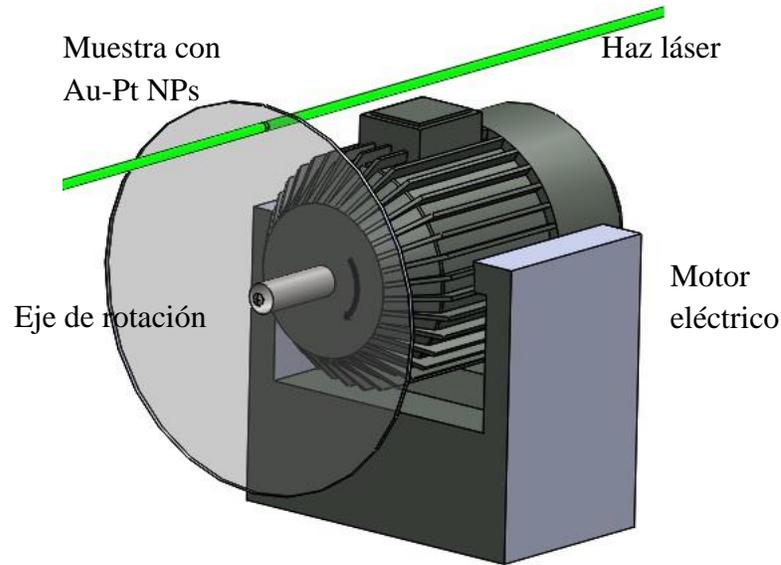


**Figura V.1.-** Configuración experimental para la modulación mecánica controlada por la frecuencia de rotación de una muestra con Au-Pt NPs

### V.3 Desarrollo experimental

En esta experimentación con los parámetros iniciales de una longitud de onda de 532nm, duración de pulso de 4ns y 6 mm de cintura de haz. La energía de pulso máxima proporcionada en la salida del sistema láser fue de 60 mJ, y se utilizó una frecuencia de repetición de impulsos de 1 Hz y 10 Hz para observar el diferente comportamiento cuando varía el pulso impactado en las NPs.

Los haces incidentes que rompen a través de la muestra la cruzan formando un ángulo agudo entre ellos. El modelo se colocó de tal manera que el centro de la placa NPs coincidiera con el centro del eje de rotación del motor eléctrico de modo que el rayo está impactando en él en todo momento, como se muestra en la Figura V.2. Los desplazamientos en la posición de la película fueron capaces de inducir una relación de transmitancia óptica, que fue detectada por el fotodetector PIN. De igual forma el cambio en la velocidad angular generada por el motor, es el principal parámetro que causa una variación en la transmitancia a través de la muestra.



**Figura V.2.-** Ilustración del montaje de la muestra de Au-Pt NPs giratoria, siendo irradiada por un haz óptico simple

La idea principal es que el haz de luz impacte una vez por turno en la misma región de la muestra, teniendo en cuenta que una mayor frecuencia de rotación que la muestra, estará en contacto con pulsos ópticos consecutivos más veces en un período temporal definido. Por lo tanto, pueden acumular transferencia de energía térmica de diferentes pulsos.

La propagación de los haces incidentes y auto-difractados fue descrita numéricamente por el método de diferencias finitas empleado para resolver la ecuación de onda [21m]:

$$\nabla^2 E_{\pm} = -\frac{n_{\pm}^2 \omega^2}{c^2} E_{\pm} \quad (5.1)$$

donde los componentes circulares derecho e izquierdo del campo eléctrico correspondían a  $E_+$  y  $E_-$ ; respectivamente. El símbolo  $\omega$  representa en la ecuación la frecuencia óptica, y el índice de refracción,  $n_{\pm}$  se describió matemáticamente como:

$$n_{\pm}^2 = n_0^2 + 4\pi \left( A |E_{\pm}|^2 + (A + B) |E_{\pm}|^2 \right) \quad (5.2)$$

donde  $A = \chi_{1122}^{(3)}$  y  $B = \chi_{1212}^{(3)}$  y  $n_0$  es el índice de refracción de campo débil.

La magnitud de la susceptibilidad óptica no lineal de tercer orden  $\chi^{(3)}$ , se puede escribir como:

$$|\chi^{(3)}| = \sqrt{(\text{Re}\chi^{(3)})^2 + (\text{Im}\chi^{(3)})^2} \quad (5.3)$$

y una relación entre  $n_2$  y  $\beta$  con  $\chi^{(3)}$  (*esu*) se puede expresar como:

$$\chi^{(3)} = \frac{n_0 c}{7.91 \times 10^2} n_2 + \frac{n_0^2 c \lambda}{\pi^2} \beta \quad (5.4)$$

donde  $c$  es la velocidad de la luz en el vacío y  $\lambda$  es la longitud de onda de la luz. El índice de refracción no lineal,  $n_2$ , y el coeficiente de absorción óptica no lineal,  $\beta$ , se expresan en la ecuación (5.4) en  $m^2/W$  y  $m/W$ , respectivamente. La influencia de  $\beta$  en la propagación del haz con irradiancia incidente  $I_0$ , puede estimarse por:

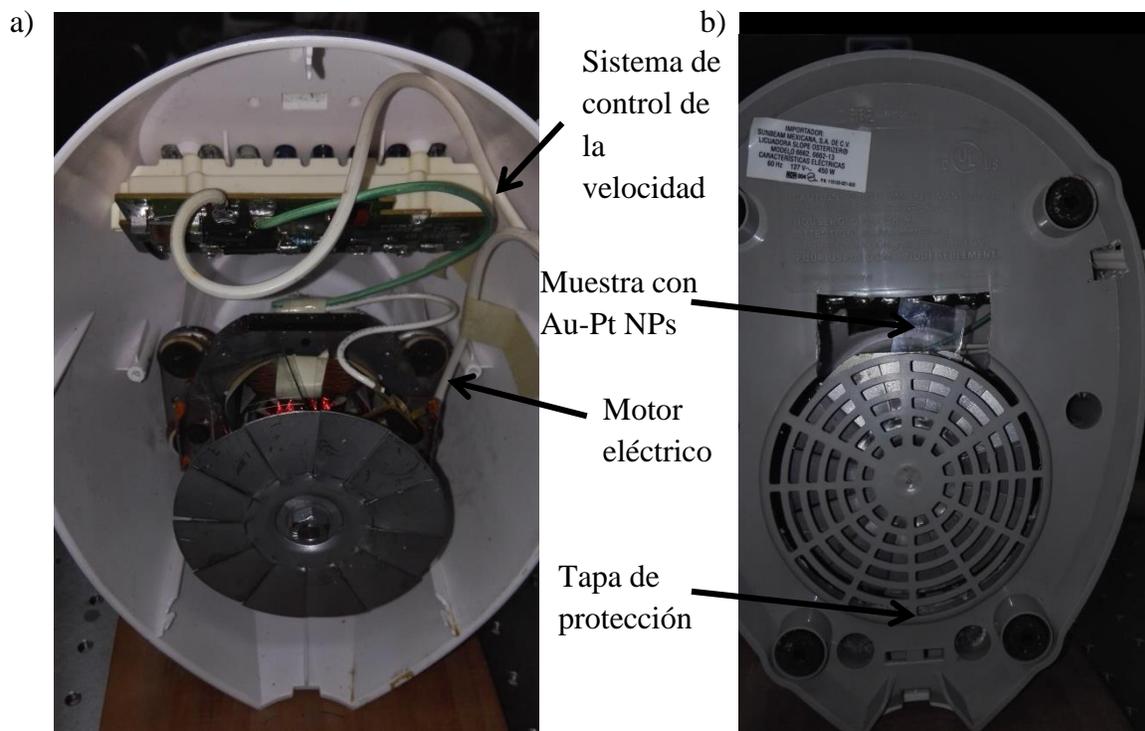
$$I(L) = \frac{I_0 \exp(-\alpha_0 L)}{1 + \beta I_0 L_{eff}} n_2 \quad (5.6)$$

donde  $I(L)$  se define como la irradiancia transmitida,  $\alpha_0$  el coeficiente de absorción lineal,  $L$  la longitud de la muestra y  $L_{eff}$  es la longitud efectiva dada por:

$$L_{eff} = \frac{(1 - e^{-\alpha_0 L})}{\alpha_0} \quad (5.6)$$

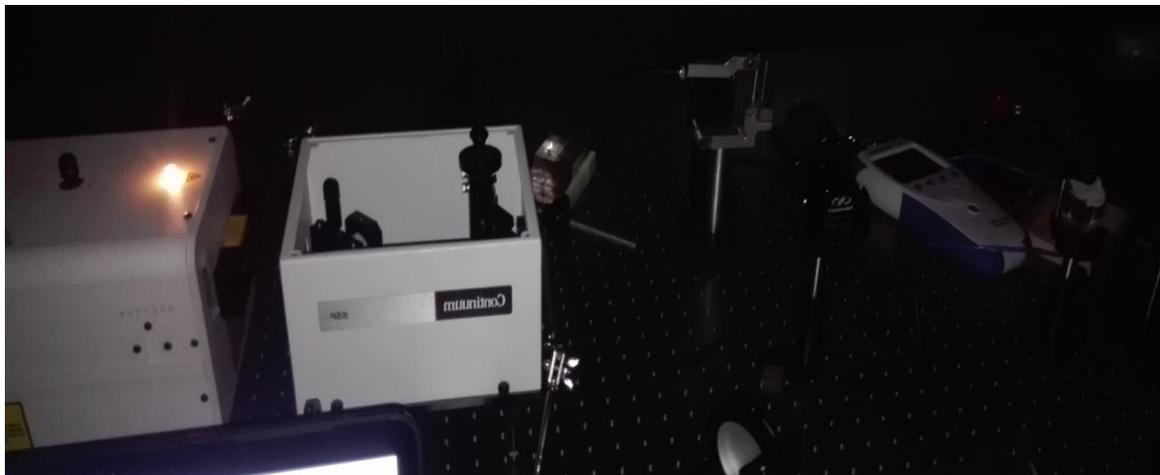
Para poder realizar que la muestra este en constante rotación y pueda ser controlada su velocidad de giro se recurrió al mismo mecanismo previamente diseñado para las mediciones obtenidas en el capítulo anterior. El cual consta de un motor eléctrico al cual se le inserta transversalmente sobre su eje a manera de disco la placa de las NPs. Teniendo un circuito que permite controlar la velocidad angular a la que estará girando la muestra. En la Figura V.3 se puede observar la montura de la placa con Au-Pt NPs al motor eléctrico. Es de vital importancia el tener en consideración la seguridad del operario por lo que se tuvo a bien el colocar una cubierta, como se ejemplifica en la figura V.3 (b), que enjaule todo el dispositivo

y evitar la placa de las NPs pudiera desprenderse y salir como proyectil e impactarse con otros elementos, o bien con el operario.



**Figura V.3.-** Ilustración de la muestra de Au-Pt NPs giratoria irradiada por un haz óptico simple

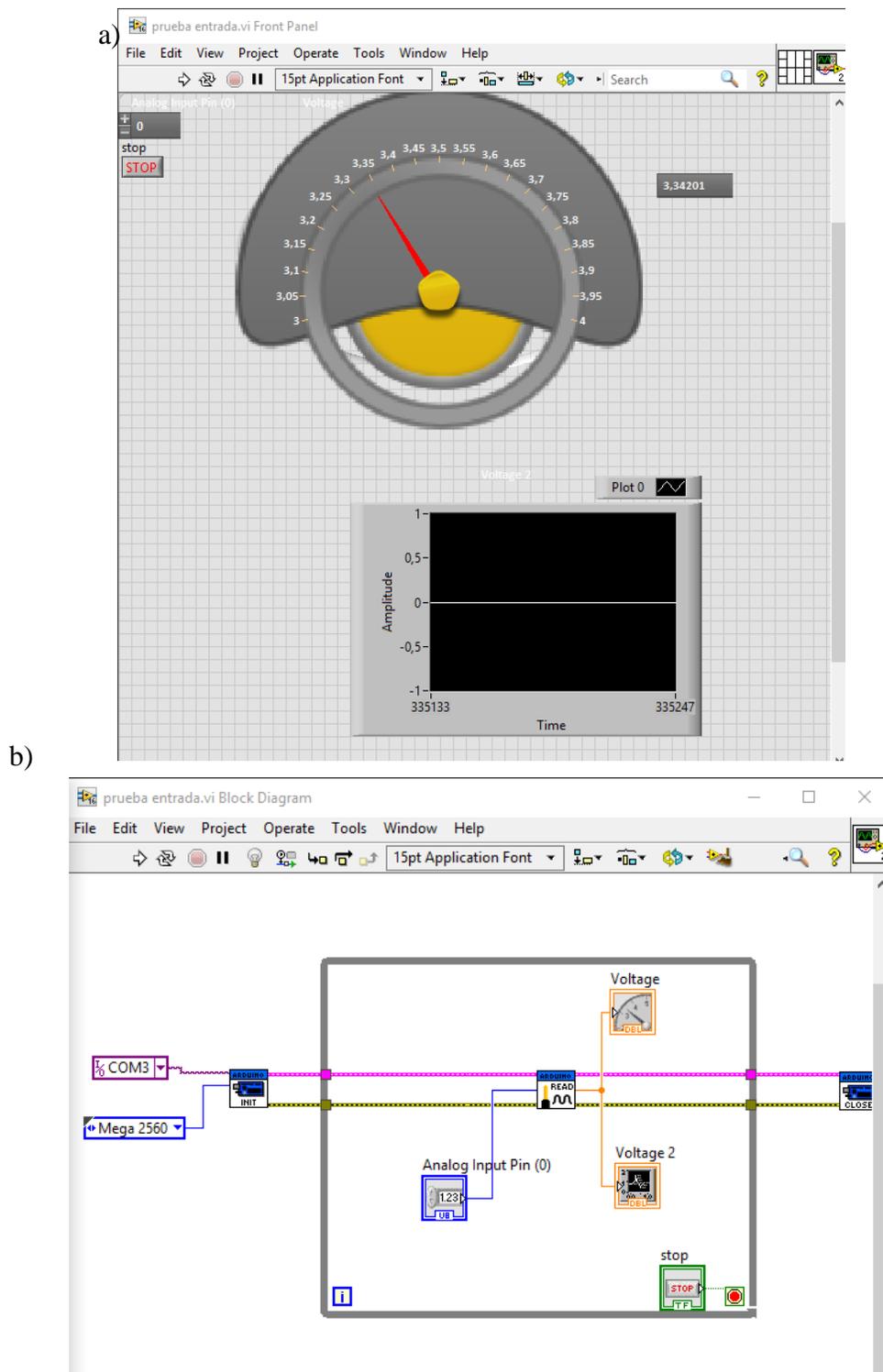
En la Figura V.4 se observa el montaje experimental del sistema mecano-óptico. Donde se puede visualizar el acomodo físico de los elementos que componen al sistema, como el dispositivo láser, seguido de un sistema de filtro que, para longitudes de onda en el rango ultravioleta, el sistema donde se encuentra la muestra giratoria con la NPs, así como el fotodetector PIN. Estos componentes se muestran en línea recta por donde recorre el camino óptico.



**Figura V.4.-** Fotografía del sistema mecano-óptico para un haz óptico simple

De la misma forma el sensor óptico es vital para la detección de la intensidad de luz del haz láser que transmite la placa de Au-Pt NPs una vez que la haya atravesado. El fotodetector utilizado de la marca Newport® Modelo 818-BB-20, que recibe la señal analógica de la cantidad de luz, registrándola como una variación en el voltaje del PIN.

La señal obtenida por el fotosensor de las variaciones del voltaje del sensor dependientes de la intensidad de luz recibida, se visualizó mediante el programa previamente realizado del osciloscopio digital simulado. En la Figura V.5 a), se observa el programa con el cual se llevó a cabo esta lectura y con el cual se pudieron obtener los valores de las mediciones para posteriormente poder obtener las cantidades de la irradiancia transmitida a través de la muestra de las Au-Pt NPs con respecto a la velocidad del giro de la muestra. Y en la Figura V.5 b), se muestra el ejemplo de las mediciones obtenidas por el fotosensor y procesadas por la emulación del osciloscopio.

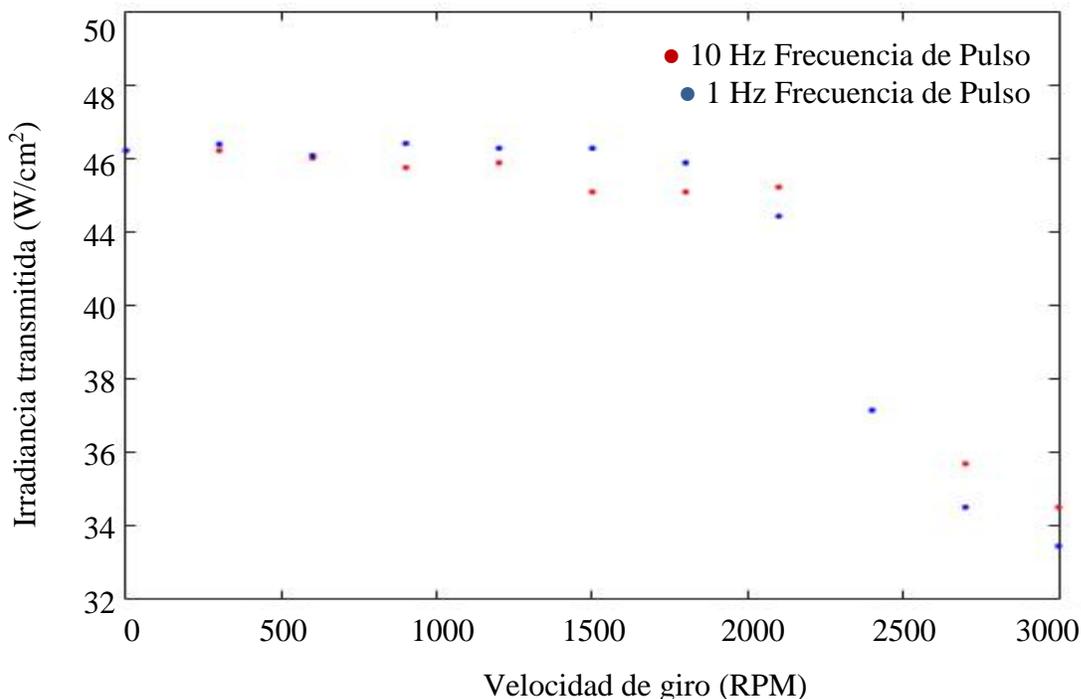


**Figura V.5.-** a) Diagrama del osciloscopio digital creado para poder visualizar y almacenar los cambios en la intensidad de luz obtenidas por el sensor óptico, b) señal de salida del sistema mecano-óptico visualizada en del osciloscopio simulado

Para poder obtener una señal lo más clara posible es necesario el uso de la lente L1 del esquema de la Figura V.1. La cual tiene la función de permitir un enfoque más exacto sobre la película y que a su vez el haz transmitido al fotodetector sea lo más centrado posible al punto sensible del sensor.

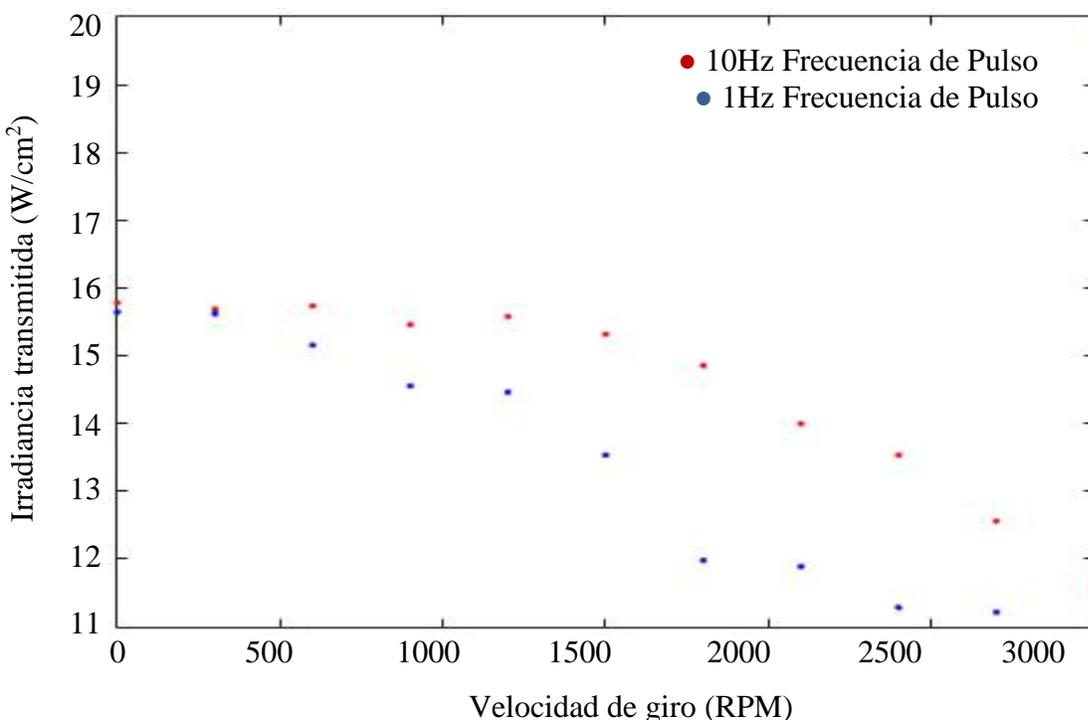
#### V.4 Determinación de la transmitancia controlada por la frecuencia de giro

La Figura V.6 ilustra la influencia de la acción mecánica de la muestra giratoria a una potencia máxima del haz de  $53,05 \text{ MW/cm}^2$  sobre la transmitancia óptica. La frecuencia de rotación de la muestra se define por la velocidad angular de un motor eléctrico y la frecuencia del pulso del láser se define manualmente y se fija en 1 Hz para un primer muestreo y 10Hz para la segunda etapa de muestreo. De la gráfica se puede distinguir claramente una disminución proporcional de la transmitancia como resultado del aumento de la velocidad angular de la muestra en ambos casos.



**Figura V.6.-** Gráfica de la irradiancia transmitida contra la frecuencia de giro de la muestra de Au-Pt NPs, para un haz simple con una irradiancia de  $53.05 \text{ MW/cm}^2$

La Figura V.7 muestra la misma experimentación explicada anteriormente, pero con la forma particular que se utilizó con una potencia del haz láser menor, a  $18,57 \text{ MW/cm}^2$ . A partir del gráfico se puede observar la curva característica de la disminución proporcional de la transmitancia como resultado al aumento de la frecuencia de rotación.



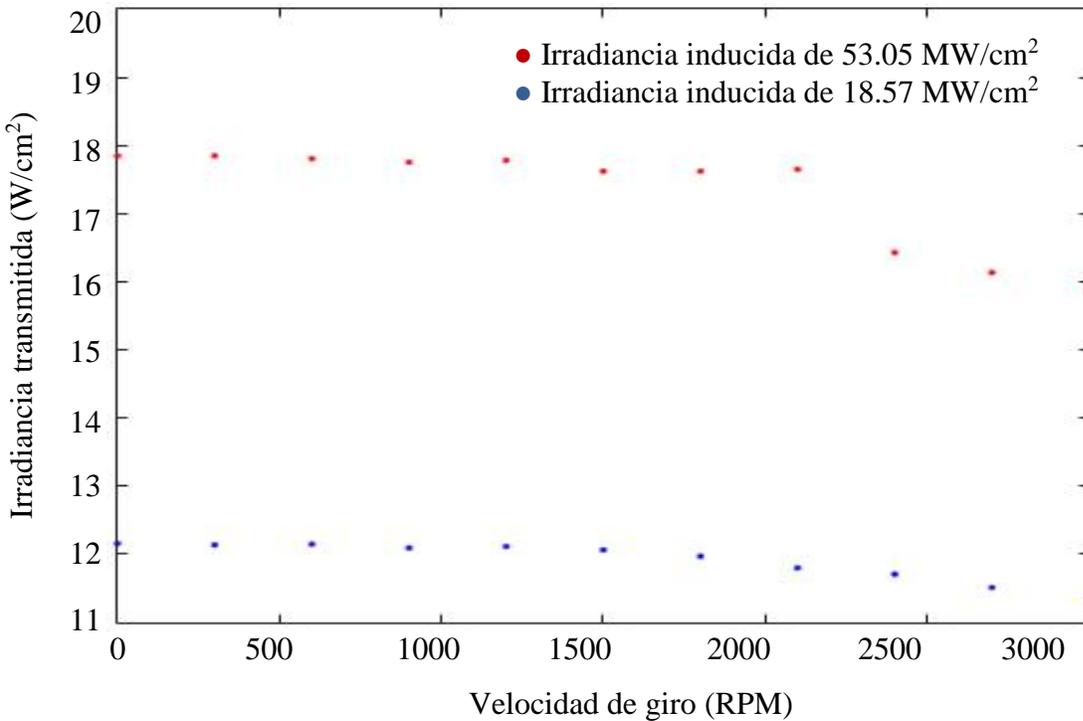
**Figura V.7.-** Gráfica comparativa de la irradiancia transmitida contra la frecuencia de giro de la muestra de Au-Pt NPs, para un haz simple con una irradiancia de  $18.57 \text{ MW/cm}^2$

El comportamiento no lineal en los nanocompuestos dado el cambio en el coeficiente de absorción óptica y el índice de refracción suele depender de la irradiancia. Podemos obtener importantes variaciones en los valores de decaimiento a través de cambios sistemáticos en las condiciones experimentales para la rotación de la muestra.

### V.5 Análisis de la transmitancia con respecto a la potencia del haz láser

Aunque en los experimentos con el láser a baja potencia parece vislumbrarse una disminución en la transmitancia, como se puede ver en la imagen, cuando se realiza un gráfico completo

sobre la escala de la irradiancia transmitida se puede observar que la curva formada parece formar un comportamiento de absorción lineal; como se ejemplifica en la Figura V.8.



**Figura V.8.-** Gráfica comparativa de la irradiancia transmitida contra la frecuencia de giro de la muestra a 10 Hz, para un haz simple a diferente irradiancia de entrada

Con la observación de las curvas características presentadas en la Figura V.8, se puede presenciar el panorama de la variación en la transmitancia y como es su comportamiento a dos potencias de entrada al sistema.

## V.6 Análisis de resultados

En este trabajo se propone que el principio de operación subyacente a esta función puede basarse en un cambio de irradiancia, velocidad de rotación o posición de la muestra. Se han desarrollado puertas ópticas XOR comparativas que involucran interferencia [128] o difracción de la luz [129]. Sin embargo, las ventajas de esta técnica conducen a la posibilidad de procesar señales de polarización y de fase óptica mediante efectos mecanoópticos. Además, también podrían contemplarse efectos ópticos no lineales con aplicaciones

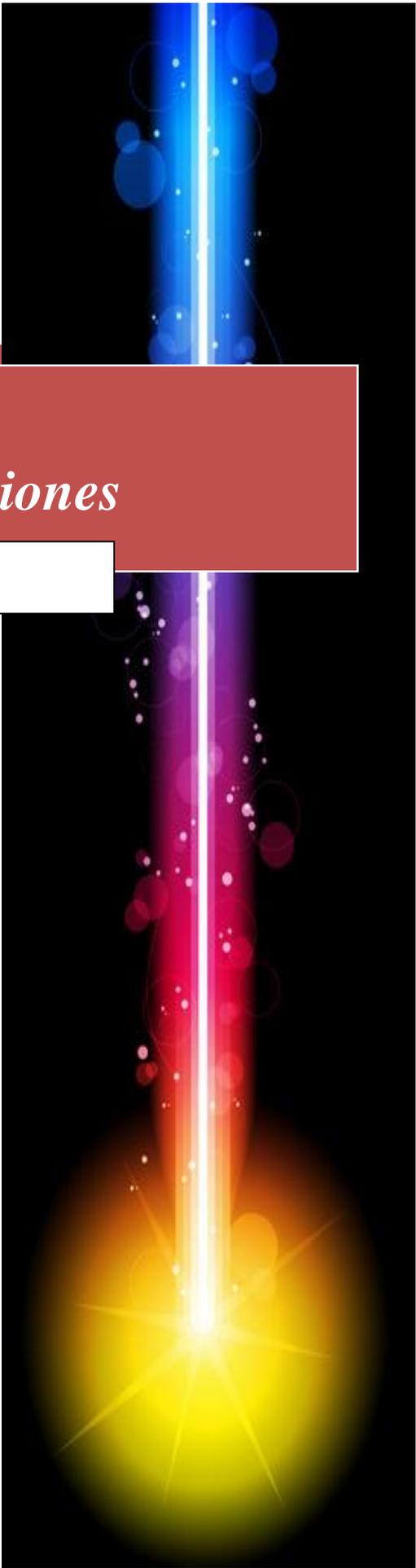
---

potenciales para desarrollar operaciones cuánticas. Todo esto abre perspectivas únicas, especialmente en el contexto de descifrado óptico de fase [130], detectores y sensores [131], redes de comunicación óptica [132], almacenamiento de datos [133] y funciones de encriptación [134]. Esta investigación se ha dedicado a estudiar los efectos de contraste que pueden derivarse de los fenómenos de rotación mecánica y las no linealidades ópticas en las señales láser. Dentro de este trabajo se destaca la importancia del efecto *Kerr* óptico para diseñar sistemas multifuncionales y dispositivos mecanoópticos no lineales.

### V.7 Discusiones

Este capítulo presenta un método para observar la disminución de la transmitancia debido a la rotación en la película con NPs. Tomando como referencia nuestra investigación previa [126] con un método similar, pero con la peculiaridad que la película sólo fue atravesada por el haz una vez por turno. Podemos observar el comportamiento diferente cuando la muestra se impacta todo el tiempo, en diversas regiones, pero todo el tiempo con el pulso de nanosegundos.

Teniendo como base los métodos desarrollados para el desarrollo experimental del capítulo previo, es posible el agilizar la comprensión de los resultados obtenidos. Así como poder proponer mejoras y posibles elementos y parámetros que puedan ser agregados para la medición de la respuesta mecano-óptica no lineal en NPs metálicas integradas en distribuciones aleatorias. Como el poder acelerar exponencialmente a la muestra y con ello tratar de alcanzar o sobrepasar la frecuencia del pulso del láser, para así generar un estudio que complete los resultados obtenidos en esta investigación.



## *Capítulo VI. Conclusiones*



En este trabajo se presenta una investigación teórica y experimental de un sistema de medición que permite estimar la irradiancia transmitida a través de una película de Au-Pt NPs. El sistema está compuesto por un sistema laser para generar los haces que sean transmitidos por las muestras bimetalicas. Así como, un sistema de movimiento mecánico alterno para poder controlar y variar la frecuencia con que es impactada la misma zona de la muestra.

Se hicieron mediciones ópticas para estudiar la respuesta óptica no lineal de tercer orden expuesta por NPs metálicas. La cual está estrechamente relacionada con los efectos de SPR. Mediante el uso de una longitud de onda de excitación de cercano a la resonancia, es posible observar una mejora en las no linealidades ópticas relacionadas con los NPs metálicas. La influencia de diferentes metales en una NP metálica contribuye a la participación de resonancias adicionales. Estas resonancias distintas de NPs bimetalicas pueden situarse en el espectro visible o en el espectro ultravioleta, como es el caso de Au y Pt; respectivamente. La concentración de metal en la película de TiO<sub>2</sub> puede promover la interacción de partículas para ampliar la respuesta óptica no lineal. La optimización de la densidad de NPs en una película sólida fina depende de la aplicación; ya que la evolución del coeficiente de absorción óptica y el índice de refracción dependiente de la irradiancia en los nanocompuestos suelen presentar un comportamiento no lineal.

La frecuencia de rotación del sistema controla la transmitancia mecano-óptica y modifica las no linealidades ópticas. Las resonancias de NPs de Au pueden situarse en el espectro visible o en el espectro ultravioleta como es el caso de Pt. Una concentración bimetalica de estos elementos en la película de TiO<sub>2</sub> puede estimular la interacción de partículas para amplificar la respuesta óptica no lineal.

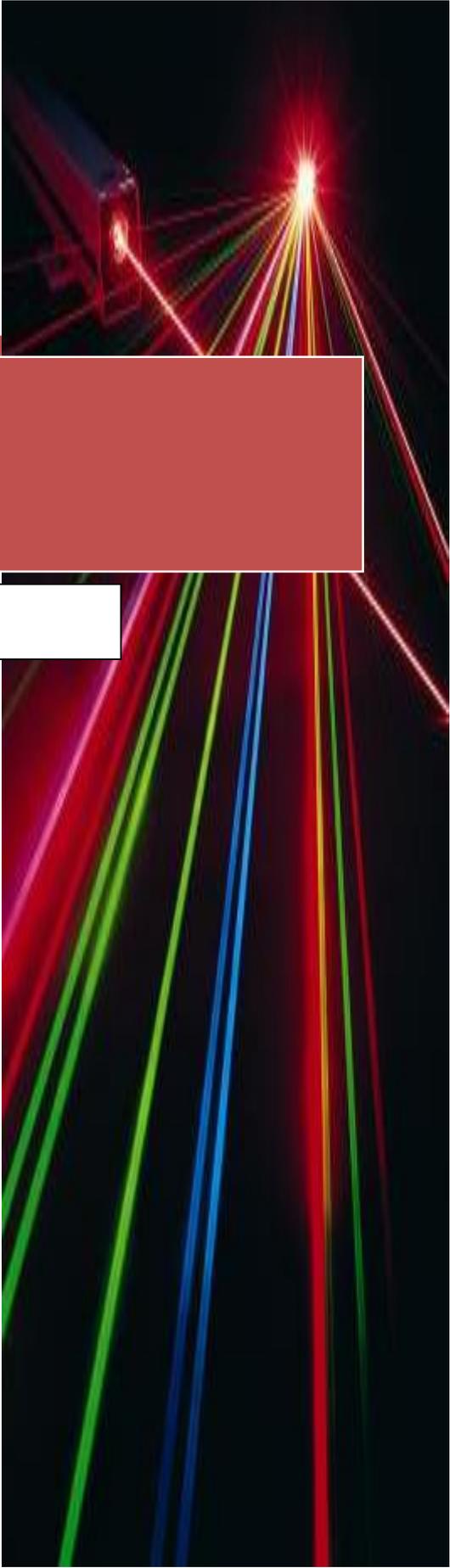
La idea de girar continuamente los elementos ópticos para obtener una mejor medición de la polarización ha tenido muchas aplicaciones, pero también tiene limitaciones. Esto se debe a que los retardadores variables de celdas electro-ópticas, magneto-ópticas o de cristal líquido se han utilizado recientemente para obtener una variación continua de la diferencia de fase entre los dos componentes de luz [135]. Estos elementos no requieren rotación mecánica,

porque la variación de la diferencia de fase proviene de una variación de la tensión aplicada. Estas variaciones pueden ser muy rápidas, del orden de microsegundos o menos, y no causan vibraciones en el sistema óptico.

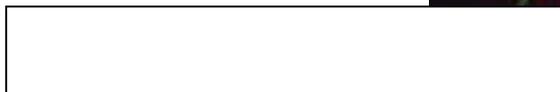
Investigadores recientes informaron que el descubrimiento de ciertos haces de luz forman un patrón en espiral cuando viajan a través del espacio. Esta forma espiral se llama momento angular orbital (OAM). Cualquier forma de radiación electromagnética, ya sea en la radio, visible u otra parte del espectro, puede tener OAM. La luz tiene energía e impulso, aunque no tenga masa. Y cuando la luz incide en algo, ejerce una fuerza. No toda la luz tiene OAM. Para tenerlo, una viga debe tener un tipo particular de frente de fase. Si observa su sección transversal, es fácil ver la viga como una colección de una gran cantidad de mini ondas. Pero no es una regla que las diferentes partes de un haz de luz tengan la misma fase, ya que la fase de cada mini onda depende de su ubicación angular alrededor del centro del haz. La fase aumentará o disminuirá de manera constante a medida que avanza en un círculo alrededor de la trayectoria central. Una vez que se haya confirmado la hipótesis de la luz torcida, se determinará cuánto se produce el desplazamiento de fase a diferentes velocidades, para controlarlo girando el motor y lograr así la luz torcida. Ser capaz de proponer aplicaciones atractivas para el rendimiento de NPs basados en algoritmos de compensación. Buscando alinear las NPs anisotrópicas en superestructuras ordenadas con respecto a su orientación, tomando como un estímulo mecánico controlado la rotación de la muestra.

Se propone en este trabajo hasta nuestro conocimiento de la literatura, que la utilización de una muestra líquida con densidad de partículas que es variable con el tiempo como elemento de referencia permite enriquecer el comportamiento dinámico para numerosas aplicaciones. Como el tamaño de las NPs permite controlar el tiempo de su precipitación en el fluido, esto permitiría variar y controlar el depósito de estas en NPs en algún sólido para su posterior utilización.

Estimamos que los resultados aquí obtenidos tienen aplicaciones potenciales en el conocimiento de los factores que influyen en la dinámica de NPs, lo cual permitirá ampliar el conocimiento en este campo de estudio para mejorar y guiar a nuevas aplicaciones.



*Perspectivas Futuras*



---

Dado el crecimiento en las nanotecnologías capaces de detectar pequeñas fuerzas y el movimiento relacionados con sistemas de baja dimensión, se han generado numerosas investigaciones con NPs de distintos materiales.

Con lo correspondiente a la influencia por excitaciones en su SPR, las NPs bimetálicas se vuelven sumamente atractivas para aplicaciones en áreas de la biomédicas en la rama genómica, para el diagnóstico y aplicaciones terapéuticas. Estas últimas aplicaciones se pueden lograr gracias a la amplia biocompatibilidad que presentan las NPs, especialmente las de oro.

En este trabajo destacamos las ventajas de la mecano-óptica que pueden ser útiles para la investigación futura en mecanismos de transferencia de energía basados en la óptica no lineal y la instrumentación de señales de nivel ultra bajo. Sumado a la posibilidad de controlar la absorción óptica de manera cuantitativa por funciones mecánicas en sistemas nanoestructurados con fuertes no linealidades ópticas de tercer orden.

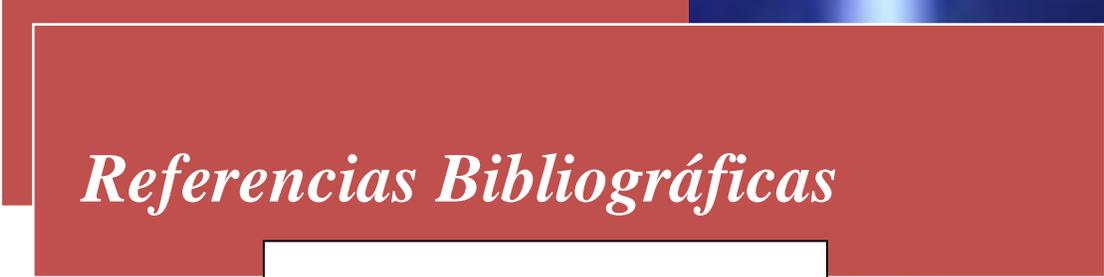
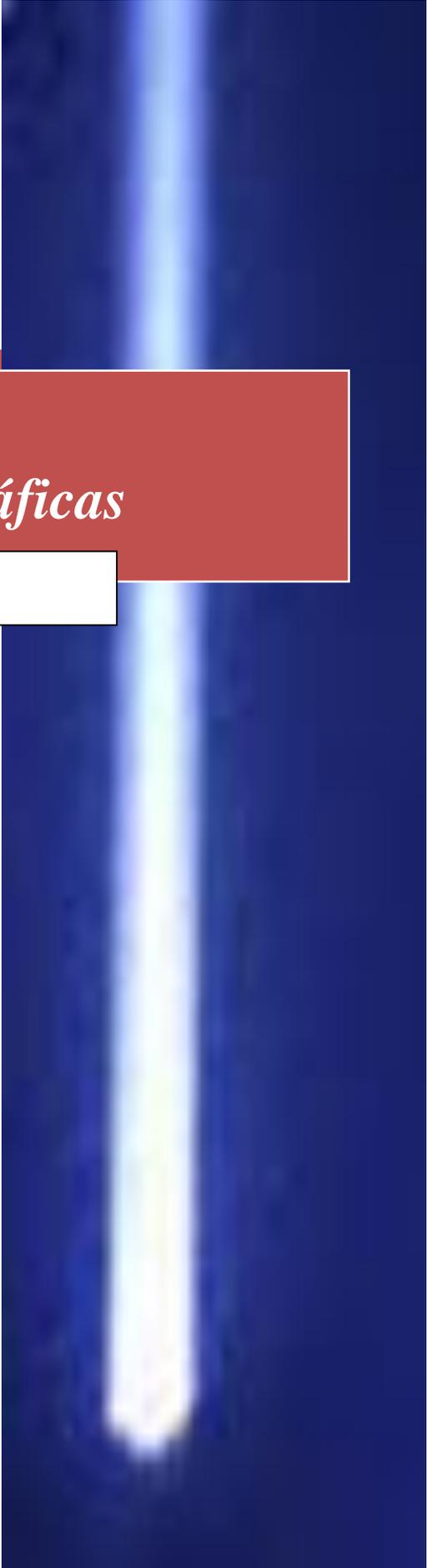
Para el enriquecimiento de la respuesta óptica de las NPs se requiere seguir siendo estudiado como función de sus propiedades de densidad, tamaño y composición. Contemplar que los mecanismos físicos de absorción óptica asociados a las NPs son fuertemente dependientes del medio que los rodea, la longitud de onda, la irradiancia pico y de la duración de pulso. Por ello, todos estos parámetros requieren ser estudiados con mayor profundidad. Así como concebir la creación de un sistema mecánico capaz de acelerar a la muestra rotatoria a una velocidad mucho mayor a la obtenida actualmente para poder estudiar los efectos presentes en esta situación.

Dado que el tiempo de duración de pulso proporcionado por el láser es de 4 ns, la aceleración a la que la muestra debe rotar para alcanzar su velocidad de medición debe encontrarse en ese rango de tiempo. Para poder inferir que el instante en que el pulso irradie la muestra es el mismo cuando la velocidad de rotación ha alcanzado su momento cumbre, se puede compensar la baja potencia del motor incrementando el camino óptico por el cual viaja el haz antes de irradiar la muestra.

Para la velocidad angular experimental a la que se encuentra rotando la muestra, se puede obtener una velocidad lineal mínima de 12.566 m/s para la circunferencia descrita por la zona irradiada. Lográndose ampliar hasta una velocidad lineal de 125.66 m/s con un incremento proporcional. El conocer esto nos sirve para poder evaluar el tiempo necesario para que la distancia recorrida por la luz irradiada y la velocidad a la que gire la muestra logren homologar la zona de irradiación de la muestra. De las ecuaciones para el cálculo de movimiento circular podemos con las velocidades máxima y mínima, obtener la distancia necesaria para el camino óptico de la luz irradiada sea armónica a la distancia de rotación de la muestra. Mientras mayor sea la velocidad lineal de rotación de la muestra, la distancia que debe existir entre la fuente de luz y el objeto de medición será menor. Esto implica que a la velocidad mínima del motor deberá existir una distancia de 6000km de camino óptico. Y para la velocidad máxima posible en este experimento se puede reducir a 600km de distancia. Dentro de estos rangos de distancias podemos tener aplicaciones para el procesamiento de imágenes dentro de la exosfera de la Tierra [136]. Pudiendo con esto tener una herramienta más para poder observar fenómenos provocados por el polvo cósmico [137] o haciendo funcionar la rotación de la película embebida con NPs como una lente de enfoque [138]. Mediante el uso de la función de compuerta lógica XOR se puede ayudar a la optimización de envío y encriptación de señales [139] a los satélites artificiales que orbitan la tierra alrededor de los 600km de distancia y naves espaciales

Con esto podemos inferir que para un motor con mayor velocidad de giro se podrían reducir las distancias y poder trabajar para la observación y procesamiento de imágenes de la estratosfera y la capa de ozono.

La importancia en México de estudios de nanoestructuras genera las bases para estar a la vanguardia de los avances tecnológicos que se avecinan en un futuro cercano. En la medida en que se propongan más sistemas ópticos basados en nanosensores, se irán ampliando los campos de aplicación, tales como las telecomunicaciones, biotecnología, ecología, arquitectura, medicina, la industria militar, textil, entre otras.



## *Referencias Bibliográficas*



1. C. C. Huang, Z. Yang y H. T. Chang. Synthesis of Dumbbell-Shaped Au–Ag Core–Shell Nanorods by Seed-Mediated Growth under Alkaline Conditions. *Langmuir* 20 (15), 6089-6092, **2004**.
2. A. J. Haes, y R. P. Van Duyne. A Unified View of Propagating and Localized Surface Plasmon Resonance Biosensors. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 379(7-8), 920-930, **2004**.
3. C. R. Yonzon, D. A. Stuart, X. Zhang, A. D. McFarland, Christy L. Haynes, R. P. Van Duyne. Towards Advanced Chemical and Biological Nanosensors—An Overview, *Talanta*, 67, 438-448, **2005**.
4. A. L. Stepanov. Applications of Ion Implantation for Modification of TiO<sub>2</sub>: A Review, *Reviews on Advanced Material Science*, 30(2), 150-165, **2012**.
5. J. Xu, X. Xiao, A. L. Stepanov, F. Ren, W. Wu, G. Cai, S. Zhang, Z. Dai, F. Mei y C. Jiang, Efficiency Enhancements in Ag Nanoparticles-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> Sandwiched Structure Via Plasmonic Effect-Enhanced Light Capturing, *Nanoscale Research Letters*, 8(73), **2013**.
6. U. Kreibig y M. Vollmer. “*Optical properties of metal clusters.*” Springer, Berlin, 61-65, **1995**.
7. F. Gonella y P. Mazzoldi. Metal Nanoclusters Composite Glasses, *Handbook of nanostructured materials and nanotechnology*, 4(2), **2000**.
8. X. Huang, P. K. Jain, M. A. El-Sayed. Plasmonic Photothermal Therapy (PPTT) Using Gold Nanoparticles. *Lasers in Medical Science* 23, 217-228, **2008**.
9. A. Orlando, M. Colombo, D. Prospero, F. Corsi, A. Panariti, I. Rivolta, M. Masserini, E. Cazzaniga. Evaluation of Gold Nanoparticles Biocompatibility: A Multiparametric Study on Cultured Endothelial Cells and Macrophages. *Journal of Nanoparticle Research*, 18(3), 58, **2016**.
10. J. Chen, J. Wen, L. Zhuang, y S. Zhou. An Enzyme-Free Catalytic DNA Circuit for Amplified Detection of Aflatoxin B1 Using Gold Nanoparticles as Colorimetric Indicators. *Nanoscale*, 8(18) 9791-9797, **2016**.
11. K. S. Lee, y M. A. El-Sayed. Gold and Silver Nanoparticles in Sensing and Imaging: Sensitivity of Plasmon Response to Size, Shape, and Metal Composition. *Journal of Physical Chemistry B*, 110(39), 19220-19225, **2006**.

12. M. Berger. “*Nanotechnology: The future is tiny*”, The Royal Society of Chemistry, United Kingdom, **2016**.
13. H. Akbarzadeh, H. Abroshan, y G. A. Parsafar, Surface Free Energy of Platinum Nanoparticles at Zero Pressure: A Molecular Dynamic Study, *Solid State Communications* 150(5), 254-257, **2010**.
14. P. Hu, Y. Song, M. D. Rojas-Andrade, y S. Chen. Platinum Nanoparticles Functionalized with Ethynylphenylboronic Acid Derivatives: Selective Manipulation of Nanoparticle Photoluminescence by Fluoride Ions, *Langmuir*, 30(18), 5224-5229, **2014**.
15. E. Cui, G. Hou, R. Shao, y R. Guan. Facet-Dependent Activity of Pt Nanoparticles as Cocatalyst on TiO<sub>2</sub> Photocatalyst for Dye-Sensitized Visible-Light Hydrogen Generation, *Journal of Nanomaterials*, 2016(3469393), **2016**.
16. S. Cavaliere, “*Electrospinning for advanced energy and environmental applications*”, CRC Press, UK, 288-230, **2015**.
17. N. Zhang, C. Han, Y. J. Xu, J. J. Foley IV, D. Zhang, J. Codrington, S. K. Gray Y. Sun. Near-Field Dielectric Scattering Promotes Optical Absorption by Platinum Nanoparticles, *Nature Photonics*, 10, 473-482, **2016**.
18. P. T. Z. Adibi, T. Pingel, E. Olsson, H. Grönbeck, y C. Langhammer. Plasmonic Nanospectroscopy of Platinum Catalyst Nanoparticle Sintering in a Mesoporous Alumina Support. *ACS Nano* 10(5), 5063-5069, **2016**.
19. B. Can-Uc, R. Rangel-Rojo, A. Peña-Ramírez, Cid B. de Araújo, H. T. M. C. M. Baltar, A. Crespo-Sosa, M. L. García-Betancourt, y A. Oliver. Nonlinear Optical Response of Platinum Nanoparticles and Platinum Ions Embedded in Sapphire. *Optics Express* 24, 9955-9965, **2016**.
20. P. Ma, D. Gao, Y. Ni, y L. Gao. Enhancement of Optical Nonlinearity by Core-Shell Bimetallic Nanostructures. *Plasmonics* 11, 183-187, **2016**.
21. A. Navarro, J. Pava-Chipol, C. L. Martínez-González, M. Trejo-Valdez, L. H. Hernández-Gómez, y C. Torres-Torres. Acoustically-Controlled Optical Kerr Effect Signals in Bimetallic Au-Pt Nanoparticles Embedded in a TiO<sub>2</sub> Thin Film. *Optik*, 130, 24-31, **2017**.

22. G. Walters, B. R. Sutherland, S. Hoogland, D. Shi, R. Comin, D. P. Sellan, O. M. Bakr, y E. H. Sargent. Two-Photon Absorption in Organometallic Bromide Perovskites. *ACS Nano*, 9 (9), 9340–9346, **2015**.
23. C. Mercado-Zúñiga, J. R. Vargas-García, F. Cervantes-Sodi, M. Trejo-Valdez, R. Torres-Martínez, y C. Torres-Torres. Photoconductive Logic Gate Based On Platinum Decorated Carbon Nanotubes. *Applied Optics*, 52 (22), 22-27, **2013**.
24. Z. Hu y L. Jensen. Importance of Double-Resonance Effects in Two-Photon Absorption Properties of Au<sub>25</sub>(SR)<sub>18</sub>. *Chemical Science*, 8, 4595-4601, **2017**.
25. N. Jiang, B. R. Halls, H. U. Stauffer, P. M. Danehy, J. R. Gord, y S. Roy. Selective Two-Photon Absorptive Resonance Femtosecond-Laser Electronic-Excitation Tagging Velocimetry. *Optics Letters*, 41 (10), 2225-2228, **2016**.
26. A. Shevchenko, M. Roussey, T. Setälä y A. T. Friberg. Ultrafast Polarization-State Dynamics of Light Beams Measured by Two-Photon Absorption. *Conference on Lasers and Electro-Optics (CLEO)*, The Optical Society, **2016**.
27. B. C. Marin, S. W. Hsu, L. Chen, A. Lo, D. W. Zwissler, Z. Liu y A. R. Tao. Plasmon-Enhanced Two-Photon Absorption in Photoluminescent Semiconductor Nanocrystals. *ACS Photonics*, 3 (4), 526-531, **2016**.
28. F. Liu, S. Alaie, Z. C. Leseman y M. Hossein-Zadeh. Sub-Pg Mass Sensing and Measurement with an Optomechanical Oscillator. *Optics Express*, 21(17), 19555-19567, **2013**
29. B. M. Rodríguez-Lara, H. M. Moya-Cessa. An Optical Analog of Quantum Optomechanics. *Physica Scripta*, 90(7), **2015**.
30. C. S. van Heel y C. H. F. Velzel, “¿Qué es la Luz?”, McGraw-Hill Book Co., **1968**.
31. R. Pratesi y C. A. Sacchi, “Lasers in photomedicine and photobiology: Proceedings of the European Physical Society”, Quantum Electronics Division of EPS; Editorial Sringer, 98-102, **1980**.
32. M. L. Burns, “Modern physics for science and engineering”, Tuskegee University, First Edition, 179-287, **2012**.
33. F. Gonella y P. Mazzoldi, Metal Nanoclusters Composite Glasses. *Handbook of Nanostructured Materials and Nanotechnology*, 4(2), 81-158, **2000**.

34. U. Kreibig y M. Vollmer. "*Optical properties of metal clusters*", Springer, Berlin, **1995**.
35. X. Huang, P. K. Jain y M. A. El-Sayed. Plasmonic Photothermal Therapy (PPTT) Using Gold Nanoparticles, *Laser in Medical Science*; 23, 217-228, **2008**.
36. C. Torres-Torres, M. Trejo-Valdez., P. Santiago-Jacinto y J. A. Reyes-Esqueda. Simulated Emission and Optical Third Order Nonlinearity in Li-Doped Nanorods. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(31), 13515-13521, **2009**.
37. M. Motamendi, S. Rastegar, G. L. LeCarpentier y A. J. Welch. Light and Temperature Distribution in Laser Irradiated Tissue: The Influence of Anisotropic Scattering and Refractive Index. *Applied Optics*, 28(12), 2230-2237, **1989**.
38. S. Rastegar, M. Motamedi, A. J. Welch y L. J. Hayes. A Theoretical Study of the Effect of Optical Properties in Laser Ablation of Tissue. *IEEE Transactions on Biomedical Engineering*, 36(12), 1180-1187, **1989**.
39. B. Zhang, y B. Jung. Determination of Human Skin Optical Properties from Spectrophotometric Measurements Based on Optimization by Genetic Algorithms, *Journal of Biomedical Optics*, 10(2), 1-11, **2005**.
40. Y. M. Galperin. "*Introduction to modern solid state physics*", Department of Physics, Oslo, Noruega, 181-206, **2010**.
41. Z. Hecht. "*Óptica*", Editorial Calypso, **1986**.
42. R. W. Boyd, "*Nonlinear optics*", Third Edition. Chapter 2, **2008**.
43. R. G. Brown. "*Introductory physics 1, elementary mechanics*", Duke University Physics Department, 447-460, **2013**.
44. E. Hecht "*Óptica*", Addison Wesley Iberoamericana, 3ra Edición, España, Capítulos 4 y 5, **2000**.
45. S. Reich, C. Thomsen y J. Maultzsch. "*Carbon nanotubes: basic concepts and physical properties*", Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, Weinheim, Alemania, **2004**
46. W. Hayt y J. Buck. "*Teoría electromagnética*", McGraw-Hill, 7ma Edición, México, **2006**.
47. R. A. Day y A. L. Underwood. "*Química analítica cuantitativa*", 5ta Edición, **2015**.
48. D. C. Harris. "*Análisis químico cuantitativo*". Editorial Reverté. **2007**.
49. K. A. Rubinson. "*Análisis instrumental*", Prentice Hall, **2000**.

- 
50. K. Tamasaku, E. Shigemasa, Y. Inubushi, T. Katayama, K. Sawada, H. Yumoto, y T. Ishikawa. X-Ray Two-Photon Absorption Competing Against Single and Sequential Multiphoton Processes. *Nature Photonics*, 8(4), 313-316, **2014**.
  51. S. R. Marder, Organic Nonlinear Optical Materials: Where We Have Been and Where We Are Going. *Chemical Communications*, 2, 131–134, **2006**.
  52. H. Mahr. "Two-photon absorption spectroscopy". In Herbert Rabin, C. L. Tang. *Quantum Electronics: A Treatise, Nonlinear Optics*, Part A. Academic Press, 1, 286–363, **2012**
  53. M. Pawlicki, H. A. Collins, R. G. Denning, y H. L. Anderson. Two- Photon Absorption and the Design of Two- Photon Dyes. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 48(18), 3244-3266, **2009**.
  54. S. Colin, E. Contesse, P. L. Boudec, G. Stephan, y F. Sanchez. Evidence of a Saturable-Absorption Effect in Heavily Erbium-Doped Fibers. *Optics Letters*. 21 (24), 1987–1989, **1996**.
  55. V. S. Bagnato. Os Fundamentos da Luz Laser, *Física na Escola*, 2(2), 4-9, **2001**.
  56. R. A. Serway y J. W. Jewett. "Física para ciencias e ingeniería con física moderna", 2da Edición, Cengage Learning Editores, México, **2009**.
  57. P. Tipler. "Física Pre Universitaria", Editorial Reverte, España, **2006**.
  58. D. Clarke y J. Grainger. "Polarized light and optical measurement". Pergamon Press, USA, **1971**.
  59. I. S. McLean. "Electronic imaging in astronomy. Detector and instrumentation". Praxis Publishing Ltd, 2da Edición, Inglaterra, **2008**.
  60. J. L. Jiménez. "Efecto Faraday, radiación y óptica", Tesis doctoral, Universidad Autónoma Metropolitana, México, **2010**.
  61. N. G. Khlebtsov, L. A. Trachuk, y A. G. Mel'nikov. The Effect of the Size, Shape, and Structure of Metal Nanoparticles on the Dependence of their Optical Properties on the Refractive Index of a Disperse Medium, *Optics and Spectroscopy*, 98, 83-90, **2005**.
  62. C. Yang; C. Wan; y C. Lee. Palladium Nanoparticles. *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*; 8, 397–413, **2000**.

- 
63. S. Pedroso, y I. Guillén. Microarray and Nanotechnology Applications of Functional Nanoparticles. *Combinatorial Chemistry & High Throughput Screening*, 9(5), 386-397, **2009**.
  64. S. Liufu, H. Xiao, y Y. Li, Investigation of PEG Adsorption On the Surface of Zinc Oxide Nanoparticles, *Powder Technology*, 145(1), 20-24, **2004**.
  65. B Moudgil. Developing experimental approaches for the evaluation of toxicological interactions of nanoscale materials, *Workshop at the University of Florida*, November 3-4, **2004**.
  66. M. Auffan, J. Rose, J. Y. Bottero, G. V. Lowry, J. P. Jolivet y M. R. Wiesner. Towards A Definition of Inorganic Nanoparticles from an Environmental, Health and Safety Perspective. *Nature Nanotechnology*, 4(10), 634-641, **2009**.
  67. J. Turkevich, P. C. Stevenson, y J. Hillier. A Study of the Nucleation and Growth Processes in the Synthesis of Colloidal Gold, *Discussions of the Faraday Society*, 11, 55-57, **1951**.
  68. J. A. Babor y J. Ibarz Aznárez. “*Química general moderna. Una introducción a la química física y a la química descriptiva superior (inorgánica, orgánica y bioquímica)*”, Editorial Marín, **1968**.
  69. M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D. J. Schiffrin, y R. Whyman. Synthesis of Thiol-Derivatized Gold Nanoparticles in a 2-Phase Liquid-Liquid System, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 7(7), 801-802, **1994**.
  70. G. Schmid. Large Clusters and Colloids - Metals in the Embryonic State. *Chemical Reviews*, 92(8), 1709-1727, **1992**.
  71. Frens, G., Controlled Nucleation for Regulation of Particle-Size in Monodisperse Gold Suspensions, *Nature Physics.*, 241, 20-22, **1973**.
  72. K. C. Grabar, R. G. Freeman, M. B. Hommer, y M. J. Natan. Preparation and Characterization of Au Colloid Monolayers, *Analytical Chemistry*, 67, 735-743, **1995**.
  73. W. Cai, T. Gao, H. Hong, y J. Sun. Applications of Gold Nanoparticles in Cancer Nanotechnology, *Nanotechnology, Science and Applications*. 1, 17-32, **2008**.
  74. M. J. Hostetler, J. E. Wingate, C. J. Zhong, J. E. Harris, R. W. Vachet, M. R. Clark, J. D. Londono, S. J. Green, J. J. Stokes, G. D. Wignall, G. L. Glish, M. D. Porter, N.

- D. Evans, y R. W. Murray. Alkanethiolate Gold Cluster Molecules with Core Diameters from 1.5 to 5.2 nm: Core and Monolayer Properties as a Function of Core Size, *Langmuir*, 14(1), 17-30, **1998**.
75. R. G. Shimmin, A. B. Schoch, y P. V. Braun. Polymer Size and Concentration Effects On the Size of Gold Nanoparticles Capped by Polymeric Thiols, *Langmuir*, 20, 5613-5620, **2004**.
76. J. Fan, S. W. Chen, y Y. Gao. Coating Gold Nanoparticles with Peptide Molecules Via a Peptide Elongation Approach, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 28, 199-207, **2003**.
77. L. Cornejo. Propiedades de las Nanopartículas, *Catedra sobre Nanotecnología, nuevos materiales de construcción, nuevas tecnologías en construcción de obras subterráneas*, Universidad de Jean, **2015**.
78. R. Chang y W. College. “*Química*”, Editorial McGraw Hill, 7a Edición, 877-905, **2002**.
79. F. A. Cotton, y G. Wilkinson. “*Química inorgánica avanzada*”, 9ª Edición, Ed. Limusa, México, 1084- 1095, **2001**.
80. Y. Zhang, D. Kang, C. Saquing, M. Aindow, y C. Erkey. Supported Platinum Nanoparticles by Supercritical Deposition. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44, 4161-4164, **2005**.
81. T. S. Ahmadi, Z. L. Wang, A. Henglein y M. A. El-Sayed. Cubic Colloidal Platinum Nanoparticles. *Chemistry of materials*, 8(6), **1996**.
82. F. Mafuné, J. Kohno, Y. Takeda, y T. Kondow. Nanoscale Soldering of Metal Nanoparticles for Construction of Higher-Order Structures. *Journal of the American Chemical Society*, 125(7), 1686–1687, **2003**.
83. J. M. Thomas, R. Raja, B. F. G. Johnson, S. Hermans, M. D. Jones y T. Khimyak. Bimetallic Catalysts and Their Relevance to the Hydrogen Economy. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 42(8), 1563-1570, **2003**.
84. Y. G. Chushak y L. S. Bartell. Freezing of Ni–Al Bimetallic Nanoclusters in Computer Simulations, *Journal of Physical Chemistry B*, 107(16), 3747-3751, **2003**.
85. P. Mulvaney P. Surface Plasmon Spectroscopy of Nano sized Metal Particles, *Langmuir*, 12(3), 788-800, **1996**.

- 
86. M. P. Mallin y C. J. Murphy. Solution-Phase Synthesis of Sub-10 nm Au–Ag Alloy Nanoparticles, *Nano Letters*, 2(11), 1235-1237, **2002**.
87. T. H. Tran, y T. D. Nguyen. Controlled Growth of Uniform Noble Metal Nanocrystals: Aqueous-Based Synthesis and Some Applications in Biomedicine, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 88(1), 1-22, **2011**.
88. I. Srnová-Sloufová, F. Lednický, A. Gemperle y J. Gemperlova. Core–Shell (Ag)Au Bimetallic Nanoparticles: Analysis of Transmission Electron Microscopy Images. *Langmuir*, 16(25), 9928-9935, **2000**.
89. C. Kan, J. Zhu, y C. Wang; Ag Nanoparticle-Filled Polymer Shell Formed Around Au Nanoparticle Core Via Ultrasound-Assisted Spherulite Growth, *Journal of Crystal Growth*, 311(6), 1565-1570, **2009**.
90. Y. Mizukoshi, T. Fujimoto, Y. Nagata, R. Oshima, Y. Maeda; Characterization and Catalytic Activity of Core–Shell Structured Gold/Palladium Bimetallic Nanoparticles Synthesized by the Sonochemical Method, *Journal of Physical Chemistry B*, 104(25), 6028-6032, **2000**.
91. Y. Yang, J. Shi, G. Kawamura y M. Nogami; Preparation of Au-Ag, Ag-Au Core-Shell Bimetallic Nanoparticles for Surface Enhanced Raman Scattering, *Scripta Materialia*, 58, 862-865, **2008**.
92. J. M. Köhler, H. Romanus, U. Hübner, y J. Wagner; Formation of Star-Like and Core-Shell AuAg Nanoparticles During Two- and Three-Step Preparation in Batch and in Microfluidic Systems, *Journal of Nanomaterials*, 2007, 1-7, **2007**.
93. S. P. Chandran, J. Ghatak, P.V. Satyam, y M. Sastry; Interfacial Deposition of Ag on Au Seeds Leading to Au<sub>core</sub>Ag<sub>shell</sub> in Organic Media, *Journal of Colloid and Interface Science*, 312(2), 498-505, **2007**.
94. J. Yang, J. Y. Lee y H. P. Too, A Phase Transfer Identification of Core-Shell Structures in Au-Ru Nanoparticles. *Analytica Chimica Acta*, 537(1-2), 279-284, **2005**.
95. J. Yang, J. Y. Lee y H. P. Too, Size Sorting of Au and Pt Nanoparticles from Arbitrary Particle Size Distributions. *Analytica Chimica Acta*, 546(2), 133-138, **2005**.
96. A. Roucoux, J. Schulz y H. Patin. Reduced Transition Metal Colloids: A Novel Family of Reusable Catalysts, *Chemical Reviews*, 102, 3757-3778, **2002**.
-

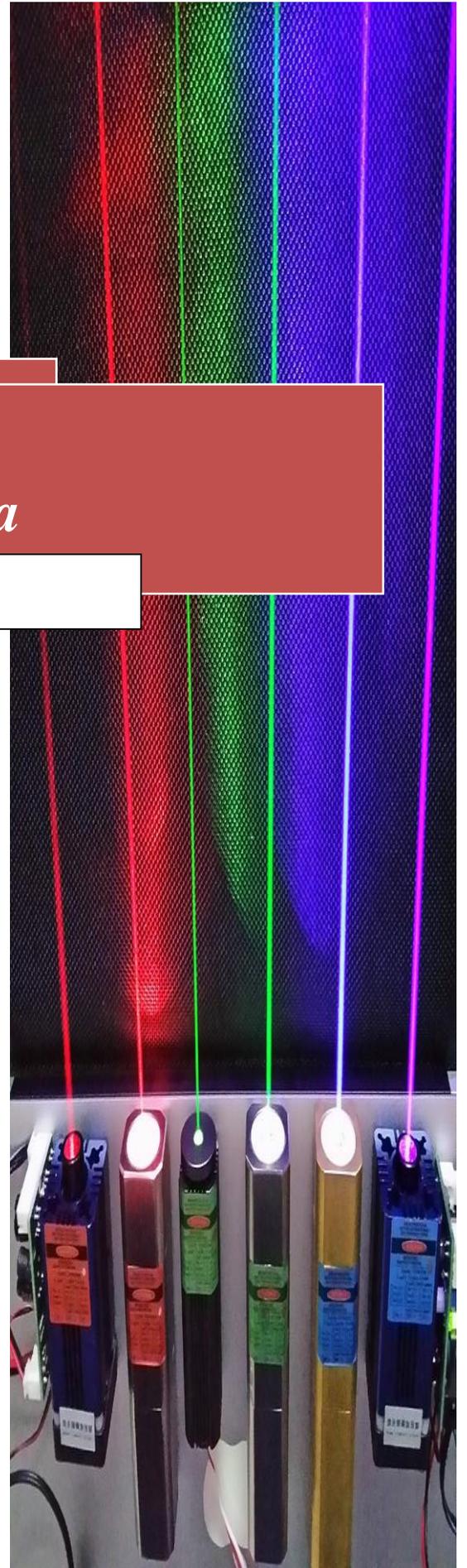
- 
97. J. D. Martínez, J.D. *Estudio de varios sistemas electroquímicos: 1, síntesis y caracterización de nanopartículas por vía electroquímica. 2, Oxidación de moléculas orgánicas con un sistema de dos líquidos inmiscibles*. Tesis Doctoral, Facultad. Ciencias, UCV, **2006**.
98. G. Schmid. *Nanoparticles: From theory to application*, Editorial Wiley-VCH, **2004**.
99. M. Sosa, M. C. Bullón, C. Urbina de Navarro, G. Jorge y J. D. Martínez. Estudio de Nanopartículas Bimetálicas de Rh-Pd Sintetizadas por Vía Electroquímica, *Avances en Ciencias e Ingeniería*, 2(3), 89-99, **2011**.
100. J. L. González Velázquez, “*Metalurgia mecánica*”, Editorial Limusa, 111-142, **1999**.
101. P. K. Jain, X. Huang, I. H. El-Sayed, y M. A. El-Sayed; Noble Metals on the Nanoscale: Optical and Photothermal Properties and Some Applications in Imaging, Sensing, Biology, and Medicine, *Accounts of Chemical Research*, 41 (12), 1578-1586, **2008**.
102. E. Petryayeva, y U. J. Krull; Localized Surface Plasmon Resonance: Nanostructures, Bioassays and Biosensing--A Review, *Analytica Chimica Acta*, 706(1), 8-24, **2011**.
103. X. Huang, y M. A. El-Sayed; Gold Nanoparticles: Optical Properties and Implementations in Cancer Diagnosis and Photothermal Therapy, *Journal of Advanced Research*, 1(1), 13-28, **2010**.
104. J. Zhu; Surface Plasmon Resonance from Bimetallic Interface in Au–Ag Core–Shell Structure Nanowires, *Nanoscale Research Letters*, 4, 977-981, **2009**.
105. A. Pal, S. Shah, y S. Devi; Synthesis of Au, Ag and Au–Ag Alloy Nanoparticles in Aqueous Polymer Solution, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 302(1-3), 51-57, **2007**.
106. H. M. Chen, R. S. Liu, L. Y. Jang, J. F. Lee, y S. F. Hu; Characterization of Core Shell Type and Alloy Ag/Au Bimetallic Clusters by Using Extended X-Ray Absorption Fine Structure Spectroscopy, *Chemical Physics Letters*, 421(1), 118-123, **2006**.
107. O. Loebich. The Optical Properties of Gold: A Review of Their Technical Utilization, *Gold Bulletin*, 5(1), 2-10, **1972**.
-

- 
108. D. Fernández-Valdés, L. H. Hernández-Gómez, M. Trejo-Valdéz, C. Torres-Torres, J. A. Beltrán-Fernández, N. M. León-Lugo y G. Urriolagoitia-Calderón. Numerical Evaluation of the Structural Integrity Exhibited by a TiO<sub>2</sub> Thin Solid Film Doped with Au. *Properties and Characterization of Modern Materials*, 3, 429-440, **2016**.
109. C. E. Gutiérrez Wing. Las Nanopartículas: pequeñas estructuras con gran potencial ¿Por qué el interés en estos materiales? ¿Qué aplicaciones tiene?, *Contacto Nuclear*, 24-29, **2006**.
110. T. Drury. Nanodynamics Puts Golf Ball On Market, *Buffalo Business First*, **2005**.
111. B. M. Ramírez-Gutiérrez. Nanotecnología en Deportes, *Revista de información tecnología y sociedad*, 5, 54-56, **2010**.
112. C. Sealy, Nanoparticle Battery Electrodes Promise Long Life Energy Storage, *Nano Energy*, 1(2), 192-192, 2012.
113. K. Kusada y H. Kitagawa, Metal Nanoparticles: A Route for Phase Control in Metal Nanoparticles: A Potential Strategy to Create Advanced Materials, *Advanced Materials*, 28(6), 1129-1142, **2006**.
114. V. Santhanama y R. P. Andres, Metal Nanoparticles and Self-Assembly into Electronic Nanostructures, *Dekker Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, 3, 1829-1842, 2004.
115. S. A. Tukur y N. Azahyusof, Metallic Nanoparticles for Modification of Electrodes for Heavy Metals Detection: A Mini Review, *Asian Journal of Chemistry*, 27(6), 1967-1969, **2015**.
116. D. Mateo, P. Morales, A. Ávalos, y A. I. Haza. Gold Nanoparticles: Applications and in Vitro Cytotoxicity, *Acta toxicológica Argentina*, 21(2), 102-109, **2013**.
117. R. Tietze, J. Zaloga, H. Unterweger, S. Lyer, R. P. Friedrich, C. Janko, M. Pöttler, S. Dürr y C. Alexiou, Magnetic Nanoparticle-Based Drug Delivery for Cancer Therapy, *Biochemical and Biophysical Research Communications*. 468(3), 463-470, **2015**.
118. H. Khlyap. “*Physics and Technology of Semiconductor Thin Film-Based Active Elements and Devices*”, Editorial Bentam Books, 1-21, **2009**.

- 
119. N. Toshima y T. Yonezawa, Bimetallic Nanoparticles—Novel Materials for Chemical and Physical Applications, *New Journal of Chemistry*, 22, 1179-1201, **1998**.
120. S. S. Shankar, A. Ahmad, R. Pasrichaa, M. Sastry. Bioreduction of Chloroaurate Ions by Geranium Leaves and its Endophytic Fungus Yields Gold Nanoparticles of Different Shapes. *Journal of Materials Chemistry.*, 13, 1822-1826, **2003**.
121. C. J. Brinker y G. W. Scherer. “*Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*”, Editorial Academic Press, **1990**.
122. G. Cao; “*Nanostructures and Nanomaterials Synthesis, Properties, and Applications*”; Imperial College Press, London, 2004.
123. C. C. Yang; C. C. Wan y C. L. Lee. Palladium Nanoparticles. *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, 8(1), 397–414, **2004**.
124. O. E. Ledea Lozano, H. Castro Fernández, R. González Santos, M. Farina de Souza, A. Linhares Rossi, y M. de Oliveira. Aplicación de la Microscopia Electrónica de Barrido en la Caracterización de la Poliapatita®, *Revista CENIC. Ciencias Químicas*, 41, 1-6, **2010**.
125. J. Goldstein, D. E. Newbury, D. C. Joy, C. E. Lyman, P. Echlin, E. Lifshin, L. Sawyer y J. R. Michael. “*Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*”, 3rd Ed, Editorial Plenum Press, 21-352, **2003**.
126. A. J. Piña-Díaz, M. Trejo-Valdez, S. Morales-Bonilla, C. R. Torres-SanMiguel, C. L. Martínez-González, y C. Torres-Torres, Nonlinear Mechanooptical Transmittance Controlled by a Rotating TiO<sub>2</sub> Thin Solid Film with Embedded Bimetallic Au-Pt Nanoparticles, *Journal of Nanomaterials*, 2017, 1-4, **2017**.
127. D. Fernández-Valdés, C. Torres-Torres, C. L. Martínez González, M. Trejo-Valdez, L. H. Hernández-Gómez, y R. Torres-Martínez. Gyroscopic Behavior Exhibited by The Optical Kerr Effect in Bimetallic Au–Pt Nanoparticles Suspended in Ethanol,” *Journal of Nanoparticle Research*, 18(7), **2016**.
128. A. Mohebzadeh-Bahabady y S. Olyae. All-Optical Not and Xor Logic Gates Using Photonic Crystal Nano-Resonator and Based on an Interference Effect. *IET Optoelectron*, 12(4), 191-195, **2018**.
-

- 
129. K. Alti. Simple Demonstration of Optical Logic Gates Using a Double-Slit Diffraction Experiment. *Physics Education*, 53(3), **2017**.
130. P. C. Mogensen y J. Glückstad. Phase-Only Optical Decryption of a Fixed Mask. *Applied Optics*, 40(8) 1226-1235, **2001**.
131. R. Zafar, S. Nawaz y M. Salim. Fano Resonance Excited All-Optical XOR, XNOR, and NOT Gates with High Contrast Ratio. *Plasmonics*, 13, 1987-1994, **2018**.
132. N. Nozhat, H. Alikomak y M. Khodadadi. All-Optical XOR and NAND Logic Gates Based on Plasmonic Nanoparticles. *Optics Communications*. 392, 208-213, **2017**.
133. T. Kozacki, M. Kujawinska, G. Finke, W. Zaperty y B. Hennelly. Holographic Capture and Display Systems in Circular Configurations. *Journal of Display Technology*, 8(4), 225-232, **2012**.
134. A. Carnicer y B. Javid. Optical Security and Authentication Using Nanoscale and Thin-Film Structures. *Advances in Optics and Photonics*, 9(2), 218-256, **2017**.
135. N. C. Bruce y J. M. López-Téllez. Medición de la Polarización de la Luz, *Explorando en la Óptica, Academia Mexicana De Óptica, A.C.*, **2015**.
136. B. D. Lehmer, D. M. Alexander, F. E. Bauer, W. N. Brandt, A. D. Goulding, L. P. Jenkins, A. Ptak y T. P. Roberts. A Chandra Perspective On Galaxy-Wide X-ray Binary Emission and Its Correlation with Star Formation Rate and Stellar Mass: New Results from Luminous Infrared Galaxies. *The Astrophysical Journal*, 724, 559–571, **2010**.
137. J. Escobar-Cerezo, O. Muñoz y F. Moreno. Light Scattered by Cosmic Dust at Visible Wavelengths. *Astrophysics and Space Science Library*. 451, 173-193, **2018**.
138. X. H. Lee, Y. W. Yu y C. F. Wang. Variable Focus Spot Light with Spin Type Focusing Structure, *Patent Application Publication*, United States, **2018**.
139. S. Das y B. Chakraborty. Design of an Absolute Shaft Encoder Using Optically Modulated Binary Code. *IEEE Sensors Journal*, 18(12), 4902-4910, **2018**.

# *Producción Científica*



## Research Article

# Nonlinear Mechanooptical Transmittance Controlled by a Rotating $\text{TiO}_2$ Thin Solid Film with Embedded Bimetallic Au-Pt Nanoparticles

A. J. Pina-Díaz,<sup>1</sup> M. Trejo-Valdez,<sup>2</sup> S. Morales-Bonilla,<sup>3</sup> C. R. Torres-San Miguel,<sup>1</sup>  
C. L. Martínez-González,<sup>1</sup> and C. Torres-Torres<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Sección de Estudios de Posgrado e Investigación, Escuela Superior de Ingeniería Mecánica y Eléctrica, Unidad Zacatepec, Instituto Politécnico Nacional, 07738 Ciudad de México, México

<sup>2</sup>Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas, Instituto Politécnico Nacional, 07738 Ciudad de México, México

<sup>3</sup>Universidad Politécnica del Valle de México, 5490 Tultitlán, MEX, México

Correspondence should be addressed to C. Torres-Torres; crstorres@yahoo.com.mx

Received 6 February 2017; Accepted 27 March 2017; Published 4 April 2017

Academic Editor: Philip D. Rack

Copyright © 2017 A. J. Pina-Díaz et al. This is an open access article distributed under the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

The modification in the third-order nonlinear optical behavior exhibited by a titanium dioxide thin solid film with embedded Gold-Platinum nanoparticles was induced by nanosecond optical pulses. A Nd:YAG laser system was employed for the experiments explored by a vectorial two-wave mixing method with the sample in rotation. The nanostructures were prepared by a sol-gel technique. Transmission Electron Microscopy studies and ultraviolet-optical spectroscopy measurements were undertaken. The evolution of the optical transmittance exhibited by the sample in rotation controlled by a servomechanism was observed. Potential applications for developing mechanooptical functions based on third-order optical nonlinearities were contemplated.

## 1. Introduction

In regard to the hallmark of nanoscience for ultrafast applications, tremendous efforts to propose all-optical functions performed by advanced materials have been conducted by different research groups in all around the world. Many of the most fascinating optical properties exhibited by metallic nanostructures are mainly due to their Surface Plasmon Resonance (SPR) [1]. The SPR in NPs is a result of electronic charge oscillations in a collective form that emerge from light-metal interactions [2]. Gold and Silver NPs have been widely studied regarding their sharp selective response in the optical spectrum [3], together with biocompatibility [4], sensitivity for instrumentation of signals [5], or nanomedical actions [6]. Alternatively, Platinum NPs present a peak of their SPR band in the ultraviolet electromagnetic region, with potential applications for developing single-photon devices [7] or low-dimensional materials for processing quantum operations with high energy photons [8]. Other important

advantages of Platinum NPs are their powerful photoluminescence [9] and superlative photocatalytic behavior [10]. Hybrid nanostructured materials based on Platinum NPs seem to be attractive for proposing photoconductive [11] and ultrafast switching systems dependent on size or hierarchical architectures [12]. The incorporation of Platinum NPs in dielectric substrates with high refractive index pointed out the possibility of employing nanocomposites for designing plasmonic schemes [13]. Nevertheless, third-order nonlinear optical properties exhibited by metallic NPs seem to be strongly modulated by different parameters that depend on resonance and irradiation conditions such as pulse duration and wavelength [14]. In this direction, it has been reported that bimetallic NPs may be able to distinctively enhance the nonlinear optical response of nanosystems [15]. Particularly, it has been noted that energy transfer mechanism and nonlinear optical characteristics in bimetallic NPs implicate a plural and vectorial response [16]. With this motivation, an attempt to further explain exceptional nonlinear optical

behaviors exhibited by metallic nanocomposites is reported in this work. Bimetallic Au-Pt NPs were prepared by a sol-gel method. In order to investigate the nonlinear optical transmittance of the nanostructures, third-order nonlinear optical measurements were carried out by using nanosecond pulses. The explorations correspond to the change in the irradiation condition for studying random distributions of NPs dealing with controlled angular velocity of rotation. Attractive advantages related to potential quantum functions derived from the control of 2D regions of interaction in bimetallic NPs can be considered.

## 2. Experimental

**2.1. Sample Synthesis.** Thin solid films were prepared from a sol-gel solution containing  $\text{TiO}_2$  particles and Au and Pt NPs that were synthesized *in situ* by direct irradiation, with an UV lamp source, of the  $\text{TiO}_2$  solution containing  $\text{Au}^{+3}$  and  $\text{Pt}^{+3}$  ions [17].

The solution of  $\text{TiO}_2$  was prepared with 0.03 mol of  $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  precursor that was first dissolved in 200 mL of absolute ethanol and mixed later with a mixture of water-ethanol 30% v/v, whose pH was adjusted at 1.25 with hydrochloric acid. This sol was stored one week before the UV-light irradiation experiments. The volume fraction between Au and Pt employed for the preparation of the samples was 1 : 1. Standard solutions of Au and Pt precursors were employed in equivalent volume of 0.7 ml of metal solutions with concentrations of 1000 mg/L each. The processing route involves a 0.76% molar ratio exhibited by a (Au + Pt)/ $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  mixture contained in 115 mL. An ultraviolet irradiance of approximately  $700 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ , with 320 nm to 390 nm emission wavelengths, promoted the photocatalytic reduction of  $\text{Au}^{+3}$  and  $\text{Pt}^{+3}$  ions. Thin solid films of  $\text{TiO}_2$  with Au-Pt NPs and thickness of about 200 nm were fabricated by a spin coating method. Spectrophotometric measurements were undertaken by a Perkin Elmer UV-VIS XLS system. Transmission Electron Microscopy and High-Resolution Transmission Electron Microscopy (TEM and HRTEM; JEM-ARM200CF&Gatan-Ultrascan 1000XP system) evaluations were carried out with 80–200 kV accelerating voltages. The bimetallic characteristics of the NPs were analyzed by energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX; JEOL JSM-7800F) in Scanning Transmission Electron Microscopy (STEM) mode.

In Figure 1 is schematized the experimental setup employed for measuring the third-order nonlinear optical response exhibited by the sample in mechanical rotation [18]. We used the second harmonic of a Nd:YAG system (Continuum Model SL II) with linear polarization as an optical source to carry out vectorial two-wave mixing explorations. The maximum pulse energy employed at the output of the laser system was 60 mJ with a pulse repetition rate of 10 Hz, 532 nm wavelength, 4 ns pulse duration, and 6 mm of beam waist. In the scheme, the mirrors are represented as M1–4, the beam splitter is BS, and PD1–2 are PIN photodetectors. A1 is an analyzer with transmission axis orthogonal to the initial polarization of the probe beam. R/2 represents a half-wave plate employed for changing the polarization of the

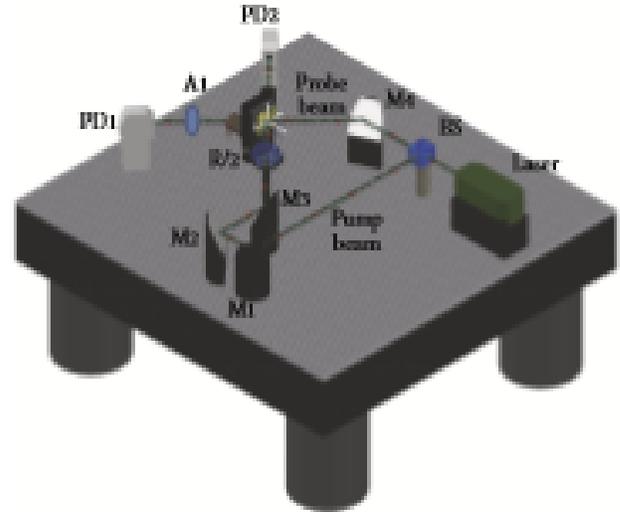


FIGURE 1: Experimental setup for the nonlinear mechano-optical modulation controlled by frequency rotation of the sample.

pump beam during the measurements. The optical irradiance relation between probe and pump beam was fixed to be about 1 : 1. The geometrical angle that separates the interacting optical rays was close to  $30^\circ$ . The beam waist in the film was about 6 mm.

The propagation of the optical beams in the vectorial two-wave mixing configuration was approximated by using the finite-differences method. The mathematical description of the transmitted beams can be numerically solved by using the wave equation [19]:

$$\nabla^2 E_{\pm} = -\frac{n_0^2 \omega^2}{c^2} E_{\pm}, \quad (1)$$

where the right and left circular components of the electric field are  $E_+$  and  $E_-$ , respectively. The optical frequency is  $\omega$  and the refractive index was approximated [19]:

$$n_{\pm}^2 = n_0^2 + 4\pi (A |E_+|^2 + (A + B) |E_-|^2), \quad (2)$$

where  $A = \chi_{1122}^{(3)}$  and  $B = \chi_{2212}^{(3)}$  are the components of the third-order susceptibility tensor and  $n_0$  is the weak-field refractive index.

## 3. Results and Discussions

Bimetallic Au-Pt NPs were observed in our experiments by HRTEM studies in bright field mode. In Figure 2, it can be clearly noticed the dark regions that represent the NPs incorporated in the sample. We carried out statistical nanoscopic measurements through different regions of the films to determine the approximated shape and size of the NPs. The estimated NPs size in the films can be geometrically described by spheres with an average size close to 12 nm. Our EDX analysis in the NPs corroborated the simultaneous elemental content of Gold and Platinum in the NP with

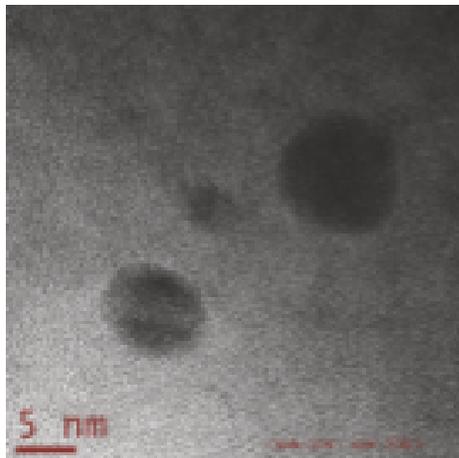


FIGURE 2: Typical TEM image of the Au-Pt NPs.

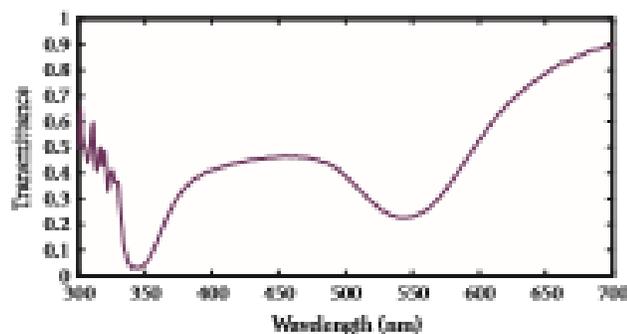


FIGURE 3: Transmittance spectrum of the Au-Pt NPs in an ethanol solution.

a resultant nanoparticle composition of Au and Pt that was approximately 10 : 1.

For simplicity, the UV-VIS spectrum associated with the Au-Pt NPs was evaluated when the NPs were suspended in ethanol in order to guarantee evidences of the plasmonic response of the NPs. In Figure 3 was plotted the transmittance that corresponds to the two distinct SPR bands associated with the Au and Pt metals in the NPs, with valleys close to 550 nm and 340 nm, respectively.

Figure 4 illustrates the influence of the mechano-optical action on the optical transmittance of the rotating sample. The frequency of rotation of the sample is defined by the angular velocity of a servomotor. From the plot, a proportional decrease in the transmittance can be clearly distinguished as a function of the angular velocity of the sample.

Nanosecond two-wave mixing results are shown in Figure 5 with the best fitting achieved by (1)-(2). The symmetric vectorial behavior exhibited by the sample seems to reveal the homogeneous nanosecond third-order nonlinear optical response. Each point in the plot is related to the average of 20 laser shots. The third-order nonlinear optical response exhibited by metallic NPs is closely related to the SPR effects. By using a near-resonance wavelength of excitation, it is possible to observe an enhancement in the

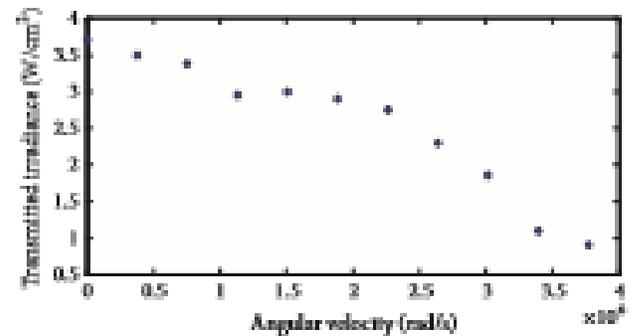


FIGURE 4: Single-beam transmittance versus frequency of rotation of the thin film.

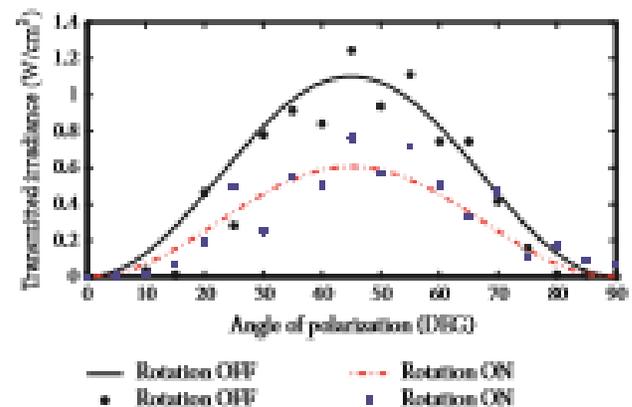


FIGURE 5: Nonlinear optical transmittance versus angle of polarization.

optical nonlinearities related to metallic NPs. The influence of different metals in a metallic nanoparticle contributes to the participation of additional resonances. These distinct resonances of bimetallic NPs can be located in the visible or in the ultraviolet spectrum, as it is the case of Au and Pt, respectively. Metal concentration in the TiO<sub>2</sub> film can promote particle interaction to enlarge the nonlinear optical response. The optimization of the nanoparticle density in a thin solid film depends on the application, since the evolution of optical absorption coefficient and index of refraction dependent on irradiance in nanocomposites usually presents a nonlinear behavior.

Through systematic changes in the experimental conditions for the rotation of the sample in the two-wave mixing experiment, we were able to notice important variations in the  $|\chi^{(3)}|$  value estimated to decrease from  $10^{-8}$  esu to  $10^{-9}$  esu by the effect of the rotation of the sample. We take into account a random participation of Au or Pt in the rotating bimetallic NPs, as it has been previously demonstrated for the gyroscopic behavior of free-rotating bimetallic samples [19]. Since the laser wavelength employed for the experiments corresponds to a near-resonance wavelength for Au, in contrast to a far-resonance wavelength for Pt, these results can be explained as a consequence of a modification in the contributions associated with the different nonlinear optical phenomena involved in the light-matter interactions.

There has been an important growth in nanotechnologies capable of detecting small forces and motion related to low-dimensional systems [20]. Furthermore, attractive applications to facilitate nanomechanical spectroscopy also have originated a great interest for fabrication and characterization of nanomaterials [21]. Optomechanics for improving engineering science are also a counterpart in current research [22]. In this work, we highlighted advantages of mechanooptics which can be useful for future research in energy transference mechanisms based on nonlinear optics and instrumentation of ultra-low level signals.

#### 4. Conclusions

The collective third-order nonlinear optical response exhibited by bimetallic Au-Pt NPs incorporated in a rotating  $\text{TiO}_2$  thin solid film was analyzed by using nanosecond pulses.

The mechanooptical transmittance of the sample was controlled by the frequency of rotation of the system and the modification of the optical nonlinearities by an ablation process. Within this work is highlighted the possibility of controlling the optical absorption in a quantic fashion by mechanical functions in nanostructured systems with strong third-order optical nonlinearities.

#### Conflicts of Interest

The authors declare that there are no conflicts of interest regarding the publication of this paper.

#### Acknowledgments

The authors kindly acknowledge the financial support from the Instituto Politécnico Nacional, from the Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CB-2015-251201), and from the Centro de Nanociencias y Micro y Nanotecnología del Instituto Politécnico Nacional.

#### References

- [1] U. Kreibitz and M. Vollmer, *Optical Properties of Metal Clusters*, Springer, Berlin, Germany, 1995.
- [2] E. Gonella and F. Mazzoldi, "Metal nanocluster composite glasses," in *Handbook of Nanostructured Materials and Nanotechnology, Volume 4: Optical Properties*, chapter 2, Academic Press, San Diego, Calif, USA, 2010.
- [3] X. Huang, P. K. Jain, I. H. El-Sayed, and M. A. El-Sayed, "Plasmonic photothermal therapy (PPTT) using gold nanoparticles," *Lasers in Medical Science*, vol. 23, no. 3, pp. 217–228, 2008.
- [4] A. Orlando, M. Colombo, D. Prosperi et al., "Evaluation of gold nanoparticles biocompatibility: a multiparametric study on cultured endothelial cells and macrophages," *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 18, no. 3, article 58, 2016.
- [5] J. Chen, J. Wen, L. Zhuang, and S. Zhou, "An enzyme-free catalytic DNA circuit for amplified detection of aflatoxin B1 using gold nanoparticles as colorimetric indicators," *Nanoscale*, vol. 8, no. 18, pp. 9794–9797, 2016.
- [6] K.-S. Lee and M. A. El-Sayed, "Gold and silver nanoparticles in sensing and imaging: sensitivity of plasmon response to size, shape, and metal composition," *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 110, no. 30, pp. 19220–19225, 2006.
- [7] B. Michael, *Nanotechnology: The Future is Tiny*, The Royal Society of Chemistry, London, UK, 2006.
- [8] H. Akbarzadeh, H. Abreshan, and G. A. Parsafat, "Surface free energy of platinum nanoparticles at zero pressure: a molecular dynamic study," *Solid State Communications*, vol. 150, no. 5–6, pp. 254–257, 2010.
- [9] P. Hu, Y. Song, M. D. Rojas-Andrade, and S. Chen, "Platinum nanoparticles functionalized with ethynylphenylboronic acid derivatives: selective manipulation of nanoparticle photoluminescence by fluoride ions," *Langmuir*, vol. 30, no. 18, pp. 5234–5238, 2014.
- [10] E. Cal, G. Hou, R. Shao, and R. Guo, "Facet-dependent activity of Pt nanoparticles as cocatalyst on  $\text{TiO}_2$  photocatalyst for dye-sensitized visible-light hydrogen generation," *Journal of Nanomaterials*, vol. 2016, Article ID 3469393, 2016.
- [11] S. Cavaliere, *Electrospinning for Advanced Energy and Environmental Applications*, CRC Press, London, UK, 2015.
- [12] N. Zhang, C. Han, Y.-J. Xu et al., "Near-field dielectric scattering promotes optical absorption by platinum nanoparticles," *Nature Photonics*, vol. 10, no. 7, pp. 475–482, 2016.
- [13] P. T. Z. Adibi, T. Pingel, B. Olsson, H. Grönbeck, and C. Langhammer, "Plasmonic nanospectroscopy of platinum catalyst nanoparticle sintering in a mesoporous alumina support," *ACS Nano*, vol. 10, no. 5, pp. 5063–5069, 2016.
- [14] B. Can-Uc, R. Rangel-Rojo, A. Peña-Ramírez et al., "Nonlinear optical response of platinum nanoparticles and platinum ions embedded in sapphire," *Optics Express*, vol. 24, no. 9, pp. 9955–9963, 2016.
- [15] P. Ma, D. Gao, Y. Ni, and L. Gao, "Enhancement of optical nonlinearity by core-shell bimetallic nanostructures," *Plasmonics*, vol. 11, no. 1, pp. 183–187, 2016.
- [16] A. Navarro, J. Pava-Chipol, C. Martínez-González, M. Trejo-Valdez, I. Hernández-Gómez, and C. Torres-Torres, "Acoustically-controlled optical Kerr effect signals in bimetallic Au-Pt nanoparticles embedded in a  $\text{TiO}_2$  thin film," *Optik*, vol. 130, pp. 24–31, 2017.
- [17] C. Carrillo-Delgado, C. I. García-Gil, M. Trejo-Valdez et al., "Mechano-optic logic gate controlled by third-order nonlinear optical properties in a rotating  $\text{ZnO:Au}$  thin film," *Materials Research Express*, vol. 3, no. 1, Article ID 16402, 2016.
- [18] R. W. Boyd, *Nonlinear Optics*, Academic Press, San Diego, Calif, USA, 3rd edition, 2008.
- [19] D. Fernández-Vakdís, C. Torres-Torres, C. I. Martínez-González, M. Trejo-Valdez, I. H. Hernández-Gómez, and R. Torres-Martínez, "Gyroscopic behavior exhibited by the optical Kerr effect in bimetallic Au-Pt nanoparticles suspended in ethanol," *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 18, no. 7, article 204, 2016.
- [20] F. Liu, S. Akita, Z. C. Leseman, and M. Hossein-Zadeh, "Sub-pg mass sensing and measurement with an optomechanical oscillator," *Optics Express*, vol. 21, no. 17, pp. 19555–19567, 2013.
- [21] E. T. Herruzo, A. P. Ferrino, and R. Garcia, "Fast nanomechanical spectroscopy of soft matter," *Nature Communications*, vol. 5, article 3126, 2014.
- [22] B. M. Rodríguez-Lara and H. M. Moya-Cessa, "An optical analog of quantum optomechanics," *Physica Scripta*, vol. 90, no. 7, Article ID 074004, 2015.

# Termómetro interferométrico basado en nanopartículas de Au (Interferometric thermometer based on Au nanoparticles)

A. J. Piña-Díaz<sup>1</sup>; M. A. Hernández Acosta<sup>1</sup>; M. Trejo-Valdez<sup>2</sup>; C. Torres-Torres<sup>1</sup>

**Resumen**— En el presente trabajo se estudió de manera experimental la modulación del efecto termo-óptico aplicado en un interferómetro de Michelson. Reproduciendo el fenómeno de interferencia por superposición de la luz, donde se hace separar en dos el haz de entrada y volviéndose a combinar a la salida. Se hizo irradiar calor hacia uno de los brazos del interferómetro para incrementar la temperatura cercana al haz del láser. Partiendo del principio de dependencia que tienen el índice de refracción y la interferencia con respecto a la temperatura, se observan las franjas de interferencia. Se requiere evaluar los patrones formados en la pantalla del interferómetro antes y después de incrementar la temperatura próxima al rayo reflector. Se usó un láser que emite una longitud de onda de 532 nm, funcionando a 1.98 A en la etapa experimental.

Para el estudio de las franjas de interferencia se hace uso de herramientas computacionales para evaluar el desplazamiento con respecto al tiempo de los patrones de interferencia.

Teniendo referencias previas del comportamiento de las nanopartículas de oro se introduce una muestra en el interferómetro. El comportamiento lineal que correspondiente al incremento de la temperatura facilita el estudio de la curva de comportamiento del sistema. Evaluando el cambio en la distancia recorrida por las franjas de interferencia con respecto al incremento de la temperatura se determinó una escala para diseñar un termómetro interferométrico.

**Palabras Clave**— Interferometría; nanopartículas de oro; efecto termo-óptico; señal de instrumentación; sensores.

**Abstract**— In this paper we studied experimentally the modulation of thermo-optical effect applied in a Michelson's interferometer. Reproducing the phenomenon of interference by superimposing light, where it is separated into two beam input and turning to combine at the exit. It was radiate heat toward one arm of the interferometer to increase the temperature near the laser beam. Based on the principle of dependence of the refractive index and the interference have with respect to temperature, the interference strips are observed. It is necessary to evaluate the patterns formed on the screen of the interferometer before and after increasing the temperature near the reflector beam. Laser with a wavelength of 532 nm was used, operating at 1.98 A in the experimental stage.

arnp17@hotmail.com  
marco.ovime@hotmail.com  
martin.trejo@laposte.net  
ctorrest@ipn.com

<sup>1</sup>Instituto Politécnico Nacional  
Sección de Estudios de Posgrado e Investigación  
Escuela Superior de Ingeniería Mecánica y Eléctrica  
Unidad Profesional Adolfo López Mateos "Zacatenco"  
Col. Lindavista, CP 07738, México, D. F., México

<sup>2</sup>Instituto Politécnico Nacional  
Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas  
Unidad Profesional Adolfo López Mateos "Zacatenco"  
Col. Lindavista, CP 07738, México, D. F., México

To study the interference strips is necessary to use computational tools to evaluate the displacement with respect to time of the interference patterns.

Given previous references of the gold nanoparticles' behavior, is introduced a sample into the interferometer. The linear behavior corresponding to the increase in temperature facilitates the study of the behavior of the system curve. With this scale is determined to design a thermometer interferometric. Review the change in the distance traveled by the interference strips with respect to increased temperature was determined a scale for design an interferometric thermometer.

**Keywords**— Interferometry; gold nanoparticles; thermo-optical effect; signal instrumentation; sensors.

## I. INTRODUCCIÓN

En determinadas circunstancias en las que dos o más haces de luz se superponen en una cierta región del espacio, se puede dar lugar a interferencias. Una redistribución espacial de la irradiancia en forma de franjas brillantes y oscuras que se denominan diagrama interferencial [1].

Mediciones por medios ópticos son ampliamente utilizadas en la mayoría de las áreas de ingeniería. Dentro de una variedad de técnicas ópticas encontramos la interferometría [3]. La cual básicamente es el uso de la interacción de un haz de luz con otro haz. Con la interferometría se pueden identificar pequeñas variaciones en el material a través del cual viaja una parte de la luz [4-5].

El interferómetro de Michelson inventado 1887 se basa en la división de un haz coherente de luz en dos haces para que recorran caminos diferentes y luego converjan nuevamente en un punto (figura 1). De esta forma se obtiene lo que se denomina franjas de interferencia las cuales permiten medir pequeñas variaciones en cada uno de los caminos seguidos por los haces [6].



Figura 1.- Esquema del interferómetro de Michelson.

El efecto termo-óptico es una modulación térmica del índice de refracción de un material. Este es un cambio en las

# Análisis del movimiento de las nanopartículas de Plata contenidas en un medio líquido

A. J. Piña-Díaz<sup>1</sup>, M. A. Hernández-Acosta<sup>1</sup>, H. Martínez-Araño<sup>1</sup>, E. A. Hurtado-Aviles<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Instituto Politécnico Nacional, Escuela Superior de Ingeniería Mecánica y Eléctrica, Sección de Estudios de Posgrado e Investigación, Unidad Profesional Adolfo López Mateos "Zacatenco", Edificio 5 Sdo. Piso, Col. Lindavista, C.P. 07300, Ciudad de México  
e-mail: arnpi07@hotmail.com

**Resumen**—El presente trabajo se centra en la evaluación de la aceleración y la velocidad de las nanopartículas de Ag suspendidas en etanol considerando representaciones de la sedimentación en función del tiempo. La posición dinámica y las propiedades ópticas no lineales de las nanopartículas de plata estudiadas mostraron una fuerte dependencia del tamaño; además se estimó un comportamiento exponencial debido a las interacciones intermoleculares. El análisis se realizó con nanopartículas de un tamaño promedio de 25 nm. Se contemplaron posibles aplicaciones para desarrollar operaciones mecano-ópticas capaces de modular señales ópticas dependientes del tiempo.

**Palabras Clave**—Gravitación, nanofluidos, dinámica browniana.

**Abstract**— This paper focuses on the evaluation of acceleration and velocity of Ag nanoparticles suspended in ethanol, considering recreations of sedimentation as a function of time. The dynamical position and the non-linear optical properties of the studied silver nanoparticles showed a strong dependence on the size; in addition, an exponential behavior was estimated due to intermolecular interactions. The analysis was performed with nanoparticles with an average size of 25 nm. Potential applications to develop mechanical-optical operations capable of modulate time-dependent optical signals were contemplated.

**Keywords**— Gravitation, nanofluids, Brownian dynamics.

## I. INTRODUCCIÓN

Se ha observado que la inclusión de elementos metálicos en dieléctricos transparentes puede generar diversas coloraciones del compuesto, atrayendo la atención de artistas y científicos desde la antigüedad. La posibilidad de modificar las propiedades ópticas de los materiales avanzados mediante la incorporación de nanopartículas (NPs) metálicas representa un potencial prometedor para muchas aplicaciones en diferentes campos como la nanomedicina, nanomecánica y nanofotónica [1]. Para en el caso particular de suspensiones coloidales consistentes en NPs metálicas en un solvente, se puede considerar que una buena aproximación indica que exhiben un comportamiento de esfera dura [2]. Debido a su proximidad a las esferas duras, los efectos dentro de los

coloides se pueden ver como un sistema de nivel de una sola partícula, y luego, los cambios dentro de él se pueden simplificar. Para el sedimento de las NPs, cada partícula experimenta una actividad fluctuante gobernado por su entorno [3]. Las interacciones hidrodinámicas entre las NPs y el solvente se degradan a largo plazo como la separación inversa de partículas y generan grandes fluctuaciones en la velocidad de la partícula y la fuerza de sedimentación [4].

Los fenómenos ópticos que ocurren durante el proceso de sedimentación de las NPs de plata (Ag) pueden ser una herramienta muy poderosa para diversas aplicaciones. La aguda respuesta óptica selectiva de las NP metálicas está asociado con su Plasmón de Resonancia Superficial (SPR). Lo cual describe la oscilación resonante de los electrones de conducción en la interfaz entre el material de permitividad negativa y positiva estimulada por la luz incidente. Las NPs se pueden irradiar por diferentes longitudes de onda y las respuestas ópticas particulares surgen por las excitaciones del SPR. Además, la longitud de onda y la intensidad de los bandos de absorción del SPR de las NPs de Ag presentan características altamente sensibles al tamaño, la forma y el entorno en que se encuentran las NPs [5]. Precisamente, estas son las principales ventajas que los han hecho interesantes para la construcción de sensores y dispositivos basados en SPR en una variedad de aplicaciones [6,7]. Con estas motivaciones, el objetivo del presente trabajo es la evolución de la evolución de una muestra constituida por nanopartículas de Ag suspendidas en etanol. Estudiando las características dinámicas y mecánicas dentro de la muestra y contemplando posibles aplicaciones para funciones mecano-ópticas.

## II. DESARROLLO

Para evaluar la dinámica de las NPs de Ag suspendidas en un medio se considera un sistema de partículas donde definimos las posiciones de las NPs dentro de un intervalo de tiempo  $t$ . Para el tiempo  $t$ , se dice que la NPs ha recorrido una distancia  $L$ . Para simplificar, inicialmente consideramos solo movimiento bidimensional (arriba-abajo o izquierdo-derecho). Debido a la naturaleza estocástica de las posiciones de las partículas, usamos valores promedio para obtener información sobre las