

CENTRO DE INVESTIGACIONES  
EN ÓPTICA, A.C.

**Absorción intrínseca de nanopartículas Ag promovida por excitación no lineal, un estudio de las propiedades de tamaño y número en la respuesta por sistema.**



*MAESTRÍA EN CIENCIAS (ÓPTICA)*

*Asesor(es): Dr. Gabriel Ramos Ortiz*

*Estudiante: Lic. Física. Freiman Estiven Triana Arango*

*Diciembre de 2018  
León, Guanajuato, México*





**CENTRO DE INVESTIGACIONES  
EN OPTICA, A.C.**

# Absorción intrínseca de nanopartículas Ag promovida por excitación no lineal, un estudio de las propiedades de tamaño y número en la respuesta por sistema.

**Freiman Estiven Triana Arango**

Trabajo de grado presentado como requisito para optar al título de:  
**Maestro en Ciencias (Óptica)**

Asesor:  
Dr. Gabriel Ramos Ortiz

Área de Investigación:  
Nanofotónica  
Grupo de Investigación:  
Grupo de óptica no lineal y fotofísica

Centro de Investigaciones en Óptica, A.C.  
León, Guanajuato, México  
2018



*Una cosa es ella misma y no es ella, porque en realidad toda cosa cambia y se transforma ella misma en otra cosa*

*Georg Wilhelm Friedrich Hegel*

Dedico este trabajo

A mi hermosa madre, quien ha sido el apoyo fundamental para mi formación. Su valentía, fortaleza y seguridad han sido de gran valor para mi vida, a ella debo lo que soy.

*Rocío Arango*

A mi bella Hermana, quien es la inspiración de mis creaciones

*Sara López*

y a la memoria de mi primo *Fabián Bedoya* quien ahora hace parte de nuestros pensamientos y recuerdos.

**La preocupación por el hombre y su destino siempre debe ser el interés primordial de todo esfuerzo técnico. Nunca olvides esto entre tus diagramas y ecuaciones.**

*Albert Einstein*



# Agradecimientos

La vida me ha dado la mejor amiga, la mejor confidente, la más confiable persona, persona única, persona que me ha dado sin igual apoyo, que me ha mostrado el camino por el cual andar y sobre todo me ha enseñado a hacer de mis acciones y pensamientos herramientas para una formación integral. La vida me medio esta persona, persona que yo llamo **madre**.

Este trabajo representa el desarrollo de las habilidades, conceptos e ideas que he gestado en mi formación científica y pedagógica, revelan mis inquietudes, mis deseos e intenciones, para con la ciencia y la tecnología. Revelan también el tiempo y momentos en los cuales me enfrentaba a dificultades de diferentes tipos para poder acceder a la educación y sobre todo el gran esfuerzo de mi madre por brindarme las condiciones para lograr ser profesional.

A mi madre el agradecimiento más grande y mi preciosa hermana la inspiración para crear ideas relativas a la vida, a la ciencia, y al arte. A ellas les agradezco, a ellas dos reconozco como la brújula de mi vida.

Sin lugar a dudas hago un agradecimiento a este país México por la oportunidad que me ha brindado de continuar mi formación en ciencia. Reconozco este gran apoyo sabiendo que la educación es el elemento más valioso en una sociedad ya que de ella emana el sentido de lo humano y la habilidad para saber ser. El tener la oportunidad de formarme en este país a nivel de posgrado me ha dado la oportunidad no solo de crecer científicamente sino cultural y socialmente.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) y el Centro de Investigaciones en Óptica (CIO) un agradecimiento cordial por su apoyo y patrocinio para la realización de este proyecto de tesis titulado “Absorción intrínseca de nanopartículas metálicas Ag promovida por excitación no lineal, un estudio de las propiedades de tamaño y número en la respuesta por sistema”. También un reconocimiento especial por ese trabajo que realizan en la búsqueda del saber, de brindar oportunidades para la sociedad, y en general extender la educación, la ciencia y la tecnología a personas de otras naciones, logrando con esto, expandir el campo de las oportunidades para miles de personas que buscan seguirse formando. Así mismo doy un reconocimiento al LOU (Laboratorio de Óptica Ultrarrápida) ya que fue por medio de este laboratorio que se pudo llevar a cabo los experimentos.

De igual manera extiendo mis agradecimientos al Dr. Gabriel Ramos Ortiz por su apoyo y dirección en este proyecto de investigación, siempre generando un ambiente de reflexión y aprendizaje en torno a los fenómenos de estudio, así mismo su amplia expe-

riencia en el campo de estudio de la presente tesis.

También Agradezco al Dr. Roberto Ramírez Alarcón por su apoyo y colaboración en relación a los procesos cuánticos implícitos en la temática de la presente investigación, erigiendo nuevas perspectivas a futuro. Así mismo al Dr. Juan Luis Pichardo Molina un agradecimiento especial por la colaboración brindada en relación a los nanomateriales y su fabricación, fue de gran ayuda en la síntesis de algunos materiales de estudio que aunque no están presentes en los resultados de la tesis formaron parte de la ampliación de conocimiento entrono a la temática de estudio.

A todos mis compañeros de estudio, maestros, colaboradores y por sobre todo a mi madre Roció Arango, mi hermana Sara López y Dios

*Gracias*

# Lista de Figuras

|              |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |    |
|--------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>1-1.</b>  | Potencial de ligadura de un átomo, representación clásica. . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                 | 29 |
| <b>1-2.</b>  | Potencial de ligadura de un átomo, representación clásica. . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                 | 30 |
| <b>1-3.</b>  | Absorción de dos fotones. A la izquierda el caso degenerado, a la derecha el caso no degenerado . . . . .                                                                                                                                                                                                                          | 42 |
| <b>1-4.</b>  | Fotoluminiscencia simple y multifotónica. Las flechas continuas refieren a transiciones radiativas y las flechas discontinuas hacen referencia a transiciones no radiativas. (fotografía tomada de Saleh, 1990 [5]). . . . .                                                                                                       | 45 |
| <b>1-5.</b>  | Transiciones radiativas y no radiativas. . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                   | 45 |
| <b>3-1.</b>  | Montaje experimental de la técnica Z-scan. Fotografía tomada de [1]. . .                                                                                                                                                                                                                                                           | 54 |
| <b>3-2.</b>  | Montaje experimental de la técnica TPEF. Fotografía tomada de [1]. . .                                                                                                                                                                                                                                                             | 56 |
| <b>3-3.</b>  | Curvas experimentales técnica TPEF, se usa Rodamina 6G como referencia. Se capturó la fluorescencia con espectrómetro USB2000+UV-VIS. La excitación de la muestra (Rodamina B y 6G) se llevó a cabo con láser Titanio-zafiro, pulsado a 140 fm, tasa de repetición de 80 MHz y centrado en una longitud de onda de 700 nm. . . . . | 57 |
| <b>3-4.</b>  | Fluorescencia de dos fotones mediante la técnica TPEF. Se presenta la fluorescencia de Rodamina 6G a una concentración de 10 $\mu M$ . Se uso un láser de titanio-zafiro de ancho de pulso igual a 140 fm, tasa de repetición de 80 MHz, enfocado con una lente de 5 cm. . . . .                                                   | 57 |
| <b>3-5.</b>  | Sistema de nanoparticulas de plata a 4 diferentes tamaños. Arriba fotografía del fabricante, abajo fotografía de las muestras usadas en la investigación. . . . .                                                                                                                                                                  | 60 |
| <b>3-6.</b>  | Espectro de absorción NPs-Ag. A la izquierda espectros del fabricante (tomada de [52]), a la derecha espectros de las NPs de la presente investigación tomada en una cubeta de cuarzo de 1mm. . . . .                                                                                                                              | 60 |
| <b>3-7.</b>  | Espectro de absorción NPs-Ag normalizado. . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 61 |
| <b>3-8.</b>  | Análisis imagen SEM mediante programa de conteo y cálculo de dimensiones de partículas. A la izquierda imagen SEM NPs-Ag de 10 nm, a la derecha su histograma de distribución de tamaños. . . . .                                                                                                                                  | 68 |
| <b>3-9.</b>  | Análisis imagen SEM mediante programa de conteo y cálculo de dimensiones de partículas. A la izquierda imagen SEM NPs-Ag de 30 nm, a la derecha su histograma de distribución de tamaños. . . . .                                                                                                                                  | 69 |
| <b>3-10.</b> | Análisis imagen SEM mediante programa de conteo y cálculo de dimensiones de partículas. A la izquierda imagen SEM NPs-Ag de 50 nm, a la derecha su histograma de distribución de tamaños. . . . .                                                                                                                                  | 70 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>3-11.</b> Análisis imagen SEM mediante programa de conteo y cálculo de dimensiones de partículas. A la izquierda imagen SEM NPs-Ag de 100 nm, a la derecha su histograma de distribución de tamaños . . . . .                                                                                                                                                                                                                                               | 71 |
| <b>4-1.</b> Cuatro mediciones z-scan muestra 50 nm y energía 46 nJ. . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 82 |
| <b>4-2.</b> Cuatro mediciones promediadas z-scan muestra 50 nm y energía 46 nJ. . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 82 |
| <b>4-3.</b> Rango de respuesta no lineal para la muestra de NPs de 30 nm a una energía de 46 nJ. Se realiza un zoom a la transmitancia para visualizar la región no lineal. La zona comprendida entre las líneas azules punteadas paralelas al eje z representan la zona de respuesta lineal. El valor $\sigma$ es la desviación estándar de los datos experimentales sobre la media. . . . .                                                                  | 85 |
| <b>4-4.</b> Trazas z-scan para las cuatro muestras a una energía de 46 nJ. Las gráficas presentadas, tanto de la señal como de su ajuste, representan el promedio de las cuatro mediciones. . . . .                                                                                                                                                                                                                                                            | 86 |
| <b>4-5.</b> Trazas z-scan para las cuatro muestras a una energía de 65 nJ. Las gráficas presentadas, tanto de la señal como de su ajuste, representan el promedio de las cuatro mediciones. . . . .                                                                                                                                                                                                                                                            | 87 |
| <b>4-6.</b> Trazas z-scan para las cuatro muestras a una energía de 96 nJ. Las gráficas presentadas, tanto de la señal como de su ajuste, representan el promedio de las cuatro mediciones. . . . .                                                                                                                                                                                                                                                            | 87 |
| <b>4-7.</b> Tendencias de los coeficientes de absorción de dos fotones a una energía de 46 nJ. Los gráficos presentados son los siguientes: superior izquierda, la tendencia para $\beta$ , superior derecha, la tendencia para $\sigma_{TPA}$ usando concentración de masa para el cálculo, y gráfico inferior, la tendencia de $\sigma_{TPA}$ usando concentración de NPs para el cálculo. Todas las relaciones son una función del diámetro de NPs. . . . . | 90 |
| <b>4-8.</b> Tendencias de los coeficientes de absorción de dos fotones a una energía de 65 nJ. Los gráficos presentados son los siguientes: superior izquierda, la tendencia para $\beta$ , superior derecha, la tendencia para $\sigma_{TPA}$ usando concentración de masa para el cálculo, y gráfico inferior, la tendencia de $\sigma_{TPA}$ usando concentración de NPs para el cálculo. Todas las relaciones son una función del diámetro de NPs. . . . . | 90 |
| <b>4-9.</b> Tendencias de los coeficientes de absorción de dos fotones a una energía de 96 nJ. Los gráficos presentados son los siguientes: superior izquierda, la tendencia para $\beta$ , superior derecha, la tendencia para $\sigma_{TPA}$ usando concentración de masa para el cálculo, y gráfico inferior, la tendencia de $\sigma_{TPA}$ usando concentración de NPs para el cálculo. Todas las relaciones son una función del diámetro de NPs. . . . . | 91 |
| <b>4-10.</b> Relaciones de tasas de absorción en función de diámetro de NPs y del flujo de fotones incidente. . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | 94 |
| <b>4-11.</b> Curvas de transmitancia para cada energía de excitación en el sistema de NPs de 10 nm. . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 95 |
| <b>4-12.</b> Curvas de transmitancia para cada energía de excitación en el sistema de NPs de 30 nm. . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 96 |
| <b>4-13.</b> Curvas de transmitancia para cada energía de excitación en el sistema de NPs de 50 nm. . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 96 |
| <b>4-14.</b> Curvas de transmitancia para cada energía de excitación en el sistema de NPs de 100 nm. . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | 97 |

|                                                                                                                                                                                                   |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>B-1.</b> Resultados que genera el programa para analizar datos en la técnica z-scan. Se presentan los resultados para la muestra de NPs de 10 nm y una energía de excitación de 46 nJ. . . . . | 126 |
| <b>B-2.</b> Visualización de las funciones mouseMove y ginput2. . . . .                                                                                                                           | 129 |
| <b>C-1.</b> Visualización de algunos resultados generados por el programa de análisis de objetos. . . . .                                                                                         | 133 |
| <b>D-1.</b> Cuatro mediciones trazas z-scan de la muestra de 10 nm y energía de 65 nJ.                                                                                                            | 135 |
| <b>D-2.</b> Trazas z-scan de la muestra de 10 nm y energía de 65 nJ. . . . .                                                                                                                      | 136 |
| <b>D-3.</b> Cuatro mediciones trazas z-scan de la muestra de 30 nm y energía de 65 nJ.                                                                                                            | 136 |
| <b>D-4.</b> Trazas z-scan de la muestra de 30 nm y energía de 65 nJ. . . . .                                                                                                                      | 137 |
| <b>D-5.</b> Cuatro mediciones trazas z-scan de la muestra de 50 nm y energía de 65 nJ.                                                                                                            | 137 |
| <b>D-6.</b> Trazas z-scan de la muestra de 50 nm y energía de 65 nJ. . . . .                                                                                                                      | 138 |
| <b>D-7.</b> Cuatro mediciones trazas z-scan de la muestra de 100 nm y energía de 65 nJ. . . . .                                                                                                   | 138 |
| <b>D-8.</b> Trazas z-scan de la muestra de 100 nm y energía de 65 nJ. . . . .                                                                                                                     | 139 |
| <b>D-9.</b> Cuatro mediciones trazas z-scan de la muestra de 10 nm y energía de 65 nJ.                                                                                                            | 139 |
| <b>D-10.</b> Trazas z-scan de la muestra de 10 nm y energía de 65 nJ. . . . .                                                                                                                     | 140 |
| <b>D-11.</b> Cuatro mediciones trazas z-scan de la muestra de 30 nm y energía de 96 nJ.                                                                                                           | 140 |
| <b>D-12.</b> Trazas z-scan de la muestra de 30 nm y energía de 96 nJ. . . . .                                                                                                                     | 141 |
| <b>D-13.</b> Cuatro mediciones trazas z-scan de la muestra de 50 nm y energía de 96 nJ.                                                                                                           | 141 |
| <b>D-14.</b> Trazas z-scan de la muestra de 50 nm y energía de 96 nJ. . . . .                                                                                                                     | 142 |
| <b>D-15.</b> Cuatro mediciones trazas z-scan de la muestra de 100 nm y energía de 96 nJ. . . . .                                                                                                  | 142 |
| <b>D-16.</b> Trazas z-scan de la muestra de 100 nm y energía de 96 nJ. . . . .                                                                                                                    | 143 |
| <b>D-17.</b> Cuatro mediciones trazas z-scan de la muestra de 10 nm y energía de 46 nJ.                                                                                                           | 143 |
| <b>D-18.</b> Trazas z-scan de la muestra de 10 nm y energía de 46 nJ. . . . .                                                                                                                     | 144 |
| <b>D-19.</b> Cuatro mediciones trazas z-scan de la muestra de 30 nm y energía de 46 nJ.                                                                                                           | 144 |
| <b>D-20.</b> Trazas z-scan de la muestra de 30 nm y energía de 46 nJ. . . . .                                                                                                                     | 145 |
| <b>D-21.</b> Cuatro mediciones trazas z-scan de la muestra de 100 nm y energía de 46 nJ. . . . .                                                                                                  | 145 |
| <b>D-22.</b> Trazas z-scan de la muestra de 100 nm y energía de 46 nJ. . . . .                                                                                                                    | 146 |



# Lista de Tablas

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>3-1.</b> Comparación entre los valores que da el proveedor (referencia) y las NPs de la investigación (muestra). . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 61  |
| <b>3-2.</b> Estadística que entrega el programa realizado para analizar imágenes SEM.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 67  |
| <b>3-3.</b> Estadística para el análisis de la imagen SEM del sistema de NPs de 10 nm.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | 68  |
| <b>3-4.</b> Estadística para el análisis de la imagen SEM del sistema de NPs de 30 nm.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | 69  |
| <b>3-5.</b> Estadística para el análisis de la imagen SEM del sistema de NPs de 50 nm.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | 70  |
| <b>3-6.</b> Estadística para el análisis de la imagen SEM del sistema de NPs de 100 nm. . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | 71  |
| <b>3-7.</b> Comparativa del valor de la densidad de sistemas por los dos métodos desarrollados en la presente tesis y el valor reportado por el fabricante. . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | 74  |
| <b>4-1.</b> Datos ópticos y morfológicos. El espectro de absorción se ha medido en una cubeta de 1 mm de espesor. . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | 80  |
| <b>4-2.</b> Datos de excitación de las muestras. . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | 80  |
| <b>4-3.</b> Datos estadísticos básicos de los ajustes de las curvas z-scan para las tres energías de excitación. . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | 81  |
| <b>4-4.</b> Valores de los rangos no lineales. Se etiqueta NLR para designar al rango no lineal, equivalente a $n$ veces el rango de Rayleigh ( $nz_R$ ). Como se puede observar el valor de $n$ se encuentra entre 2 y 3. . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 85  |
| <b>4-5.</b> Valores de coeficientes no lineales. Para cada caso se hallan los valores de cada una de las cuatro medidas y su promedio. Se presenta: 1) Valores del coeficiente de absorción de dos fotones $\beta$ . 2) Valores de la sección transversal de absorción de dos fotones $\sigma_{TPA}$ para concentración de masa. 3) Valores de la sección transversal de absorción de dos fotones $\sigma_{TPA}$ para concentración de NPs obtenida mediante el análisis de la imagen SEM. El valor de $\sigma_{TPA}(NPs)$ es obtenido mediante la densidad de sistemas presentado en la tabla (4-1), la concentración de NPs es el valor de la densidad de sistemas $DS$ dividido en el numero de Avogadro. 4) Valores del porcentaje de luz no transmitida $\%T$ (cambio de transmitancia), es decir el porcentaje de la luz incidente que genera absorción de dos fotones. . . . . | 88  |
| <b>4-6.</b> Contraste de valores de $\sigma_{TPA}$ reportados en la literatura y en este trabajo. Se presentan los mas significativos teniendo presente que se usa el mismo tipo de sistema, NPs de plata. . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 99  |
| <b>4-7.</b> Tabla comparativa entre los valores de $\sigma_{TPA}$ calculados mediante el uso de los métodos 1 y 2 expuestos en la sección (3.4.2), particularmente en la tabla (3-7). . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 100 |



# Lista de símbolos

A continuación se presentan los símbolos (en letras latinas y griegas) que se usaran en el trabajo, esto se hace con el objetivo que el lector tenga presente las magnitudes, variables usadas, con sus definiciones, unidades y por tanto si desconoce algún símbolo dentro del trabajo pueda dirigirse a esta sección. Cuando se usa la abreviatura DF en la siguiente tabla quiere hacer referencia a que la magnitud esta dada por definición o se especifica en el documento. Si se usa el símbolo – se hace referencia a que la magnitud es adimensional.

## Símbolos con letras latinas

| símbolo          | Término                               | Unidad SI                    | Definición                                    |
|------------------|---------------------------------------|------------------------------|-----------------------------------------------|
| $\mathbf{E}$     | Vector campo eléctrico                | V/m                          | DF                                            |
| $E$              | Magnitud del vector campo eléctrico   | V/m                          | DF                                            |
| $\mathbf{P}$     | Vector polarización                   | $FV/m^2$                     | $\mathbf{P} = \epsilon_0\chi^{(1)}\mathbf{E}$ |
| $P$              | Magnitud vector polarización          | $FV/m^2$                     | $P = \epsilon_0\chi^{(1)}E$                   |
| $\chi^i$         | Susceptibilidad de i-enésimo orden    | $(m/V)^n, n = 0, 1, 2, 3...$ | DF                                            |
| $P^{(i)}$        | Polarización de i-enésimo orden       | $FV/m^2$                     | $P = \epsilon_0\chi^{(i)}E^n$                 |
| $P^{(L)}$        | Polarización lineal                   | $FV/m^2$                     | $P = \epsilon_0\chi^{(1)}E$                   |
| $\epsilon^{(i)}$ | Tensor dieléctrico de i-enésimo orden | DF                           | DF                                            |
| $n_0$            | Índice de refracción lineal           | –                            | $c/v$                                         |
| $c$              | Velocidad de la luz en el vacío       | $m/s$                        | $d/t$                                         |
| $v$              | Velocidad de la luz en un medio       | $m/s$                        | $c/n$                                         |
| $n_2$            | Índice de refracción no lineal        | $m^2/W$                      | $\frac{3\chi^{(3)}}{4cn_0^2\epsilon_0}$       |
| $\hat{n}$        | Índice de refracción total            | –                            | $n + i\kappa$                                 |
| $I$              | Intensidad luminosa                   | $W/m^2$                      | $Po/A$                                        |
| $Po$             | Potencia óptica                       | $W$                          | $En/t$                                        |
| $En$             | Energía                               | $J$                          | DF                                            |
| $A$              | Área cintura de haz gaussiano         | $m^2$                        | $\pi w_0^2$                                   |
| $w_0$            | Radio cintura de haz gaussiano        | $m$                          | $\sqrt{\frac{Z_R\lambda}{\pi}}$               |
| $t$              | Tiempo                                | $s$                          | DF                                            |
| $Z_R$            | longitud de Rayleigh                  | $m$                          | $\frac{\pi w_0^2}{\lambda}$                   |

| Símbolos       | Término                                | Unidad SI                  | Definición                    |
|----------------|----------------------------------------|----------------------------|-------------------------------|
| $T$            | Transmitancia                          | —                          | $I_{final}/I_{inicial}$       |
| $R_{fg}^{(i)}$ | i-énésima tasa de absorción de fotones | $DF$                       | $DF$                          |
| $z$            | Posición                               | m                          | $DF$                          |
| $C$            | Concentración                          | $DF$                       | $DF$                          |
| $C_m$          | Concentración de masa                  | $kg/m^3$ (g/L)             | $\frac{M_{sto}}{V_{sln}}$     |
| $M_{sto}$      | Masa soluto                            | $kg$                       | $DF$                          |
| $V_{sln}$      | Volumen solución                       | $m^3$ (L)                  | $DF$                          |
| $N_A$          | Número de Avogadro                     | $mol^{-1}$                 | $DF$                          |
| $C_{NPs}$      | Concentración de nanopartículas        | $mol\ NPs/m^3$ (mol NPs/L) | $\frac{Moles_{NPs}}{V_{sln}}$ |
| $C_{mm}$       | Concentración molar de masa            | $mol/m^3$ (mol/L)          | $\frac{Moles_{sto}}{V_{sln}}$ |
| $r$            | Diametro de nanopartículas             | $m$ (nm)                   | $DF$                          |
| $V$            | Volumen                                | $m^3$ (L)                  | $DF$                          |
| $P_{mo}$       | Peso molecular                         | $kg/mol$                   | $DF$                          |
| $m_{1NP}$      | Masa de una nanopartícula              | $kg$                       | $\frac{m_t}{\# NPsV}$         |
| $m_t$          | Masa total de una solución             | $kg$                       | $DF$                          |
| $V_{1NP}$      | Volumen de una nanopartícula           | $m^3$                      | $DF$                          |
| $V_{1Ag}$      | Volumen de un átomo de plata           | $m^3$                      | $DF$                          |
| $\hbar$        | Constante reducida de plan             | $Js$                       | $h/2\pi$                      |
| $h$            | Constante de Planck                    | $Js$                       | $DF$                          |

## Símbolos con letras griegas

| Símbolo             | Término                                               | Unidad SI      | Definición                                                    |
|---------------------|-------------------------------------------------------|----------------|---------------------------------------------------------------|
| $\Delta$            | Variación (error)                                     | —              | $DF$                                                          |
| $\nabla$            | Operador Gradiente                                    | $m^{-1}$       | $\frac{\partial}{\partial r_i} \hat{r}_i$                     |
| $\kappa$            | Coefficiente de extinción                             | —              | $\frac{3\text{Im}\{\chi^{(3)}\}}{4cn_0^2\epsilon_0} I$        |
| $\beta$             | Coefficiente de absorción no lineal                   | $m/W$          | $\frac{3\pi\text{Im}\{\chi^{(3)}\}}{cn_0^2\epsilon_0\lambda}$ |
| $\sigma_{TPA}$      | Sección transversal de absorción de dos fotones       | $m^4s/sistema$ | $\frac{\hbar\omega}{CN_A}\beta$                               |
| $\Omega$            | Densidad de probabilidad                              | $s^{-1}$       | $DF$                                                          |
| $\Theta$            | i-énésimo coeficiente de absorción de fotones         | $DF$           | $DF$                                                          |
| $\sigma_{ng}^{(i)}$ | i-énésima sección transversal de absorción de fotones | $DF$           | $DF$                                                          |
| $\Phi$              | Flujo de fotones                                      | $fotones/s$    | $I/\hbar\omega$                                               |
| $\lambda$           | Longitud de onda                                      | $m$ (nm)       | $DF$                                                          |
| $\sigma$            | Desviación estándar                                   | $DF$           | $DF$                                                          |

| Símbolo  | Término                     | Unidad SI     | Definición |
|----------|-----------------------------|---------------|------------|
| $\mu$    | Media en curva gaussiana    | <i>DF</i>     | <i>DF</i>  |
| $\tau$   | Ancho temporal pulso láser  | <i>s (fs)</i> | <i>DF</i>  |
| $\omega$ | Frecuencia óptica de la luz | <i>rad/s</i>  | <i>DF</i>  |

## Subíndices

| Subíndice | Término                                                                                      |
|-----------|----------------------------------------------------------------------------------------------|
| i         | Denota números enteros naturales, usualmente para expandir funciones o términos.             |
| ng        | Se usa para designar el estado base (g) y el estado excitado (n) en un proceso de absorción. |
| o         | Se usa para diferenciar a la potencia de la polarización.                                    |
| mo        | Se usa para diferenciar al peso molecular con la polarización y la potencia.                 |
| TPA       | Se usa para diferencias a la desviación estándar de TPACS.                                   |
| mm        | Hace referencia a molar de masa en los diferentes tipos concentraciones                      |
| NPs       | Hace referencia a nanoparticulas en los diferentes tipos concentraciones                     |
| m         | Hace referencia a masa en los diferentes tipos concentraciones                               |
| 0         | Hace referencia a valores lineales o valores iniciales                                       |
| 2         | Se refiere a valores no lineales de segundo orden                                            |

## Superíndices

| Superíndice | Término                                              |
|-------------|------------------------------------------------------|
| i           | Refiere a la componente i-enésima de alguna magnitud |
| L           | Se refiere a una magnitud lineal                     |
| NL          | Se refiere a una magnitud no lineal                  |
| n           | Se refiere a una potencia en general; n=0,1,2,3...   |

## Abreviaturas

| Abreviatura | Término                                                    |
|-------------|------------------------------------------------------------|
| Ag          | Plata                                                      |
| FWHM        | Anchura a media altura, típicamente de una curva gaussiana |
| TPA         | Absorción de dos fotones (two photon absorption)           |
| TPACS       | Sección transversal de absorción de dos fotones            |

---

| <b>Abreviatura</b> | <b>Término</b>                                                                   |
|--------------------|----------------------------------------------------------------------------------|
|                    | (two photon absorption cross section)                                            |
| GM                 | Unidad usual para expresar las unidades de TPACS                                 |
| NPs                | Nanopartículas                                                                   |
| TPEF               | Técnica fluorescencia excitada por dos fotones (two photon excited fluorescence) |
| OD                 | Densidad óptica                                                                  |
| SE                 | Error estándar                                                                   |
| SD                 | Desviación estándar                                                              |
| sto                | Soluto                                                                           |
| sln                | Solución                                                                         |
| 1NP                | Una nanopartícula                                                                |
| DS                 | Densidad de sistemas                                                             |
| CIO                | Centro de Investigaciones en Óptica A.C.                                         |
| LOU                | Laboratorio de Óptica Ultrarrápida                                               |

# Indice General

|                                                                                                             |           |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>Agradecimientos</b>                                                                                      | <b>7</b>  |
| <b>Lista de Figuras</b>                                                                                     | <b>11</b> |
| <b>Lista de Tablas</b>                                                                                      | <b>13</b> |
| <b>Lista de Símbolos</b>                                                                                    | <b>15</b> |
| <b>Resumen</b>                                                                                              | <b>21</b> |
| <b>1. Óptica no lineal: Absorción de dos Fotones</b>                                                        | <b>27</b> |
| 1.1. Introducción a la óptica no lineal . . . . .                                                           | 27        |
| 1.2. Ecuación de onda electromagnética no lineal . . . . .                                                  | 32        |
| 1.3. Coeficiente de absorción óptica no lineal . . . . .                                                    | 35        |
| 1.4. Atenuación de la luz inducida por absorción no lineal . . . . .                                        | 37        |
| 1.5. Absorción de dos fotones . . . . .                                                                     | 41        |
| 1.6. Sección transversal de absorción de dos fotones TPACS . . . . .                                        | 42        |
| 1.7. Fotoluminiscencia multifotónica y procesos de desactivación . . . . .                                  | 44        |
| <b>2. Materiales con propiedades ópticas no lineales</b>                                                    | <b>47</b> |
| 2.1. Sistemas Inorgánicos . . . . .                                                                         | 47        |
| 2.1.1. Plasmónica . . . . .                                                                                 | 47        |
| <b>3. Desarrollo experimental</b>                                                                           | <b>53</b> |
| 3.1. Técnicas experimentales para caracterizar TPA . . . . .                                                | 53        |
| 3.1.1. Z-scan . . . . .                                                                                     | 53        |
| 3.1.2. TPEF . . . . .                                                                                       | 55        |
| 3.1.3. Diseño y procedimiento experimental . . . . .                                                        | 57        |
| 3.2. Muestras a fin: preparación y propiedades ópticas . . . . .                                            | 59        |
| 3.3. Tipos y cálculos de concentración de los materiales usados . . . . .                                   | 62        |
| 3.3.1. Tipos de concentración de NPs en suspensión líquida . . . . .                                        | 63        |
| 3.3.2. Relaciones entre los diferentes tipos de concentraciones . . . . .                                   | 64        |
| 3.3.3. Que concentraciones se implementaron en las muestras usadas en el trabajo de investigación . . . . . | 65        |
| 3.4. Visualización de sistemas nanométricos mediante SEM . . . . .                                          | 66        |
| 3.4.1. Tamaños de NPs, histogramas e imágenes SEM . . . . .                                                 | 67        |
| 3.4.2. Cálculo de densidad de NPs mediante el uso de imágenes SEM . . . . .                                 | 72        |
| 3.5. Sobre las medidas de error . . . . .                                                                   | 74        |

|                                                                                                                |            |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>4. Análisis y discusión de resultados</b>                                                                   | <b>79</b>  |
| 4.1. Sobre los datos morfológicos y de espectros de absorción . . . . .                                        | 79         |
| 4.2. Curvas z-scan . . . . .                                                                                   | 81         |
| 4.2.1. Curvas z-scan representativa. NPs Ag-30 nm . . . . .                                                    | 81         |
| 4.2.2. Curvas z-scan. Resumen de resultados para todas las muestras a cada energía . . . . .                   | 86         |
| 4.3. Relación $\sigma_{TPA}(r)$ para concentración de masa y concentración de nanopartículas . . . . .         | 89         |
| 4.4. Sobre el problema de la concentración: como establecer una referencia para TPA, material patrón . . . . . | 91         |
| 4.5. Sobre el efecto/respuesta no lineal por partícula . . . . .                                               | 93         |
| 4.6. Relaciones de interés . . . . .                                                                           | 93         |
| 4.7. Valores de $\sigma_{TPA}$ reportados en la literatura . . . . .                                           | 97         |
| <br>                                                                                                           |            |
| <b>Conclusiones</b>                                                                                            | <b>101</b> |
| <br>                                                                                                           |            |
| <b>Trabajo futuro</b>                                                                                          | <b>107</b> |
| <br>                                                                                                           |            |
| <b>Bibliografía</b>                                                                                            | <b>109</b> |
| <br>                                                                                                           |            |
| <b>A. Anexo: Teoría cuántica del proceso de absorción simple y de dos fotones</b>                              | <b>115</b> |
| A.1. Teoría de absorción simple y multifónica. . . . .                                                         | 115        |
| A.2. Absorción lineal. . . . .                                                                                 | 118        |
| A.3. Absorción de dos fotones. . . . .                                                                         | 121        |
| <br>                                                                                                           |            |
| <b>B. Anexo: Programa para analizar datos de la técnica Z-scan.</b>                                            | <b>125</b> |
| B.1. Estructura del programa (algoritmos). . . . .                                                             | 125        |
| B.2. Tratamiento previo de los datos para el análisis en la interfaz. . . . .                                  | 127        |
| B.3. Funciones para análisis de datos del programa. . . . .                                                    | 127        |
| <br>                                                                                                           |            |
| <b>C. Anexo: Programa para analizar densidad y tamaño de partículas mediante el uso de imágenes SEM.</b>       | <b>131</b> |
| C.1. Estructura del programa . . . . .                                                                         | 131        |
| C.2. Sobre el tratamiento de las imágenes y su análisis . . . . .                                              | 132        |
| C.3. Sobre los resultados analizados que entrega el programa . . . . .                                         | 132        |
| <br>                                                                                                           |            |
| <b>D. Anexo: Resultados no incluidos en la tesis</b>                                                           | <b>135</b> |

# Antecedentes

## Sobre el problema de Investigación

Actualmente el fenómeno óptico no lineal de absorción de dos fotones (TPA por sus siglas en inglés *two photon absorption*) es de mucho interés científico y tecnológico pues puede ser aplicado en microscopia de escaneo láser, micrograbado, almacenamiento de información, y limitación óptica [1]. Este fenómeno fue predicho teóricamente por M. Göppert-Mayer en 1931 [7], y demostrado experimentalmente por primera vez 30 años después [6]. El proceso de TPA es un fenómeno óptico no lineal (NLO) de tercer orden, que para ser observado requiere de pulsos láser que generen alta densidad de fotones. Para que el proceso de TPA sea eficiente, se requiere además de materiales con grandes secciones transversales de absorción no lineal de dos fotones ( $\sigma_{TPA}$ ) (TPACS por sus siglas en inglés *two photon absorption cross section*).

Existe una variedad de materiales con valores de  $\sigma_{TPA}$  realizados que actualmente se desarrollan por diferentes grupos de investigación. Para aplicaciones prácticas basadas en el proceso TPA se requiere de materiales con valores de  $\sigma_{TPA}$  lo más alto posibles, pues eso permite usar intensidades láser reducidas. Así por ejemplo, en el área de microscopia de fluorescencia por escaneo láser, una potencia láser reducida favorece la obtención de imágenes in vivo de entes biológicos sin que estos sean dañados por radiación. Por esta razón determinar experimentalmente los valores de  $\sigma_{TPA}$  para nuevos materiales es de suma importancia. No obstante, en la literatura se encuentran muchas discrepancias de tales valores cuando se comparan algunos materiales. Por ejemplo, las nanociencias han venido a aportar muchos nuevos nanomateriales cuya actividad de TPA no se puede cuantificar directamente con métodos experimentales que implican el uso de referencias basadas en moléculas o materiales en bulto. La técnica más utilizada para determinar  $\sigma_{TPA}$  por comparación se conoce como Emisión Inducida por Absorción de Dos Fotones (Two-photon excited fluorescence, o TPEF) [1]. En esta técnica la referencia u estándar es una solución molecular, típicamente un colorante láser como la Rodamina 6G a una concentración determinada. La dificultad de utilizar TPEF para determinar la actividad de TPA en nanomateriales es que su concentración difícilmente se conoce y se da en las mismas unidades que la concentración de la referencia (mol/L). En general, la concentración de los nanomateriales se da en mg/ml, y cuando se da en mol/L los mol se refieren a moles de partículas y no de masa, como en el caso de la referencia.

Con la finalidad de resolver esta problemática, el estudiante Eduardo Roco [2] realizó un estudio comparativo (tesis de maestría bajo la dirección del Dr. Gabriel Ramos) de nanopartículas orgánicas y puntos cuánticos, encontrando que de acuerdo al método de TPEF el valor de  $\sigma_{TPA}$  para nanopartículas depende del tamaño de las mismas. Se deriva

de este resultado que cuando se usa TPEF el valor obtenido no es un valor intrínseco del material, sino que es un valor relativo cuya magnitud puede variar de manera artificial al realizar una comparación inadecuada con el estándar. Un resultado interesante del trabajo de tesis del M.C. Eduardo Rocco es que la actividad de TPA es muy similar en nanopartículas orgánicas comparadas con puntos cuánticos, cuando en la literatura se maneja que los puntos cuánticos tienen una actividad mucho más grande que la de los materiales orgánicos [1].

La presente tesis está encaminada a ampliar estos estudios relacionados con la obtención de la actividad intrínseca de TPA en nanomateriales, particularmente nanopartículas metálicas, promovida por excitación no lineal, abordada desde nuevas perspectivas que han surgido recientemente en la literatura. Dado que la técnica TPEF y en general las técnicas comparativas usadas para encontrar  $\sigma_{TPA}$  hacen uso de una referencia, la presente tesis adquiere importancia ya que se busca estudiar un sistema particular, caracterizando su actividad de TPA con la finalidad de obtener un material modelo, en el rango de los nanomateriales, del cual se conozcan sus propiedades de absorción no lineal y sirva como primer paso en el entendimiento de la actividad de TPA en nanosistemas.

## Sobre los Objetivos de la investigación

### ▪ Objetivo General:

Determinar la absorción intrínseca promovida por la excitación no lineal de dos fotones en nanopartículas Ag utilizando para ellos técnicas experimentales en las que se elimine y/o controle la ambigüedad introducida por la comparación con un estándar.

### ▪ Metas

- Determinar valores de  $\sigma_{TPA}$  para un mismo nanomaterial (NPs-Ag) pero con partículas de diferente tamaño, por ejemplo, determinar  $\sigma_{TPA}(r)$  en donde  $r$  es el diámetro de partícula. Usar un tipo de partícula modelo en la que el valor de  $r$  pueda ser un parámetro controlado, como por ejemplo partículas de plata.
- Determinar valores relativos de  $\sigma_{TPA}$  en términos de concentraciones  $mol/L$  siendo  $mol$  cantidades de moles de masa y/o moles de partículas
- Implementar la técnica de espectroscopia UV-VIS y microscopia de escaneo electrónico (SEM) con la finalidad de analizar y describir las propiedades ópticas y estructura morfológica de nanopartículas de plata suspendidas en agua.

# Sobre la metodología de la investigación

## Tipo de Investigación

La Metodología que se planteó utilizar en la presente investigación, fue dirigida desde un contexto problema<sup>1</sup> en donde se formuló una pregunta que guió la investigación de manera lógica y coherente<sup>2</sup>, a través de un análisis de descripción y explicación [71]. Con el propósito de adquirir y analizar la información que se obtuvo, se optó por el uso de una descripción cuantitativa y cualitativa del fenómeno de absorción de dos fotones. La descripción del fenómeno implica dar mediciones de las variables implicadas, tales como  $\sigma_{TPA}$ , transmitancia, coeficiente de absorción no lineal  $\beta$  entre otras, pero además de dar una medida de estas variables, que en principio le permitirán caracterizar el fenómeno, es necesario ver como se relacionan, que cambios tienen, como evolucionan al variar parámetros del sistema de estudio o de la técnica experimental que se emplea para obtenerles, y así poder dar una una explicación más detallada del proceso de TPA, que simplemente reportar un valor y decir que este número representa el fenómeno.

## Fases del Proyecto

Como el propósito del presente proyecto es describir la absorción no lineal de nanopartículas de plata al variar un parámetro de extensión (diámetro), se propuso implementar la técnica óptica Z-scan, espectroscopia UV-VIS y microscopia de escaneo electrónico (SEM) en ciertas fases de investigación:

- **Momento de recopilación:** En este momento de la investigación se buscó las referencias bibliográficas y antecedentes requeridos para abordar los temas de: absorción de dos fotones, técnica Z-scan, espectroscopia UV-VIS y SEM.
- **Momento de interpretación:** En este momento se propuso una discusión de la información adquirida en el primer momento de investigación, destacando lo realmente importante y relevante para el proyecto de investigación, según sus lineamientos y perspectiva.
- **Momento de construcción y programación:** En esta fase se inició el uso y comprensión de la técnica z-scan, UV-VIS y SEM. Se inició también la construcción de algoritmos y pequeños programas para automatizar el análisis de la información, en el sentido de tener un diagnóstico en tiempo real de los datos (señales).
- **Momento de ejecución y análisis:** Finalmente en este momento de la investigación se tuvo la información recogida así mismo analizada, los algoritmos terminados y el montaje experimental z-scan funcionando adecuadamente para poder realizar las pruebas pertinentes, así también como el análisis de los datos obtenidos y su interpretación respectiva.

---

<sup>1</sup>La absorción intrínseca de nanopartículas de plata.

<sup>2</sup>¿Existe algún cambio en la absorción de dos fotones en un sistema de NPs Ag esféricas al variar el parámetro de diámetro?

Se propuso dividir la investigación en 4 momentos, con objetivo de tener presente las diferentes tareas que se deben desarrollar en la investigación, esto ayudó en gran manera a tener claridad sobre el avance de la investigación así también como de los alcances que se iban logrando y el tiempo necesario para lograr los objetivos planteados.

## Sobre el contenido general de la tesis

En el presente trabajo se exponen resultados experimentales en relación con la medida de las secciones transversales de absorción de dos fotones, que es la magnitud física que caracteriza las probabilidades de transición en el proceso de absorción de dos fotones.

La absorción no lineal de dos fotones TPA, es cuantificada mediante dos cantidades: el coeficiente de absorción de dos fotones  $\beta$  y la sección transversal de absorción de dos fotones  $\sigma_{TPA}$ . El primer parámetro  $\beta$  es una cantidad extensiva, es decir que caracteriza TPA de un material como bulto. Por otro lado  $\sigma_{TPA}$  describe TPA por sistema individual, esto es, la absorción no lineal por átomo, por molécula, por nanopartícula, etc. Es aquí donde radica la importancia y pertinencia de la investigación, ya que en la literatura cuando se reporta  $\sigma_{TPA}$  no se tiene suficiente claridad sobre qué tipo de sistema se está usando como elemento fundamental de absorción no lineal. En este sentido se propone analizar un conjunto de cuatro muestras de nanopartículas de plata cada una de diferente tamaño, a saber: 10 nm, 30 nm, 50 nm y 100 nm, con el fin de obtener un modelo que sirva como referencia para cuantificar la absorción no lineal en nanomateriales. Se plantea examinar el comportamiento de  $\sigma_{TPA}$  con el tamaño y la densidad de nanopartículas y así poder entender si la absorción no lineal es una cantidad física que cambia con las propiedades de forma y número de la unidad fundamental absorbente. El conocimiento de las dependencias de  $\sigma_{TPA}$  con el tamaño es un primer paso en el entendimiento de las propiedades no lineales de los sistemas absorbentes de dos fotones y constituye un modelo de referencia para la cuantificación de TPA.

Se ha utilizado la técnica z-scan óptica para la caracterización no lineal de este conjunto de muestras, así mismo se usó espectroscopia UV-VIS y Microscopia SEM para la determinación de las propiedades ópticas y morfológicas respectivamente.

De la investigación fue posible concluir que la absorción intrínseca de NPs Ag es dependiente del tamaño y el número de las unidades fundamentales absorbentes (NPs Ag), revelando que: A) TPACS aumenta en el conjunto de NPs al tener la misma concentración de masa, lo cual es una consecuencia del tamaño y el número de NPs. Debido a que existe una misma cantidad de masa en todo el conjunto de NPs, el aumento de TPACS tiene que deberse a la variación de los parámetros del sistema de NPs, que para el caso de la presente investigación, fueron el tamaño y el número de NPs. B) TPACS aumenta usando concentración de nanopartículas, esto es un indicativo de que el número<sup>3</sup> realmente afecta a esta cantidad. Teniendo presente que la concentración de nanopartículas está dando información sobre la densidad de sistemas presentes en cada muestra, y que TPACS por definición indica que su valor debe ser mayor a medida que el diámetro<sup>4</sup> de NPs incrementa, el aumento en el valor de TPACS se entiende mediante el argumento de que conforme se incrementa el diámetro, en el sistema de NPs, se generan muestras con menos NPs por volumen, ya que todas las muestras tienen la misma cantidad de plata, es decir, la misma concentración de masa.

Por otra parte hay un par de condiciones metodológicas que se buscaban en la investigación, y se lograron obtener, estas son: A) El conjunto de NPs puede ser usado como modelo ya que presenta la propiedad de ser mono-disperso, una dispersión de tamaños gaussiana fue usada para ajustar el histograma de tamaños con desviaciones estándar en-

<sup>3</sup>Es decir la cantidad de NPs por unidad de volumen, densidad de sistemas.

<sup>4</sup>En general algún parámetro de tamaño de una nanopartícula.

tre 1.6 y 6.4 para el rango de tamaños analizado. B) Los espectros de absorción muestran un desplazamiento hacia el rojo a medida que el tamaño de las NPs aumenta, lo cual es una confirmación de que hay un tamaño definido en cada muestra de NPs y verifica que entre más grande es el tamaño de la nanopartícula más pequeña es la energía de absorción. De forma general se puede concluir que el conjunto de muestras investigadas se puede usar como modelo de referencia de absorción no lineal en sistemas nanométricos metálicos (inorgánicos) y representa un primer paso en el conocimiento de las propiedades no lineales de los sistemas fundamentales absorbentes, es decir la absorción intrínseca del material.

Se plantea realizar a futuro la caracterización de  $\sigma_{ETPA}$ , la sección transversal de absorción de dos fotones entrelazados, término que se ha venido incluyendo para describir TPA, en el cual se utilizan fuentes no clásicas como origen de interacción. La importancia de este término radica en la posibilidad de alcanzar absorción de dos fotones sin el uso de fuentes de luz pulsada en donde la intensidad pico es muy alta. Por el contrario, se optimiza la absorción de dos fotones mediante el tiempo y el área de los fotones entrelazados, en contrariedad a la alta tasa de fotones entregada por los láseres pulsados y requerida para obtener absorción no lineal, de aquí el resultado de que los procesos no lineales son dependientes de la intensidad.

# Capítulo 1

## Óptica no lineal: Absorción de dos Fotones

En el presente capítulo se expondrá de forma general como es la interacción de la radiación electromagnética con la materia en su régimen no lineal. El propósito de esta sección es poder dar algunos desarrollos matemáticos que permitan tener una imagen, si bien no completa pero si suficiente para visualizar los fenómenos ópticos no lineales; visualizar en el sentido de comprender la dinámica y estructura de este tipo de fenómenos.

Se presentará el desarrollo de la ecuación de onda no lineal y su contraste con el régimen lineal. De aquí se derivará el coeficiente de absorción no lineal que de una forma es un parámetro que permite cuantificar la absorción no lineal de la materia. También se hace pertinente, a nivel experimental, mostrar como es atenuada la luz al pasar por un medio, atenuación debida a absorción no lineal. Al final del capítulo se podrá ver en que consiste el proceso de absorción de dos fotones, que es el fenómeno físico a fin de la presente tesis, y se introducirá un parámetro más para dar cuenta de la absorción no lineal, este es, la sección transversal de absorción de dos fotones (TPACS), parámetro útil para cuantificar la absorción no lineal de la luz por sistema<sup>1</sup>. Finalmente se muestra la utilidad que representa este proceso de absorción no lineal en el apartado de fotoluminiscencia multifotónica.

### 1.1. Introducción a la óptica no lineal

El estudio de la óptica no lineal comprende el análisis y descripción de los fenómenos que ocurren al transformar, cambiar o modificar las propiedades ópticas de un material cuando incide o interacciona radiación electromagnética en él [13-14]. Típicamente esta modificación ocurre con campos electromagnéticos intensos que actualmente son logrados en la radiación láser. El termino "no lineal" hace referencia al tipo de respuesta del material al interaccionar con la luz, esta respuesta depende no linealmente de la amplitud del campo electromagnético aplicado. El estudio de la óptica no lineal se dio inicialmente con los estudios realizados por M. Goeppert-Mayer [7] en relación a la teoría de absorción

---

<sup>1</sup>Absorción no lineal por sistema debe entenderse a la propiedad de absorber no linealmente un sistema individual a diferencia de su absorción en bulto, por ejemplo: un átomo, una molécula, una nanopartícula, un nanocristal etc.

de dos fotones, y trabajos experimentales, luego del primer láser funcional por Maiman en 1960 [16], que van desde el artículo de W. Kaiser & C. Garrett [6], Franken [15] hasta un trabajo que representó un gran avance en el desarrollo de la microscopía realizado por W. Denk., J. H. Strickler en 1990 [3].

Con la finalidad de visualizar los fenómenos ópticos no lineales se plantea un desarrollo semi-conceptual y clásico de la respuesta de un átomo a la radiación electromagnética, que si bien actualmente hay explicaciones más robustas y elaboradas permite dar una imagen general de la fenomenología implicada en estos procesos físicos, lo cual lo hace plausible para el desarrollo conceptual del presente trabajo. En la siguiente sección (1.2) se podrá seguir un desarrollo más formal de estos fenómenos, a la luz de la teoría electromagnética de Maxwell.

Considérese un átomo concebido como un núcleo positivo y una nube electrónica negativa, este sistema al ser inmerso en un campo eléctrico externo, variable o estático, se transformará en un dipolo eléctrico conformado por su núcleo positivo y su nube electrónica negativa. Tal dipolo tenderá a ser alineado en la dirección del campo externo<sup>2</sup>. Ahora si este campo es variante en el tiempo hará que esta nube electrónica varíe, comprendiendo así una vibración. Si se asume el modelo de átomo en el cual los electrones están ligados al núcleo mediante la fuerza de Coulomb y su fuerza centrípeta, se tendrá una fuerza de ligadura de la forma

$$F = K \frac{q_1 q_2}{r^2} + \frac{v^2}{r}, \quad (1-1)$$

en donde se considera  $q_1$  y  $q_2$  la carga del núcleo y la nube electrónica respectivamente, y  $v$  la velocidad de rotación de los electrones entorno al núcleo. Si se integra esta fuerza respecto al desplazamiento  $r$  entorno a su posición de equilibrio  $r_0$  se tendrá

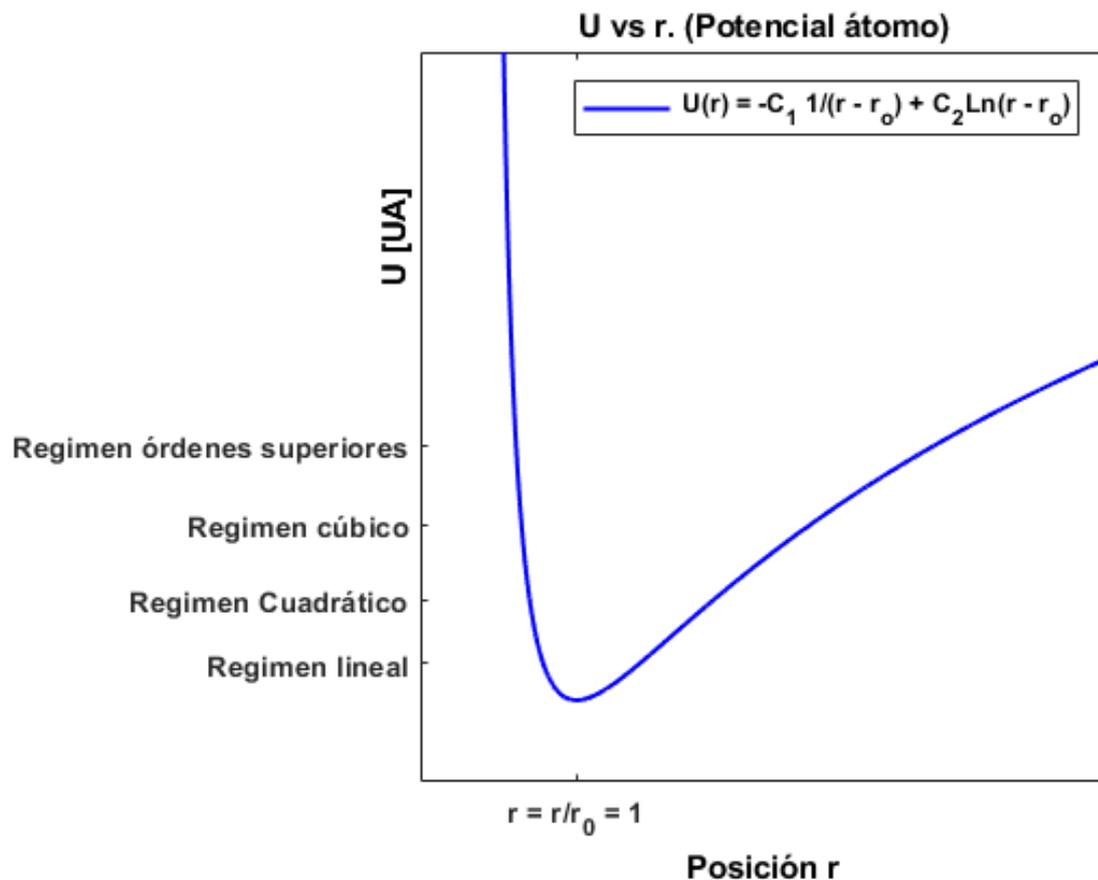
$$U(r) = C_1 \ln(r) + C_2 \frac{1}{r}. \quad (1-2)$$

Estando escrita la constante  $C_1$  en términos de las cargas y la constante de Coulomb y  $C_2$  en términos de  $v^2$ .

Esta será la energía de ligadura de los electrones respecto del núcleo, tal que si un campo eléctrico (onda electromagnética) incide en él, deberá seguir este potencial para hacer vibrar dichos electrones. La figura (1-1) representa este potencial de ligadura, en el cual se puede ver que el electrón (o nube electrónica) podrá oscilar cada vez más en cuanto el campo externo sea más intenso.

Se puede notar que la curva de este potencial es complicada, ahora la forma matemática que representa al campo externo debe ser tal que su potencial logre perturbar los electrones, y cada vez más intenso con la finalidad de que la perturbación sea mayor. Es aquí donde se halla la naturaleza matemática de la óptica no lineal, porque para lograr lo anterior es necesario proponer una función de fuerza en la cual se puedan agregar tantos términos como sea posible para representar la función de potencial del sistema. La propuesta es considerar al sistema (átomo) como un oscilador cuya fuerza va en una expansión de potencias respecto al desplazamiento, expansión que busca con cada termino

<sup>2</sup>Acá alineado se refiere al mismo eje del campo externo.



*Figura 1-1. Potencial de ligadura de un átomo, representación clásica.*

obtener una función de potencial lo mas parecida a la función de potencial del átomo. Según lo anterior se tendrá

$$F = -k_1 r - k_2 r^2 - k_3 r^3 \dots - k_n r^n = F_1 + F_2 + F_3 \dots F_n, \quad (1-3)$$

siendo  $F_n$  los diferentes terminos de la expansión, y a partir del subíndice 2 los términos no lineales. Esta fuerza tendrá un potencial asociado dado por la integral de la anterior ecuación, dada por

$$U_2(r) = -\frac{1}{2}k_1 r^2 - \frac{1}{3}k_2 r^3 - \frac{1}{4}k_3 r^4 \dots + k_{n-1} r^n. \quad (1-4)$$

Es importante mencionar que el parámetro  $r$  en la anterior ecuación es un parámetro de distancia y en general se mide respecto a un punto de equilibrio. Para visualizarlo es como tener al átomo con su núcleo y algún electrón en trono a él en una órbita permitida a una distancia  $r_0$ , la distancia del núcleo a esta órbita es su posición de equilibrio y la distancia  $r$  sería la distancia que se desplaza el electrón respecto de este punto de equilibrio.

Como es conocido, entre más términos se tomen de una expansión en serie, mayor será la posibilidad de representar una función a fin. En la figura (1-2) se puede apreciar como al tomar más términos de la ecuación (1-3) o bien (1-4) se logra tener mayor aproximación a la curva de potencial del sistema en análisis (el átomo), lo cual se puede verificar al ver una correlación entre la curva original del potencial del átomo y cada curva con los diferentes

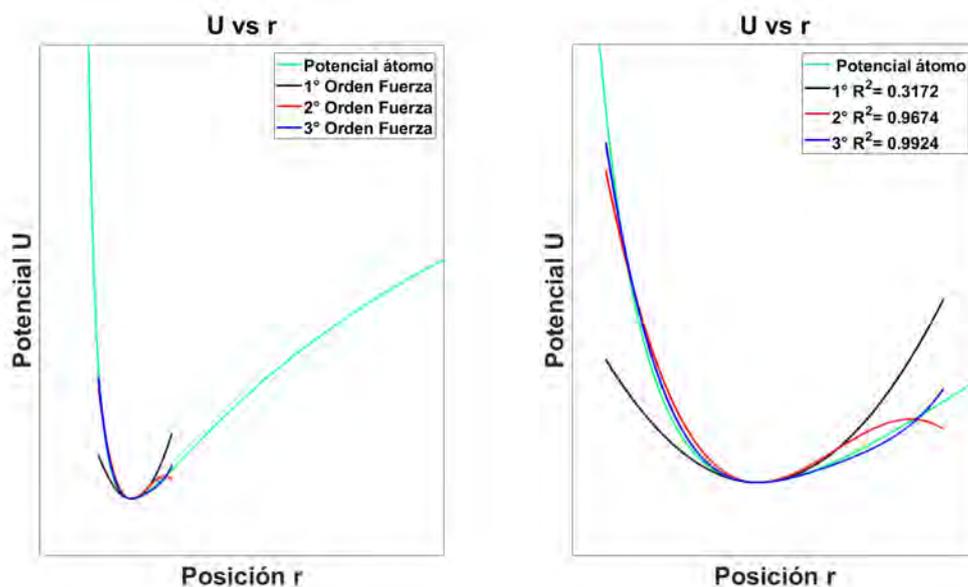


Figura 1-2. Potencial de ligadura de un átomo, representación clásica.

términos no lineales, caracterizada por el valor del coeficiente de determinación  $R^2$ . Es esta la idea fundamental de la óptica no lineal, la necesidad de usar más términos (términos no lineales) en una función de fuerza para poder excitar mayormente los electrones de un sistema. Como se verá más adelante en el desarrollo del presente escrito, el material juega un rol fundamental en la respuesta de la interacción radiación-materia en el sentido de que cada material tiene diferente disposición (estructura) electrónica, y por tanto cada material tendrá una forma particular de ser excitado.<sup>3</sup>

Ahora bien este análisis es menester llevarlo a términos ópticos, lo cual es simple teniendo presente que esta función de fuerza (ecuación 1-3) puede representar la fuerza eléctrica, la cual esta relacionada con el campo eléctrico vía la ecuación  $E = F/q^A$ , de modo que

$$F/q = \frac{1}{q}(-k_1r - k_2r^2 - k_3r^3 \dots - k_nr^n) = E_1 + E_2 + E_3 \dots + E_n. \quad (1-5)$$

De igual forma que como la fuerza, cada uno de los términos  $E_n$  en (1-5) representan los campos eléctricos, y a partir del índice 2 son los términos no lineales.

En este orden de ideas es interesante hablar ahora de una agrupación de átomos, moléculas o sistemas a fin, en la que se puede definir el momento dipolar por unidad de

<sup>3</sup>Como se puede apreciar en el apartado dedicado a los materiales con propiedades ópticas no lineales, el factor más importante para lograr una interacción radiación materia no lineal es que el material tenga una disposición de electrones libres grande o como se denomina en tal sección "deslocalización electrónica".

<sup>4</sup>Tenga presente que si un campo eléctrico varía en el tiempo se genera una variación del campo magnético según la teoría de Maxwell, en este sentido los electrones de los que se está hablando en el análisis están sometidos no solo al campo eléctrico sino también al campo magnético y la forma general de la fuerza que experimentan es  $\mathbf{F} = q\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}$ , pero para los fines citados en este análisis, se busca ver la naturaleza de la inclusión de más términos en una función de fuerza para representar una función de potencial de un sistema a fin, y por tanto no se ha tomado la relación completa. Para un desarrollo más completo de esto temas puede verse [17-18].

volumen como una medida del número de momentos dipolares presentes en el sistema que es excitado. Esta cantidad es conocida como polarización  $P$  del material y depende de la intensidad  $E$  del campo electromagnético aplicado.

Para el caso lineal la relación entre  $P$  y  $E$  es de la forma

$$P(t) = \epsilon_0 \chi^{(1)} E(t), \quad (1-6)$$

en esta ecuación se tiene  $\epsilon_0$  como la permitividad del espacio libre,  $\chi^{(1)}$  como susceptibilidad lineal y  $E(t)$  la intensidad del campo óptico aplicado y que en general varía en el tiempo. Como se ha visto en el análisis hasta el momento, para el caso no lineal se requerirán más órdenes en la ecuación (1-6) para hacer oscilar mayormente los electrones de un sistema y vencer los potenciales a los que están ligados, es así como surge la versión no lineal de la relación (1-6) en el sentido de obtener mayores grados de polarización en el sistema, esta relación establece que

$$\begin{aligned} P(t) &= \epsilon_0 \chi^{(1)} E(t) + \epsilon_0 \chi^{(2)} E(t)^2 + \epsilon_0 \chi^{(3)} E(t)^3 \dots + \epsilon_0 \chi^{(n)} E(t)^n \\ &= P^{(1)}(t) + P^{(2)}(t) + P^{(3)}(t) \dots + P^{(n)}(t) \end{aligned} \quad (1-7)$$

$$= P^{(L)}(t) + P^{(NL)}(t), \quad (1-8)$$

en la que se ha hecho

$$P^{(L)}(t) = P^{(1)}(t), \quad (1-9)$$

y

$$P^{(NL)}(t) = P^{(2)}(t) + P^{(3)}(t) \dots + P^{(n)}(t). \quad (1-10)$$

Las cantidades  $\chi^{(1)}$ ,  $\chi^{(2)}$  y  $\chi^{(3)}$  son las susceptibilidades lineal, de segundo y tercer orden respectivamente.

Hay que tener presente que, en forma general,  $E(t)$  es un campo vectorial y por tanto  $P(t)$  también lo es, de este modo las cantidades  $\chi^{(1)}$ ,  $\chi^{(2)}$  y  $\chi^{(3)}$  son tensores, de rango 2, rango 3 y rango 4 respectivamente [13-14].

El modelo habitual de describir los fenómenos ópticos no lineales es haciendo uso de las ecuaciones de Maxwell para derivar la ecuación de onda, como se verá en la sección siguiente. Es aquí donde radica o se le da importancia a la relación entre la polarización y el campo eléctrico aplicado; la ecuación de onda se puede ver como  $E(t)$  es quien describe la radiación incidente, y es  $P(t)$  quien hace referencia a la respuesta del sistema, es decir actúa como fuente. Se sabe de la teoría electromagnética clásica que una carga eléctrica oscilando emite radiación electromagnética [17], por tanto si un campo electromagnético hace vibrar un electrón o grupo de electrones, como se ha explicado a lo largo de esta discusión, estos deben emitir radiación, y es la cantidad  $P(t)$  quien da cuenta de esta radiación emitida. En otras palabras el campo de polarización  $P$  actúa como fuente de radiación del sistema excitado con radiación electromagnética representada por  $E(t)$ . En el caso lineal la radiación emitida es de la misma frecuencia que la incidente pero en el el

caso no lineal la radiación emitida puede ser de diferente frecuencia, por eso se le denomina a  $P^{(NL)}$  como fuente de nuevas componentes del campo electromagnético aplicado. Esto se puede ver con mayor claridad en la ecuación de onda no lineal, expresada como

$$\nabla^2 E - \frac{n_0^2}{c^2} \frac{\partial^2 E}{\partial t^2} = \frac{1}{\epsilon_0 c^2} \frac{\partial^2 P^{(NL)}}{\partial t^2}, \quad (1-11)$$

donde  $\nabla^2$  representa el Laplaciano o bien las variaciones espaciales del campo  $E$ ,  $n_0$  es el índice de refracción lineal y  $c$  la velocidad de la luz. Como puede apreciarse es una ecuación diferencial parcial no homogénea, y como tal, el término del lado derecho actúa como fuente, en este sentido es fuente de radiación ya que este término involucra una segunda derivada temporal que es en si, una medida de como los momentos dipolares están variando en el tiempo o bien como están las cargas moviéndose (es en principio una aceleración) y por tanto generando radiación electromagnética.

Para la presente tesis se usará la polarización no lineal de tercer orden, puesto que es esta la responsable del fenómeno físico de absorción no lineal. Sin embargo aparte de ser la polarización no lineal de tercer orden responsable de la absorción no lineal (específicamente absorción de dos fotones), este término de polarización también es responsable de otros efectos tales como: generación de tercer armónico, efecto Kerr óptico, suma y diferencia de tres ondas entre otros más.

## 1.2. Ecuación de onda electromagnética no lineal

De forma general en la sección anterior se llegó a la idea de que un campo electromagnético lo suficientemente intenso (por ejemplo el sistema láser) puede generar una respuesta no lineal en un sistema material, tal respuesta es debida a la polarización del medio, y pueden generarse nuevas fuentes de radiación, de diferente frecuencia que la incidente<sup>5</sup>. En esta sección se desarrollará con más formalidad esta idea, para lo cual se hará uso de las ecuaciones de Maxwell y se analizará su forma lineal y no lineal.

En el sistema de unidades internacional las ecuaciones de Maxwell se escriben de la siguiente forma:

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = \rho, \quad (1-12)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0, \quad (1-13)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}, \quad (1-14)$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} + \mathbf{J}. \quad (1-15)$$

---

<sup>5</sup>Se dice que pueden generarse nuevas fuentes ya que es posible generar efectos no lineales sin la necesidad de que se emita luz. Esto es debido al tipo de desactivación que tenga el material, para el caso de la investigación, la desactivación de las NPs es no radiativa, por tanto no se generan nuevas fuentes de radiación.

Ahora se hacen ciertas consideraciones, de conformidad al tipo de soluciones que se persiguen. Primeramente se busca una solución para regiones en las que no existan cargas libres ni corrientes libres, además que el material es no magnético. Estas condiciones se expresan mediante las siguientes ecuaciones

$$\rho = 0, \quad (1-16)$$

$$\mathbf{J} = \mathbf{0}, \quad (1-17)$$

$$\mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{H}. \quad (1-18)$$

Finalmente hay que incluir la no linealidad del material, lo cual se obtiene mediante la relación

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}, \quad (1-19)$$

en donde  $\mathbf{P}$  se puede descomponer en su parte lineal  $\mathbf{P}^{(L)}$  y en su parte no lineal  $\mathbf{P}^{(NL)}$ .

Ahora si se toma el rotacional de la ecuación (1-14), haciendo un poco de álgebra y usando las ecuaciones (1-15), (1-17) y (1-18) se puede llegar a la ecuación de onda [13]

$$\nabla^2 \mathbf{E} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} = \frac{1}{\epsilon_0 c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{P}}{\partial t^2}. \quad (1-20)$$

Note que si se hace uso de la relación (1-19) la ecuación (1-20) se transforma en

$$\nabla^2 \mathbf{E} - \frac{1}{\epsilon_0 c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{D}}{\partial t^2} = \mathbf{0}, \quad (1-21)$$

y como  $\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}^{(1)} + \mathbf{P}^{(NL)} = \mathbf{D}^{(1)} + \mathbf{P}^{(NL)}$ , se tendrá en (1-21)

$$\nabla^2 \mathbf{E} - \frac{1}{\epsilon_0 c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{D}^{(1)}}{\partial t^2} = \frac{1}{\epsilon_0 c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{P}^{(NL)}}{\partial t^2}. \quad (1-22)$$

Finalmente se tiene en forma general que la relación entre  $\mathbf{D}^{(1)}$  y  $\mathbf{E}$  es

$$\mathbf{D}^{(1)} = \epsilon_0 \epsilon^{(1)} \cdot \mathbf{E} \quad (1-23)$$

siendo  $\epsilon^{(1)}$  el tensor dieléctrico del material que en general depende de la frecuencia, si es un medio dispersivo. Según la ecuación (1-23) la ecuación (1-22) tomará la forma

$$\nabla^2 \mathbf{E} - \frac{\epsilon^{(1)}}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} = \frac{1}{\epsilon_0 c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{P}^{(NL)}}{\partial t^2}, \quad (1-24)$$

o bien ya que la constante dieléctrica está relacionada con el índice de refracción mediante  $\epsilon^{(1)} = n_0^2$  se tendrá finalmente la ecuación de onda generalizada o con términos no lineales

$$\nabla^2 \mathbf{E} - \frac{n_0^2}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} = \frac{1}{\epsilon_0 c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{P}^{(NL)}}{\partial t^2}. \quad (1-25)$$

Es interesante notar que si se estudian las interacciones radiación-materia a nivel lineal, el termino de la derecha en (1-25) desaparece obteniendo la ecuación de onda lineal conocida

$$\nabla^2 \mathbf{E} - \frac{n_0^2}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} = \mathbf{0}, \quad (1-26)$$

en donde una solución típica es una onda plana, de la forma

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_0 e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} e^{-i\omega t} + c.c., \quad (1-27)$$

siendo  $\mathbf{E}_0$  el vector de polarización y amplitud, y  $\mathbf{k}$  el vector de propagación de la onda.

Retomando la ecuación de onda no lineal (1-25) se puede encontrar una solución análoga a la solución (1-27) pero para el caso no lineal, particularmente para el caso de la polarización de tercer orden<sup>6</sup>. Para ello se considera una sola dirección de propagación así como una polarización no lineal y campo eléctrico escritos como sigue

$$P^{NL}(z, t) = P^{(3)}(z, t) = \epsilon_0 \chi^{(3)} E^3(t), \quad (1-28)$$

$$E(z, t) = E(z) e^{-i\omega t} + c.c., \quad (1-29)$$

$$E(z) = E_0 e^{ikz}, \quad (1-30)$$

siendo  $E_0 = A(z)$  una función de  $z$  (eliminando así el carácter vectorial), es decir una amplitud variable en la dirección  $z$ . La ecuación (1-29) es la solución homogénea de la ecuación de onda no lineal (1-25).

Reuniendo las ecuaciones (1-28), (1-29) y (1-30) se obtiene una polarización no lineal dada por

$$P^{NL}(\omega) = \epsilon_0 \chi^{(3)} [(E^3(z) e^{-i3\omega t} + c.c.) + ((3E(z) |E(z)|^2 e^{-i\omega t} + c.c.))]. \quad (1-31)$$

El primer término del lado derecho de (1-31) describe la generación de tercer armónico y el segundo representa los fenómenos dependientes de la intensidad, estos son los fenómenos ópticos no lineales presentados, bajo este análisis.

Se analizará el segundo término de (1-31), puesto que de allí se podrá obtener información respecto a la absorción no lineal, esto es

$$P^{NL}(\omega) = \epsilon_0 \chi^{(3)} [3E(z) |E(z)|^2 e^{-i\omega t} + c.c.] \quad (1-32)$$

<sup>6</sup>Especificar con las referencias de rigo

El término *c.c* en el lado derecho de (1-32) indica el complejo conjugado, y hace referencia a que la ecuación de onda puede tener soluciones hacia la derecha o hacia la izquierda.

Si se escribe  $E(z)$  como  $E(z) = A(z) e^{ikz}$ , y haciendo la aproximación de variación lenta de la envolvente del campo descrito por (1-30)<sup>7</sup>, se tendrá finalmente en la ecuación de onda

$$\frac{dA(z)}{dz} = i \frac{3\omega^2}{2c^2k} \chi^{(3)} |E(z)|^2 A(z). \quad (1-33)$$

La solución de esta ecuación diferencial es bastante simple, es de tipo exponencial, dada por:

$$A(z) = A_0 e^{\frac{3\omega^2}{2c^2k} \chi^{(3)} |E(z)|^2 z} \quad (1-34)$$

y como  $E(z) = A(z) e^{ikz}$ , se tiene finalmente

$$E(z) = A_0 e^{i \left( k + \frac{3\omega^2}{2c^2k} \chi^{(3)} |E(z)|^2 \right) z}. \quad (1-35)$$

La ecuación (1-35) describe la respuesta no lineal de tercer orden de un medio no lineal en simetría rectangular unidimensional, y es la solución buscada, análoga al caso lineal ecuación (1-27). Este es el campo generado por el medio a una frecuencia de respuesta  $\omega$ .

### 1.3. Coeficiente de absorción óptica no lineal

Teniendo presente que la magnitud del vector de onda se escribe como  $k = n_0 \frac{\omega}{c}$ , donde  $n_0$  es el índice de refracción lineal, además la intensidad se define como  $I = 2n_0 \epsilon_0 c |E(z, \omega)|^2$ ,  $E(z)$  se expresa como<sup>8</sup>

$$E(z, \omega) = A_0 e^{i \frac{\omega}{c} \left( n_0 + \frac{3\chi^{(3)}}{4cn_0^2 \epsilon_0} I \right) z}. \quad (1-36)$$

Por lo tanto el índice de refracción total es

$$\hat{n} = n_0 + \frac{3\chi^{(3)}}{4cn_0^2 \epsilon_0} I = n_0 + n_2 I, \quad (1-37)$$

donde  $n_2$  se conoce como índice de refracción no lineal del medio.

Además, el índice de refracción total tiene parte real e imaginaria, dado por

<sup>7</sup>Esta aproximación establece que la segunda derivada de una cantidad es despreciable frente a su primer derivada a causa de que la cantidad varía lentamente. Bajo esta aproximación  $|\frac{d^2 A(z)}{dz^2}| \ll |2ik \frac{dA(z)}{dz}|$  y por tanto  $\frac{d^2 A(z)}{dz^2} + 2ik \frac{dA(z)}{dz} = -\frac{3\omega^2}{c^2} \chi^{(3)} |E(z)|^2 A(z)$  pasa a ser  $\frac{dA(z)}{dz} = i \frac{3\omega^2}{2c^2k} \chi^{(3)} |E(z)|^2 A(z)$ .

<sup>8</sup>Se ha incluido la notación  $E(z, \omega)$  para representar el campo  $E$  como función de  $z$  y a una frecuencia de respuesta (oscilación)  $\omega$ .

$$\hat{n} = n + i\kappa, \quad (1-38)$$

donde  $n$  es la parte real del índice de refracción y  $\kappa$  es el coeficiente de extinción, note además que

$$\chi^{(3)} = \text{RE}\{\chi^{(3)}\} + i\text{IM}\{\chi^{(3)}\}. \quad (1-39)$$

Comparando esta ecuación junto con las anteriores, se tendrá para el índice de refracción

$$\hat{n} = n_0 + \frac{3\text{RE}\{\chi^{(3)}\}}{4cn_0^2\epsilon_0}I + i\frac{3\text{IM}\{\chi^{(3)}\}}{4cn_0^2\epsilon_0}I, \quad (1-40)$$

por tanto

$$\kappa = \frac{3\text{IM}\{\chi^{(3)}\}}{4cn_0^2\epsilon_0}I. \quad (1-41)$$

Según la ley de Beer-Lambert<sup>9</sup> se puede introducir un parámetro llamado coeficiente de absorción no lineal,  $\beta'$ , dado por

$$\beta' = \frac{4\pi\kappa}{\lambda}, \quad (1-42)$$

y usando el valor de  $\kappa$  encontrado

$$\beta' = \frac{3\pi\text{IM}\{\chi^{(3)}\}}{cn_0^2\epsilon_0\lambda}I. \quad (1-43)$$

Note que el coeficiente de absorción no lineal es dependiente de la intensidad (dependencia lineal) y puede ser escrito como:

$$\beta' = \beta I \quad (1-44)$$

siendo

$$\beta = \frac{3\pi\text{IM}\{\chi^{(3)}\}}{cn_0^2\epsilon_0\lambda} \quad [m/W] \quad (1-45)$$

el coeficiente de absorción de dos fotones<sup>10</sup>.

<sup>9</sup>Esta ley fue descrita para el caso lineal, por analogía se usa para el caso no lineal. La definición de  $\beta'$  y  $\beta$  mediante las relaciones (1-42) y (1-43) son justificadas mediante la relación (1-47), en principio se define un coeficiente de absorción de dos fotones  $\beta$  que coincida con la ecuación (1-47).

<sup>10</sup>Note la diferencia entre  $\beta'$  y  $\beta$ , si revisa la ecuación (1-37) podrá concluir que la cantidad  $\frac{3\chi^{(3)}}{4cn_0^2\epsilon_0}$  (el índice de refracción no lineal) tiene unidades del inverso de intensidad es decir  $[m^2/W] = [s^3/kg]$  y en efecto esta cantidad tiene estas unidades. Ahora si ve la ecuación (1-41) podrá concluir que  $\kappa$  es

De forma general el coeficiente de absorción total  $\alpha'$  esta dado por:

$$\alpha' = \alpha + \beta I, \quad (1-46)$$

siendo  $\alpha$  el coeficiente de absorción lineal, o bien coeficiente de absorción de un fotón.

## 1.4. Atenuación de la luz inducida por absorción no lineal

Cuando la luz pasa a través de un material, está sufre una atenuación. Ahora dicha atenuación de la luz al pasar por un medio no lineal óptico con propagación en la dirección  $z$  y que posee absorción multifotónica puede describirse mediante el siguiente análisis [1,2,13]:

Parte de la luz que pasa a través del medio es absorbida y parte es transmitida<sup>11</sup>. La razón a la cual la intensidad de la luz incidente varia es  $\frac{dI}{dz}$ , y da información de cuanta luz esta siendo absorbida, analíticamente esto se escribe como

$$\frac{dI(z)}{dz} = -\alpha(\lambda) I(z) - \beta(\lambda) I(z)^2 - \gamma(\lambda) I(z)^3 + \dots = -\sum_{i=1}^{\infty} \Theta_i I^i. \quad (1-47)$$

La ecuación (1-47) representa la atenuación de la luz al pasar en un medio, en términos de sus contribuciones lineal y no lineal. Donde  $I(z)$  es la intensidad del haz incidente, y  $\Theta_i$  los diferentes coeficientes de absorción:  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  que dan cuenta de la absorción de 1, 2 y 3 fotones del medio respectivamente, y  $\lambda$  la longitud de onda del campo incidente.

Ahora note que la probabilidad de absorción multifotón se puede definir mediante el siguiente análisis<sup>12</sup>:

Si hay un número  $N$  de sistemas<sup>13</sup> en un estado base  $|\phi_g\rangle$  una fracción aproximada  $\Delta N = \Omega \Delta t N$  de ellos serán promovidos a un estado excitado  $|\phi_f\rangle$  (absorción) en el intervalo  $\Delta t$ , esto en forma diferencial se escribe como

$$\frac{dN}{dt} = \Omega N \quad (1-48)$$

siendo  $\Omega$  la densidad de probabilidad de que del número  $N$  total de sistemas una porción  $\Delta N$  lleve a cabo la transición  $|\phi_g\rangle \rightarrow |\phi_f\rangle$ . Las unidades de  $\Omega$  son<sup>14</sup>

adimensional, lo cual también se puede verificar con la ecuación (1-38), y según esto bajo la definición (1-42)  $\beta'$  tendrá unidades de  $[1/m]$ , por tanto al incluir la ecuación (1-44) se puede obtener el coeficiente de absorción de dos fotones  $\beta$  que es usado en la literatura y con dimensiones de  $[m/W]$ .

<sup>11</sup>En forma general la luz al pasar por un medio puede ser absorbida, esparcida, reflejada, refractada, etc, para los fines de la presente tesis los términos diferentes a la absorción no se analizarán.

<sup>12</sup>El análisis esta basado en un sistema de dos niveles, en el cual se tiene el estado base y el estado excitado. Se accede al estado excitado mediante absorción de dos fotones.

<sup>13</sup>Aquí sistemas se refiere a átomos, moléculas, nanopartículas, etc.

<sup>14</sup>En realidad las dimensiones serian  $1/s$ , el incluir a los sistemas dentro de las unidades se hace con el fin de que las relaciones derivadas sean consistentes con las unidades de  $\sigma_{TPA}$  que se reportan, a saber  $[\sigma_{TPA}] = cm^4 s \text{ sistema}^{-1}$ .

$$[\Omega] = 1/(s * sistema). \quad (1-49)$$

La ecuación (1-48) es válida para el proceso de absorción de un fotón, sin embargo es posible extender esta ecuación al régimen no lineal cambiando la dinámica de transición. Para este propósito lo único que se debe cambiar es la definición de densidad de probabilidad para cada caso no lineal. Para ello se tomará la transición  $|\phi_g\rangle \rightarrow |\phi_f\rangle$  pero para absorción multifotónica tal transición se llevará a cabo mediante  $\|\phi_j\rangle$ <sup>15</sup> estados virtuales caracterizados por su tiempo de vida media  $\tau_j$ , de modo que el tiempo total de darse la transición  $|\phi_g\rangle \rightarrow |\phi_f\rangle$  será como máximo la suma de los tiempos de vida de cada estado virtual<sup>16</sup>. Bajo esta nueva dinámica de la transición la ecuación (1-48) cambia únicamente en el tipo de densidad de probabilidad que se use, debido a que es en la densidad de probabilidad donde se halla la dinámica misma del tipo de transición. En esta perspectiva se podría escribir (1-48) como sigue

$$\frac{dN}{dt} = \Omega_i N \quad (1-50)$$

en donde ahora  $\Omega_i$  representará la densidad de probabilidad de que una porción  $\Delta N$  de un total de  $N$  sistemas realice la transición  $|\phi_g\rangle \rightarrow |\phi_f\rangle$  vía  $\|\phi_j\rangle$  estados virtuales, o de igual forma absorba  $i$  fotones.

Note que  $\frac{dN}{dt}$  se puede escribir como

$$\frac{dN}{dt} \frac{dz}{dz} \frac{dI}{dI} = v \Gamma \frac{dI}{dz} = \Omega_i N, \quad (1-51)$$

siendo  $v$  la velocidad de la luz dentro del medio no lineal dada por  $v = \frac{c}{n}$ ,  $\Omega_i$  es la densidad de probabilidad de que  $i$  fotones sean absorbidos en cada sistema de la porción  $\Delta N$  del número  $N$  total de sistemas (y por tanto se lleve a cabo la transición  $|\phi_g\rangle \rightarrow |\phi_f\rangle$ ) y  $\Gamma$  la tasa de cambio del número de sistemas respecto a la intensidad, y establece que un cambio en el número  $N$  de sistemas (vía la promoción de una porción  $\Delta N$  a un estado excitado) corresponde a un cambio en la intensidad<sup>17</sup>. Ahora si se introduce una cantidad que de cuenta del número de fotones, ya que la dinámica que expresa (1-50) es para un fotón, un par de fotones, un trío de fotones, etc, será posible extender dicho resultado a una densidad dada de fotones que pueda entregar un instrumento particular, típicamente un láser. Sea  $\mathcal{N}$  el número de fotones, entonces la tasa de absorción ( $R_{fg}^{(i)}$ ) de una cantidad

<sup>15</sup>Debe tenerse siempre presente que el estado virtual no es un estado realmente, ya que no es solución de la ecuación de Schrödinger, es decir no tiene una energía (auto energía) definida. Se usa la notación  $\|\textit{Estado virtual}\rangle$  para representar al estado virtual y ser diferenciado de los estados reales.

<sup>16</sup>Como cada estado virtual tiene su tiempo de vida, si un fotón lleva a el sistema a un estado virtual otro fotón debe estar disponible, en un tiempo menor o igual al tiempo de vida de dicho estado virtual para llevar al sistema a el siguiente estado virtual y así en cascada hasta llegar al estado excitado. Si esto no sucede así los estados virtuales decaerán y no se podrá dar la transición. Para ver con más claridad esta discusión puede verse [19].

<sup>17</sup>El contenido de este párrafo tiene un valor físico importante, en el sentido que constituirán los cimientos para establecer una relación entre el coeficiente de absorción no lineal  $\beta$ , que es un parámetro macroscópico o de bulto, y la sección transversal de absorción de dos fotones  $\sigma_{TPA}$  que es un parámetro de cada sistema individual, es decir, átomo, molécula, nanopartícula, etc.

$\mathcal{N}$  de fotones bajo alguna transición descrita por (1-50) estará dada por [19-21]<sup>18</sup>

$$R_{fg}^{(i)} = C_1 \Omega_1 \mathcal{N} + C_2 \Omega_2 \mathcal{N}^2 + C_3 \Omega_3 \mathcal{N}^3 \dots + C_i \Omega_i \mathcal{N}^i, \quad (1-52)$$

en donde las constantes  $C_i$  son constantes dimensionales que garantizan que las unidades de la tasa de absorción sean *fotones/(s \* sistema)*.

De esta forma cada término de la ecuación (1-51) es reemplazado en la ecuación (1-52) para tener la tasa de absorción de cierta transición. De conformidad con los fines de la presente tesis se tomarán los términos de (1-51) y (1-52) que competan a la absorción de dos fotones, a saber, el índice  $i = 2$ . Por consiguiente (1-52) será

$$R_{fg}^{(2)} = D \frac{dI}{dz}, \quad D = \frac{\mathcal{N}^2}{N} C_2 v \Gamma, \quad (1-53)$$

siendo  $D$  una contante de proporcionalidad entre la tasa de absorción y la atenuación de la luz. Se puede hacer una análisis de las dimensiones de  $D$  para tener más claridad sobre esta constante. Se usan los corchetes [ ] para designar que se esta hablando de unidades.

Según la ecuación (1-52) las unidades de  $C_2$  deben ser  $1/\text{fotones}$ . Por otra parte las unidades de  $v\Gamma$  son  $[m^3/J]$  y las unidades de  $\frac{\mathcal{N}^2}{N}$  son  $\text{fotones}^2/\text{sistema}$ . Por tanto

$$[D] = \frac{1}{\text{fotones}} \frac{m^3 \text{ fotones}^2}{J \text{ sistema}} = \frac{m^3 * \text{fotones}}{J * \text{sistema}}. \quad (1-54)$$

De este modo se puede verificar las unidades de la primer ecuación de la relación (1-53) teniendo presente que  $[\frac{dI}{dz}] = \frac{W}{m^3}$ , entonces

$$\left[ D \frac{dI}{dz} \right] = \frac{m^3 * \text{fotones}}{J * \text{sistema}} \frac{W}{m^3} = \frac{\text{fotones}}{s * \text{sistema}}, \quad (1-55)$$

lo cual son las unidades de la tasa de absorción. Por tanto el análisis realizado desde la ecuación (1-50) para obtener la ecuación (1-51) o (1-52) revela las mismas unidades de (1-48).

Si se retoma de nuevo la ecuación (1-47), la ecuación (1-53) se convertirá

$$R_{fg}^{(2)} = D[-\alpha(\lambda) I(z) - \beta(\lambda) I(z)^2 - \gamma(\lambda) I(z)^3], \quad (1-56)$$

$$R_{fg}^{(2)} = -D \sum_{i=1}^{\infty} \Theta_i I^i = D \frac{dI}{dz}. \quad (1-57)$$

En particular se interesa por la absorción de dos fotones (primer grado de absorción no lineal), es decir

<sup>18</sup>En estas referencias se trata la densidad de probabilidad como tasas de variación para representar la absorción de fotones, que en principio es lo mismo que se esta discutiendo en este acápite.

$$\frac{dI}{dz} = -\beta(\lambda) I(z)^2, \quad (1-58)$$

de este modo

$$R_{fg}^{(2)} = -D\beta(\lambda) I(z)^2 = \frac{P_{fg}^{(2)}}{t}. \quad (1-59)$$

El signo negativo significa que hay una atenuación de la luz al pasar por un medio no lineal. La ecuación (1-59) esta relacionada con la probabilidad de absorción<sup>19</sup>. Esto permite encontrar el significado físico de la absorción no lineal, está establece que:

- La probabilidad de que un sistema absorba 2 fotones en un tiempo dado es proporcional al cuadrado de la intensidad de la luz [19-21].

o bien

- La probabilidad de que un sistema esté en un estado  $|\phi_g\rangle$  un tiempo  $t$  es proporcional al cuadrado de la intensidad de la luz.

Solucionando la ecuación diferencial (1-58) se obtiene la intensidad para dos fotones, esto es

$$\frac{dI}{dz} = -\beta(\lambda) I(z)^2,$$

separando variables e integrando

$$-\int \frac{dI}{I^2} = \beta \int dz,$$

se obtiene

$$I(z) = \frac{1}{\beta(\lambda) z + C},$$

siendo  $C$  una constante de integración, cuyo valor se halla mediante la condición inicial de que al inicio de la interacción de la luz con la muestra, es decir  $z = 0$ , se tiene una intensidad  $I(z = 0) = I_0$ , entonces

$$C = \frac{1}{I_0}.$$

De este modo la intensidad atenuada al pasar por un medio, en el régimen no lineal, esta dada por

---

<sup>19</sup>Esto se demostrará más adelante, pero se incluye aquí para que se vea la relación que hay entre la tasa y la probabilidad de absorción.

$$I(z) = \frac{I_0}{1 + I_0\beta(\lambda)z}, \quad (1-60)$$

siendo  $I_0$  la intensidad incidente y  $z$  la distancia recorrida por el haz dentro del medio. Esta solución para  $I(z)$  expone que para intensidades altas ( $I_0 \gg 1$ ) la intensidad del medio decae a razón de  $1/\beta z$ .

La ecuación (1-60) es la Ley de Beer-Lambert para el régimen no lineal, particularmente para absorción de dos fotones.<sup>20</sup>

Se puede introducir un parámetro llamado transmitancia, el cual esta dada por

$$T(z) = \frac{I(z)}{I_0} = \frac{1}{1 + I_0\beta(\lambda)z}. \quad (1-61)$$

El parámetro  $\beta$ , que se ha explicado anteriormente, es un parámetro extensivo (macroscópico) que da cuenta de la absorción de dos fotones y con frecuencia se expresa en unidades de

$$[\beta] = \frac{cm}{W}. \quad (1-62)$$

El análisis realizado anteriormente permite entender la física del proceso de absorción (ecuación 1-59) y establece parámetros que se pueden medir experimentalmente, como se verá en la sección experimental. Además de esto tienen un valor físico significativo puesto que revela que los fenómenos no lineales (para este caso la absorción no lineal) son dependientes de la intensidad.

## 1.5. Absorción de dos fotones

La absorción de dos fotones fue uno de los primeros fenómenos no lineales en ser observado experimentalmente, poco después de la invención del primer láser [6].

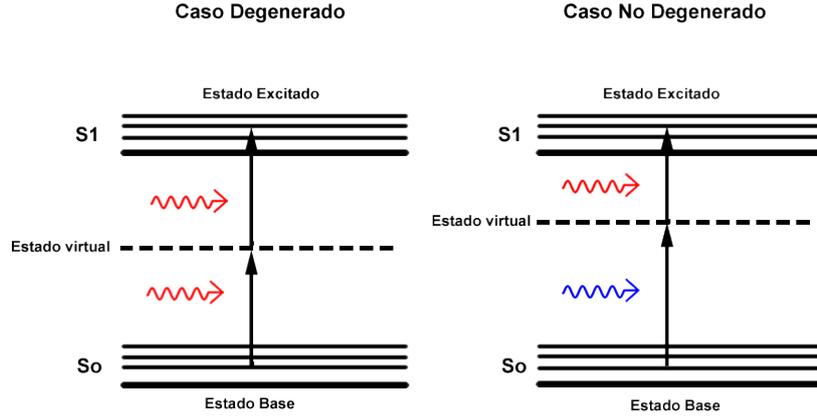
A pesar que Geoppert-Mayer estableció las bases del proceso de absorción simultánea de dos fotones en 1931 [7], no fue hasta 1961 que pudo ser comprobado experimentalmente cuando Kaiser y Garrett observaron fluorescencia azul en un cristal  $\text{CaF}_2 : \text{Eu}^{2+}$  excitando a 643nm con un láser pulsado de ruby [6].

La absorción de dos fotones es un proceso mediante el cual un sistema (molécula, nano-partículas, etc) absorbe simultáneamente dos fotones de igual (caso degenerado) o diferente frecuencia (caso no degenerado), este proceso se puede ver esquematizado en la figura (1-3), donde se explica las transiciones energéticas de un sistema al ser excitado con dos fotones<sup>21</sup>.

El proceso se da siempre y cuando la suma de las energías de los dos fotones coincida con alguna energía resonante del sistema.

<sup>20</sup>Puede verificarse que si se soluciona la ecuación (1-47) para el régimen lineal, es decir tomando la primer expresión del lado derecho, se obtiene  $I_f = I_0 e^{-\alpha l}$  con  $\alpha = \epsilon c$  donde  $\epsilon$  es la absorptividad molar y  $c$  la concentración, lo cual es la ley de Beer-Lambert.

<sup>21</sup>Para ver un tratamiento formal del proceso de absorción de dos fotones puede revisar el apéndice A.



**Figura 1-3.** Absorción de dos fotones. A la izquierda el caso degenerado, a la derecha el caso no degenerado

## 1.6. Sección transversal de absorción de dos fotones TPACS

El parámetro que caracteriza directamente la absorción, lineal o no lineal, es la sección transversal de absorción, debido a que es la que permite cuantificar la probabilidad de transición entre dos estados. Esta da información acerca de las tasas de absorción de fotones, como se ha desarrollado en la sección 1.4. En el apéndice A se ha realizado un análisis cuántico de la sección transversal de absorción de dos fotones, derivando la siguiente expresión

$$\sigma_{ng}^{(2)} = \frac{8\pi(\hbar\omega)^2}{\epsilon_0^2 c^2} \left| \sum_m \frac{\mu_{nm}\mu_{mg}}{\hbar^2(\omega_{mg} - \omega)} \right|^2 \rho_f(\omega_{ng} = 2\omega), \quad (1-63)$$

en donde  $\hbar$ ,  $c$ ,  $\epsilon_0$ , son constantes fundamentales: constante de Planck reducida, velocidad de la luz en el vacío, y la permitividad eléctrica del vacío respectivamente.  $\omega$  es la frecuencia de la luz de excitación,  $\omega_{mg}$  en la diferencia de frecuencias entre el estado base y el estado virtual,  $\omega_{ng}$  es la diferencia de frecuencias entre el estado final (típicamente estado resonante) y el estado base,  $\mu_{nm}\mu_{mg}$  son los momentos dipolares de cada transición; los índices de estas cantidades expresan los niveles involucrados y se leen de derecha a izquierda, de este modo  $g$  es el estado base (inicial),  $m$  es el estado virtual y  $n$  es el estado final (resonante). Finalmente  $\rho_f(\omega_{ng} = 2\omega)$  es la función que representa la densidad de estados del estado final  $n$ , ya que como se puede apreciar en la figura (1-3) el estado excitado está poblado un grupo de subestados, correspondientes a estados vibracionales y rotacionales.

Como se llevó a cabo de el apéndice A es posible hacer algunas aproximaciones y reducir la ecuación (1-63) a una forma más compacta, dada por

$$\sigma_{ng}^{(2)} \simeq \frac{16 |\mu_{nm}\mu_{mg}|^2}{\epsilon_0^2 \hbar^2 c^2 \Delta\omega_{ng}}, \quad (1-64)$$

siendo  $\Delta\omega_{ng}$  el FWHM de la función que representa la densidad de estados y representa el

ancho medio de el estado  $n$  poblado por cierto número de subestados. Note que de (1-64) hay tres cantidades desconocidas, de las cuales dos pueden ser medidas para estimar la tercera.

En el apéndice A, la ecuación (A-53) establece que

$$R_{ng}^{(2)} = \frac{8\pi(\hbar\omega)^2}{\epsilon_0^2 c^2} \left| \sum_m \frac{\mu_{nm}\mu_{mg}}{\hbar^2(\omega_{mg} - \omega)} \right|^2 \rho_f(\omega_{ng} = 2\omega)\Phi^2, \quad (1-65)$$

o bien, en forma reducida

$$R_{ng}^{(2)} = \sigma_{ng}^{(2)}\Phi^2. \quad (1-66)$$

Si se iguala (1-66) a la relación (1-59) encontrada en la sección (1.4) se podrá ver que (se omite el signo negativo en 1-59 a causa de que tiene un significado físico (absorción) y para fines aritméticos de calculo se puede omitir)

$$D\beta I^2 = \sigma_{ng}^{(2)}\Phi^2, \quad (1-67)$$

y como  $\Phi = \frac{I}{\hbar\omega}$

$$(\hbar\omega)^2 D\beta\Phi^2 = \sigma_{ng}^{(2)}\Phi^2,$$

se tendrá

$$\sigma_{ng}^{(2)} = K\beta, \quad (1-68)$$

con

$$K = (\hbar\omega)^2 D. \quad (1-69)$$

Como puede apreciarse en (1-54) las unidades de la constante  $D$  son  $[D] = \frac{m^3 * \text{fotones}}{J * \text{sistema}}$  por tanto las unidades de la constante  $K$  serán

$$[K] = m^3 J * \frac{\text{fotones}}{\text{sistema}} = \frac{J \text{fotones}}{\frac{\text{sietma}}{m^3}}. \quad (1-70)$$

Al poner atención a estas unidades es fácil ver que la contante  $K$  es un cociente, en donde el denominador es la densidad de sistemas  $DS$  con unidades  $(\frac{\text{sietma}}{m^3})$  y su numerador es la energía del los fotones usados como fuente de radiación de interacción, por tanto

$$\sigma_{ng}^{(2)} = \sigma_{TPA} = \frac{\hbar\omega}{DS}\beta \quad [m^4 s / \text{sistema}]. \quad (1-71)$$

La relación (1-71) es la ecuación perseguida a lo largo de este análisis, ya que relaciona un parámetro de bulto  $\beta$  y un parámetro de cada sistema  $\sigma_{TPA}$  que cuantifican la absorción no lineal<sup>22</sup>. Es de suma importancia notar que (1-71) cuantifica la absorción no

<sup>22</sup>Esta relación ha sido usada para calcular  $\sigma_{TPA}$  en [1, 2, 11, 23].

lineal por cada sistema, así que se debe tener cuidado que densidad de sistemas se use, por ejemplo: átomos por volumen, moléculas por volumen, nanopartículas por volumen, etc. Con frecuencia la relación (1-71) suele escribirse haciendo uso de la concentración cuando el sistema de análisis esta en solución líquida. Ya que  $DS = CN_A$  siendo  $C$  la concentración y  $N_a$  el número de Avogadro (1-71) podrá escribirse como

$$\sigma_{TPA} = \frac{\hbar\omega}{CN_A}\beta \quad [m^4s/sistema]. \quad (1-72)$$

Finalmente cabe señalar que los valores de  $\sigma_{TPA}$  suelen reportarse en centímetros en vez que en metros, y como los valores están en un rango aproximado de  $10^{-51}cm^4s$  a  $10^{-46}cm^4s$  es común expresar  $\sigma_{TPA}$  en unidades de  $GM$  mediante

$$(\sigma_{TPA})_{GM} = \frac{\sigma_{TPA}}{GM} \quad [GM], \quad (1-73)$$

en donde

$$1GM = 10^{-50}cm^4s. \quad (1-74)$$

De manera practica se puede calcular  $\sigma_{TPA}$  mediante

$$(\sigma_{TPA})_{GM} = \left( \frac{\hbar\omega}{CN_A}\beta \right) * 1000 \quad [GM], \quad (1-75)$$

donde el factor 1000 se ha incluido ya que la densidad de sistemas usualmente se da en ( $\#$  de sistemas)/litro y ( $1$  litro =  $1000$   $cm^3$ ).

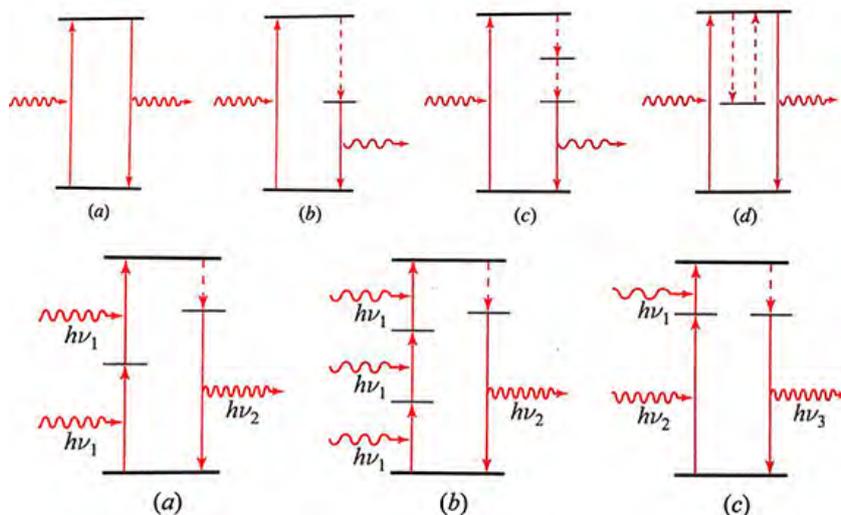
## 1.7. Fotoluminiscencia multifotónica y procesos de desactivación

La fotoluminiscencia multifotónica puede ocurrir cuando un sistema es excitado a un nivel de energía más alto por la absorción de más de un fotón, seguido por posteriores decaimientos espontáneos a un nivel de energía más bajo a través de la emisión de un fotón. Los fotones excitadores pueden tener las mismas o diferentes energías, y el fotón emitido puede tener una energía mayor que uno de los fotones excitadores.

La fluorescencia de dos fotones es la base de una técnica de imagen conocida como microscopia de fluorescencia de barrido láser de dos fotones, o simplemente microscopia de dos fotones (TPM) [1].

Una sonda fluorescente (fluoroforo) ligada a lugares específicos de una muestra, absorbe un par de fotones que llegan a su vecindad, cada uno con energía  $h\nu_1$  (tomando el caso degenerado de la absorción), y luego emiten un fotón de fluorescencia con energía  $h\nu_2$  que es detectado, tal que

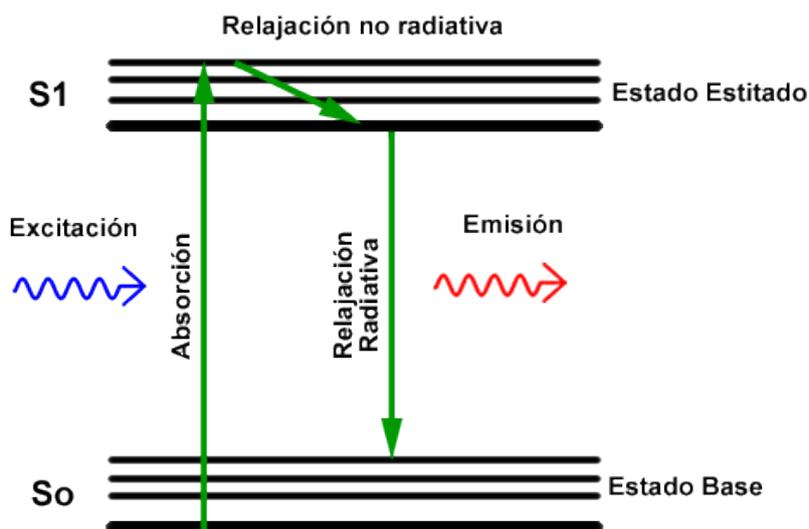
$$h\nu_2 > h\nu_1.$$



**Figura 1-4.** Fotoluminiscencia simple y multifotónica. Las flechas continuas refieren a transiciones radiativas y las flechas discontinuas hacen referencia a transiciones no radiativas. (fotografía tomada de Saleh, 1990 [5]).

En la figura (1-4) se muestran el proceso típico de fluorescencia básica (de un fotón). También se expone la fluorescencia de dos fotones y tres fotones con algunas variaciones al proceso. Estas variaciones se refieren a que en un proceso de fluorescencia siempre la energía emitida es menor a la suma de las energías de excitación; el sistema excitado puede perder energía (decaer) mediante transiciones no radiativas (térmicas), como se ven el diagrama energético de la figura (1-5).

### Procesos de desactivación



**Figura 1-5.** Transiciones radiativas y no radiativas.

Como se mencionó anteriormente la probabilidad de absorber dos fotones en una posición y tiempo, es proporcional a el cuadrado de la intensidad (ecuación 1-59). Es quizá la dependencia cuadrática con la intensidad que hace de este fenómeno aplicable (por

ejemplo en la generación de imágenes biológicas para aplicaciones científicas y médicas) debido a que la región del punto focal de excitación es donde hay mayor intensidad y por tanto donde se presenta TPA, logrando así menor blanqueo, el seccionamiento óptico y mayor penetración.. Denk, W. & Strickler, J. establecen que la técnica de microscopia de fluorescencia de dos fotones genera imágenes biológicas de mayor resolución que la microscopia confocal CFM a raíz de que TPM excita a fluoroforos con actividad de TPA solo en el plano focal a diferencia de CFM que excita a fluoroforos con actividad de absorción de un fotón fuera del plano focal generando así señal de ruido, por lo que se debe implementar un pinhole que actúa como filtro espacial para seleccionar la emisión del plano focal. Además es menos nocivo para el tejido la TPM, puesto que se excita con luz en el infrarrojo a diferencia de la CFM, la cual se excita con luz UV y visible.

Esta característica práctica es usada en análisis y terapia medica, en la cual la fluorescencia producida por nano-agregados proporciona un mecanismo directo para la visualización de células o estructuras subcelulares, tejidos, procesos biológicos e imágenes clínicas [1, 45, 46].

Sin embargo un sistema que absorbe dos fotones puede no emitir fotones para volver a su estado base, es decir puede decaer de manera no radiativa. Existen varios mecanismos en los cuales un sistema puede llevar a cabo la desactivación, generalmente mediante mezclas de diferentes etapas. Entre los mecanismos más comunes se pueden citar: conversión interna y externa, relajaciones vibracionales y rotacionales, cruce interbandas [24, 25].

# Capítulo 2

## Materiales con propiedades ópticas no lineales

En el presente capítulo se hablará de como los materiales presentan la no linealidad al ser excitados con luz, es decir, que propiedades deben tener para que la respuesta de la interacción radiación-materia sea llamada no lineal. Se hablaran de los sistemas inorgánicos, particularmente de los efectos plasmónicos que se generan cuando la luz interacciona con metales.

### 2.1. Sistemas Inorgánicos

Otro tipo de materiales que exhiben propiedades no lineales son los puntos cuánticos [33, 34, 35]. Este tipo de materiales están compuestos por nanocristales de semiconductores que manifiestan efectos de confinamiento cuántico. Al estar un semiconductor sometido a este efecto de confinamiento cuántico las bandas de valencia y conducción se discretizan, es decir, se convierten en un paquete de niveles energéticos separados entre ellos, además la banda prohibida (band gap) aumenta al disminuir el tamaño de la partícula. Según lo anterior las propiedades ópticas de los puntos cuánticos están relacionadas con su composición misma y por su geometría (forma, tamaño) [27, 28, 29, 30, 31].

También se pueden destacar las nanopartículas metálicas que han mostrado propiedades ópticas no lineales [38, 39, 40, 41, 42, 43], entre ellas la de absorción de dos fotones y como estas propiedades cambian con la forma y tamaño del nano-sistema [36, 44].

#### 2.1.1. Plasmónica

Para poner un poco en contexto esta disciplina en el área de la óptica tradicional, se puede decir que la óptica más convencional es aquella que involucra materiales que son elementos transparentes a la luz, de forma que si se aplica un campo electromagnético (fuente de luz) a un objeto (material) no presenta absorción. En este sentido la óptica convencional o tradicional usa materiales transparentes, excepto los espejos, los cuales son metálicos, y para los cuales la luz no se propaga, por el contrario se refleja y absorbe. Bajo esta premisa simple se podría decir que la plasmónica es la óptica de metales, es

decir la interacción de la radiación (luz) con objetos metálicos.

Un objeto es metálico porque tiene un brillo característico, denominado brillo metálico. Los metales son materiales cuya propiedad más destacada es que tienen electrones libres, de modo que es posible que se de un desplazamiento de dichos electrones mediante la aplicación de un campo eléctrico externo. Estos electrones, que se pueden mover libremente se comportan como un fluido de partículas cargadas; a esto es lo que se le conoce como un plasma. Según lo anterior un plasma es como una estado más de la materia compuesto por una nube de partículas cargadas, típicamente electrones.

Los plasmones tienen resonancias electromagnéticas asociadas, por tanto, al interaccionar la luz con estructuras metálicas de orden nanométrico, puede ser acoplada a excitaciones de electrones libres (plasmones) cerca de la superficie del metal. La superficie (detalles) de dichas nanoestructuras juega un rol importante, ya que el acoplamiento mencionado depende de esta [77]. Dado lo anterior, se abre una campo de oportunidades para controlar la interacción de la luz con nanoestructuras mediante la modificación y control de sus propiedades estructurales (morfología).

Dado el contexto anterior se plantean modelos para dar explicaciones a la interacción de la luz con los metales, siendo estos objetos macroscópico: como laminas, o nanoestructurados: como nanoparticulas. Los efectos de la interacción radiación-metal pueden ser en general de dos tipo: efectos de volumen en donde la excitación se da en el volumen del metal, o de superficie donde la interacción se da solo en la superficie del metal. Los modelos que se hacen para describir la interacción de radiación con metales de forma general basan su descripción en una interacción de una onda electromagnética con una nube de electrones, caracterizada por una densidad de carga. En esta interacción el plasma oscila en orden de seguir la oscilación del campo; la oscilación del plasma se denomina plasmon [68]. Para entender tal interacción se puede usar un modelo simple de oscilación planteado a continuación.

### **Función dieléctrica para un gas de electrones libre**

En un rango amplio de frecuencias, las propiedades ópticas de los metales puede ser descrita mediante el modelo del plasma, en donde una nube de electrones o mejor una densidad de electrones  $n$  se mueve en contra de un fondo fijo de iones positivos. Para metales alcalinos el rango de frecuencias excede el ultravioleta, por otra lado en los metales nobles las transiciones interbanda ocurren en el rango de frecuencias del visible lo cual limita la validez de la aproximación de modelo de plasma, sin embargo se desarrolla en el sentido de dar un visión general del fenomeno, ya que los desarrollos matemáticos fundamentales de la presente tesis se halla mediante el la solución de las ecuaciones de maxwell para el régimen no lineal, como se expone en el capitulo 1. Para este modelo no se toma en cuenta la interacción electrón-electrón. Por el contrario se asume que algunos aspectos de la estructura de la banda esta implícita en la masa óptica efectiva  $m$  de cada electrón. La nube de electrones oscila a causa de la interacción con un campo electromagnético y su movimiento es amortiguado por colisiones determinadas por la tasa de colisiones característica  $\gamma = 1/\tau$ , en donde  $\tau$  representa el tiempo de relajación del gas de electrones libre. Este tiempo de relajación es típicamente del orden de 100 fs a temperatura ambiente, es decir frecuencias en el orden de 100 THz.

El movimiento del plasma se puede expresar mediante el movimiento típico de un

electrón (dentro del plasma) sometido a un campo electromagnético  $\mathbf{E}$ , esto es

$$m \frac{d^2 \mathbf{y}}{dt^2} + m\gamma \frac{d\mathbf{y}}{dt} = \mathbf{F} = -e\mathbf{E}, \quad (2-1)$$

siendo  $\mathbf{F}$  la fuerza externa (del campo electromagnético),  $\mathbf{y}$  la posición del electrón dentro de la nube respecto a una posición de equilibrio. La ecuación (2-4) es una ecuación diferencial ordinaria no homogénea amortiguada, cuya solución es sencilla de encontrar. Si por ejemplo se toma la forma matemática del campo electromagnético como

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}(t) = \mathbf{E}_0 e^{-i\omega t}, \quad (2-2)$$

se obtiene una solución típica de (2-4) de la forma

$$\mathbf{y}(t) = \mathbf{y}_0 e^{-i\omega t}, \quad (2-3)$$

o bien

$$\mathbf{y}(t) = \frac{e}{m(\omega^2 + i\gamma\omega)} \mathbf{E}(t). \quad (2-4)$$

El desplazamiento  $y$  de cada electrón contribuye a una polarización macroscópica  $\mathbf{P} = -ney$ , es decir

$$\mathbf{P}(t) = -\frac{ne^2}{m(\omega^2 + i\gamma\omega)} \mathbf{E}(t). \quad (2-5)$$

Si ahora se inserta (2-8) en  $\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}$  se obtiene

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \left( 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega} \right) \mathbf{E}, \quad (2-6)$$

en donde

$$\omega_p = \frac{ne^2}{\epsilon_0 m} \quad (2-7)$$

se le conoce como frecuencia del plasma del gas de electrones libres.

Ahora note que como  $\mathbf{P} = \epsilon_0 \chi \mathbf{E}$ , para el régimen lineal, entonces  $\mathbf{D} = \epsilon_0 (1 + \chi) \mathbf{E} = \epsilon_0 \epsilon \mathbf{E}$ , siendo  $\chi$  la susceptibilidad eléctrica de primer orden, y comparando con la ecuación (2-9) se puede concluir que

$$\epsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega}. \quad (2-8)$$

La cantidad  $\epsilon$  es conocida como función dieléctrica del material (metal) y en general es un número complejo. Si ese separan sus partes imaginaria y real se obtiene

$$\epsilon(\omega)_R = 1 - \frac{\omega_p^2 \tau^2}{\omega^2 + \omega^2 \tau^2} \quad \text{Parte Real,} \quad (2-9)$$

$$\epsilon(\omega)_I = \frac{\omega_p^2 \tau}{\omega (1 + \omega^2 \tau^2)} \quad \text{Parte Imaginara.} \quad (2-10)$$

Se puede recordar que el índice de refracción esta dado por  $\hat{n}(\omega) = \sqrt{\epsilon(\omega)}$ . Ahora tanto  $\hat{n}$  y  $\epsilon$  tienen parte real e imaginaria, entonces se tiene

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_R + i\epsilon_I, \quad (2-11)$$

y

$$\hat{n}(\omega) = n_R + in_I = n_R + i\kappa, \quad (2-12)$$

siendo  $\kappa$  el coeficiente de extinción, y como

$$\hat{n}(\omega)^2 = \epsilon(\omega), \quad (2-13)$$

se tiene el sistema

$$\epsilon_R = n_R^2 - \kappa^2, \quad (2-14)$$

$$\epsilon_I = 2n_R\kappa. \quad (2-15)$$

Al resolver para  $n$  y  $\kappa$  se tiene

$$n_R^2 = \frac{\epsilon_R}{2} + \frac{\sqrt{\epsilon_R^2 + \epsilon_I^2}}{2}, \quad (2-16)$$

$$\kappa = \frac{\epsilon_I}{2n_R}. \quad (2-17)$$

Para el caso en el que el material es meramente absorbente, es decir  $\epsilon_I \gg \epsilon_R$ , se puede deducir fácilmente que

$$n_R \simeq \kappa = \sqrt{\frac{\epsilon_I}{2}} = \sqrt{\frac{\tau\omega_p^2}{2\omega}}, \quad (2-18)$$

y según la ley de Beer, se puede definir un coeficiente de absorción mediante

$$\alpha(\omega) = \frac{2\kappa(\omega)\omega}{c}, \quad (2-19)$$

se tendrá por tanto

$$\alpha(\omega) = \sqrt{\frac{2\omega_p^2\tau\omega}{c^2}}. \quad (2-20)$$

Si en la ecuación (2-23) se define

$$\sigma_0 = \frac{ne^2\tau}{m} = \omega_p^2\tau\epsilon_0 \quad (2-21)$$

como la conductividad DC, se tendrá en (2-22)

$$\alpha(\omega) = \sqrt{2\sigma_0\omega\mu_0}. \quad (2-22)$$

De esta forma se ha descrito de forma general el modelo de plasma, también conocido como modelo de Drude-Sommerfeld, y describe a rasgo básicos el comportamiento de una nube de electrones sometida a un campo electromagnético [77].



# Capítulo 3

## Desarrollo experimental

El presente capítulo se presenta primeramente las técnicas usadas para la caracterización óptica, tanto lineal como no lineal, de los materiales analizados, así también se presentan los sistemas que se usaron (materiales) en la investigación, mostrando el procedimiento seguido para su medición.

### 3.1. Técnicas experimentales para caracterizar TPA

Las técnicas más utilizadas, hasta la fecha, para medir TPA se pueden clasificar en dos grupos: a) Métodos directos, en los que se controla la atenuación del haz de excitación, y b) métodos indirectos, en los que efectos secundarios del proceso de TPA, tales como la fluorescencia inducida o cambios de temperatura, son medidos. En esta sección se describirá dos métodos para medir TPA: Z-scan y fluorescencia inducida por dos fotones (TPEF).

#### 3.1.1. Z-scan

Esta técnica consiste en el control de la transmitancia de la muestra bajo prueba como función de la intensidad incidente del haz láser. Los cambios en la intensidad incidente se consiguen moviendo la posición  $z$  de la muestra (de ahí el término "Z-scan"). La transmitancia normalizada para un pulso con perfil temporal gaussiano y considerando sólo absorción no lineal de dos fotones viene dada por [1, 2, 47]

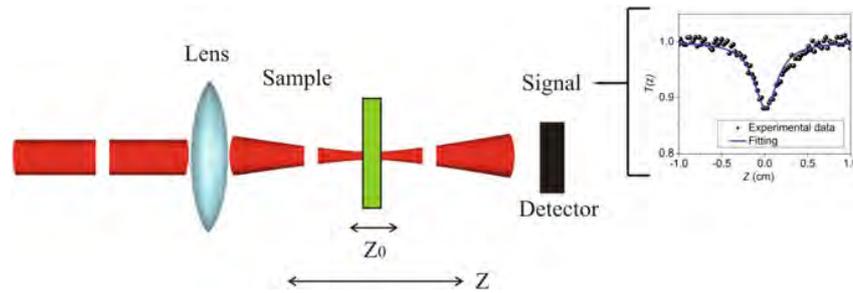
$$T(z) = 1 - \frac{1}{2\sqrt{2}}\beta \frac{I_0 L_{eff}}{1 + (\frac{z}{z_0})^2} = 1 - \frac{1}{2\sqrt{2}}\sigma_{TPA} \frac{CN_A}{\hbar\omega} \frac{I_0 L_{eff}}{1 + (\frac{z}{z_0})^2}, \quad (3-1)$$

en donde  $C$  es la concentración del material,  $N_A$  es el número de Avogadro,  $\omega$  es la frecuencia óptica del láser,  $z_0$  es el rango Rayleigh del haz,  $I_0$  la intensidad pico a  $z = 0$  y  $L_{eff}$  es el espesor efectivo de la muestra.

Por lo tanto, ajustando los datos experimentales de la transmitancia, a la expresión (3-1) se obtiene el valor de la sección transversal de TPA. Usando un láser de femtosegundos o picosegundos se puede determinar TPA en forma directa, no así con láseres

de nanosegundos, ya que, otros efectos, distintos a TPA, como re-absorción de estados excitados o efectos térmicos, podrían estar presentes. El montaje experimental típico de esta técnica se halla en la figura (3-1).

Es interesante mencionar que de acuerdo al tipo de concentración (como sea medida)  $DS = CN_A$  tendrá sus unidades particulares, por ejemplo: A) Si se usa unidades de  $(mol\ masa)/L$  para la concentración, se tendrá una  $DS$  con unidades de  $(\# de\ átomos\ de\ (sistema\ atómico))/L$ . B) Si se usa unidades de  $(mol\ moléculas)/L$  se tendrá una  $DS$  con unidades de  $(\# de\ moléculas\ de\ (sistema\ molecular))/L$ . C) Si se usa unidades de  $(mol\ nanopartícula)/L$  para la concentración, se tendrá una  $DS$  con unidades de  $(\# de\ nanopartícula\ de\ (sistema\ de\ nanopartículas))/L$ , para la presente investigación el sistema de análisis es la plata (Ag), en particular nanopartículas de plata (Ag) esféricas.



**Figura 3-1.** Montaje experimental de la técnica Z-scan. Fotografía tomada de [1].

Con esta técnica no solo se puede dar cuenta de la absorción no lineal, es posible medir también otra propiedad óptica [47], esta es, el índice de refracción no lineal. Para este fin lo único que hay que modificar en el montaje especificado en la figura (3-1) es agregar una apertura antes del detector y cerrar dicha apertura a cierto porcentaje de intensidad del haz sin apertura o bien con apertura abierta.

La transmitancia en el experimento típico de Z-scan apertura abierta está dada por [48]

$$T(x) = 1 - \frac{4x\Delta\varphi}{(1+x^2)(9+x^2)} + \frac{4(x^2-5)\Delta\varphi^2}{(1+x^2)(9+x^2)(25+x^2)} + \frac{32(x^2-11)\Delta\varphi^3}{(1+x^2)(9+x^2)(25+x^2)}, \quad (3-2)$$

donde  $x = \frac{z}{z_0}$  y  $\Delta\varphi = \frac{2\pi}{\lambda}n_2I_0L_{eff}$ , con  $n_2$  el índice de refracción no lineal de la muestra,  $I_0$  intensidad en el foco y  $L_{eff}$  la longitud de la muestra.

Una traza de Z-scan en configuración de apertura cerrada muestra la transmitancia en el eje de la muestra a campo lejano de un haz láser, cuando la muestra se escanea a través del foco del haz. Una muestra con un índice de refracción no lineal  $n_2$  actúa como una lente delgada en esta configuración. Por ejemplo, una muestra con  $n_2$  negativo provocará una convergencia del haz en las posiciones pre-focales y una divergencia en las posiciones posteriores al foco. Esto da como resultado una forma típica pico-valle del trazo de apertura cerrada. Para calcular el desplazamiento de fase en el eje  $\Delta\varphi$ , se utiliza el método de descomposición gaussiano [49] y se amplían los cálculos hasta el tercer

orden en  $\Delta\varphi$ . Mientras que una aproximación de primer orden solo permite determinar pequeños cambios de fase, una aproximación de tercer orden es válida hasta  $\Delta\varphi = 1,75$ .

Una interesante característica de la traza Z-scan en configuración de apertura cerrada es la posición relativa de los picos (valle y pico) de esta traza. Calculando la distancia horizontal (sobre el eje Z, eje de abscisas) de los picos se puede derivar una ecuación que relaciona dicha distancia y la longitud de la cintura del haz (rango de Rayleigh)  $z_0$

$$|\Delta z_{pv}| = |z_p - z_v| \simeq 1,7z_0, \quad (3-3)$$

donde  $z_p$  es la posición del pico (máximo) relativo al foco y  $z_v$  es la posición del valle (mínimo) relativo al foco.

Por otra parte, la distancia vertical (sobre el eje de intensidad normalizada de transmitancia, eje de ordenadas) se relaciona con el desplazamiento de fase  $\Delta\varphi$  y por tanto con el índice de refracción no lineal  $n_2$  como sigue [47]

$$|\Delta T_{pv}| = |T_p - T_v| \simeq 0,406(1 - S)^{0,27} |\Delta\varphi|, \quad (3-4)$$

donde  $T_p$  es la posición del pico (máximo) de la transmitancia relativo al eje de normalización, y  $T_v$  es la posición del valle (mínimo) de la transmitancia relativo al eje de normalización,  $S$  es la transmitancia de la apertura en ausencia de la muestra y si la longitud de camino óptico inducido por la no linealidad es del orden de  $\lambda/250$  entonces  $\Delta T_{pv} \simeq 1\%$ , para una transmitancia de apertura de  $S = 0,4$  (40 %)

Como se ve teniendo la curva de ajuste (3-2) se puede tomar como parámetro de ajuste  $\Delta\varphi$  y  $z_0$  y luego calcular  $n_2$  vía  $\Delta\varphi = 2\pi/\lambda n_2 I_o L_{eff}$  o usando la ecuación (3-4).

### 3.1.2. TPEF

Este método se llama fluorescencia excitada por absorción de dos fotones (TPEF) el cual consiste en medir la señal de fluorescencia que se genera en el material estudiado después de ser excitado mediante absorción de dos fotones. Existen variaciones de esta técnica, las cuales se han desarrollado desde que fue reportada por primera vez en 1996 [50]; sin embargo, el enfoque más sencillo se basa en medir la intensidad de fluorescencia inducida por TPA y luego compararla con la fluorescencia de una muestra de referencia estándar. Asumiendo conocida la concentración  $C_{ref}$ , la sección transversal de dos fotones  $\sigma_{ref}(\lambda)$  y la eficiencia cuántica  $\eta_{ref}$  de la muestra de referencia, la intensidad de fluorescencia inducida por dos fotones para la referencia se puede expresar simplemente como

$$I_{ref}(\lambda) = KC_{ref}\sigma_{ref}(\lambda)\eta_{ref}, \quad (3-5)$$

en donde  $K$  es una constante de proporcionalidad que depende de factores experimentales e instrumentales. Ahora si bajo las mismas condiciones experimentales e instrumentales se mide la muestra, la intensidad puede ser escrita por

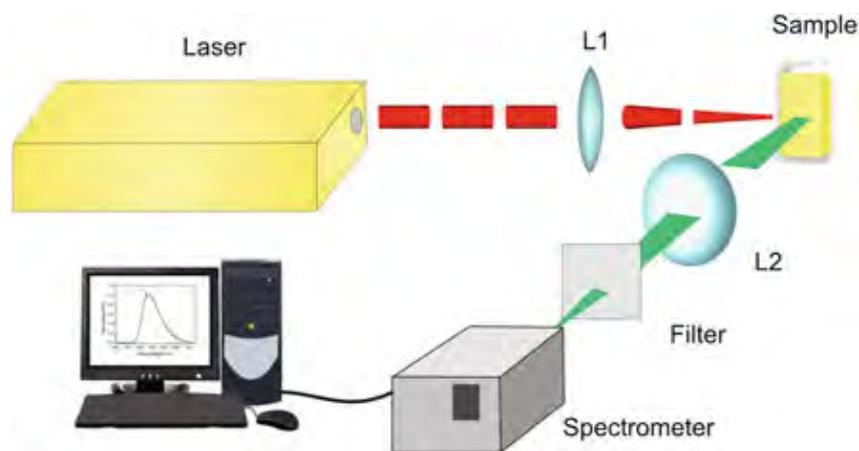
$$I_m(\lambda) = KC_m\sigma_m(\lambda)\eta_m, \quad (3-6)$$

donde el subíndice  $m$  hace referencia a la muestra. Al comparar las ecuaciones (3-5) y (3-6) y resolviendo para  $\sigma_m$  se obtiene [9]

$$\sigma_m = \sigma_{ref} \frac{I_m(\lambda)C_{ref}\eta_{ref}}{I_{ref}(\lambda)C_m\eta_m}. \quad (3-7)$$

De la ecuación (3-7) es posible hacer mención del valor práctico que tiene la técnica TPEF, ya que bajo condiciones experimentales e instrumentales iguales para la referencia y la muestra, se cancelan todos los factores que dependen del arreglo experimental e instrumental. Sin embargo TPEF tiene el inconveniente de que no puede ser usado en materiales no fluorescentes o con fluorescencia relativamente débil.

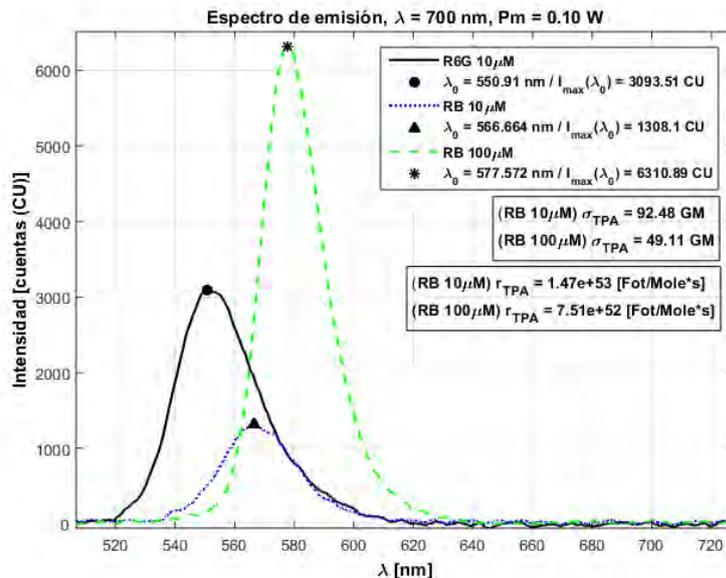
En el artículo [51] se presenta en detalle esta técnica, mostrando no solo el montaje experimental sino también el sistema de detección y medición. En forma general muestran como se debe calibrar un microscopio de fluorescencia de dos fotones, como también reportan algunas imágenes adquiridas mediante esta técnica de bastante relevancia.



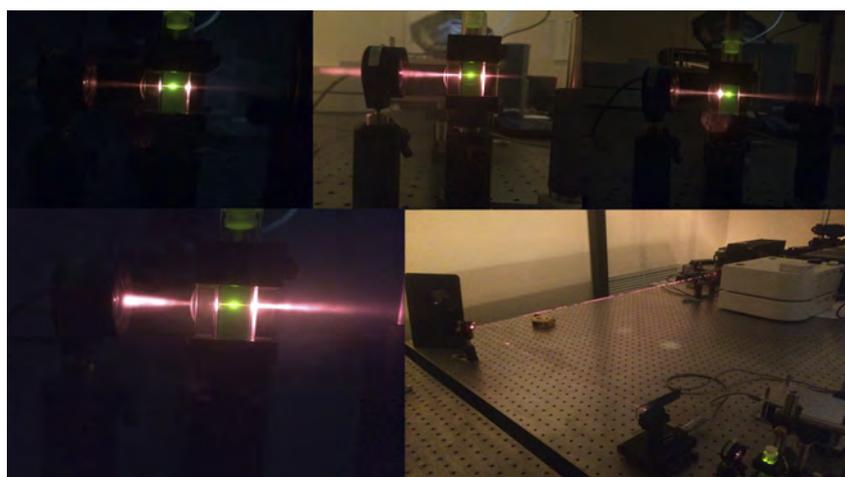
**Figura 3-2.** Montaje experimental de la técnica TPEF. Fotografía tomada de [1].

En la figura (3-3) se puede ver las curvas típicas obtenidas mediante esta técnica, se muestran algunos datos de cálculo en la gráfica.

Finalmente la imagen (3-4) muestra parte del montaje real (en físico), y se centra en la parte de la muestra donde se puede ver como es enfocado el pulso láser y como la fluorescencia se presenta grandemente en el punto focal.



**Figura 3-3.** Curvas experimentales técnica TPEF, se usa Rodamina 6G como referencia. Se capturó la fluorescencia con espectrómetro USB2000+UV-VIS. La excitación de la muestra (Rodamina B y 6G) se llevó a cabo con láser Titanio-zafiro, pulsado a 140 fm, tasa de repetición de 80 MHz y centrado en una longitud de onda de 700 nm.



**Figura 3-4.** Fluorescencia de dos fotones mediante la técnica TPEF. Se presenta la fluorescencia de Rodamina 6G a una concentración de 10  $\mu\text{M}$ . Se usó un láser de titanio-zafiro de ancho de pulso igual a 140 fm, tasa de repetición de 80 MHz, enfocado con una lente de 5 cm.

### 3.1.3. Diseño y procedimiento experimental

En la presente sección se mostrará cual fue la dinámica del experimento desarrollado en la presente tesis, qué diseño se implementó y cuál fue el procedimiento de medición y captura de datos.

El punto fundamental del experimento fue obtener de alguna forma la señal de absorción de dos fotones de un conjunto de NPs de plata. Este conjunto comprendió cuatro muestras diferenciadas por el tamaño de las nanopartículas: 10 nm, 30 nm, 50 nm, 100 nm. Las muestras estaban en suspensión líquida respectivamente, y refrigeradas, tal que solo se sacaban de la condición de refrigeración al momento de ser usadas en algún expe-

rimento a fin. Las características de diseño experimental y procedimiento se especifican a continuación.

### Diseño experimental:

El montaje experimental está esquematizado en la figura (3-1), es decir se usó la técnica z-scan. El uso de esta técnica se debió a que las nanopartículas no presentan fluorescencia, de modo que no es posible usar TPEF. Además cabe resaltar que el uso de TPEF implica tener un material de referencia (estándar) para encontrar TPACS y de este tipo de sistemas (NPs) no hay un estándar o modelo de comparación; es en este sentido que la técnica z-scan se hace pertinente, así también toma relevancia la investigación, debido a que se busca caracterizar un modelo que sea referencia en la medición de TPACS, y aunque este sistema de NPs no sea fluorescente como para ser usado como modelo en TPEF, es un primer paso en una investigación más grande y a futuro de la obtención de modelos (patrones, material estándar) que caractericen la absorción no lineal y en particular TPACS.

La curva que se obtiene mediante la técnica z-scan especificada en la sección (3.1.1.) es como la que se muestra en la parte superior derecha de la figura (3-1). Realizando un ajuste de estos datos mediante la ecuación (3-1) se obtienen el valor del coeficiente de absorción no lineal  $\beta$  y mediante la ecuación (1-72) se calcula TPACS.

En el laboratorio de óptica ultrarrápida del CIO (LOU), se cuenta con un montaje automatizado de z-scan. Este montaje usa una plataforma motorizada para mover la muestra entorno al foco y puede ser controlado mediante un software. Típicamente se usa un movimiento del motor con pasos (distancia entre lecturas) de  $250 \mu m$ . En cada paso el motor se detiene el tiempo suficiente para que el fotodetector capture un promedio de mediciones especificado por el usuario en el software. La distancia de escaneo fue de 4 centímetros alrededor del plano focal.

Las muestras se hallaban en cubetas de cuarzo de  $1 mm$  de espesor y fueron excitadas con un láser de titanio-zafiro pulsado con las siguientes características: ancho de pulso de  $80 fs$ , tasa de repetición de  $1 KHz$ , centrado en una longitud de onda de  $800 nm$ , energía por pulso de  $3,8 mJ$  y energía promedio de  $3,8 W$ . Este láser fue enfocado en la muestra con un lente convergente de distancia focal  $13 cm$  logrando una cintura de haz de aproximadamente  $13 \mu m$  logrando alcanzar intensidades de alrededor de  $100 GW/cm^2$ .

### Procedimiento experimental:

Con la configuración básica de z-scan descrita, se procedió primeramente realizando una calibración del experimento mediante alineación óptica, esta alineación se verificaba haciendo mediciones sobre disulfuro de carbono  $CS_2$  en configuración de z-scan apertura cerrada, para hallar el índice de refracción y ser comparado con la literatura. En esta primera fase se buscaba que la traza z-scan fuese lo más simétrica posible.

Una vez se tenía el sistema alineado y verificando que los sistemas, como software, osciloscopio, motor estuviesen encendidos y listos para ser usados, se procedió realizando un escaneo de diferentes potencias en cada muestra, con el fin de ver en cual potencia se comenzaba a ver señal no lineal. Es importante señalar que se perseguía el umbral en

el cual las cuatro muestras presentaran señal, debido a que la investigación se desarrolló para un conjunto de muestras y no una sola. En orden de realizar lo anterior se probaron el siguiente rango de potencias de excitación:  $0,5 \mu W$ ,  $6 \mu W$ ,  $11 \mu W$ ,  $23 \mu W$ ,  $46 \mu W$ ,  $65 \mu W$  y  $96 \mu W$ . A lo largo de este intervalo se pudo ver que en  $46 \mu W$  se encontraba el umbral de la muestra con más baja señal (NPs de 10 nm). Luego se verificó que en  $65 \mu W$  el solvente (agua) presentaba señal no lineal, y por tanto aun más en  $96 \mu W$ . Por lo anterior se encontró que la potencia optima era  $46 \mu W$ . Aun así se tomaron medidas en  $65 \mu W$  y  $96 \mu W$  pero aquí la respuesta es fundamentalmente la del agua.

Cada medición consistió en 4 escaneos por muestra por potencia, es decir 4 muestras de NPs y el agua para un total de 20 mediciones por potencia. antes de cada escaneo se tomó la precaución de mover las muestras, agitarlas, cambiarlas de posición para verificar que las señales encontradas no fueran desperfectos de las cubetas, también se bloqueaba la señal del láser entre cada medición para que no se excitara la muestra mientras se movía y así dejarla descansar entre cada medida. Al observar señal para estas potencias se verificó el experimento otro día y se encontraron fundamentalmente las mismas señales, es decir había repetibilidad en las mediciones.

Ya obteniendo los datos en archivos de texto<sup>1</sup>, se procedió a realizar un programa en MATLAB que procesara los datos, esto con el fin de hacer los cálculos más rápidos y no usar software de terceros. El programa básicamente realiza las siguientes funciones: 1) carga los archivos de datos, 2) verifica el orden de los datos para ser procesados,<sup>2</sup> 3) procesa cada escaneo por separado<sup>3</sup> y calcula  $\beta$  y  $\sigma_{TPA}$  de acuerdo a cada tipo de concentración de las muestras que se usó.<sup>4</sup> El programa genera gráficas de la señal, mostrando la señal y los ajustes correspondientes y exporta los datos procesados en archivos de texto.

## 3.2. Muestras a fin: preparación y propiedades ópticas

La presente investigación hizo uso de nanopartículas metálicas de plata (Ag) de cuatro diferentes tamaños comerciales<sup>5</sup> [52]. Las muestras no muestran gran diferencia de las que presenta el fabricante en su pagina web oficial <https://nanocomposix.com/collections/silver>.

Este conjunto de muestras tiene la misma concentración de masa (concentración molar de masa), tienen una forma bien definida (como se verá en las imágenes SEM), esferas con tamaños acordes a la especificación del fabricante. Para ver un poco más en detalle estas nanopartículas se ha usado una el espectro de absorción de referencia del fabricante y uno de las nanopartículas de la presente investigación, la cual se puede ver en la figura (3-6). En la figura (3-7) se incluye el espectro de absorción normalizado.

<sup>1</sup>A los archivos de texto se les conoce también como archivos en plano, usualmente se usan archivos con extensiones .txt o .dat.

<sup>2</sup>Esto se hizo ya que los datos que entrega el software del programa están ordenados de menor a mayor y de mayor a menor de a cuerdo a si el escaneo de z-scan se hace de izquierda a derecha o de derecha a izquierda.

<sup>3</sup>Recordar que son 4 escaneos por muestra.

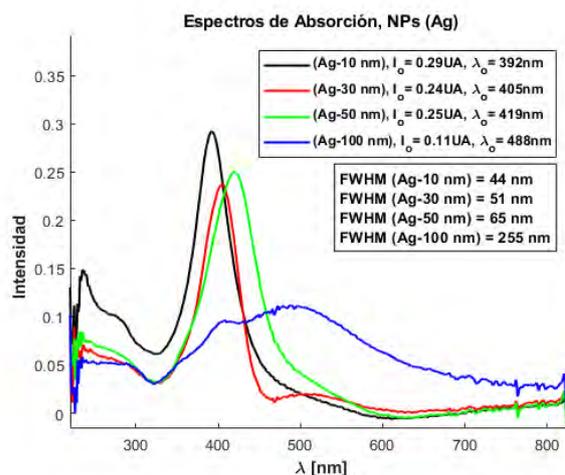
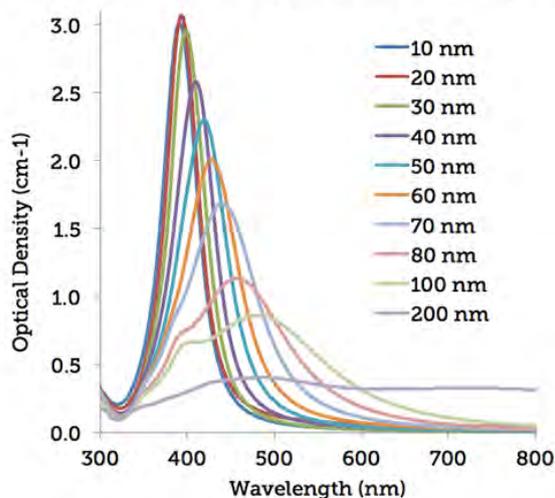
<sup>4</sup>Para saber que concentración se uso véase la siguiente sección (3.2).

<sup>5</sup>La compañía donde se adquirieron las NPs es nanoComposix. Los códigos y referencia de las muestras son: 10 nm Citrate NanoXact Silver DMW0062 0.02 mg/mL, 30 nm Citrate NanoXact Silver STH0023 0.02 mg/mL, 50 nm Citrate NanoXact Silver JCP1317 0.02 mg/mL, 100 nm Citrate NanoXact Silver



*Figura 3-5. Sistema de nanopartículas de plata a 4 diferentes tamaños. Arriba fotografía del fabricante, abajo fotografía de las muestras usadas en la investigación.*

#### Silver Nanospheres Extinction at 0.02 mg/mL



*Figura 3-6. Espectro de absorción NPs-Ag. A la izquierda espectros del fabricante (tomada de [52]), a la derecha espectros de las NPs de la presente investigación tomada en una cubeta de cuarzo de 1mm.*

De esta comparación entre espectros de absorción, el fabricante menciona que hay tres aspectos de comparación: 1) las densidades ópticas (OD), 2) la ubicación de los picos y 3) examinar si hay bandas adicionales en los espectros de absorción. Las razones por las cuales existen cambios puede ser porque las NPs hallan sufrido agregación y también pérdida de átomos de cada nanopartícula, ambos inconvenientes llevan a un cambio de tamaño de las NPs, que se manifiesta en el espectro de absorción. En la tabla (3-1) se podrá ver estos tres puntos de análisis de las NPs de estudio respecto de los datos del proveedor.

SDA0161 0.02 mg/mL.

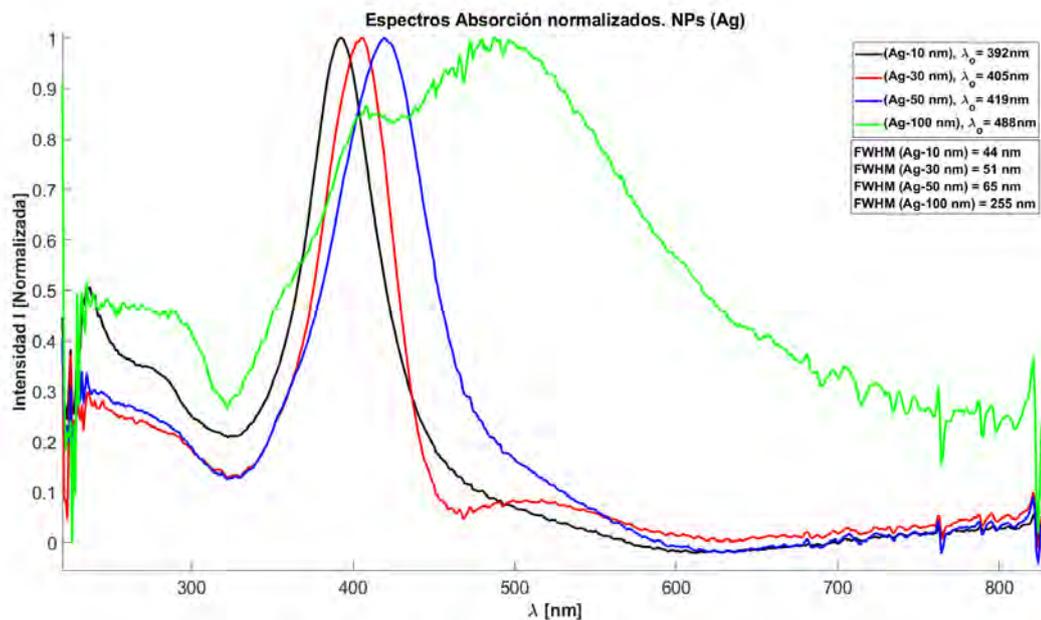


Figura 3-7. Espectro de absorción NPs-Ag normalizado.

| NPs [nm] | Pico (OD) [UA] |         | L.Onda maxima [nm] |         | Diámetro [nm] |         |
|----------|----------------|---------|--------------------|---------|---------------|---------|
|          | referencia     | muestra | referencia         | muestra | referencia    | muestra |
| 10       | 3,03           | 2,90    | 396±15             | 392±1   | 10±2          | 11 ± 1  |
| 30       | 2,98           | 2,40    | 407±15             | 405±1   | 30±3          | 32 ± 2  |
| 50       | 2,32           | 2,50    | 420±15             | 419±1   | 50±4          | 47 ± 1  |
| 100      | 0,87           | 1,10    | 489±15             | 488±1   | 100±8         | 91 ± 3  |

Tabla 3-1. Comparación entre los valores que da el proveedor (referencia) y las NPs de la investigación (muestra).

Como puede verse en la tabla (3-1), las NPs de la investigación son parecidas a los datos que da el proveedor. Primeramente sus densidades ópticas son similares<sup>6</sup>, la variación para cada sistema de NPs es pequeña, sin embargo notará que a medida que el diámetro aumenta las OD disminuyen para la referencia. Para las NPs de la investigación hay un problema entre los sistemas de diámetros 30 nm y 50 nm, ya que para 50 nm hay un aumento respecto a las de 30 nm. Si se ve con más detalle el problema debe de hallarse en las NPs de 30 nm ya que la OD para este sistema, junto con las NPs de 100 nm, es la que presenta mayor error respecto a valor de la referencia<sup>7</sup>. Lo cual se puede también ver con

<sup>6</sup>Hay que tener presente que el proveedor usa cubetas de 10 mm para capturar los espectros de absorción mientras que los espectros de absorción de la NPs de la investigación fueron capturados en cubetas de 1 mm, he ahí la diferencia de las OD en los espectros que se presentan en la figura (3-6). Los valores presentados en la tabla (3-1) son 10 veces los presentados en la figura (3-6) para las NPs de la investigación.

<sup>7</sup>Los errores relativos a la referencia son: 4 %, 20 %, 8 % y 26 % para las NPs de 10 nm, 30 nm, 50 nm y 100 nm respectivamente.

los espectros de absorción ya que las NPs de 30 nm presentan una banda de absorción centrada en 517 nm lo cual es debido a agregación de las NPs [52].

Otro aspecto de análisis es la longitud de onda del pico máximo, el cual como puede verse en la tabla (3-1). Este valor está muy cercano respecto al valor de la referencia. Finalmente se puede ver también que los tamaños están en un buen rango de similaridad respecto a la referencia.

De forma general las muestras que se usaron en la investigación cumplen con cierto grado las propiedades ópticas básicas que el fabricante propone deben tener las NPs que vende. Esto es un buen indicio para la investigación porque en principio se esperaba que tales NPs fueran aptas en la medición de TPA.

Antes de terminar esta parte, es pertinente comentar algunos aspectos técnicos de la implementación, manejo y tratamiento de las muestras.

Las muestras siempre fueron refrigeradas y solo se sacaban de esta condición para ser medidas en algún experimento. Todos los experimentos se realizaron en cubetas de cuarzo de 1 mm de espesor, previamente lavadas con metanol, acetona y un último baño de agua milli Q. Las muestras que se usaban para ciertas mediciones no eran devueltas a el recipiente original, sino que eran recicladas en otros recipientes, esto con el fin de no contaminar las muestras iniciales. Cuando las NPs se iban a medir se realizaban juntamente las técnicas no lineales (z-scan) y la captura de espectros de absorción. Lo anterior se hizo con el fin de tener en la medida de lo posible una ronda de mediciones bajo, relativamente, las mismas condiciones experimentales. Finalmente se realizaron varias rondas de mediciones en z-scan, debido a que su respuesta no lineal era difícil de detectar y además teniendo presente las diferentes problemáticas que se pueden presentar en un proceso de aprendizaje y experimentación<sup>8</sup>.

### 3.3. Tipos y cálculos de concentración de los materiales usados

Uno de los aspectos de mayor importancia en la presente tesis es el problema de que concentración se debe usar para reportar un valor de la ecuación (1-72). Este es un problema de gran importancia ya que en la literatura cuando presentan valores de  $\sigma_{TPA}$  no expresan de manera clara como se está llevando a cabo el cálculo, de manera que el valor que presentan tiene ambigüedad. Ambigüedad en el sentido de que no es posible saber a cual sistema se están refiriendo. Como se ha desarrollado en el capítulo 1 y en el apéndice A, TPACS es una medida de la probabilidad de transición de un sistema en particular, de modo que su valor numérico y unidades están relacionadas al tipo de sistema de análisis; no es lo mismo que se considere un átomo, una nanopartícula o una molécula como sistema a fin, cada sistema tiene una física diferente y por tanto una respuesta diferente a una interacción en particular. Si observa la ecuación (1-72) verá que el valor de TPACS en sus unidades aparece *sistema*, así que es aquí donde hay que precisar si el sistema es un átomo, una molécula, una nanopartícula, un nanocrystal, etc.

<sup>8</sup>Se hace referencia a problemas de tipo técnico de los instrumentos de medición, daños, ausencia de maquinaria etc, así también como problemas en los arreglos ópticos tales como los presentados en los procesos de alineación.

Por lo anterior es menester dedicar algunas líneas a explicar cómo debe entenderse las concentraciones; como se calculan, que tipos hay y cuales fueron las que se usaron en el presente trabajo de investigación.

### 3.3.1. Tipos de concentración de NPs en suspensión líquida

Si bien, hay una gran cantidad de formas de expresar las concentraciones de una solución, en la presente descripción se hablará de tres en particular, debido a que son las más comunes y que en principio son equivalentes a algunas otras formas. Hay que tener presente que el hablar de una concentración es pensar que hay por lo menos dos tipos diferentes de materiales que se pretenden mezclar, y que se busca saber que cantidad de cada material hay presente en la mezcla final.

#### Concentración de masa:

El primer tipo de concentración es la concentración de masa, que expresa, la cantidad de soluto (típicamente este es el sistema de estudio) presente en un solvente. Físicamente expresa la cantidad de masa que hay en un líquido que funciona como entorno. Esta cantidad se puede expresar como la porción de masa de soluto dividida entre la porción de masa de la solución final o el volumen de la solución final<sup>9</sup>. Con gran regularidad se expresa en unidades de  $mg/mL$  es decir la masa del soluto entre el volumen de la solución final. De lo anterior se concluye que

$$\text{Concentración de masa} = C_m = \frac{\text{masa soluto}}{\text{volumen solución}} = \frac{M_{sto}}{V_{sln}} \quad [mg/mL]. \quad (3-8)$$

#### Concentración molar de masa:

La segunda concentración es la concentración molar de masa, que expresa la cantidad de moles de soluto presentes en el solvente, es decir la fracción molar del soluto en la solución. Esta concentración se entiende como el número de moles de cierto sistema (átomos, moléculas) dividida entre el volumen de la solución. Típicamente se expresa en unidades de  $mol(\text{sistema atómico o molecular})/L$ . Aunque en el sistema internacional de unidades (SI) la cantidad de sustancia se mide en moles, con unidades  $mol$ , es común que se encuentre esta unidad como  $M$  e incluso obviando a las unidades de volumen  $L$ , por ejemplo si se expresa una concentración como  $1 \times 10^{-3} mol/L$  se suele escribir  $1 \times 10^{-3} M$  o bien  $1 mM$ . Si bien la adaptación se entiende en la comunidad científica actual y en el trabajo de laboratorio, es una unidad errónea, puesto que no ha sido incluida en el SI. La ecuación para calcular la concentración molar de masa o simplemente concentración molar es

$$\text{Concentración molar masa} = C_{mm} = \frac{\text{moles soluto}}{\text{volumen solución}} = \frac{Moles_{sto}}{V_{sln}} \quad [mol/L]. \quad (3-9)$$

<sup>9</sup>Entiéndase solución final a la mezcla de soluto y solvente.

### Concentración de nanopartículas:

Finalmente se presenta la concentración de nanopartículas como una forma más de expresar concentraciones. Esta cantidad es útil cuando se quiere hablar de sistemas conformados por una aglomeración de átomos o moléculas y se desea destacar a la unión de sistemas como unidad fundamental y no a los elementos que le conforman. Esta concentración se expresa como el número de moles de nanopartículas (o partículas, no tienen que ser de escala nanométrica) dividida entre el volumen de la solución. Usualmente se presenta en unidades de *mol (partículas)/L*. Según lo anterior se tiene

$$\begin{aligned} \text{Concentración molar NPs} = C_{NPs} &= \frac{\text{moles NPs}}{\text{volumen solución}} \\ &= \frac{Moles_{NPs}}{V_{sln}} \quad [\text{mol NPs/L}]. \end{aligned} \quad (3-10)$$

### 3.3.2. Relaciones entre los diferentes tipos de concentraciones

Las diferentes formas de expresar la concentración pueden ser relacionadas entre si, de tal manera que si se conoce un tipo de concentración pueda expresarse mediante otro tipo de concentración, siempre y cuando exista relación de fondo. Por ejemplo sería incorrecto o no apropiado expresar la concentración de una molécula como  $C_{28}H_{31}ClN_2O_3$  (Rodamina B) disuelta en metanol en términos de la la concentración de nanopartículas, ya que esta es una molécula cuya estructura no se considera partícula; lo que se quiere dar a entender es que la concentración de nanopartículas hace referencia a compuestos que forman una cierta estructura de partícula, como por ejemplo: esferas, cilindros, estrellas, cubos, etc, y generalmente están formadas por átomos individuales.

#### Relación entre concentración de masa y concentración molar

La concentración de masa y concentración molar de masa están relacionadas fácilmente, lo único que hay que hacer es transformar la masa del soluto en gramos a su respectivo valor en moles. Esto se hace dividiendo entre el peso molecular del compuesto. Si se retoma la Rodamina B como ejemplo su peso molecular es 479,02 *g/mol* y por ejemplo se cuente con una 10 *g* de este compuesto, la masa molar será  $\frac{10 \text{ g}}{479,02 \text{ g/mol}} = 0,02 \text{ mol}$ . Ahora teniendo la masa molar se divide entre el volumen de la solución y se obtiene la concentración molar de masa, esto es

$$C_{mm} = \frac{C_m}{P_{mo}} = \frac{\text{concentración masa}}{\text{peso molecular soluto}} \quad [\text{mol(soluto)/L}]. \quad (3-11)$$

#### Relación entre concentración de masa y concentración de NPs:

Para relacionar las concentraciones de masa y molar de masa con la concentración de NPs, se usa el siguiente análisis un poco más extenso que en el caso anterior.

Sea la concentración de masa  $C_m$  conocida de un sistema de NPs, así que:

$$\text{Para } N \text{ NPs} \longrightarrow m_t = M_{sto}, \quad (3-12)$$

$$\text{Para } 1 \text{ NP} \longrightarrow m_{1NP}, \quad (3-13)$$

siendo  $N$  en este caso el número de nanopartículas que le corresponde una masa total  $m_t$ , y  $m_{1NP}$  la masa de una nanopartícula. De las relaciones (3-12) y (3-13) se infiere que

$$\frac{m_t}{m_{1NP}} = N \text{ NPs}. \quad (3-14)$$

Si a la relación (3-14) se le divide por el volumen  $V$  en el cual está suspendida la masa se tendrá

$$\frac{m_t}{m_{1NP}V} = \frac{N \text{ NPs}}{V}. \quad (3-15)$$

Ahora se sabe que  $\frac{m_t}{V} = C_m$  es la concentración de masa, y sea  $D_{NPs} = \frac{N \text{ NPs}}{V}$  la densidad de partículas<sup>10</sup>, entonces la ecuación (3-15) tomará la forma

$$\frac{C_m}{m_{1NP}} = D_{NPs}, \quad (3-16)$$

y dividiendo entre el numero de Avogadro

$$\frac{C_m}{m_{1NP}N_A} = \frac{D_{NPs}}{N_A} = C_{NPs}. \quad (3-17)$$

De esta forma la ecuación (3-17) relaciona la concentración de masa y la concentración de NPs. Sin embargo, hay una cantidad que no se conoce, la cual es la masa de una nanopartícula  $m_{1NP}$ , pero es posible estimar esta cantidad. Note que si se toma imágenes SEM se puede estimar la densidad de NPs o bien la concentración de NPs y con esto encontrar mediante la ecuación (3-17) la cantidad  $m_{1NP}$ . Este análisis se hace con la finalidad de relacionar concentración de masa con concentración de NPs, ya que de las muestras de la presente investigación se conoce precisamente la concentración de masa. En la practica se busca la densidad de nanoparticulas porque la ecuación (1-72) requiere esta cantidad.

### 3.3.3. Que concentraciones se implementaron en las muestras usadas en el trabajo de investigación

El objetivo fundamental es cuantificar TPACS de un sistema (NPs-Ag) y ver cuales son sus variaciones al cambiar el diámetro de las NPs, así también ver si hay afectación en TPACS con la densidad de sistemas. Esto se hace examinando la absorción intrínseca del material. Lo cual ayudará en la búsqueda de un material patrón o estándar para

<sup>10</sup>A esta cantidad es a la que en capitulo 1 se le llama  $DS$  densidad de sistemas, para este caso los sistemas son nanopartículas.

cuantificar TPACS en sistemas de NPs, ya que las técnicas comparativas para TPA usan generalmente colorantes. Ahora si se compara un colorante con una nanopartícula es incorrecto debido a que tienen diferentes formas de concentración y estructuralmente son diferentes tipos de materiales. Ver si esta absorción intrínseca tienen algún tipo de dependencias es un primer paso en la búsqueda de un estándar; la caracterización de la absorción no lineal para NPs de diferentes tamaños permite conocer tendencias tales como:  $\sigma_{TPA}$  vs  $r$  siendo  $r$  un parámetro de longitud en el nanosistema (típicamente es el diámetro), además teniendo presente que  $\sigma_{TPA}$  se puede calcular con diferentes concentraciones es posible encontrar como cambia  $\sigma_{TPA}$  con la cantidad de sistemas.

El estudio sistemático de la absorción no lineal, en particular de TPACS para sistemas que varíen en tamaño es relativamente pequeño. En general la forma en la que se reportado TPACS, es un valor por cada grupo o persona de investigación, pero no un estudio conjunto. Hay algunos estudios en esta lógica como los reportados en [36, 44] sin embargo en NPs de plata no, así que la presente investigación toma un valor significativo y acude a tener un modelo para TPACS.

De acuerdo a la discusión anterior se propone el uso de NPs de plata para analizar la absorción no lineal. Esto se hace mediante la variación de un parámetro y dejando todo lo demás igual entre ellos. El parámetro de variación es el diámetro de las NPs y el parámetro constante es la concentración de masa. En efecto todo lo demás es constante, es decir se usa el mismo solvente, las mismas cantidades al ser analizadas, el mismo tipo de recipiente de análisis (cubetas de cuarzo de 1 mm), etc. Se usaron 4 muestras de NPs-Ag disueltas en agua a una concentración de masa de  $0,02 \text{ mg/ml}$ . Los diámetros de las NPs son: 10 nm, 30 nm, 50 nm y 100 nm. El estudio comprendió usar estas NPs y realizar todas las medidas sobre ellas manteniendo las mismas condiciones experimentales.

### 3.4. Visualización de sistemas nanométricos mediante SEM

Una parte esencial en la caracterización no lineal de las NPs es tener un criterio experimental para decir que cada una de las muestras tienen una distribución homogénea en tamaños, es decir sean monodispersas. Así también tener un grado de fiabilidad de que los tamaños que el fabricante garantiza sean correctos.

A fin de lograr lo anterior se ha procedido a hacer microscopia de barrido electrónico SEM, mediante el cual se han tomado imágenes analizadas a través de un pequeño programa en MATLAB desarrollado por el autor de la presente tesis. El análisis comprende un procesamiento digital de la imagen que usa las siguientes etapas de procesamiento: 1) carga la imagen SEM y la binariza, 2) cuenta cuantas partículas hay, 3) calcula el diámetro medio de cada partícula, 4) realiza un histograma de distribución de tamaños, entregando su estadística respectiva, y 5) calcula la densidad de partículas.

En lo que sigue se presentaran dos cosas: 1) la forma en la que el programa procesa la información y los histogramas entregados junto con su imagen SEM y 2) una breve explicación de como se calculó la densidad de NPs.

### 3.4.1. Tamaños de NPs, histogramas e imágenes SEM

Cuando el programa tiene la información de cuantas partículas hay en la imagen y que diámetros medios tienen, genera un histograma en el cual se gráfica el numero de NPs en función del tamaño. Posterior a esto se realiza un ajuste al histograma con las siguientes características.

La forma matemática del ajuste se ha elegido de tipo gaussiana, de la forma

$$f(x) = ae^{-\left(\frac{x-b}{c}\right)^2} + d, \quad (3-18)$$

en donde

$$a = \text{amplitud del ajuste gaussiano}, \quad (3-19)$$

$$b = \mu = \text{media}, \quad (3-20)$$

$$c = \sqrt{2}\sigma, \quad \sigma = \text{desviación estandar}, \quad (3-21)$$

$$d = \text{parametro de base (eje absciso) del ajuste}. \quad (3-22)$$

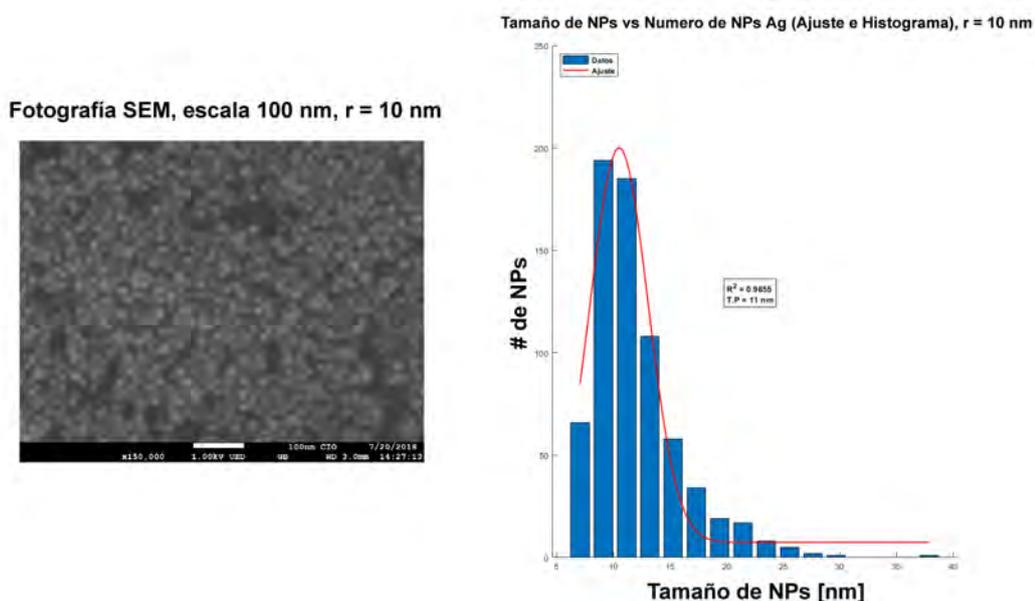
Ademas el programa entrega la estadística del ajuste especificada en la tabla (3-2)

| Campo      | Valor                                                          |
|------------|----------------------------------------------------------------|
| sse        | Suma de cuadrados debido a error                               |
| rsquare    | R-cuadrado (coeficiente de determinación)                      |
| dfe        | Grados de libertad en el error                                 |
| adjrsquare | Coeficiente de determinación ajustado por el grado de libertad |
| rmse       | Error cuadrático medio (error estándar)                        |

**Tabla 3-2.** Estadística que entrega el programa realizado para analizar imágenes SEM.

Así que a cada sistema de NPs se le ha hecho este procesamiento, el cual se especifica a continuación.

## NPs Ag-10 nm:



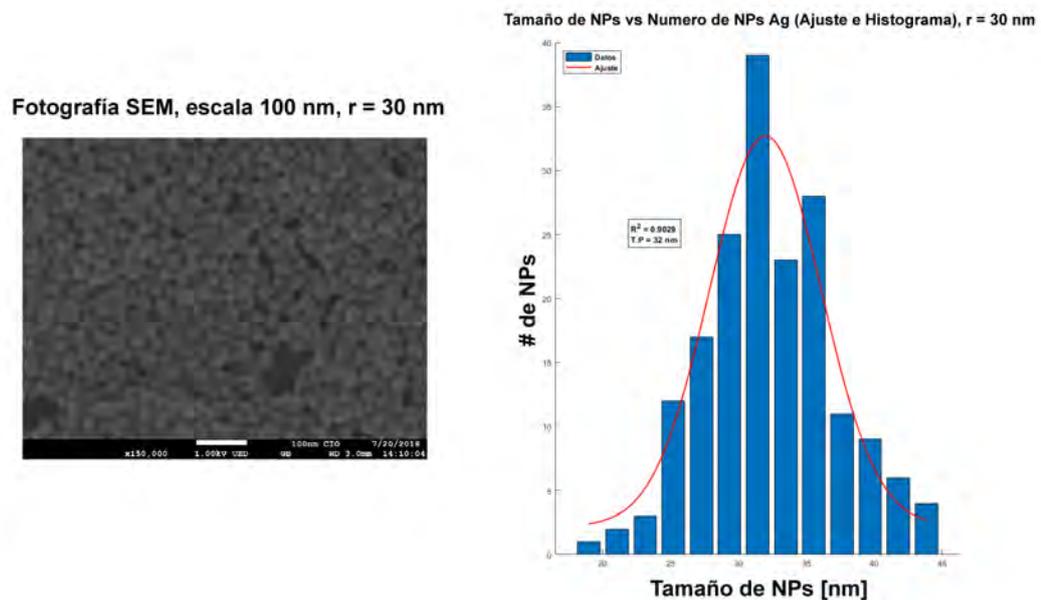
**Figura 3-8.** Análisis imagen SEM mediante programa de conteo y cálculo de dimensiones de partículas. A la izquierda imagen SEM NPs-Ag de 10 nm, a la derecha su histograma de distribución de tamaños.

La estadística de este ajuste se encuentra en la tabla (3-3):

| Modelo general                                  | Estadística de confianza de ajuste |
|-------------------------------------------------|------------------------------------|
| $f(x) = ae^{-\left(\frac{x-b}{c}\right)^2} + d$ |                                    |
| Coeficientes (con 95 % límites de confianza):   |                                    |
| $a = 192,7$ (167,1   218,4)                     | $sse : 2165,8$                     |
| $b = 10,52$ (10,14   10,9)                      | $rsquare : 0,9655$                 |
| $c = 3,615$ (3,009   4,222)                     | $dfe : 12$                         |
| $d = 7,43$ (-1,568   16,43)                     | $adjrsquare : 0,9568$              |
|                                                 | $rmse : 13,4344$                   |

**Tabla 3-3.** Estadística para el análisis de la imagen SEM del sistema de NPs de 10 nm.

## NPs Ag-30 nm:



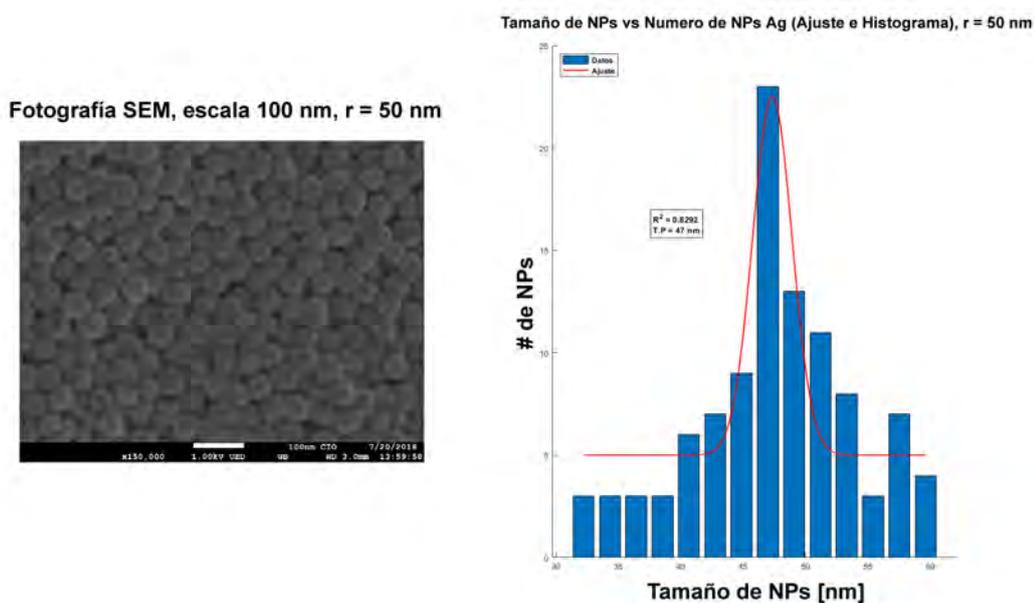
**Figura 3-9.** Análisis imagen SEM mediante programa de conteo y cálculo de dimensiones de partículas. A la izquierda imagen SEM NPs-Ag de 30 nm, a la derecha su histograma de distribución de tamaños.

La estadística de este ajuste se encuentra en la tabla (3-4):

| Modelo general                                  | Estadística de confianza de ajuste |
|-------------------------------------------------|------------------------------------|
| $f(x) = ae^{-\left(\frac{x-b}{c}\right)^2} + d$ |                                    |
| Coefficientes (con 95 % límites de confianza):  |                                    |
| $a = 30,5$ (22,92   38,09)                      | $sse : 161,9044$                   |
| $b = 31,99$ (31,02   32,97)                     | $rsquare : 0,9029$                 |
| $c = 5,81$ (3,734   7,886)                      | $dfe : 9$                          |
| $d = 2,199$ (-3,702   8,099)                    | $adjrsquare : 0,8706$              |
|                                                 | $rmse : 4,2414$                    |

**Tabla 3-4.** Estadística para el análisis de la imagen SEM del sistema de NPs de 30 nm.

## NPs Ag-50 nm:



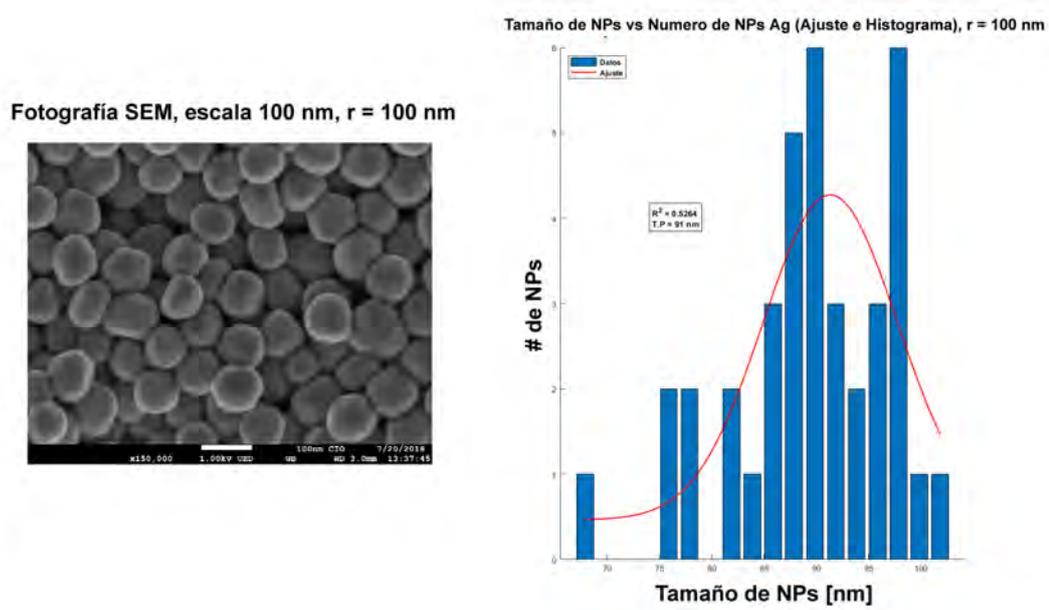
**Figura 3-10.** Análisis imagen SEM mediante programa de conteo y cálculo de dimensiones de partículas. A la izquierda imagen SEM NPs-Ag de 50 nm, a la derecha su histograma de distribución de tamaños.

La estadística de este ajuste se encuentra en la tabla (3-5):

| Modelo general                                  | Estadística de confianza de ajuste |
|-------------------------------------------------|------------------------------------|
| $f(x) = ae^{-\left(\frac{x-b}{c}\right)^2} + d$ |                                    |
| Coeficientes (con 95 % límites de confianza):   | $sse : 68,5078$                    |
| $a = 17,55 (11,37   23,73)$                     | $rsquare : 0,8292$                 |
| $b = 47,35 (46,69   48,01)$                     | $dfe : 10$                         |
| $c = 2,233 (1,323   3,143)$                     | $adjrsquare : 0,7780$              |
| $d = 5,005 (3,17   6,841)$                      | $rmse : 2,6174$                    |

**Tabla 3-5.** Estadística para el análisis de la imagen SEM del sistema de NPs de 50 nm.

NPs Ag-100 nm:



**Figura 3-11.** Análisis imagen SEM mediante programa de conteo y cálculo de dimensiones de partículas. A la izquierda imagen SEM NPs-Ag de 100 nm, a la derecha su histograma de distribución de tamaños

La estadística de este ajuste se encuentra en la tabla (3-6):

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |                                                                                                                                                                                                                         |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <p>Modelo general</p> $f(x) = ae^{-\left(\frac{x-b}{c}\right)^2} + d$ <p>Coefficientes (con 95 % límites de confianza):</p> <p><math>a = 3,808 (1,724   5,893)</math></p> <p><math>b = 91,32 (88,07   94,56)</math></p> <p><math>c = 9,093 (2,439   15,75)</math></p> <p><math>d = 0,4652 (-1,136   2,066)</math></p> | <p>Estadística de confianza de ajuste</p> <p><math>sse : 30,2034</math></p> <p><math>rsquare : 0,5264</math></p> <p><math>dfe : 14</math></p> <p><math>adjrsquare : 0,4249</math></p> <p><math>rmse : 1,4688</math></p> |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

**Tabla 3-6.** Estadística para el análisis de la imagen SEM del sistema de NPs de 100 nm.

### 3.4.2. Cálculo de densidad de NPs mediante el uso de imágenes SEM

El cálculo de la densidad de NPs es de suma importancia para de la ecuación (1-72). Si se quiere tener a las NPs como sistema, es necesario saber cuantas hay en un volumen particular. A continuación se mostrarán como se calculó esta cantidad. Hay primeramente que alertar que ésta es una aproximación y por tanto representa una forma de estimar la densidad de sistemas (NPs).

Una estrategia para llevar a cabo este cálculo, sería tomando el diámetro de cada nanopartícula para estimar su tamaño (volumen) y ver cuantos átomos de plata caben en este volumen. Ahora como se sabe que tanta cantidad de masa de plata hay, porque se conoce la concentración de masa, se puede estimar el numero de NPs que puede existir con tal cantidad de masa, para verlo con detalle note el siguiente análisis.

Se supone que se sabe el diámetro de un sistema de NPs con cierta precisión, cada una de estas NPs tendrá un volumen asociado, dado por la geometría que tenga. Si por ejemplo se consideran esferas, el volumen de cada nanopartícula será  $V_{1NP} = \frac{\pi}{6} D_{1NP}^3$ , siendo  $D_{1NP}$  el diámetro de una nanopartícula. Ahora cada átomo de plata tiene un radio atómico y por tanto se le puede asociar un volumen, tomando la aproximación de que es una esfera. Este volumen se puede escribir como  $V_{1Ag} = \frac{\pi}{6} D_{1Ag}^3$ , siendo  $D_{1Ag}$  el diámetro atómico del átomo que conforma la nanopartícula para el caso de la plata. Si se hace el cociente del volumen de una nanopartícula entre el volumen de un átomo se tendrá la cantidad de átomos que caben o conforman una nanopartícula, esto es

$$\frac{V_{1NP}}{V_{1Ag}} = a = \frac{\# \text{ atomos Ag}}{1NP} = \left( \frac{D_{1NP}}{D_{1Ag}} \right)^3. \quad (3-23)$$

Si se conoce la masa de un átomo de plata  $m_{1Ag}$  se puede saber cuanto es la masa de una nanopartícula  $m_{1NP}$ , por tanto

$$m_{1NP} = a m_{1Ag} = \frac{V_{1NP}}{V_{1Ag}} m_{1Ag} = \left( \frac{D_{1NP}}{D_{1Ag}} \right)^3 m_{1Ag}. \quad (3-24)$$

Finalmente se cuenta con una cantidad de masa  $m_t$  de plata, así que el cociente entre la cantidad total de plata y la masa de una nanopartícula expresa la cantidad de nanoparticulas que pueden haber con dicha masa, esto es

$$\frac{m_t}{m_{1NP}} = N \text{ NPs} = \# \text{ de NPs}. \quad (3-25)$$

Se puede verificar que la ecuación (3-25) es exactamente la misma ecuación (3-14) obtenida mediante otro análisis.

Si ahora se divide (3-25) entre el volumen en el cual la masa esta suspendida e involucrando la ecuación (3-24), se obtendrá una relación para la densidad de sistemas, o bien densidad de nanoparticulas, dada por

$$DS = \frac{m_t}{m_{1Ag} V} \left( \frac{D_{1Ag}}{D_{1NP}} \right)^3, \quad (3-26)$$

o bien ya que  $\frac{m_t}{V}$  es la concentración de masa<sup>11</sup>

$$DS = \frac{C_m}{m_{1Ag}} \left( \frac{D_{1Ag}}{D_{1NP}} \right)^3 \quad [ \# \text{ NPs} / L ]. \quad (3-27)$$

Si bien el método explicado anteriormente representa una forma de calcular la densidad de sistemas, asume que las NPs son monodispersas, además deja de lado la estadística que se pueda realizar con una imagen real de su distribución de tamaños. La ecuación (3-27) representa un modelo de aproximación bajo ciertas condiciones de cálculo. Sin embargo, en el presente trabajo de investigación se optó por encontrar la densidad de sistemas mediante un programa desarrollado en MATLAB que hace un procesamiento digital de la imagen de las NPs obtenida mediante SEM. Si bien esta es otra técnica, otro método o forma de estimar esta cantidad, se usó en comparación al método para obtener (3-27) ya que en las imágenes SEM se tiene información de todos los tamaños que hay, y por tanto permite dar una estadística de la distribución de tamaños. Por otra parte la ecuación (3-27) supone que todas las nanopartículas son iguales, es decir no tiene presente que con el tiempo se pueden aglomerar, perder tamaño, cambiar de forma y toda modificación que pueden sufrir con el tiempo, mientras que la imagen SEM permite ver directamente como está el sistema en el momento de usarse para un experimento.

El procedimiento para calcular la cantidad  $DS$  mediante el programa desarrollado en MATLAB se especifica a continuación.

Como se mencionó el programa puede encontrar cuantas partículas hay, calcular el radio medio de cada una y seleccionar un volumen en el cual se encuentren estas partículas. Con estos elementos existe suficiente información para hacer el cálculo de  $DS$ , sin embargo cabe dar una explicación de las aproximaciones que se toman para llevar a cabo este cálculo<sup>12</sup>. En el programa el usuario puede seleccionar un área de la imagen SEM o toda la imagen SEM, a esta región le calcula su área y luego le pregunta al usuario que para calcular el volumen debe de estimar una altura en la cual están las partículas, esto se hace debido a que hay imágenes SEM en las cuales las partículas no están separadas unas de otras y pueden hacer cúmulos (como en las imágenes SEM de la presente investigación). Para hacer esta estimación, el programa encuentra la partícula con mayor diámetro (y por tanto con mayor volumen) es decir la más grande y toma una altura igual a  $n$  veces el diámetro de esta partícula. Para las imágenes SEM de las NPs de la investigación se toma entre 1 y 3 veces el diámetro de la partícula más grande como altura en donde están las partículas. Este número de veces tiene que ver directamente con las imágenes SEM, ya que es posible ver que en ocasiones las NPs no se hallan todas sobre una misma superficie, por el contrario, pueden estar montadas unas sobre otras. En este sentido se usa como valor de altura para el cálculo del volumen, el tamaño de la nanopartícula más grande, y como están montadas se usa como máximo tres veces este valor. Los cálculos realizados son los siguientes

<sup>11</sup>La masa de un átomo de plata se puede estimar sabiendo su número atómico  $Z$  y su número másico  $A$ . La masa estará dada por  $m_{1Ag} = Z(m_p + m_e) + (A - Z)m_n$ , siendo  $m_p$ ,  $m_e$ ,  $m_n$  la masa del protón, electrón y neutrón respectivamente. Si toman los valores para estas cantidades se puede estimar el valor de la masa de un átomo de plata como  $m_{1Ag} = 1,8083 \times 10^{-25} \text{ kg}$ .

<sup>12</sup>Las especificaciones del funcionamiento, así como una vista de los resultados que provee el programa desarrollado por el autor se hallan en el apéndice C.

$$V = \text{área} \times (n \times \text{diámetro máximo}) \quad [nm^3], \quad (3-28)$$

por tanto la densidad de sistemas  $DS$  estará dada por

$$DS_{nm} = \frac{\#NPs}{V} \quad [\#NPs/nm^3], \quad (3-29)$$

y expresando esta cantidad en  $L$  se obtendrá

$$DS_L = DS_{nm} \times (1 \times 10^{24}) \quad [\#NPs/L]. \quad (3-30)$$

En la tabla (3-7) se hace una comparativa entre las densidades de NPs realizadas mediante la ecuación (3-27), la ecuación (3-30) y los valores reportados por el fabricante.

| NPs [nm] | Densidad de sistemas [# NPs/L] |                    |                    |
|----------|--------------------------------|--------------------|--------------------|
|          | Método 1                       | Método 2           | Fabricante         |
| 10       | $5 \times 10^{14}$             | $2 \times 10^{19}$ | $4 \times 10^{15}$ |
| 30       | $2 \times 10^{13}$             | $5 \times 10^{18}$ | $1 \times 10^{14}$ |
| 50       | $4 \times 10^{12}$             | $2 \times 10^{18}$ | $3 \times 10^{13}$ |
| 100      | $7 \times 10^{11}$             | $5 \times 10^{17}$ | $4 \times 10^{12}$ |

**Tabla 3-7.** Comparativa del valor de la densidad de sistemas por los dos métodos desarrollados en la presente tesis y el valor reportado por el fabricante.

### 3.5. Sobre las medidas de error

En la última parte de este capítulo se mencionará la forma en la que se han calculado y usado los errores a lo largo del presente escrito. Ya que la teoría del error es exhaustiva y estructurada, se tratará de ser lo suficientemente cuidadoso con las medidas de error que se utilicen. La cantidad fundamental calculada en la presente tesis es la descrita por la ecuación (1-72) y las cantidades implicadas en esta ecuación tienen un error que depende de las diferentes mediciones realizadas, de los cálculos que se han hecho con ellas y de los instrumentos de medición usados. Lo anterior atiende a que existen errores asociados a los instrumentos con los que se hacen las medidas, errores involucrados en los cálculos, errores de la propia medición y también del error intrínseco del experimentador al realizar un experimento, el cual, es difícil de cuantificar ya que depende de cada quien.

Existen medidas directas e indirectas en un experimento; las medidas directas son aquellas para las cuales existe un instrumento de medición que puede cuantificar una magnitud, con cierto grado de precisión. Las medidas indirectas son aquellas que se derivan de medidas directas. Un ejemplo de lo anterior es la longitud y la velocidad. La longitud se mide con reglas y miden la propiedad de extensión de un objeto, mientras que la velocidad se mide mediante una relación entre longitud y tiempo, a saber  $v = d/t$  siendo  $v$  la velocidad,  $d$  la distancia (longitud) y  $t$  es el tiempo. Como se puede apreciar

ya que la longitud y el tiempo tienen un error asociado al instrumento con el cual se ha medido, la velocidad también tendrá un error asociado. En orden de usar estos argumentos a las mediciones que se desarrollaron en la presente investigación, se expondrán cada uno de los errores de las diferentes magnitudes que competen de una u otra forma a la ecuación (1-72).

Los espectros de absorción de las muestras se han tomado con un espectrofotómetro UV Vis NIR Modelo: Cary 5000 UV Vis NIR Marca: Agilent Technologies. El Equipo Cary 5000 UV Vis NIR tiene un detector PbSmart, el rango de medición va de 175nm hasta 3300nm, se tienen diferentes monturas, entre ellas una esfera integradora para medir reflectancia difusa o especular. Las muestras pueden ser polvo, líquidos o sólidos [53]. Este espectrofotómetro tiene la posibilidad de capturar mediciones de intensidad (cuentas) cada nanómetro, en este sentido todos los cálculos que impliquen la longitud de onda tendrán un error (incertidumbre) de  $\pm 1 \text{ nm}$ .

Las medidas de z-scan se han llevado a cabo mediante una plataforma motorizada ZABER T-LSR450B, todas sus especificaciones se pueden hallar en [54]. Este motor se usó en la configuración que permitiera dar  $250 \mu\text{m}$  en cada medida, por tanto las distancias tendrán un error de  $\pm 250 \mu\text{m}$ .

Las cubetas que se usaron para medir tienen un espesor interno de  $1 \text{ mm}$ . Para tener una medida propia de ellas, se desarrolló un programa en MATLAB que permite medir anchos de objetos. El programa solicita al usuario la escala para procesar las medidas y el error del instrumento con el cual se midió dicha escala. Se procedió a medir 10 veces el espesor interno de esta cubeta obteniendo un valor y error de  $1,036 \pm 0,001 \text{ mm}$ . El espesor interno es la distancia efectiva de interacción de el haz láser con la muestra por tanto es la longitud efectiva en la ecuación (3-1).

Otra medida de error es el obtenido al calcular en diámetro de las NPs, el cual proviene de la estadística de el histograma de tamaños. Según la distribución gaussiana, que fue el modelo de ajuste del histograma, establece que para un valor de  $1,95SE$  entrono a la media  $\mu$  hay un 95,4 % de la población de la estadística. Se tomó 1,96 veces el valor del error estándar, como error del diámetro [61].

Cada medida de transmitancia es tomada por el fotodetector, su valor representa un valor de voltaje cuyo error es representado en el software del z-scan como  $\pm 0,001 \text{ V} = \pm 1 \text{ mV}$ .<sup>13</sup>

La potencia fue medida con un medidor de potencia THORLABS PM100D con fotodiodo S121C cuya resolución es de  $\pm 0,01 \mu\text{W}$ .

la ecuación (1-72) es una medida indirecta, ya que depende de  $\beta$  y de la concentración o la densidad de sistemas, por tanto para estimar el error de  $\sigma_{TPA}$  es necesario conocer el error de estas dos cantidades. Para conocer el error en  $\beta$  se realiza el siguiente análisis.

Ya que el valor de  $\beta$  se extrae de un ajuste a la ecuación (3-1), el error en la medida de esta cantidad será expresado mediante el error estándar de la regresión [61,62], dado por

<sup>13</sup>Esta es la máxima precisión que el software entrega en los archivos de datos y por tanto es la máxima precisión que se puede asignar a la transmitancia  $T$ .

$$SE = \frac{\sigma}{\sqrt{n}}, \quad (3-31)$$

siendo  $\sigma$  la desviación estándar de la regresión<sup>14</sup> y  $n$  el número de observaciones o datos experimentales. De esta forma se toma SE como una medida del error en el valor de  $\beta$ , esta cantidad es calculada mediante uno de los programas de análisis de datos que se realizaron, en particular usa un algoritmo de regresión no lineal "Trust - Region" [63].

Finalmente para el calculo del error en  $\sigma_{TPA}$  se requiere conocer el error en la concentración y la densidad de sistemas, ya que se calcula dos tipos de TPACS; uno para concentración de masa y otro para concentración de NPs. Desafortunadamente el fabricante no provee información en relación al error que tienen en el valor de la concentración. En ese sentido el error en  $\sigma_{TPA}$  estará dado mediante la ecuación

$$\Delta\sigma_{TPA} = \left| \frac{\partial\sigma_{TPA}}{\partial\beta} \right| \Delta\beta = \frac{\hbar\omega}{CN_A} \Delta\beta, \quad (3-32)$$

siendo  $\Delta\beta$  dado por (3-31). La densidad de sistemas se mide mediante la ecuación (3-29) en la cual el error es marcado por el cálculo del volumen, y el volumen lleva su error en la cantidad denominada *diámetro máximo*, el cual se especificó líneas atrás, y el error en el cálculo del área. El área se obtiene de una región de la imagen SEM mediante el programa descrito en el apéndice C. Esta área tiene un error dado por el error del instrumento de medida, que sería el SEM y es aproximadamente  $\Delta l = 1 \text{ nm}$ . Por tanto  $\Delta\text{área} = \left| \frac{\partial\text{área}}{\partial l_1} \right| \Delta l_1 + \left| \frac{\partial\text{área}}{\partial l_2} \right| \Delta l_2 = \left( \left| \frac{\partial\text{área}}{\partial l_1} \right| + \left| \frac{\partial\text{área}}{\partial l_1} \right| \right) \Delta l = (l_1 + l_2) \Delta l$ , ya que  $\Delta l_1 = \Delta l_2 = \Delta l$ . Donde  $l_1$  y  $l_2$  son las longitudes verticales y horizontales de la imagen SEM, o las dimensiones de la región de la imagen SEM bajo estudio.

Sea  $\Delta r$  el error en el diametro y  $\Delta\text{área}$ , la densidad de sistemas tendrá un error asociado

$$\Delta DS = \left| \frac{\partial DS}{\partial V} \right| \Delta V = \left| \frac{\partial DS}{\partial V} \right| (\text{área}\Delta r + r\Delta\text{área}), \quad (3-33)$$

o bien

$$\Delta DS = \left( \frac{\#NPs}{V^2} \right) (\text{área}\Delta r + r\Delta\text{área}). \quad (3-34)$$

Así el error en TPACS será

---

<sup>14</sup>No confundir  $\sigma$  con  $\sigma_{TPA}$ , siempre que a la letra griega  $\sigma$  se le use con subíndice se esta haciendo referencia a la sección transversal de absorción de dos fotones, y si se usa sin subíndice se hace referencia a la desviación estándar. Respecto a la desviación estándar debe tenerse cuidado porque existen diferentes tipos de desviaciones estándar, por ejemplo existe la desviación estándar sobre la media que cuantifica el error (desviación, alejamiento) de una serie de mediciones sobre la media, también está la desviación estándar de la regresión, la cual cuantifica que tan bien cada dato de la regresión representa el dato experimental bajo cierto numero de grados de libertad del ajuste; los grados de libertad son el número de parámetros de ajuste en la ecuación usada como modelo de ajuste. Se puede verificar estas cantidades en [61, 62].

$$\Delta\sigma_{TPA} = \left| \frac{\partial\sigma_{TPA}}{\partial\beta} \right| \Delta\beta + \left| \frac{\partial\sigma_{TPA}}{\partial DS} \right| \Delta DS = \frac{\hbar\omega}{CN_A} \Delta\beta + \frac{\beta\hbar\omega}{DS^2} \Delta DS, \quad (3-35)$$

y al reemplazar (3-34) en en (3-35) se obtiene

$$\Delta\sigma_{TPA} = \frac{\hbar\omega}{CN_A} \Delta\beta + \frac{\beta\hbar\omega}{\#NPs} (\text{área}\Delta r + r\Delta\text{área}), \quad (3-36)$$

siendo  $\#NPs$  el numero de NPs presente en la imagen SEM o en la región de análisis de la imagen SEM. Mediante la ecuación (3-36) se estima el error del valor de la sección transversal de absorción de dos fotones usando concentración de nanopartículas.

Queda por último especificar los errores en los parámetros de excitación, estos son: energía, intensidad, y el rango de Rayleigh. El primero de estos errores es el rango de Rayleigh  $Z_R$  la cual se estima mediante la ecuación (3-3), el error será

$$\Delta Z_R = \frac{\Delta(\Delta Z_{pv})}{1,7}, \quad (3-37)$$

en donde  $\Delta Z_{pv} = \pm 250\mu m$  se ha especificado líneas atrás.

La energía también tiene un error asociado, ya que es medida vía un medidor de potencia. Como la energía se relaciona con la potencia mediante  $E_n = \frac{P_o}{f}$ , siendo  $P_o$  la potencia y  $f$  la tasa de repetición del láser, el error será

$$\Delta E_n = \frac{\Delta P_o}{f}, \quad (3-38)$$

con  $\Delta P_o = \pm 0,01 \mu W$  especificado arriba.

Finalmente la intensidad tiene también un error que esta en función de los errores de la potencia y la energía, dado por

$$\Delta I = \frac{\Delta P_o}{\tau f A} + \frac{E_n \lambda}{1,7 \tau A^2} \Delta(\Delta Z_{pv}), \quad (3-39)$$

siendo  $\tau$  el ancho del pulso láser. La ecuación (3-39) se ha deducido de igual forma que en los procedimientos anteriores teniendo como base la relación  $I = \frac{E_n}{\tau A}$ .

De esta forma se ha desarrollado con cierta rigurosidad el cálculo de errores de las cantidades que se calculan en la presente investigación. Cabe resaltar que es un análisis general y no representa con robustez la teoría de error que se podría realizar, sin embargo da un referente para entender que los valores presentados son experimentales y por ende están en un intervalo de incertidumbre.



# Capítulo 4

## Análisis y discusión de resultados

En este capítulo se presentarán los resultados de la investigación. Primeramente se muestran algunas tablas de resultados sobre los parámetros ópticos y morfológicos básicos, que son pertinentes mencionar en el sentido de que se ubique el tipo de sistema que se usó en el estudio. A su vez se muestran los parámetros de la fuente de excitación y los valores estadísticos de los ajustes realizados a las señales de transmitancia. Seguidamente se presentan los resultados de las señales z-scan y su respectivo análisis. Finalmente, se dedicarán algunas secciones a discutir los resultados fundamentales en el ejercicio de elegir un patrón de medición de absorción no lineal.

Se presentan los resultados de tres energías de excitación, para cuatro muestras. Aunque se hallan medido tres energías, en la región donde se muestran las trazas z-scan solo se presentan las trazas para la energía de 46 nJ, los comportamientos para energías más altas se presentan en el apéndice D.

### 4.1. Sobre los datos morfológicos y de espectros de absorción

Con la finalidad de tener presente el sistema bajo estudio, se presenta una tabla donde se podrán encontrar los siguientes datos con sus respectivos errores: el diámetro medido mediante el análisis de imágenes SEM, la densidad de NPs, el número de NPs en la imagen SEM, también se presentan la longitud de onda máxima y la densidad óptica de los espectros de absorción, así también como su FWHM.

La tabla (4-1) presenta los datos ópticos y morfológicos básicos obtenidos de la figura (3-6), dentro de estos cabe señalar que la columna etiquetada como  $\#NPs$  (*SEM*) hace referencia al número de nanopartículas que se contaron en la imagen SEM y se le ha asignado un error nulo ya que se cuentan un número determinado de NPs y sobre esa cuenta (medición) no hay error, la cuenta es exacta. Note que el número de NPs disminuye al aumentar el tamaño de NPs, lo cual es correcto ya que en cada muestra se tiene la misma cantidad de masa de plata, lo único que cambia es el tamaño. El valor de la densidad de NPs  $DS$  es la media entre tres valores; cada valor es el número de NPs presentes en el área<sup>1</sup> de la imagen SEM en una altura (profundidad) de uno, dos y tres

---

<sup>1</sup>El área puede ser el área completa de la imagen  $1280 \times 960$  px, o una región especificada más pequeña

| Datos ópticos y morfológicos para el sistema de NPs Ag |               |                                     |            |                              |                   |                   |
|--------------------------------------------------------|---------------|-------------------------------------|------------|------------------------------|-------------------|-------------------|
| Datos morfológicos                                     |               |                                     |            | Datos espectros de absorción |                   |                   |
| SISTEMA                                                | DIAMETRO [nm] | DS [#NPS/L]                         | #NPs (SEM) | $\lambda_{max} \pm 1$ [nm]   | OD $\pm 0,000001$ | FWHM $\pm 1$ [nm] |
| 10 nm                                                  | 11 $\pm 1$    | (2,32 $\pm 1,31$ ) $\times 10^{19}$ | 699        | 392                          | 0,292034          | 44                |
| 30 nm                                                  | 32 $\pm 2$    | (5,16 $\pm 2,93$ ) $\times 10^{18}$ | 181        | 405                          | 0,237293          | 51                |
| 50 nm                                                  | 47 $\pm 1$    | (2,17 $\pm 1,23$ ) $\times 10^{18}$ | 104        | 419                          | 0,250389          | 65                |
| 100 nm                                                 | 91 $\pm 3$    | (4,84 $\pm 2,75$ ) $\times 10^{17}$ | 39         | 488                          | 0,111751          | 255               |

**Tabla 4-1.** Datos ópticos y morfológicos. El espectro de absorción se ha medido en una cubeta de 1 mm de espesor.

veces el tamaño de la nanopartícula más grande en la imagen SEM. El error presentado es el error estándar de estas mediciones. Los diámetros de las NPs has sido estimados mediante la distribución de tamaños de los histogramas presentados en la sección 3.4.

Los datos de los espectros de absorción revelan que: 1) la longitud de onda del pico máximo del espectro de absorción aumenta al aumentar el tamaño de las NPs, esto es, la energía de absorción disminuye al aumentar el tamaño de las NPs. Las densidades ópticas como se mencionó en la sección 3.2. son acordes a las densidades ópticas que presenta el fabricante. Finalmente los anchos a la altura media de los espectros de absorción aumentan al aumentar el tamaño de las NPs.

La tabla (4-2) muestra los datos de excitación de las muestras. Se ha usado un láser pulsado especificado en la parte de diseño experimental de la sección 3.1.3.

| ENERGÍA [nJ] $\pm 0,01$ nJ | INTENSIDAD [ $GW/cm^2$ ] | $w_0 \pm 1$ [ $\mu m$ ] |
|----------------------------|--------------------------|-------------------------|
| 46                         | 108,30 $\pm 24,02$       | 13                      |
| 65                         | 153,03 $\pm 33,93$       |                         |
| 96                         | 226,02 $\pm 50,11$       |                         |

**Tabla 4-2.** Datos de excitación de las muestras.

En la tabla (4-3)<sup>2</sup> se pueden encontrar algunos datos básicos estadísticos de los ajustes que se llevaron a cabo en las trazas z-scan. Se presentan: el numero de observaciones, los grados de libertad del error del ajuste, el error cuadrático medio  $RMSE$ , el coeficiente de determinación  $R^2$  y el coeficiente de determinación ajustado por el grado de libertad del error. En la tabla se muestran los valores para tres energías diferentes de excitación.

que la imagen completa.

<sup>2</sup>En esta tabla, el numero de observaciones es equivalente al numero de datos experimentales, para este caso cada barrido z-scan tiene 161 puntos de análisis en el rango de 4 centímetros de escaneo respecto al plano focal. Los grados de libertad hace referencia al grado de libertad del error, equivalente a el numero de observaciones menos el numero de parámetros del ajuste, para este caso solo hay un parámetro de ajuste,  $\beta$

| DATOS ESTADÍSTICOS DE LOS AJUSTE PARA LAS CURVAS Z-SCAN E= 46nJ |               |                 |          |        |             |
|-----------------------------------------------------------------|---------------|-----------------|----------|--------|-------------|
| SISTEMA                                                         | OBSERVACIONES | GRADOS LIBERTAD | RMSE     | $R^2$  | $R^2$ AJUS. |
| 10nm                                                            | 161           | 160             | 0,001695 | 0,5434 | 0,5434      |
| 30nm                                                            |               |                 | 0,001716 | 0,6846 | 0,6846      |
| 50nm                                                            |               |                 | 0,002519 | 0,8304 | 0,8304      |
| 100nm                                                           |               |                 | 0,002633 | 0,8732 | 0,8732      |
| DATOS ESTADÍSTICOS DE LOS AJUSTE PARA LAS CURVAS Z-SCAN E= 65nJ |               |                 |          |        |             |
| SISTEMA                                                         | OBSERVACIONES | GRADOS LIBERTAD | RMSE     | $R^2$  | $R^2$ AJUS. |
| 10nm                                                            | 161           | 160             | 0,005542 | 0,5394 | 0,5394      |
| 30nm                                                            |               |                 | 0,004345 | 0,6940 | 0,6940      |
| 50nm                                                            |               |                 | 0,007733 | 0,4807 | 0,4807      |
| 100nm                                                           |               |                 | 0,00674  | 0,6756 | 0,6756      |
| DATOS ESTADÍSTICOS DE LOS AJUSTE PARA LAS CURVAS Z-SCAN E= 96nJ |               |                 |          |        |             |
| SISTEMA                                                         | OBSERVACIONES | GRADOS LIBERTAD | RMSE     | $R^2$  | $R^2$ AJUS. |
| 10nm                                                            | 161           | 160             | 0,002554 | 0,8210 | 0,8210      |
| 30nm                                                            |               |                 | 0,002231 | 0,8776 | 0,8776      |
| 50nm                                                            |               |                 | 0,002564 | 0,8825 | 0,8825      |
| 100nm                                                           |               |                 | 0,003172 | 0,8812 | 0,8812      |

**Tabla 4-3.** Datos estadísticos básicos de los ajustes de las curvas z-scan para las tres energías de excitación.

## 4.2. Curvas z-scan

En esta sección se presentan las trazas<sup>3</sup> z-scan del estudio. Se encontró que la energía óptima de excitación fue 46 nJ, por debajo de esta energía no fue posible observar un comportamiento no lineal en la transmisión, y por encima, el agua iniciaba a tener respuesta. Se presentarán las curvas z-scan de la muestra de NPs de 50 nm a la energía de 46 nJ y se discutirá entorno a ella, los comportamientos para energías más altas, así mismo el resto de resultados se pueden hallar en el apéndice D<sup>4</sup>. Cada muestra fue medida 4 veces por cada energía al igual también ha sido medida el agua, que es el solvente en el cual están suspendidas las NPs.

### 4.2.1. Curvas z-scan representativa. NPs Ag-30 nm

A continuación se muestran las cuatro medidas, por separado, de la muestra de 50 nm en la figura (4-1), y estas cuatro medidas promedias con su respectivo análisis de

<sup>3</sup>Trazas se refiere a las gráficas realizadas mediante los datos generados del experimento z-scan.

<sup>4</sup>No se incluyen todas las curvas z-scan ya que se haría muy extenso el escrito y discusión, y en principio el comportamiento es apreciable en los gráficos que se incluyen en esta sección.

ajuste (4-2). El cálculo de las propiedades no lineales ( $\beta$ ,  $\sigma_{TPA}$ ) se realizó en cada medida independientemente y luego se promediaron los valores obtenidos.

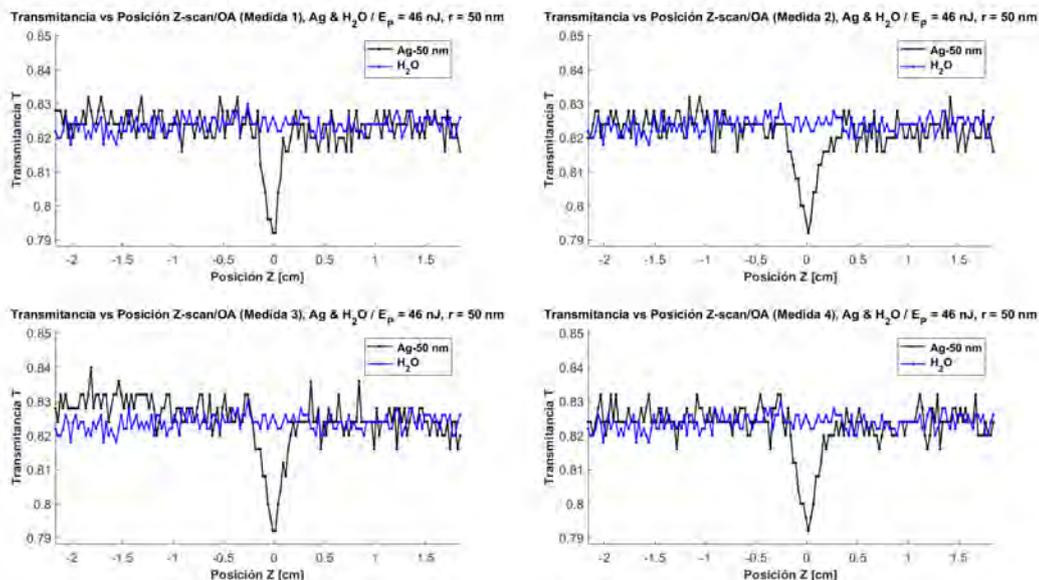


Figura 4-1. Cuatro mediciones z-scan muestra 50 nm y energía 46 nJ.

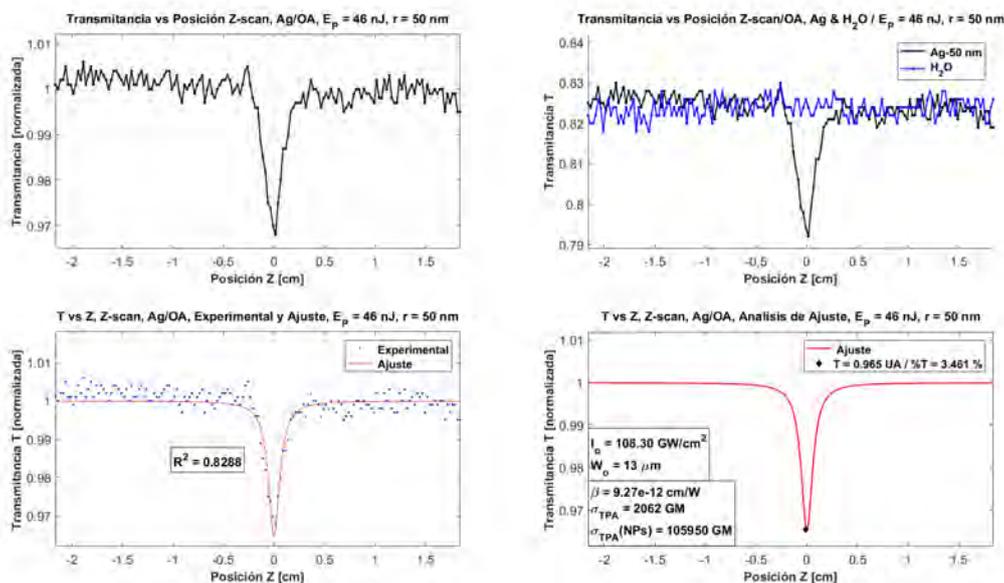


Figura 4-2. Cuatro mediciones promediadas z-scan muestra 50 nm y energía 46 nJ.

De las figuras (4-1) y (4-2) se puede extraer la siguiente información: en la figura (4-1) se aprecia como las cuatro mediciones son similares, lo cual verifica que la señal es repetible. Aunque hay diferencias entre las mediciones, cabe resaltar que todas se hallan sobre el mismo eje. Por otra parte los valles se hallan en un mismo lugar, que corresponde al foco. La figura (4-2) expone los promedios de las 4 mediciones de la figura (4-1). Hay 4 gráficos en esta figura, estos son: 1) promedio 4 mediciones, 2) promedio 4 mediciones y la señal del agua, 3) datos de la señal promediada y ajuste de los datos y 4) un análisis del ajuste. Se centrara en este ultimo gráfico para resaltar algunos aspectos de relevancia.

La gráfica muestra el ajuste de los datos y algunos cuadros de valores, entre los cuales se puede encontrar: datos no lineales ( $\beta$  y  $\sigma$ ), valores de transmitancia y valores de la excitación. Una intensidad de  $108 \text{ GW/cm}^2$  fue alcanzada mediante el enfocamiento de un láser pulsado de titanio-zafiro (especificado en la sección 3.1.3) de 80 fs, centrado en una longitud de onda de 800 nm, y una lente de 13 cm de foco capaz de enfocar el haz en aproximadamente  $13 \mu\text{m}$ , esto para el caso de una energía de 46 nJ. Para esta cintura de haz, se obtiene un rango de Rayleigh de  $660 \mu\text{m}^5$ , por tanto la no linealidad debe hallarse cerca de esta región, ya que es donde la intensidad es mayor. En particular el valle de la transmitancia se encuentra en un intervalos de entre dos y tres veces el rango de Rayleigh, lo cual es cercano al valor mencionado anteriormente. La figura (4-3) representa lo anteriormente dicho.

Se ha tomado entre  $2z_R$  y  $3z_R$  como valor el valor de distancia, respecto al foco, sobre el cual se da la no linealidad. Esto se justifica debido a que para estos valores, en la ecuación (3-1), el porcentaje de transmitancia es menor de un 1 %, y ya que el porcentaje de transmitancia más pequeño que se alcanzo en el experimento<sup>6</sup> fue 0,93 %, un 1 % representa el valor limite, según el experimento, de transmitancia no lineal. Para mayor claridad note lo siguiente:

Si se hace  $z = 0$  en la ecuación de transmitancia (3-1), se obtendrá el valle de transmitancia, es decir su mínimo, dado por

$$T(0) = 1 - \frac{1}{2\sqrt{2}}\beta I_0 L_{eff}, \quad (4-1)$$

y si se toma el valor de  $\beta = 1,16 \times 10^{-11} \text{ cm/GW}$ , el cual es el valor más grande de  $\beta$  en todo el experimento, se obtiene un valor de transmitancia de

$$T(0) = T_{min} = 0,9556, \quad (4-2)$$

o bien en porcentaje

$$\%T(0) = \%T_{min} = 4,4 \%. \quad (4-3)$$

Si ahora se realiza el mismo calculo pero para  $z = 2z_R$  y  $z = 3z_R$  se obtiene

$$T(z = 2z_R) = 1 - \frac{1}{10\sqrt{2}}\beta I_0 L_{eff} = 0,9911, \quad (4-4)$$

o bien en porcentaje

$$\%T(z = 2z_R) = \%T_{2z_R} = 0,8 \%, \quad (4-5)$$

para  $z = 2z_R$ , y

<sup>5</sup>Tenga presente que el rango de Rayleigh se toma a partir del plano focal, así que un rango de Rayleigh de  $660 \mu\text{m}$  corresponde a una longitud de excitación de máxima intensidad igual a dos veces este valor, es decir,  $1320 \mu\text{m}$ .

<sup>6</sup>Véase el apéndice D, las curvas z-scan para la muestra de 10 nm y energía de 96 nJ, para clarificar este valor.

$$T(z = 3z_R) = 1 - \frac{1}{10\sqrt{2}}\beta I_0 L_{eff} = 0,9956, \quad (4-6)$$

o bien en porcentaje

$$\%T(z = 3z_R) = \%T_{2z_R} = 0,4 \%, \quad (4-7)$$

para  $z = 2z_R$ .

Para el caso de  $z = z_R$  se obtiene de forma equivalente  $\%T_{z_R} = 2,2 \%$ .

De esta forma la no linealidad se toma en el rango de entre  $z = 2z_R$  y  $z = 3z_R$ . Para  $z$  más grande que estos valores se obtiene el régimen lineal, según el experimento de la presente investigación.

Para ampliar esta idea se realizara un pequeño análisis teniendo presente la figura (4-3)<sup>7</sup>. En esta figura se hallan dos líneas punteadas azules cuya separación corresponde a la desviación estándar en el régimen lineal. Dicha separación comprende la región en la cual las fluctuaciones lineales se presentan. La línea azul puntea inferior corta la curva de transmitancia en dos puntos, los cuales, representan los valores de transmitancia en donde el régimen lineal se pierde y pasa a ser no lineal; las líneas azules son el límite entre la región lineal y la no lineal. Para encontrar los interceptos entre la transmitancia y la línea que representa el límite inferior de la región lineal, se realiza el siguiente procedimiento.

Sea

$$T_L = 1 - \frac{std}{2}, \quad (4-8)$$

la función que representa la línea inferior del límite lineal, siendo *std* la desviación estándar de los puntos experimentales. El número 1 se ha tomado ya que la señal está normalizada. Ahora si se igualan la transmitancia dada por la ecuación (3-1) y la línea límite de la región lineal, dada por la ecuación (4-8), se tendrá

$$T(z) = T_L(z), \quad (4-9)$$

o bien

$$1 - \frac{1}{2\sqrt{2}}\beta \frac{I_0 L_{eff}}{1 + \frac{z^2}{z_R^2}} = 1 - \frac{std}{2}, \quad (4-10)$$

y resolviendo para  $z$

$$z = \pm z_R \sqrt{\frac{I_0 L_{eff} \beta}{\sqrt{2} std} - 1}. \quad (4-11)$$

Al evaluar la ecuación (4-11), para las muestra de 50 nm, se obtendrá un valor de

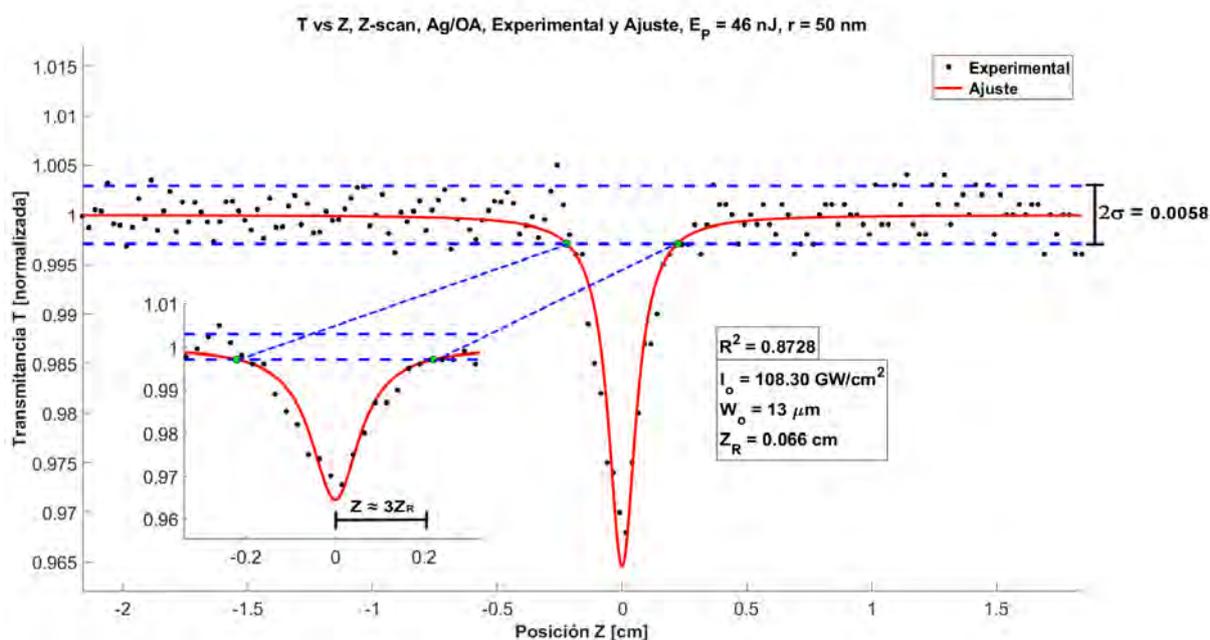
<sup>7</sup>Este análisis es representativo para todo el conjunto de muestras.

$$z \simeq \pm 3z_R \tag{4-12}$$

De esta forma se argumenta el uso de tres veces el rango de Rayleigh como región no lineal, para el caso de la muestra de 50 nm a una energía de 46 nJ. A forma de resumen se incluyen los rangos no lineales de cada muestra para cada energía de excitación en la tabla (4-4), siguiendo el mismo procedimiento anterior. Se observa en esta tabla como los rangos no lineales están entre dos y tres veces el rango de Rayleigh, lo cual afirma el procedimiento realizado desde la ecuación (4-1) hasta la ecuación (4-7).

| SISTEMA | $NLR/z_R$ (46 nJ) | $NLR/z_R$ (65 nJ) | $NLR/z_R$ (96 nJ) |
|---------|-------------------|-------------------|-------------------|
| 10 nm   | 2,9               | 2,0               | 1,5               |
| 30 nm   | 3,1               | 2,1               | 1,8               |
| 50 nm   | 3,3               | 2,2               | 2,3               |
| 100 nm  | 3,3               | 2,5               | 2,4               |

**Tabla 4-4.** Valores de los rangos no lineales. Se etiqueta NLR para designar al rango no lineal, equivalente a  $n$  veces el rango de Rayleigh ( $nz_R$ ). Como se puede observar el valor de  $n$  se encuentra entre 2 y 3.



**Figura 4-3.** Rango de respuesta no lineal para la muestra de NPs de 30 nm a una energía de 46 nJ. Se realiza un zoom a la transmitancia para visualizar la región no lineal. La zona comprendida entre las líneas azules punteadas paralelas al eje  $z$  representan la zona de respuesta lineal. El valor  $\sigma$  es la desviación estándar de los datos experimentales sobre la media.

### 4.2.2. Curvas z-scan. Resumen de resultados para todas las muestras a cada energía

A forma de resumen, se reúnen todas las mediciones realizadas en las figuras (4-4), (4-5) y (4-6), en donde se muestran las trazas z-scan de las 4 muestras, para cada una de las energías de excitación. En estas figuras pueden verse las señales juntas, los ajustes de estas señales junto con la señal de blanco ( $H_2O$ ), los ajustes de las señales quitando el blanco y finalmente se presenta un gráfico de la tendencia del porcentaje de luz que no es transmitida a medida que el diametro de NPs aumenta.

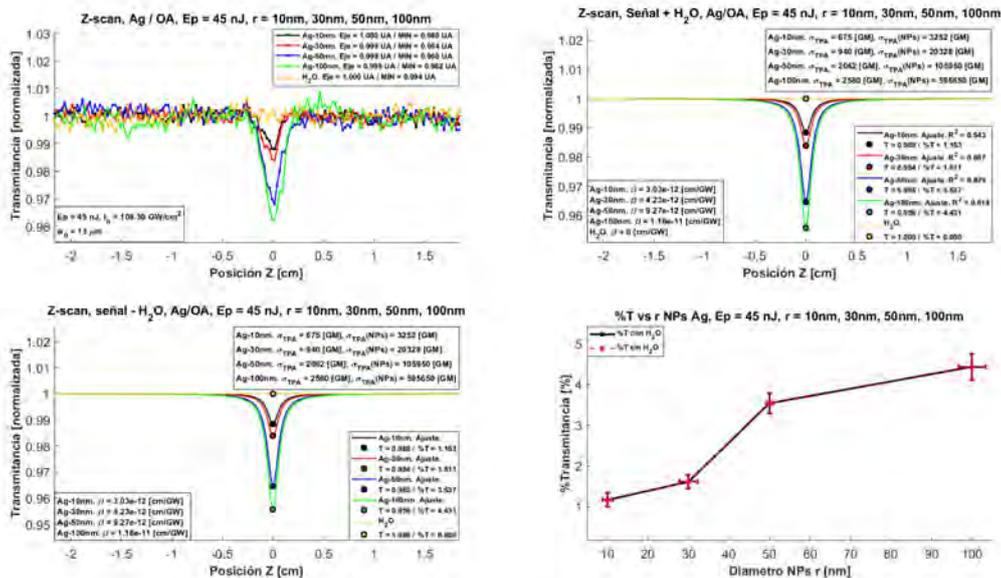


Figura 4-4. Trazas z-scan para las cuatro muestras a una energía de 46 nJ. Las gráficas presentadas, tanto de la señal como de su ajuste, representan el promedio de las cuatro mediciones.

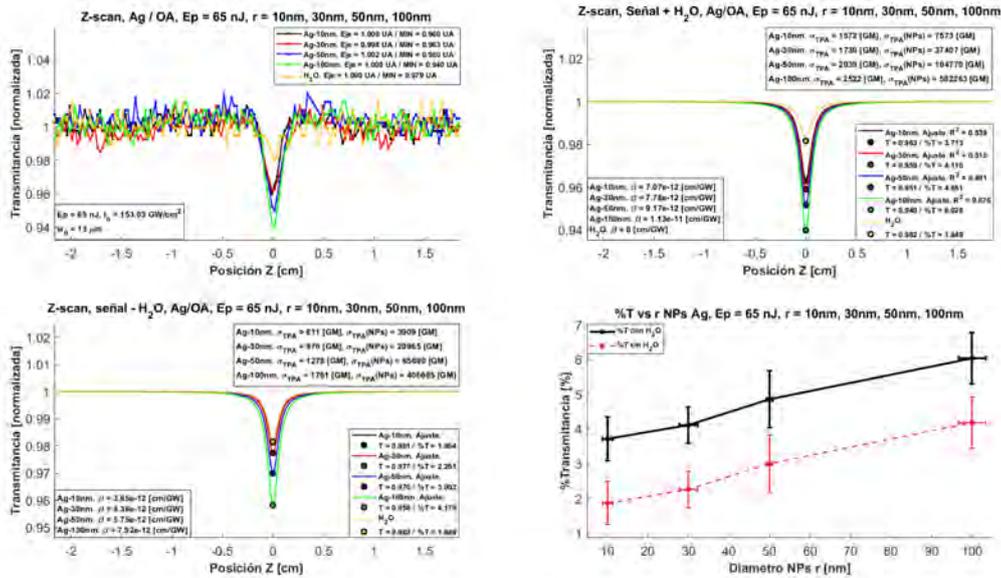


Figura 4-5. Trazas z-scan para las cuatro muestras a una energía de 65 nJ. Las gráficas presentadas, tanto de la señal como de su ajuste, representan el promedio de las cuatro mediciones.

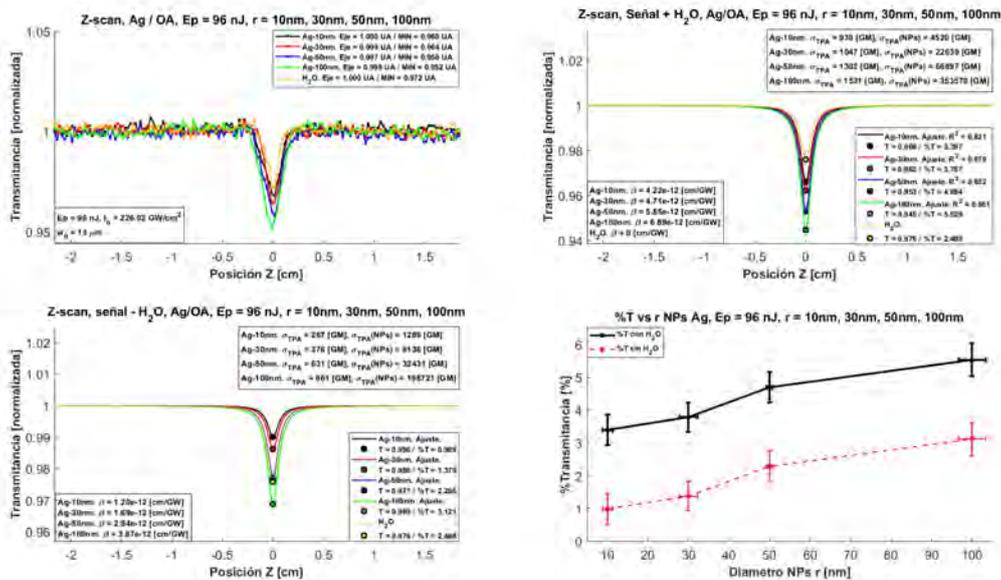


Figura 4-6. Trazas z-scan para las cuatro muestras a una energía de 96 nJ. Las gráficas presentadas, tanto de la señal como de su ajuste, representan el promedio de las cuatro mediciones.

Finalmente se presenta una tabla representativa de los valores de los coeficientes no lineales y los valores de transmitancia para una energía de 46 nJ. Para las demás energías se obtienen tablas similares. En esta tabla se pueden apreciar tres columnas. La primera muestra el sistema de análisis, es decir NPs de los diferentes tamaños. La segunda presenta el valor no lineal compuesto por 4 valores respectivos a las cuatro medidas, o escaneos z-scan. Por ultimo se halla una columna que representa el promedio sobre las cuatro mediciones de la columna dos. Todos los valores están expresados con sus errores respectivos y la fila inicial de esta tabla presenta los valores de la excitación.

| E=(46±0,01)nJ |                                | I=(108,30±24,02) GW/cm <sup>2</sup> |                         | w <sub>0</sub> = 13 μm      |              |                              |
|---------------|--------------------------------|-------------------------------------|-------------------------|-----------------------------|--------------|------------------------------|
| SISTEMA       | β (X10 <sup>-12</sup> )[cm/GW] | <β>(X10 <sup>-12</sup> )[cm/GW]     | %TRANSMITANCIA [%]      |                             | <%T>[%]      |                              |
| Ag-10nm       | 2,99±0,43                      | 2,91±0,47                           | 3,03±0,44               | 1,12±0,335                  | 1,089±0,365  | 1,138±0,347                  |
|               | 2,93±0,46                      | 3,31±0,42                           |                         | 1,097±0,357                 | 1,228±0,330  |                              |
| Ag-30nm       | 4,13±0,45                      | 4,22±0,42                           | 4,23±0,45               | 1,537±0,349                 | 1,569±0,326  | 1,577±0,351                  |
|               | 4,18±0,53                      | 4,38±0,40                           |                         | 1,554±0,415                 | 1,629±0,314  |                              |
| Ag-50nm       | 8,91±0,49                      | 9,57±0,48                           | 9,27±0,53               | 3,315±0,386                 | 3,559±0,377  | 3,461±0,412                  |
|               | 9,23±0,64                      | 9,37±0,49                           |                         | 3,432±0,504                 | 3,486±0,382  |                              |
| Ag-100nm      | 11,8±0,60                      | 11,5±0,58                           | 11,6±0,54               | 4,393±0,467                 | 4,296±0,456  | 4,336±0,423                  |
|               | 11,4±0,52                      | 11,7±0,47                           |                         | 4,223±0,410                 | 4,354±0,369  |                              |
|               |                                |                                     |                         |                             |              |                              |
| SISTEMA       | σ <sub>TPA</sub> [GM]          |                                     | <σ <sub>TPA</sub> >[GM] | σ <sub>TPA</sub> (NPs) [GM] |              | <σ <sub>TPA</sub> (NPs)>[GM] |
| Ag-10nm       | 665±95                         | 647±104                             | 675±98                  | 3204±458                    | 3118±498     | 3252±474                     |
|               | 652±101                        | 736±94                              |                         | 3140±488                    | 3547±450     |                              |
| Ag-30nm       | 918±99                         | 938±93                              | 940±99                  | 19859±2148                  | 20292±2004   | 20328±2159                   |
|               | 930±118                        | 974±89                              |                         | 20100±2555                  | 21061±1929   |                              |
| Ag-50nm       | 1981±110                       | 2128±107                            | 2062±117                | 101835±5645                 | 109379±5509  | 105950±6026                  |
|               | 2053±143                       | 2084±109                            |                         | 105493±7365                 | 107093±5584  |                              |
| Ag-100nm      | 2624±133                       | 2557±130                            | 2580±121                | 605920±30696                | 590515±29952 | 595650±27948                 |
|               | 2535±117                       | 2602±105                            |                         | 585380±26924                | 600785±24219 |                              |

**Tabla 4-5.** Valores de coeficientes no lineales. Para cada caso se hallan los valores de cada una de las cuatro medidas y su promedio. Se presenta: 1) Valores del coeficiente de absorción de dos fotones β. 2) Valores de la sección transversal de absorción de dos fotones σ<sub>TPA</sub> para concentración de masa. 3) Valores de la sección transversal de absorción de dos fotones σ<sub>TPA</sub> para concentración de NPs obtenida mediante el análisis de la imagen SEM. El valor de σ<sub>TPA</sub>(NPs) es obtenido mediante la densidad de sistemas presentado en la tabla (4-1), la concentración de NPs es el valor de la densidad de sistemas DS dividido en el número de Avogadro. 4) Valores del porcentaje de luz no transmitida %T (cambio de transmitancia), es decir el porcentaje de la luz incidente que genera absorción de dos fotones.

Puede verse como a medida que aumenta la energía de excitación de las muestras, aumenta la señal del blanco H<sub>2</sub>O, siendo nula para 46 nJ, y con picos de transmitancia de 0.982 para 65 nJ y 0.976 para 96 nJ, esto implica un porcentaje de luz no transmitida<sup>8</sup> de 0%, 1,849% y 2,408% para las energías de 46 nJ, 65 nJ y 96 nJ respectivamente. Cabe resaltar que para las energías de 65 nJ y 96 nJ la respuesta no lineal del agua es mayor que la respuesta de algunas muestras, por ejemplo: para 65 nJ el agua esta ligeramente por debajo que la señal de la muestra de 10 nm, mientras que para 96 nJ el agua esta por encima que la señal de 10 nm, 30 nm y 50 nm, esto es un indicativo de que la señal del agua afecta más en cuanto la energía aumenta. Puede verse esto con más detalle en

<sup>8</sup>Cabe aclarar que se hace referencia al porcentaje de luz no transmitida, como la disminución de la transmitancia, donde su valor más grande es uno. Los valores presentados %T se obtienen mediante: %T = (1 - T) \* 100, en donde T es el pico de transmitancia en la traza z-scan.

las figuras (4-4), (4-5) y (4-6), en particular el gráfico inferior derecha de estas figuras, donde se representa el porcentaje de luz no transmitida; conforme aumenta la energía, la separación de las curvas de la señal de NPs con y sin agua aumenta, este aumento es la contribución del agua.

Para una energía dada es notable que la señal de cada muestra tienen un pico de transmitancia más grande<sup>9</sup>, es decir que la señal de transmitancia disminuye, o bien, la absorción no lineal aumenta, conforme el diámetro de las nanopartículas incrementa. En la siguiente sección se examinará la evolución de los coeficientes no lineales, de modo que se tenga mayor claridad a esta tendencia creciente.

### 4.3. Relación $\sigma_{TPA}(r)$ para concentración de masa y concentración de nanopartículas

En esta sección se presentarán las relaciones de los coeficientes no lineales con el diámetro de las nanopartículas, para cada energía de excitación. En particular, la variación del coeficiente de absorción no lineal  $\beta$  con el diámetro y la variación de la sección transversal de absorción de dos fotones  $\sigma_{TPA}$  con el diámetro, para concentración de masa y concentración de NPs.

Las tres figuras de esta sección, respectivas cada energía de excitación, deben entenderse de la siguiente forma: se hallan tres gráficos en cada figura, el primero de ellos expone la variación del coeficiente de absorción de dos fotones  $\beta$  con el diámetro, el segundo muestra la variación de la sección transversal de absorción de dos fotones  $\sigma_{TPA}$  con el diámetro, usando concentración molar de masa para el cálculo, y tercero, la variación de la sección transversal de absorción de dos fotones  $\sigma_{TPA}(NPs)$  con el diámetro, usando concentración de NPs para el cálculo.

Las tendencias de los coeficientes de absorción de dos fotones presentan un crecimiento conforme aumenta el diámetro de nanopartícula.

---

<sup>9</sup>Esto se traduce en una disminución de la transmitancia a consecuencia de que la luz incidente se invierte en el proceso de TPA.

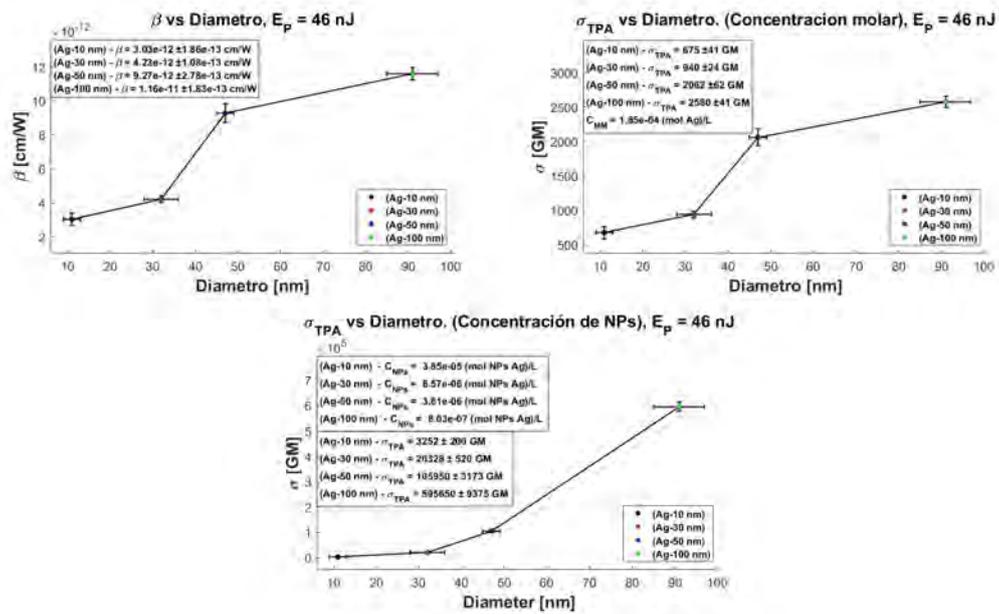


Figura 4-7. Tendencias de los coeficientes de absorción de dos fotones a una energía de 46 nJ. Los gráficos presentados son los siguientes: superior izquierda, la tendencia para  $\beta$ , superior derecha, la tendencia para  $\sigma_{TPA}$  usando concentración de masa para el cálculo, y gráfico inferior, la tendencia de  $\sigma_{TPA}$  usando concentración de NPs para el cálculo. Todas las relaciones son una función del diámetro de NPs.

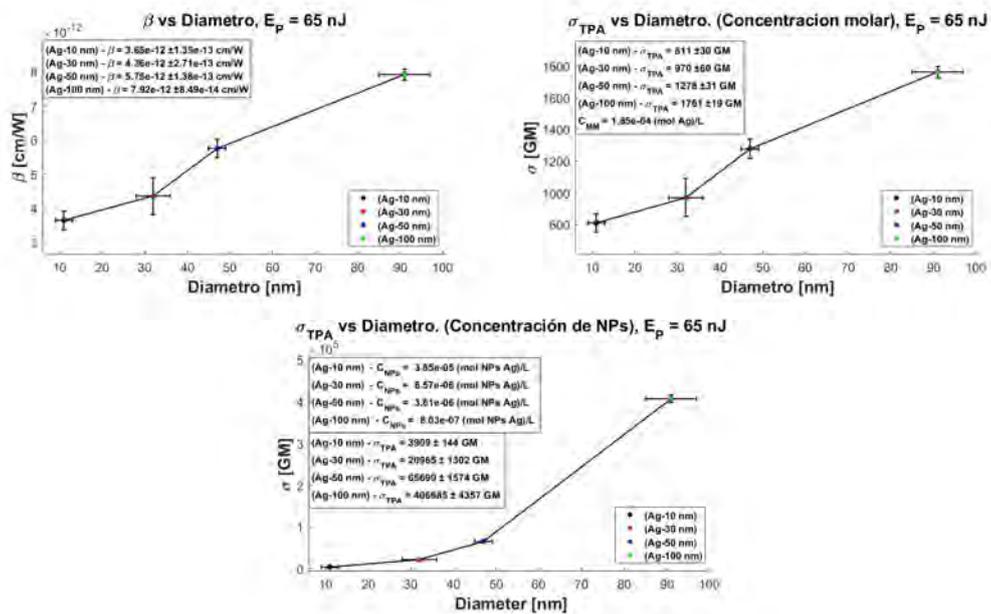
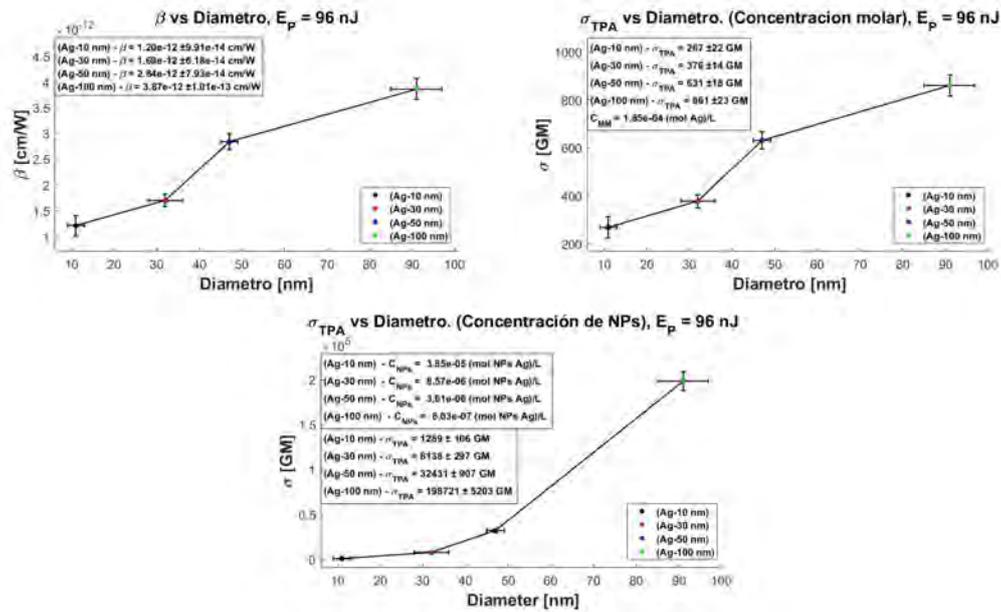


Figura 4-8. Tendencias de los coeficientes de absorción de dos fotones a una energía de 65 nJ. Los gráficos presentados son los siguientes: superior izquierda, la tendencia para  $\beta$ , superior derecha, la tendencia para  $\sigma_{TPA}$  usando concentración de masa para el cálculo, y gráfico inferior, la tendencia de  $\sigma_{TPA}$  usando concentración de NPs para el cálculo. Todas las relaciones son una función del diámetro de NPs.

En la siguiente sección se realizará una discusión en relación al problema de la concentración a la hora de calcular  $\sigma_{TPA}$ .



**Figura 4-9.** Tendencias de los coeficientes de absorción de dos fotones a una energía de 96 nJ. Los gráficos presentados son los siguientes: superior izquierda, la tendencia para  $\beta$ , superior derecha, la tendencia para  $\sigma_{TPA}$  usando concentración de masa para el cálculo, y gráfico inferior, la tendencia de  $\sigma_{TPA}$  usando concentración de NPs para el cálculo. Todas las relaciones son una función del diámetro de NPs.

## 4.4. Sobre el problema de la concentración: como establecer una referencia para TPA, material patrón

A lo largo de los gráficos de los coeficientes de absorción de dos fotones, es posible notar que hay un incremento con el diámetro de las NPs, sin embargo también revelan que la densidad de sistemas influye en la tendencia, claramente especificado en los gráficos (4-7), (4-8) y (4-9). Si bien hay un aumento de  $\sigma_{TPA}$  con el diámetro en el caso que se usa concentración de masa, se está tomando, para este caso, como unidad fundamental absorbente al átomo de plata, y como hay la misma cantidad de plata en todas las muestras, el que aumente  $\sigma_{TPA}$  se tiene que deber al diámetro de las nanoparticulas y también a la densidad de ellas. Según lo anterior la respuesta plasmónica del sistema aumenta en cuanto más átomos de plata están reunidos, es decir, a medida que se dan más uniones de átomos de plata para formar una nanopartícula<sup>10</sup>. Este es un resultado de relevancia en la investigación, ya que hay una prueba de que la respuesta no lineal de NPs de plata a 800 nm, cambia con el parámetro de diámetro y el parámetro de densidad de sistemas. Otra forma de verlo, es que si hay una misma cantidad de plata, se tienen una misma cantidad de electrones libres, y si el efecto solo se debiese a esta densidad de electrones, la respuesta no lineal en todas las muestras sería la misma, por el contrario la señal aumenta, lo cual lleva a pensar que tal incremento debe ser atribuido a cómo los átomos de plata se organizan en estructuras (NPs) para generar un incremento en la señal. En particular los resultados revelan que al haber más átomos reunidos (lo que implica una nanopartícula más grande) la señal es más grande, lo cual se traduce en que

<sup>10</sup>Tenga presente que la cantidad de masa de plata es la misma en todas las muestras. Lo que se esta diciendo acá es que si bien hay una misma cantidad de átomos de plata, el aumento en la señal es debido a como los átomos de plata se estructuran en nanoparticulas.

entre más grande sea el diámetro, la densidad de sistemas disminuye y de ahí que  $\sigma_{TPA}$  aumente.

Ahora si se observan las gráficas de  $\sigma_{TPA}$  con el diámetro, al usar concentración de nanopartículas, la tendencia revela que el aumento de  $\sigma_{TPA}$  es más pronunciado; sus valores incrementan con mayor rapidez, al parecer el crecimiento es cuadrático. La forma en la que están aumentando estos valores de  $\sigma_{TPA}$  es más grande que en el caso del uso de concentración de masa. Como para este caso, la concentración que se usa es concentración de NPs, la unidad fundamental absorbente es la nanopartícula. Según lo anterior en cada muestra existirá una cantidad diferente de nanopartículas debido a que cada muestra tiene NPs de diferente tamaño y se debe alcanzar la misma cantidad de masa en todas. Hay una visualización más clara del efecto del número (densidad de sistemas) en la respuesta no lineal, esto es, hay un aumento de  $\sigma_{TPA}$  al disminuir la densidad de sistemas. Ya que los gráficos donde está implícita la densidad de nanopartículas toma como unidad fundamental la nanopartícula, todo efecto de aumento o disminución de las propiedades que se estén midiendo, tienen que ser propiedades de las nanopartículas. Ahora como las únicas propiedades que cambian son el diámetro y la densidad de sistemas, las variaciones de  $\sigma_{TPA}$  son una combinación de estos parámetros.

Como puede verse hay un problema de plano al calcular  $\sigma_{TPA}$ , el cual radica en el tipo de concentración que se use. Es esta la ambigüedad que se presenta en la literatura al reportar los valores de TPACS. No hay cuidado es decir que tipo de concentración usaron. Ahora teniendo presente que  $\sigma_{TPA}$  da información sobre el elemento fundamental que absorbe luz, no hay una referencia clara en relación a la correspondencia que hay del valor reportado y el sistema que representa tal valor.

Según lo anterior, si se quisiese tener un material patrón, es decir, un material que pueda ser tomado como referencia para cuantificar el proceso de TPA, hay que preguntarse acerca de que tipo de materiales se quiere cuantificar, moléculas, átomos, nanomateriales, etc. ya que el material de referencia, llamado estándar, debe ser del mismo tipo. Así, si se quiere un material de referencia para moléculas, se debe tener un patrón de moléculas, si se quiere un patrón para átomos, se debe tener un patrón para átomos, si se quiere tener un patrón para nanopartículas, se debe tener un patrón para nanopartículas; el propósito de tener un patrón del mismo tipo que las muestras de análisis, yace en que se debe comparar cosas de un mismo tipo, naturaleza. Si se compara por ejemplo la fluorescencia de los puntos cuánticos con Rodamina, se tiene una comparación errónea ya que son materiales de diferente tipo, estos es, diferente estructura, diferentes propiedades luminiscentes, ópticas etc. El problema del estándar subyace en tener bien caracterizado un material, de algún tipo, para que este pueda ser usado como referencia en el estudio de un material en específico.

Es por esto, que en la investigación se ha realizado un estudio a nivel de las propiedades de absorción no lineal, de un conjunto de nanopartículas de plata, estudiando su estructura, morfología, absorción lineal, absorción no lineal, variación de los parámetros/coeficientes no lineales, para poder ser usado como una referencia de la absorción no lineal en nanopartículas de metal, particularmente nanopartículas de plata. Este material representa por tanto una referencia en el rango de tamaños de los 10 nm a los 100 nm, a una longitud de onda de excitación de 800 nm y energías de excitación en el rango de los 46 nJ a los 96 nJ. El material no es fluorescente, por tanto, no es apropiado como referencia de fluorescencia de dos fotones, pero si es una referencia de como las nanopartículas

de plata absorben luz no linealmente, en los rangos físicos especificados anteriormente. Representa también un primer modelo de referencia en la caracterización de las propiedades no lineales de nanomateriales inorgánicos, es decir, una primera aproximación a un material estándar para la cuantificación de la absorción y emisión de dos fotones.

## 4.5. Sobre el efecto/respuesta no lineal por partícula

Es necesario tener siempre en mente que  $\sigma_{TPA}$  es una medida de las probabilidades de transición de un sistema, y según esto la tendencia de  $\sigma_{TPA}$  con el diámetro, al usar concentración de masa y concentración de NPs, expresa que el átomo de plata tiene menor probabilidad de realizar una transición a 800 nm, que una nanopartícula de plata, además que a medida que la nanopartícula se hace más grande, es decir aumenta la cantidad de plata, tal probabilidad aumenta. En efecto al haber más átomos de plata se discretiza más la banda de absorción, dando una mayor densidad de estados hábiles para ser excitados, lo cual se manifiesta en el incremento de la probabilidad de transición.

Si bien el estudio permite ver que hay un incremento de los coeficientes no lineales al aumentar el diámetro de las NPs, se pueden plantear dos ideas para explicar el fenómeno: 1) el aumento de  $\sigma_{TPA}$  es una consecuencia de que al aumentar el diámetro de las NPs disminuya la densidad de sistemas, esta sería la idea de número, y 2) el aumento en  $\sigma_{TPA}$  es una consecuencia de que al incrementar el diámetro se aumenta la cantidad de plata, proveyendo una mayor probabilidad de transición. Entonces una nanopartícula más grande implica una mayor densidad de estados. Esta es la idea de tamaño. Al parecer las dos ideas concluyen lo anteriormente expuesto y son apropiadas para explicar la fenomenología. La interpretación física de  $\sigma_{TPA}$  es directamente con la probabilidad de transición de un sistema individual, vía la ecuación (1-66), y por tanto la respuesta no lineal es debida a las propiedades del sistema. Si se observa la ecuación (A-54) puede verse que  $\sigma_{TPA}$  aumenta al aumentar la densidad de estados.

En forma general se puede decir, que según el estudio realizado en la investigación, que el efecto/respuesta no lineal de nanopartículas de plata revela una dependencia con las dimensiones de las nanopartículas, en particular con su diámetro, teniendo presente que se ha elegido un sistema de nanopartículas esféricas con una aproximación de tamaños dado por los histogramas de tamaños de la sección (3.4.1). La respuesta no lineal creciente se asocia a que cada nanopartícula tiene una contribución mayor a medida que se hace más grande, lo que implica un incremento en la densidad de estados disponibles para excitar. Hay que tener presente que la respuesta no lineal es del plasmon, es decir, la nube electrónica que circunda la nanopartícula, y en efecto entre mayor sea la nanopartícula mayor cantidad de electrones tiene a causa del incremento de los átomos de plata.

## 4.6. Relaciones de interés

Sabiendo como es la evolución de  $\sigma_{TPA}$  para cada muestra, es decir conociendo sus valores para cada tamaño, surge una relación de interés a la luz de la ecuación (1-64). La relación es la siguiente

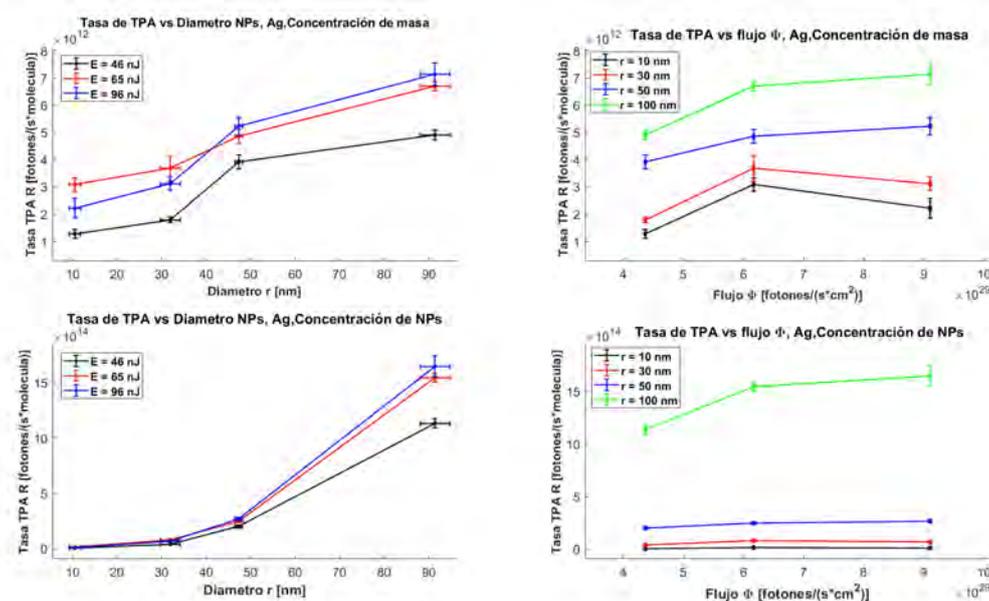
$$\frac{(\mu_{nm}\mu_{mg})^2}{\Delta\omega_{ng}} = \frac{\sigma_{TPA}}{16} (\epsilon_0\hbar c)^2. \quad (4-13)$$

De este modo, como se sabe los valores de  $\sigma_{TPA}$ , y  $\epsilon_0$ ,  $\hbar$ ,  $c$  son constantes fundamentales, se genera la relación de los momentos dipolares de la transición con el ancho del estado excitado. De este modo si se hace una medición de alguna de estas variables se puede estimar la otra y tener una estimación de alguna de estas cantidades.

Otra relación de interés es la ecuación (1-66), la cual es la tasa de absorción de dos fotones o bien la densidad de probabilidad de una transición en específico, dada mediante la ecuación

$$R = \sigma_{TPA}\Phi^2. \quad (4-14)$$

En la figura (4-10) se presenta la relación (4-14) para el conjunto de muestras estudiadas.



**Figura 4-10.** Relaciones de tasas de absorción en función de diámetro de NPs y del flujo de fotones incidente.

La figura (4-10) muestra 4 gráficos: el primero y el segundo (gráficos superiores) hacen referencia a la variación de las tasas de absorción de dos fotones para el caso de concentración de masa y el tercer y cuarto (gráficos inferiores) hacen referencia a la variación de la tasa de absorción de dos fotones para el caso de concentración de NPs. Puede observarse en todos los casos, que la tasa de TPA aumenta conforme aumenta el diámetro y la energía de excitación, sin embargo, hay un resultado muy importante en los gráficos superior derecha e inferior derecha, los cuales, revelan que a medida que la energía aumenta se comienza a ver una atenuación o decremento de la curva, y no sigue la ley de potencia cuadrada expuesta por la ecuación (4-14). Esto puede ser atribuido a que el agua (solvente) luego de 65 nJ comienza a tener una contribución importante a la señal no lineal, de tal manera, que la señal neta de las nanopartículas se ve afectada. Sin embargo la curva para 45 nJ también presenta la misma tendencia, en donde la contribución del

agua es nula, lo cual lleva a pensar que luego de los 65 nJ se empieza a dar un efecto de saturación del material, (tanto del agua como de las NPs) en consecuencia dejan de absorber fotones. Con la finalidad de apoyar esta idea y tener más claridad sobre ella, se presentan cuatro gráficos más, (4-11) a (4-14), en los cuales, se puede ver como cada muestra para 96 nJ empieza a disminuir su pico de transmitancia z-scan, a tal punto que su valor esta por debajo del pico de transmitancia para la energía de 65 nJ, lo cual advierte que a energías mayores de 65 nJ el material se comienza a saturar.

Las figuras (4-11), (4-12), (4-13) y (4-14) deben entenderse de la siguiente forma: cada figura contiene 4 gráficos, los dos superiores son las señales (superior izquierda) y el ajuste de las señales, (superior derecha) medidas en z-scan para cada energía de excitación (46 nJ, 65 nJ y 96 nJ). El gráfico inferior izquierda representa el ajuste de las señales z-scan para cada energía sin la señal del agua<sup>11</sup>, es decir, eliminando la señal del agua. Finalmente el gráfico inferior derecha representa la contribución del agua para cada energía. En cada gráfico se muestran los valores de los coeficientes no lineales, los picos de transmitancia y los porcentajes de luz no transmitida.

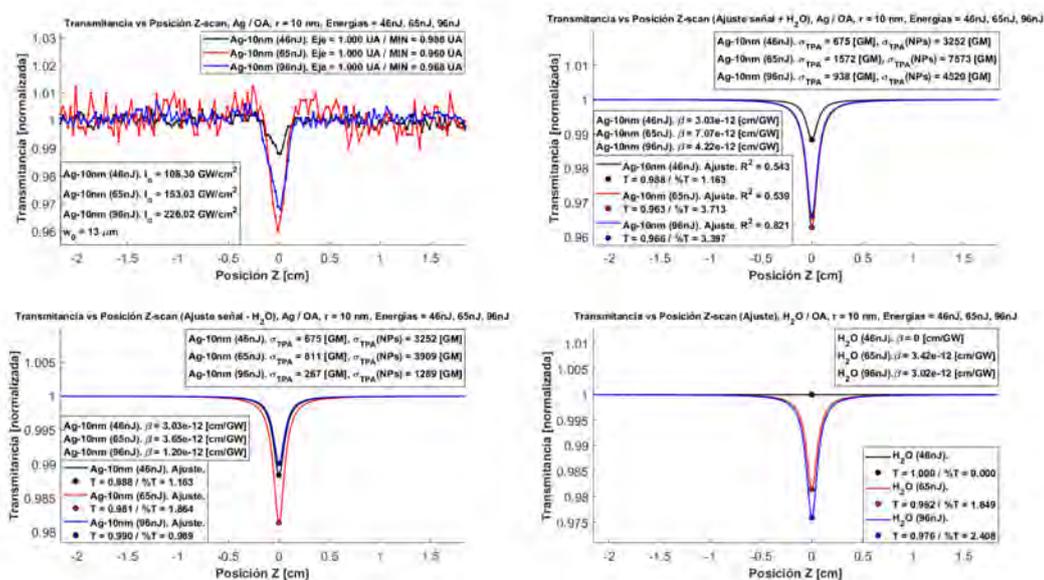


Figura 4-11. Curvas de transmitancia para cada energía de excitación en el sistema de NPs de 10 nm.

<sup>11</sup>La señal que no tiene el agua se ha obtenido mediante la sustracción de la señal con el agua y la señal del agua.

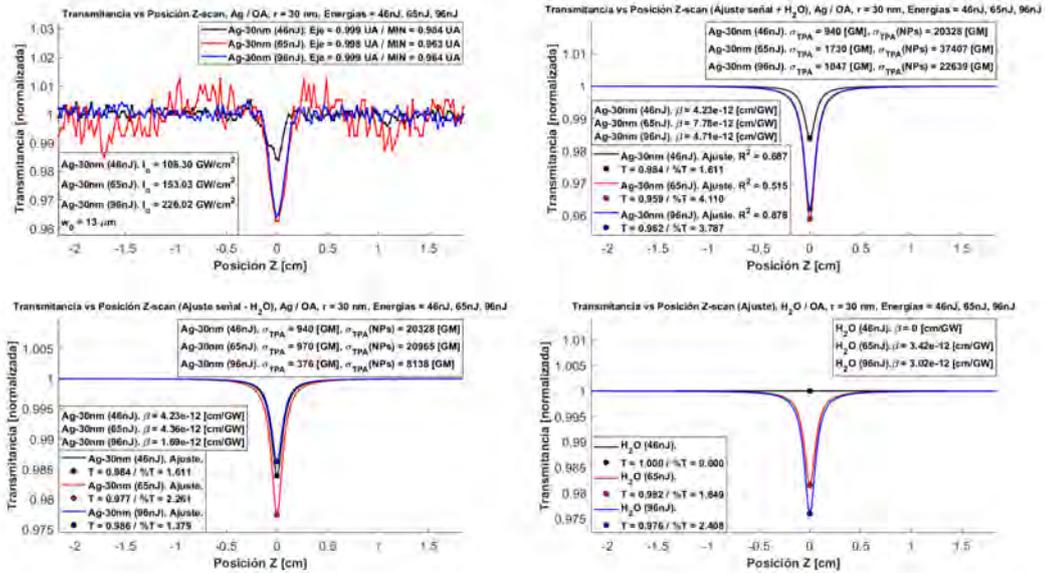


Figura 4-12. Curvas de transmitancia para cada energía de excitación en el sistema de NPs de 30 nm.

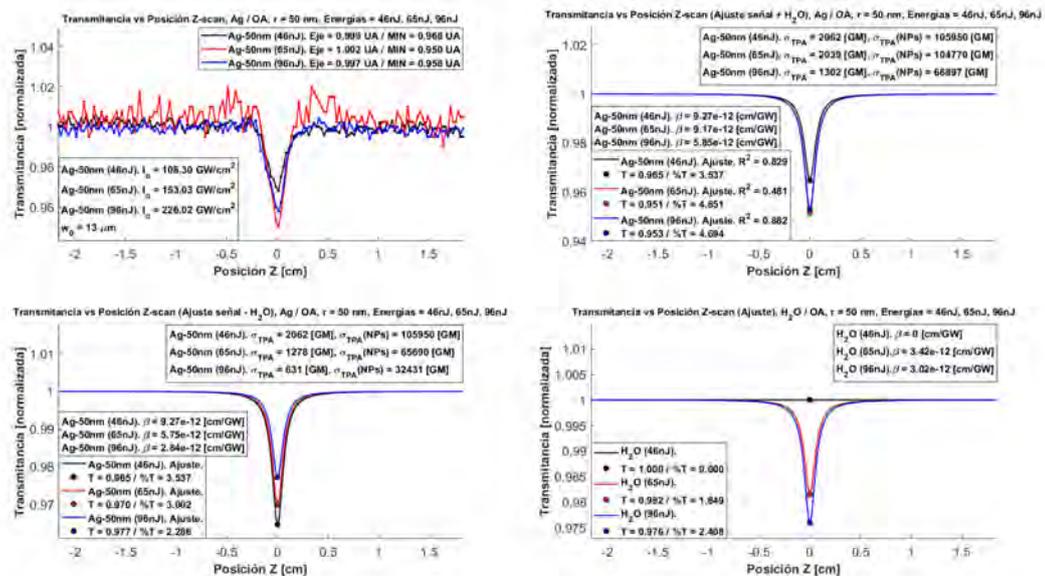


Figura 4-13. Curvas de transmitancia para cada energía de excitación en el sistema de NPs de 50 nm.

Como se puede ver a lo largo de los gráficos de esta sección, efectivamente las señales en 96 nJ tienen picos de transmitancia más pequeños que las señales de 65 nJ, de modo que el sistema se empieza a saturar, lo cual demuestra los resultados expuestos en los gráficos de la figura (4-10).

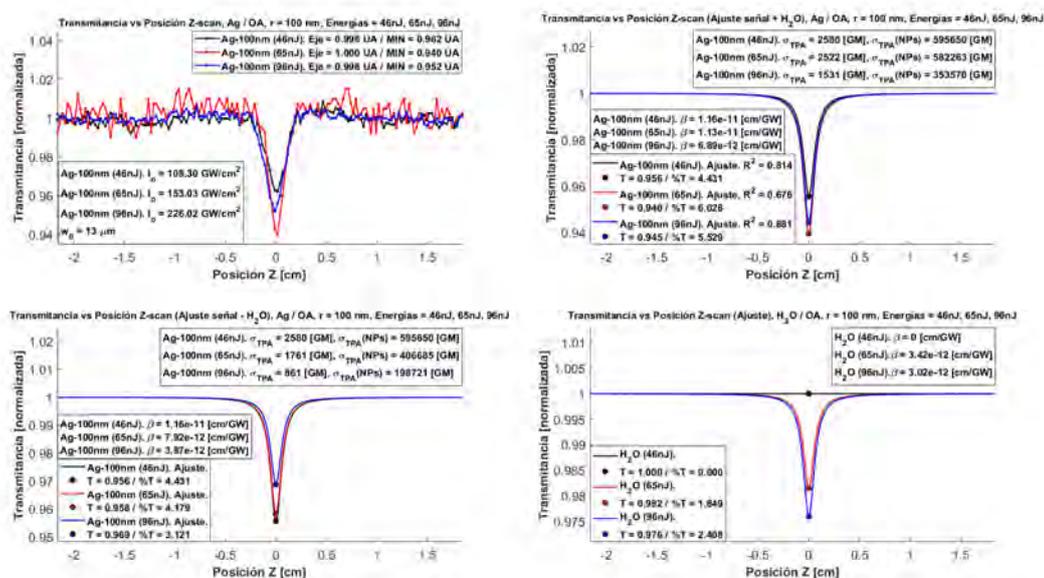


Figura 4-14. Curvas de transmittancia para cada energía de excitación en el sistema de NPs de 100 nm.

## 4.7. Valores de $\sigma_{TPA}$ reportados en la literatura

Con la finalidad de realizar un contraste respecto a la problemática que se plantea al inicio de la tesis, en la cual se manifiesta que existe una ambigüedad a la hora de presentar valores de TPACS, se presentan en la tabla (4-6) algunos valores reportados de referencias que tienen similitudes a los experimentos realizados en la investigación.

En estas tablas se presentan algunas referencias, de valores de TPACS para sistemas de NPs de plata, con ciertas similitudes experimentales en relación a la investigación. Si bien no todas las condiciones experimentales son iguales, cabe resaltar que la forma en la que presentan el valor de  $\sigma_{TPA}$  sufre problemas. No se expone que tipo de concentración usan, tampoco se mantienen los parámetros de excitación constantes en todo el conjunto de muestras examinadas. Lo anterior revela que los estudios sistemáticos de las propiedades de absorción no lineal, en partículas TPA, en función del tamaño de los sistemas (NPs) carecen de un control de todos los parámetros o bien su investigación es de otra índole. En comparación a la investigación expuesta en la presente tesis, en la que se revela que manteniendo los parámetros en el experimento constantes, es posible ver como evoluciona TPA al cambiar el tamaño de las NPs. Se puede observar que si bien hay referencias que estudian diferentes tamaños, en cada muestra (de un tamaño particular) cambian las propiedades de excitación, lo cual se traduce en un valor de TPACS independiente, es decir, sin correlación con el conjunto de muestras. Si bien los valores pueden estar bien, asumiendo que aunque no se especifique con claridad que tipo de concentración se use, no pueden ser usados como un modelo de referencia de absorción no lineal, ya que no hay forma de ser contrastadas, al menos bajo los objetivos buscados en la presente tesis.<sup>12</sup>

La investigación persigo desde su inicio no solo el problema de la ambigüedad en

<sup>12</sup>El no poder contrastar hace referencia a que para hacer una comparación de un conjunto de muestras (NPs) es necesario ver como evolucionan en conjunto bajo unas mismas condiciones experimentales, controlando solamente un parámetro, por ejemplo, el diámetro.

los valores de TPACS, sino también la forma de obtener un sistema modelo para el proceso de TPA en nanopartículas metálicas (plata). En este sentido tener control sobre los parámetros experimentales y buscar cambios en la señal no lineal mediante variaciones controladas de parámetros de la muestra o excitación, fueron los pilares que llevaron a erigir un conjunto controlado de muestras de NPs, caracterizado a nivel morfológico y óptico, y por consiguiente apto para ser tomado como referencia en el proceso de TPA.

Por último se incluye una tabla comparativa entre los valores de TPACS calculados mediante los dos tipos de densidad de NPs obtenidos en la sección (3.4.2). Particularmente usando los valores de densidad de nanopartículas de la tabla (3-7). La tabla (4-7) incluye los valores de  $\sigma_{TPA}$  para los métodos 1 y 2. Puede observarse que con los dos métodos la única diferencia que existe, es que los valores de  $\sigma_{TPA}$  se hacen más grandes, sin embargo las tendencias que se han expuesto a lo largo de toda la tesis son las mismas, hay por tanto un factor de conversión entre el valor de TPACS de cada método. Esto es pertinente mostrarlo ya que como se ha expuesto a lo largo de la tesis, el cálculo de TPACS conlleva muchos elementos en los cuales se puede introducir ambigüedad, así que se incluyen todos los valores que se pueden obtener, bajo los objetivos de la investigación, de  $\sigma_{TPA}$  con la finalidad de que el lector tenga las diferentes posibilidades de valores y la justificación del valor.

**Tabla 4-6.** Contraste de valores de  $\sigma_{TPA}$  reportados en la literatura y en este trabajo. Se presentan los mas significativos teniendo presente que se usa el mismo tipo de sistema, NPs de plata.

| SISTEMA         | $\beta$ [cm/W]         | $\sigma_{TPA}$ [GM]   | CONCENTRACIÓN              | EXCITACIÓN                                       | $\lambda$ [nm] | AMBIGÜEDAD | TÉCNICA | REF          |
|-----------------|------------------------|-----------------------|----------------------------|--------------------------------------------------|----------------|------------|---------|--------------|
| Ag-NPs (6 nm)   | $1,40 \times 10^{-11}$ | $1,32 \times 3$       | 0,03 [mg/mL]               | $I=3,59 \times 8$ [GW/cm <sup>2</sup> ]          | 740            | SI         | Z-SCAN  | 39           |
| Ag-NPs (1,2 nm) | -                      | $6,99 \times 5$       | 12 n mol [Ag/L]            | P=625 uW, t=110 fs                               | 810            | SI         | TPEF    | 76           |
| Ag-NPs (3 nm)   | $1,10 \times 10^{-7}$  | $2,90 \times 6$       | $1,21 \times 21$ [NPs/L]   | t=8 ns, wo=16nm, f=10Hz                          | 660            | SI         | Z-SCAN  | 42           |
| Ag-NPs (3 nm)   | $4,60 \times 10^{-7}$  | $2,50 \times 9$       | $5,5 \times 18$ [NPs/L]    | t=8 ns, wo=16nm, f=10Hz                          | 660            | SI         | Z-SCAN  | 42           |
| Ag-NPs (1,2 nm) | $5,00 \times 10^{-8}$  | $(0,06-0,8) \times 6$ | $(3-30) \times 21$ [NPs/L] | $I > 1000$ [GW/cm <sup>2</sup> ]                 | 480            | SI         | Z-SCAN  | 44           |
| Ag-NPs (2,4 nm) | $6,00 \times 10^{-7}$  | $(5-60) \times 6$     | $(5-40) \times 20$ [NPs/L] | $I=(0,5-3) \times 10^{-3}$ [GW/cm <sup>2</sup> ] | 480            | SI         | Z-SCAN  | 44           |
| Ag-NPs (2,8 nm) | $1,50 \times 10^{-7}$  | $(3-25) \times 6$     | $(3-20) \times 20$ [NPs/L] | $I=7 \times 10^{-3}$ [GW/cm <sup>2</sup> ]       | 480            | SI         | Z-SCAN  | 44           |
| Ag-NPs (10 nm)  | $3,03 \times 10^{-12}$ | $3,25 \times 3$       | $2,32 \times 19$ [NPs/L]   | $I=108$ [GW/cm <sup>2</sup> ]                    | 800            | NO         | Z-SCAN  | Este trabajo |
| Ag-NPs (30 nm)  | $4,23 \times 10^{-12}$ | $2,03 \times 4$       | $5,16 \times 18$ [NPs/L]   | $I=108$ [GW/cm <sup>2</sup> ]                    | 800            | NO         | Z-SCAN  | Este trabajo |
| Ag-NPs (50 nm)  | $9,27 \times 10^{-12}$ | $1,06 \times 5$       | $2,17 \times 18$ [NPs/L]   | $I=108$ [GW/cm <sup>2</sup> ]                    | 800            | NO         | Z-SCAN  | Este trabajo |
| Ag-NPs (100 nm) | $1,16 \times 10^{-11}$ | $5,96 \times 5$       | $4,84 \times 17$ [NPs/L]   | $I=108$ [GW/cm <sup>2</sup> ]                    | 800            | NO         | Z-SCAN  | Este trabajo |

**Tabla 4-7.** *Tabla comparativa entre los valores de  $\sigma_{TPA}$  calculados mediante el uso de los métodos 1 y 2 expuestos en la sección (3.4.2), particularmente en la tabla (3-7).*

| SISTEMA         | B [cm/W]               | Método 2           |                       | Método 1              |                       | EXCITACIÓN                  | $\lambda$ [nm] |
|-----------------|------------------------|--------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------------|----------------|
|                 |                        | S [GM]             | CONCENTRACIÓN [NPs/L] | S [GM]                | CONCENTRACIÓN [NPs/L] |                             |                |
| Ag-NPs (10 nm)  | $3,03 \times 10^{-12}$ | $3,25 \times 10^3$ | $2,32 \times 10^{19}$ | $1,77 \times 10^8$    | $5,00 \times 10^{14}$ | I=108 [GW/cm <sup>2</sup> ] | 800            |
| Ag-NPs (30 nm)  | $4,23 \times 10^{-12}$ | $2,03 \times 10^4$ | $5,16 \times 10^{18}$ | $6,86 \times 10^8$    | $2,00 \times 10^{13}$ | I=108 [GW/cm <sup>2</sup> ] | 800            |
| Ag-NPs (50 nm)  | $9,27 \times 10^{-12}$ | $1,06 \times 10^5$ | $2,17 \times 10^{18}$ | $4,91 \times 10^{10}$ | $4,00 \times 10^{12}$ | I=108 [GW/cm <sup>2</sup> ] | 800            |
| Ag-NPs (100 nm) | $1,16 \times 10^{11}$  | $5,96 \times 10^5$ | $4,84 \times 10^{17}$ | $4,43 \times 10^{11}$ | $7,00 \times 10^{11}$ | I=108 [GW/cm <sup>2</sup> ] | 800            |

# Conclusiones

En este capítulo se expondrán los alcances logrados en el trabajo, develando si fue posible responder a los objetivos del mismo, así también interpretar los resultados obtenidos en términos de la utilidad científica, tecnológica y práctica, evaluando no solo el valor empírico de los modelos planteados, sino el valor heurístico de los mismos. Además será pertinente entender los resultados finales del trabajo como elementos de gran valor para la actividad científica y la actividad académica en general.

Las conclusiones que se mostrarán en esta parte del trabajo serán de dos tipos: el primero, visto a destacar el valor práctico del trabajo, es decir, los resultados cuantitativos (numéricos) de variables físicas a los que se pudo llegar mediante el desarrollo del proyecto, y que representan la mayor parte de la producción fáctica del mismo. Por otra parte se presentarán conclusiones de tipo estructural, es decir, que responden al sentido del trabajo, y manifiestan o dan cuenta de las herramientas construidas para la descripción del fenómeno de absorción de dos fotones, además representan el aporte del autor al desarrollo ulterior de proyectos de investigación entorno a temáticas tales como: TPA z-scan, morfología de nanopartículas, propiedades ópticas no lineales de nanomateriales metálicos, influencia de las propiedades de los nanomateriales en las respuestas no lineales, entre otras más.

## Conclusiones de tipo teórico-práctico

### Aumento de la señal de TPA con el diámetro de las NPs

Las señales no lineales, de TPA, aumentan conforme aumenta el diámetro de las NPs, es decir, la señal es menor en NPs de 10 nm que en NPs de 30 nm y así hasta NPs de 100 nm, cuando se mantiene la cantidad de masa (Ag) como un parámetro constante. Puede observarse como van haciéndose más grandes los picos de las curvas de transmitancia z-scan para cada energía, conforme al aumento del diámetro de las nanopartículas, que era el parámetro que variaba en cada sistema. Los gráficos (4-4), (4-5) y (4-6) muestran dicho crecimiento. El anterior resultado permitió concluir que si bien cada muestra tiene la misma cantidad de masa de plata, el efecto de disminución en la señal de transmitancia debe estar referido a como la masa de plata se organiza en nanopartículas. En este sentido el efecto plasmónico aumenta al aumentar el tamaño de la nanopartícula, lo cual suena razonable en vista de que al tener más átomos de plata reunidos (es decir una nanopartícula más grande) la resonancia del plasmon se ve modificada, de tal forma que su banda de resonancia se discretiza y hay más densidad de estados para excitar. Como expone la ecuación (A-53) la probabilidad de transición

aumenta con la densidad de estados, además en esta ecuación TPACS es proporcional a esta densidad de probabilidad, por tanto un valor grande de  $\sigma_{TPA}$  implica una densidad de estados mayor, esto puede verse directamente en la ecuación (A-54).

De esta forma es posible atribuir el incremento de la absorción no lineal, conforme aumenta el diámetro, a la creación de nuevas líneas energéticas en la banda de resonancia del plasmón en cada muestra, tal que, la luz a 800 nm (con su ancho de banda) logra excitar más estados en nanopartículas de mayor tamaño, pero el efecto debe saturarse en un punto pues las NPs dejan de exhibir un efecto plasmónico intenso conforme aumenta su tamaño. En efecto, en el rango de estudio de la investigación (10 nm a 100 nm), ya que fuera de este rango de tamaños el estudio no tiene validez. Cabe mencionar que es posible vía la ecuación (4-13) realizar un trabajo a futuro para poder determinar el ancho de estas bandas de absorción, teniendo los valores experimentales de  $\sigma_{TPA}$  encontrados en esta investigación.

## Tendencias $\sigma_{TPA}$ vs $r$

Un de los objetivos de la presente tesis era encontrar como variaban los coeficientes de TPA con el parámetro del diámetro  $r$  de las NPs, en particular de  $\sigma_{TPA}$ . En este sentido la investigación se centró en encontrar estas tendencias y ver como afectaba el parámetro de la concentración en el valor de TPACS que se reporta. En la sección (4.3) se mostraron las relaciones de  $\beta$  vs  $r$  así también  $\sigma$  vs  $r$  para dos tipos de concentración: concentración de masa y concentración de NPs. Las tendencias revelan que los coeficientes de TPA aumentan conforme aumenta el diámetro del sistema (NPs). Para el caso de la tendencia del coeficiente de absorción no lineal  $\beta$  se encuentra un aumento, lo cual corresponde a que la no linealidad aumenta en el material visto como bulto, es decir a los átomos o NPs de plata como un conjunto. Por el lado de  $\sigma_{TPA}$  se hace referencia al aumento de la no linealidad conforme aumenta el diámetro y disminuye la densidad de las NPs, hay que tener presente que  $\sigma_{TPA}$  da información de la no linealidad del sistema por partícula individual, es decir, como es la respuesta de cada nanopartícula, cada átomo, etc; esto es lo que se denomina la respuesta intrínseca del material, la respuesta por sistema. Se puede observar como afectan los parámetros de diámetro y número en la respuesta de TPA y de esto concluir que si hay una dependencia de TPA con el diámetro de las NPs, como se mencionó líneas arriba, el aumento de la no linealidad se explicaba mediante el argumento de que conforme el diámetro de las NPs aumenta hay más cantidad de átomos de plata que permite la extensión de la banda de excitación, esto es, un incremento en la densidad de sistemas que puede ser excitados.

El tener estas relaciones permite visualizar como el sistema de NPs evoluciona en la propiedad no lineal de absorción de dos fotones, se logra tener un modelo de referencia de absorción no lineal compuesto por un sistema de nanopartículas de plata de 4 tamaños diferentes en la escala de nanómetros. Modelo que sirve de referencia para estudios relacionados a las propiedades no lineales en nanopartículas metálicas. La referencia comprende el tener caracterizado al conjunto de muestras en el proceso de TPA, conociendo parámetros esenciales a la hora de realizar un experimento, como ejemplo: que potencia se debe usar para una excitación centrada en 800 nm, en que rango de tamaños la no linealidad incrementa conforme incrementa el tamaño, que valores y en que rangos de errores de los coeficientes no lineales se deben esperar los resultados, que rango de error

en los tamaños proporcionan una linealidad dada, en que potencia la señal no lineal comienza a tener fallo, como la saturación o efecto de otro tipo hacen decrecer la señal de TPA, otra característica importante es lograr discriminar los valores de  $\sigma_{TPA}$  para cada tipo de concentración (concentración de masa y concentración de NPs) y con esto dar un avance en la ambigüedad que se tiene en la literatura al presentar valores de TPACS, así también conocer que concentraciones permiten tener un comportamiento de absorción de dos fotones. De forma general el estudio de este sistema de NPs produjo un sistema modelo caracterizado en TPA bajo las restricciones que se han planteado en la tesis.

Cabe finalmente señalar, como el conocimiento de  $\sigma_{TPA}$  provee un campo de investigación futura, teniendo presente su relación con los momentos dipolares de transición y el ancho energético del estado excitado, como puede verse en la ecuación (4-2). Por ejemplo un estudio de espectroscopia de estados vibracionales o rotacionales puede proporcionar información sobre el ancho energético del estado excitado y vía la ecuación (4-2), junto con los valores de  $\sigma_{TPA}$  reportados en la presente investigación, es posible estimar los momentos dipolares de las transiciones de TPA en nanopartículas de plata, para el rango de tamaños y energías que se estudiaron.

## Decremento de la señal no lineal a altas energías

El estudio permitió encontrar las fronteras que tienen el sistema de NPs en el proceso de TPA. Como puede verse en los gráficos del (4-11) al (4-14), las señales de transmitancia revelaron una saturación del efecto de absorción no lineal para la energía de 96 nJ. Si bien se esperaba que al ir aumentando la energía de excitación la señal incrementara, el estudio arrojó lo contrario, al parecer las NPs comienzan a presentar saturación de absorción u otro fenómeno cuyo efecto sea el de disminuir la absorción no lineal. Para las energías de 46 nJ y 65 nJ hay un incremento de la señal, y según esta tendencia, se esperaba un aumento de tipo cuadrático, según se predice en (4-14). Sin embargo la señal a 96 nJ disminuyó al punto de quedar por debajo de la señal de 65 nJ.

Es interesante notar también que la respuesta del agua también disminuye al aumentar la energía, por tanto el efecto de saturación o disminución de la intensidad de transmitancia también se presenta en el agua. Si bien no se realizaron más potencias de excitación para verificar correctamente que existe una saturación, se puede visualizar que a 96 nJ la señal no lineal es fundamentalmente la del agua, apantallando grandemente la respuesta de las NPs. Otra forma de ver lo anterior es fijarse en el gráfico (4-10) en el cual las tasas de absorción para la energía de excitación de 96 nJ aumentan, pero no lo suficiente como para seguir la relación (4-14), que es ampliamente conocida y que da cuenta de la no linealidad del proceso de TPA (los fenómenos no lineales de tercer orden son dependiente de la intensidad a la segunda potencia), esto también puede deducirse de las ecuaciones (1-58) y (1-59) con el análisis previo a su deducción.

En conclusión el sistema de nanopartículas de plata de 10 nm, 30 nm, 50 nm y 100 nm es óptimo para el proceso de TPA en el rango de energías de 45 nJ a 65 nJ. Un estudio futuro en donde se analicen más potencias en este rango, permitirá tener mejores relaciones que las representadas en la figura (4-10), y poder visualizar en detalle la ecuación (4-14).

## Conclusiones de tipo estructural

### Sistema idóneo

Si bien el estudio buscaba un sistema de muestras con la característica especial de tener una forma (morfología) bien definida, es plausible mencionar que se realizaron las pruebas pertinentes para evaluar si el sistema escogido, NPs Ag, era apto para el estudio. En orden de hacer esto se realizó una serie de consultas con el fabricante [52] en relación a las propiedades ópticas y morfológicas básicas, y se realizaron mediciones independientes a las que proveía el fabricante para verificar su información, tales como: espectroscopia UV-VIS para conocer la banda de absorción de cada muestra y compararla, tanto en longitud de onda como en densidad óptica, con los datos del fabricante, encontrando buenas similitudes, y aunque el sistema ya tenía algunos años de ser adquirido, las NPs se habían conservado en refrigeración y tenía en esencia las mismas propiedades de absorción. Por otra parte se realizó un estudio de morfología de nanopartículas, mediante la creación de un algoritmo de reconocimiento de partículas, este programa permitía encontrar la geométrica de las NPs, hallar su diámetro medio mediante la generación de un histograma de tamaños y encontrar la densidad de NPs, toda la información que genera el programa es plasmada en gráficos y datos exportados como archivos de texto, esto en función de que puedan ser usados para diferentes fines por el usuario del programa. De forma general la investigación partió del presupuesto de tener un sistema bien comportado pero fue necesario estudiar estas propiedades básicas para que las mediciones planteadas a realizar tuviesen éxito, o bien a la base se tuviera información tangible para sospechar de que se podría tenerse éxito en las mediciones.

### Repetibilidad de las mediciones

Un aspecto de gran relevancia en la investigación, es que las mediciones eran repetibles. Ante esto hay que mencionar que previo a los resultados finales, se dio una etapa de aprendizaje de la técnica, teniendo múltiples fallos, errores, malas señales, resultados poco provechosos, pero que revelan como se forma una habilidad experimental y como el experimento representa, más allá de la posibilidad de comprobar una hipótesis, una oportunidad para abrir el campo del entendimiento y aprendizaje de un fenómeno en particular. La facultad de realizar múltiples mediciones y errar, hizo posible encontrar los elementos necesarios y suficientes para saber como hacer correctamente el experimento, entre esto se encuentra por ejemplo: tener una plena seguridad de la alineación del sistema, lo cual se lograba con la referencia del disulfuro de carbono, también verificando que todos los sistemas estuviesen coordinados y en condiciones óptimas para medir, así mismo tener especial cuidado en el procedimiento de medición. Para el caso de esta investigación se busco realizar mediciones que dieran resultados seguros, y en el sentido de efectuar esto, cada vez que se realizaba una medición<sup>13</sup> se volteaba la celda donde estaba la muestra, y probar que la señal efectivamente provenía de la muestra y no de un defecto de la celda, entre otras cosas.

Bajo los elementos mencionados arriba se pudo tener mediciones en las cuales se veía repetibilidad, lo cual se presenta a lo largo de los resultados mostrados en el análisis y

<sup>13</sup>Una medición se refiere a un barrido completo de la técnica z-scan.

resultados. En cada barrido z-scan se obtenían señales similares, que arrojaban coeficiente no lineales bastantes cercanos. Además se realizó el experimento en un día diferente y los resultados fueron similares, en efecto, se notó que las mediciones tenían forma de ser repetidas y que en realidad era la señal buscada, es decir la señal no lineal de absorción de dos fotones.

## Aportes del autor de la tesis a la investigación

Si bien el desarrollo de la investigación ha sido un búsqueda de herramientas y desarrollo de habilidad y conocimiento entre el autor de la tesis, su asesor y colaboradores, hay un aporte que el autor ha hecho a la investigación que tiene relevancia mencionar.

Un aspecto que generalmente no se muestra o menciona directamente en un trabajo, es todo el sistema de procesamiento de datos, el cual es uno de los aspectos de mayor peso a la hora de presentar los resultados, así mismo como en el momento de ser calculados. El aporte del autor al trabajo ha sido la creación de una serie de algoritmos, programas en función de solucionar problemas particulares.

Por una parte se creó un sistema de algoritmos para el procesamiento de las señales de transmitancia en la técnica z-scan en tiempo real, lo cual permitía optimizar el proceso de medición, ya que inmediatamente se tenía una traza o conjunto de trazas, se podían graficar y realizar todos los cálculos pertinentes, tales como: cálculo de coeficientes no lineales, gráficos de señales de transmitancia y cálculo de tendencias, exportación de datos en archivos de texto y gráficos, análisis de imagen, entre otras herramientas más que agilizaban grandemente el procesado e interpretación de los datos.

Por otra parte se desarrolló un algoritmo para el análisis de imágenes SEM. Este algoritmo permitía encontrar de manera rápida un conteo de las partículas (objetos) presentes en la imagen SEM, además generar un histograma de tamaños con el cual se obtenía el diámetro de medio de cada muestra de nanopartículas, también permitía encontrar la densidad de nanopartículas. Todos los datos se podían exportar en gráficos y archivos en plano.

De esta forma el autor da su aporte al desarrollo de la tesis, aparte de la elaboración de la misma, generando este conjunto de algoritmos que representan elementos que hacen de la investigación un proceso cada vez más óptimo, en el sentido de la rapidez en el procesamiento de los datos. Así mismo revelan la inquietud del autor por entender paso a paso los procesos de tratamiento de datos. En principio fueron estos algoritmos el aporte propio del autor al proyecto, en la medida que es consiente que los cálculos matemáticos llevados a cabo se encuentran en libros de texto y artículos, si bien no en el orden que aquí se presentan y bajo el sentido propio del trabajo. Son pues los algoritmos una estrategia computacional que diseña e implemente el autor con el objetivo de realizar una optimización en el procesado de datos en la investigación del proceso de TPA en nanopartículas de plata.

## El valor del experimento en el presente trabajo

En esta última parte se presentará una pequeña reflexión en trono a la concepción del experimento en este trabajo.

“Los alumnos y el profesor, al igual que los científicos, van al laboratorio para interrogar a la naturaleza con el fin de confirmar o rechazar sus hipótesis. Cuando el científico va al laboratorio para hacer un experimento, él sabe ya, o mejor, cree saber, lo que sucederá” [64]. Este señalamiento lo hace Kant en el prólogo de la segunda edición de su *Crítica de la razón pura*. Llama la atención sobre el hecho de que no es posible conocer sino aquello que la razón ya sabía previamente. El experimento tiene el papel de confirmar o falsear las hipótesis que el científico ha construido sobre la base de sus idealizaciones acerca del Mundo de la Vida. El instrumental y la forma como éste se ha dispuesto son ya una consecuencia de esta idealización. [65].

Esta es la postura más común que se le asigna al experimento, como aquella actividad en la cual se confirma, prueba o rechaza una hipótesis, lo cual reproduce la noción habitual del experimento en la ciencia. Sin embargo el experimento puede tener una connotación diferente, o bien puede tener una visión más amplia, si se tiene presente que en el proceso de realizar un experimento (concibiendo éste no solo al instrumento de medida, montaje, sino a la serie de actividades entorno a las cuales se describe un fenómeno observado) se forjan ideas, se construyen conceptos, así también se organiza la experiencia y se amplían los fenómenos mismos de observación. En este sentido el experimento es una actividad en la cual se desarrolla una capacidad de observar la naturaleza, de hacerse preguntas sobre ella, así también de imaginar respuestas; la actividad experimental es un ambiente mismo de creación y no solo de exposición de resultados acerca de la falsificación o aprobación de hipótesis.

Esta perspectiva del experimento es la que el autor del presente trabajo asume, pues como se pudo ver a lo largo del desarrollo del mismo, no se pretendía solo dar respuesta a alguna hipótesis particular, sino mediante el proceso de medición y la descripción del mismo realizar un análisis del fenómeno de TPA, permitiendo con esto realizar formalizaciones conceptuales entorno a la absorción no lineal, tales como las expuestas en el capítulo cuarto del presente escrito. Por lo anterior la idea de este trabajo era exponer que los procesos experimentales logran llegar a consolidar ideas entorno a un fenómeno y que adquieren sentido para el estudiante más que con el objetivo habitual de comprobar si una teoría, hipótesis es satisfactoria con las observaciones.

# Trabajo futuro

## Sobre la posibilidad de obtener TPA mediante fotones entrelazados

La teoría de perturbaciones de segundo orden predice que la tasa de absorción de dos fotones por molécula tiene dos componentes: la primera parte se halla en una variación lineal con la densidad de flujo de fotones ETPA (fotones entrelazados) y la segunda parte, en una variación cuadrática (fotones aleatorios) [20], tal como se puede ver en la siguiente ecuación

$$R = \sigma_e \Phi + \delta_r \Phi^2. \quad (4-15)$$

La tendencia lineal incluye la sección transversal de absorción de dos fotones entrelazados  $\sigma_e$ , que representa la probabilidad de transición de un estado inicial  $|i\rangle$  a un estado final  $|f\rangle$  a través de un estado virtual intermedio  $||V\rangle$  mediante fotones entrelazados. De igual manera la tendencia cuadrática representa la probabilidad de transición  $\delta_r$  pero con fotones aleatorios. La raíz de la dependencia cuadrática y lineal radica en que con el uso de fotones entrelazados se dispone de parejas de fotones gemelos, por tanto, el proceso de absorción de dos fotones puede ser alcanzado con menos densidad de fotones a diferencia del uso de fotones aleatorios, en el cual se requieren altas densidades de fotones [19].

En este sentido un trabajo a futuro de gran campo de acción, sería trabajar en la posibilidad de obtener TPA mediante fuentes de luz no clásicas, fotones entrelazados. El trabajo estaría orientado a realizar la técnica experimental de ETPA (absorción de dos fotones entrelazados) del tipo desarrollado en el montaje experimental [66,67] para demostrar ETPA en el régimen de bajo flujo de fotones para muestras que presentan absorción de dos fotones, con el cual es posible dar una medida de  $\sigma_e$  y caracterizar la transición. Por ejemplo sería de gran impacto probar si en los sistemas nanométricos, como nanopartículas metálicas, puede ser lograda la absorción de dos fotones vía fotones entrelazados.

Se estudiaría la relación entre la tasa de absorción de dos fotones y la densidad de fotones, buscando experimentalmente la tendencia lineal planteada en el modelo teórico, para diferentes materiales. En forma general la técnica para medir ETPACS está basada en la detección de pares de fotones transmitidos por el sistema (muestra) mediante el uso de un circuito de cuentas de coincidencia. La importancia práctica radica en que la espectroscopia y microscopia de dos fotones ha sido restringida al uso de fuentes de alta potencia óptica, debido a la baja eficiencia de los efectos de TPA [66]. De este modo la implementación de fuentes de luz correlacionadas (no clásicas), en función de obtener

TPA, es una alternativa prometedora ya que se requiere fuentes de baja densidad de flujo de fotones, es decir, fuente de luz de baja potencia.

Se realizaron algunas mediciones de ETPA para Rodamina 6G (R6G) obteniendo la tendencia lineal expuesta por (4-3), sin embargo no se realizaron mediciones en nanopartículas de plata a causa de carencia de tiempo. Se espera a futuro poder seguir refinando la técnica y obtener valores de la sección transversal de absorción de dos fotones entrelazados para diferentes tipos de materiales.

## Termoterapia mediante absorción de dos fotones

Los procesos de desactivación tienen aplicaciones de interés en donde el material no emite luz mediante absorción de dos fotones, como es el caso de las NPs. Por ejemplo existen aplicaciones de gran impacto que usan los efectos no radiactivos de las nanopartículas metálicas como forma de calentamiento no invasivo. La idea se fundamenta en la posibilidad de calentar regiones, por ejemplo de un tejido, sin tocarle con ningún elemento quirúrgico, calentador u otro elemento invasivo, a través del uso de la propiedad de absorber luz (energía) y eliminarla (desactivarse) mediante calentamiento. Propiedad que poseen las NPs metálicas. Lo anterior se traduce en una forma selectiva de calentamiento [72, 73]. Ahora teniendo presente que las bandas plasmónicas de las NPs de la presente investigación se hallan en el rango visible del espectro electromagnético<sup>14</sup> la excitación se hace en este rango de longitudes de onda. Pero si se usa el proceso de TPA, es posible excitar en una longitud de onda donde no absorben, y lograr el efecto de calentamiento, ya que se puede absorber luz mediante absorción de dos fotones. Lo anterior es de gran interés, puesto que se puede excitar un tejido, con indicativo de algún tumor o daño y la funcionalización de NPs al tejido de estudio, mediante radiación infrarroja, por ejemplo de 1000 nm, para lograr absorción de dos fotones en la región de 500 nm, mediante absorción de dos fotones. Ya que la radiación infrarroja penetra más en el tejido, se puede llegar a sectores más profundos del mismo sin necesidad de tocarlo, y eliminar así, el tumor o daño vía calentamiento.

Como se puede ver las nanopartículas abren un campo de aplicaciones muy fructífero mediante el mecanismo de disipación vía calentamiento. La capacidad de integrar nanopartículas metálicas en sistemas biológicos ha tenido el mayor impacto en biología y biomedicina, ya que se han convertido en mecanismos de sensado (sensores) [74]. Explotar esta propiedad selectiva de calentamiento es un camino de investigación en curso y que propone aplicaciones diversas, entre ellas puede nombrarse como ejemplo: determinación de la dinámica térmica de células o sistemas celulares, calentamiento de fluidos mediante el proceso de desactivación térmico de nanopartículas metálicas, ablación de tumores o tejido dañino, entre otros más [75].

---

<sup>14</sup>Y en general para cualquier sistema de NPs cuya banda plasmónica se halla en el visible o UV.

# Bibliografía

- [1] L. Aparicio-Ixta, M. Rodríguez, and G. Ramos-Ortiz, Organic Nanomaterials with Two-Photon Absorption Properties for Biomedical Applications, O. Shulika and I. Sukhoivanov, Eds. Dordrecht: Springer Netherlands, 2016.
- [2] E. A. Roco, “Generación de imágenes de microestructuras fluorescentes: un estudio comparativo entre agentes de contraste basados en puntos cuánticos y nanoagregados orgánicos.n,” Master’s thesis, Tesis Maestría, Centro de Investigaciones en Óptica, A.C., León, Guanajuato, México, 2016.
- [3] W. Denk, J. Strickler, and W. Webb, “Two-photon laser scanning fluorescence microscopy,” Science, vol. 248, no. 4951, pp. 73–76, 1990. [Online]. Available: <http://science.sciencemag.org/content/248/4951/73>
- [4] V. Daria, O. Nakamura, C. Palmes-Saloma, and S. Kawata, “Enhanced depth penetration in imaging of turbid biological samples by two-photon fluorescence microscopy,” Japanese Journal of Applied Physics, vol. 37, no. 8A, p. L959, 1998. [Online]. Available: <http://stacks.iop.org/1347-4065/37/i=8A/a=L959>
- [5] B. E. Saleh and M. C. Teich, Fundamental of Photonics, 2nd ed. John Wiley andsons, 1991.
- [6] W. Kaiser and C. G. B. Garrett, “Two-photon excitation in  $\text{CaF}_2: \text{Eu}^{2+}$ ,” Phys. Rev. Lett., vol. 7, pp. 229–231, Sep 1961. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.7.229>
- [7] M. Göppert-Mayer, “Über elementarakte mit zwei quantensprüngen,” Annalen der Physik, vol. 401, no. 3, pp. 273–294. [Online]. Available: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/andp.19314010303>
- [8] C. Xu and W. W. Webb, “Measurement of two-photon excitation cross sections of molecular fluorophores with data from 690 to 1050 nm,” J. Opt. Soc. Am. B, vol. 13, no. 3, pp. 481–491, Mar 1996. [Online]. Available: <http://josab.osa.org/abstract.cfm?URI=josab-13-3-481>
- [9] N. S. Makarov, M. Drobizhev, and A. Rebane, “Two-photon absorption standards in the 550–1600 nm excitation wavelength range,” Opt. Express, vol. 16, no. 6, pp. 4029–4047, Mar 2008. [Online]. Available: <http://www.opticsexpress.org/abstract.cfm?URI=oe-16-6-4029>
- [10] N. He, B. Li, H. Zhang, J. Hua, and S. Jiang, “Synthesis, two-photon absorption and optical limiting properties of new linear and multi-branched bithiazole-based

- derivatives,” *Synthetic Metals*, vol. 162, no. 1, pp. 217 – 224, 2012. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S037967791100511X>
- [11] D. Peralta, “MOLÉCULA ORGÁNICA, SENSOR COLORIMÉTRICO, ESPECTROSCOPÍA UV-VIS, IÓN METÁLICO,” Master’s thesis, Tesis Doctorado, Centro de Investigaciones en Óptica, A.C., León, Guanajuato, México, 2017.
- [12] S. W. . R. L. Caret, *Química organica*. HARLA S.A. de C.V., 1984.
- [13] R. W. Boyd, *Nonlinear Optics*, 3rd ed. Elsevier Inc, 2008.
- [14] Shen, *The Principles of Nonlinear Optics*, 1st ed. John Wiley and Sons. Inc, 2003.
- [15] P. A. Franken, A. E. Hill, C. W. Peters, and G. Weinreich, “Generation of optical harmonics,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 7, pp. 118–119, Aug 1961. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.7.118>
- [16] T. H. Maiman, “Optical and microwave-optical experiments in ruby,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 4, pp. 564–566, Jun 1960.
- [17] J. Jackson, *Classical Electrodynamics*, 3rd ed. John Wiley and Sons. Inc, 1962.
- [18] ———, *Classical Electromagnetics Radiation*, 3rd ed. John Wiley and Sons. Inc, 1995.
- [19] F. Lissandrin, B. E. A. Saleh, A. V. Sergienko, and M. C. Teich, “Quantum theory of entangled-photon photoemission,” *Phys. Rev. B*, vol. 69, p. 165317, Apr 2004. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.69.165317>
- [20] H.-B. Fei, B. M. Jost, S. Popescu, B. E. A. Saleh, and M. C. Teich, “Entanglement-induced two-photon transparency,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 78, pp. 1679–1682, Mar 1997. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.78.1679>
- [21] J. Javanainen and P. L. Gould, “Linear intensity dependence of a two-photon transition rate,” *Phys. Rev. A*, vol. 41, pp. 5088–5091, May 1990. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.41.5088>
- [22] D. J. Griffiths, *Introduction to Quantum Mechanics*, 3rd ed. Prentice Hall, Inc, 1995.
- [23] D. Oulianov, I. Tomov, A. Dvornikov, and P. Rentzepis, “Observations on the measurement of two-photon absorption cross-section,” *Optics Communications*, vol. 191, no. 3, pp. 235 – 243, 2001.
- [24] J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, 3rd ed. Springer US, 2006.
- [25] F. H. D. A. Skoog and T. A. Nieman, *Principios de analisis instrumental*, 5th ed. McGRAW-HILL, 2001.
- [26] L. Aparicio, “FABRICATION OF FLUORESCENT NANOSTRUCTURED ORGANIC MATERIALS AND THEIR APPLICATION AS CONTRAST AGENTS IN CONFOCAL AND TWO-PHOTON MICROSCOPY,” Master’s thesis, Tesis Doctorado, Centro de Investigaciones en Óptica, A.C., León, Guanajuato, México, 2016.

- [27] A. W. Achtstein, J. Hennig, A. Prudnikau, M. V. Artemyev, and U. Woggon, "Linear and two-photon absorption in zero- and one-dimensional cds nanocrystals: Influence of size and shape," The Journal of Physical Chemistry C, vol. 117, no. 48, pp. 25 756–25 760, 2013.
- [28] J. Chen, K. Židek, P. Chábera, D. Liu, P. Cheng, L. Nuuttila, M. J. Al-Marri, H. Lehtivuori, M. E. Messing, K. Han, K. Zheng, and T. Pullerits, "Size- and wavelength-dependent two-photon absorption cross-section of cspbbr3 perovskite quantum dots," The Journal of Physical Chemistry Letters, vol. 8, no. 10, pp. 2316–2321, 2017.
- [29] X. Feng, X. Li, Z. Li, and Y. Liu, "Size-dependent two-photon absorption in circular graphene quantum dots," Opt. Express, vol. 24, no. 3, pp. 2877–2884, Feb 2016. [Online]. Available: <http://www.opticsexpress.org/abstract.cfm?URI=oe-24-3-2877>
- [30] S. Krishnan, K. Shafakath, R. Philip, and N. Kalarikkal, "Size dependent nonlinear optical properties of ycro3 nanosystems," AIP Conference Proceedings, vol. 1576, no. 1, pp. 138–140, 2014.
- [31] X. Feng and W. Ji, "Shape-dependent two-photon absorption in semiconductor nanocrystals," Opt. Express, vol. 17, no. 15, pp. 13 140–13 150, Jul 2009.
- [32] X. Li, J. van Embden, J. W. M. Chon, and M. Gu, "Enhanced two-photon absorption of cds nanocrystal rods," Applied Physics Letters, vol. 94, no. 10, p. 103117, 2009.
- [33] E. Rothenberg, Y. Ebenstein, M. Kazes, and U. Banin, "Two photon fluorescence microscopy of single semiconductor quantum rods: Direct observation of highly polarized nonlinear absorption dipole," The Journal of Physical Chemistry B, vol. 108, no. 9, pp. 2797–2800, 2004.
- [34] A. V. Fedorov, A. V. Baranov, and K. Inoue, "Two-photon transitions in systems with semiconductor quantum dots," Phys. Rev. B, vol. 54, pp. 8627–8632, Sep 1996.
- [35] L. A. Padilha, J. Fu, D. J. Hagan, E. W. V. Stryland, C. L. Cesar, L. C. Barbosa, and C. H. B. Cruz, "Two-photon absorption in cdte quantum dots," Opt. Express, vol. 13, no. 17, pp. 6460–6467, Aug 2005.
- [36] H.-D. Deng, G.-C. Li, Q.-F. Dai, M. Ouyang, S. Lan, V. A. Trofimov, and T. M. Lysak, "Size dependent competition between second harmonic generation and two-photon luminescence observed in gold nanoparticles," Nanotechnology, vol. 24, no. 7, p. 075201, 2013.
- [37] S. Perumbilavil, K. Sridharan, A. R. Abraham, H. P. Janardhanan, N. Kalarikkal, and R. Philip, "Nonlinear transmittance and optical power limiting in magnesium ferrite nanoparticles: effects of laser pulsewidth and particle size," RSC Adv., vol. 6, pp. 106 754–106 761, 2016.
- [38] "Nonlinear optical studies of inorganic nanoparticles–polymer nanocomposite coatings fabricated by electron beam curing," Optics and Laser Technology, vol. 79, pp. 24 – 31, 2016.
- [39] "Enhanced two-photon absorption property of silver nanoparticle aggregates induced by a thioether derivative," Optical Materials, vol. 62, pp. 485 – 493, 2016.

- [40] “Non linear optical investigations of silver nanoparticles synthesised by curcumin reduction,” *Optical Materials*, vol. 73, pp. 384 – 387, 2017.
- [41] C.-K. Lim, X. Li, Y. Li, K. L. M. Drew, J. P. Palafox-Hernandez, Z. Tang, A. Baev, A. N. Kuzmin, M. R. Knecht, T. R. Walsh, M. T. Swihart, H. Ågren, and P. N. Prasad, “Plasmon-enhanced two-photon-induced isomerization for highly-localized light-based actuation of inorganic/organic interfaces,” *Nanoscale*, vol. 8, pp. 4194–4202, 2016.
- [42] P. Ferrari, S. Upadhyay, M. V. Shestakov, J. Vanbuel, B. De Roo, Y. Kuang, M. Di Vece, V. V. Moshchalkov, J.-P. Locquet, P. Lievens, and E. Janssens, “Wavelength-dependent nonlinear optical properties of ag nanoparticles dispersed in a glass host,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 121, no. 49, pp. 27 580–27 589, 2017.
- [43] X.-F. Jiang, Y. Pan, C. Jiang, T. Zhao, P. Yuan, T. Venkatesan, and Q.-H. Xu, “Excitation nature of two-photon photoluminescence of gold nanorods and coupled gold nanoparticles studied by two-pulse emission modulation spectroscopy,” *The Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 4, no. 10, pp. 1634–1638, 2013.
- [44] H. H. Mai, V. E. Kaydashev, V. K. Tikhomirov, E. Janssens, M. V. Shestakov, M. Meledina, S. Turner, G. Van Tendeloo, V. V. Moshchalkov, and P. Lievens, “Nonlinear optical properties of ag nanoclusters and nanoparticles dispersed in a glass host,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 118, no. 29, pp. 15 995–16 002, 2014.
- [45] J.-L. Kan, Y. Jiang, A. Xue, Y.-H. Yu, Q. Wang, Y. Zhou, and Y.-B. Dong, “Surface decorated porphyrinic nanoscale metal–organic framework for photodynamic therapy,” *Inorganic Chemistry*, vol. 57, no. 9, pp. 5420–5428, 2018.
- [46] “Lighting the way to see inside two-photon absorption materials: Structure-property relationship and biological imaging,” *Materials (Basel)*, vol. 10, 2017.
- [47] E. W. V. Stryland and M. Sheik-Bahae, “Z-scan measurements of optical nonlinearities,” *Characterization Techniques and Tabulations for Organic Nonlinear Materials*, pp. 655–692, April 1998.
- [48] I. Moreels, Z. Hens, P. Kockaert, J. Loicq, and D. Van Thourhout, “Spectroscopy of the nonlinear refractive index of colloidal pbse nanocrystals,” *Applied Physics Letters*, vol. 89, no. 19, p. 193106, 2006. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1063/1.2385658>
- [49] M. Sheik-Bahae, A. A. Said, T. . Wei, D. J. Hagan, and E. W. V. Stryland, “Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam,” *IEEE Journal of Quantum Electronics*, vol. 26, no. 4, pp. 760–769, April 1990.
- [50] C. Xu and W. W. Webb, “Measurement of two-photon excitation cross sections of molecular fluorophores with data from 690 to 1050 nm,” *J. Opt. Soc. Am. B*, vol. 13, no. 3, pp. 481–491, Mar 1996. [Online]. Available: <http://josab.osa.org/abstract.cfm?URI=josab-13-3-481>
- [51] M. G. Capeluto, M. C. Marconi, E. Luzzi, and M. G. Crespo, *Anales AFA*, vol. 14.

- [52] nanoComposix. (2018) Home. [Online]. Available: <https://nanocomposix.com/>
- [53] C. de Investigaciones en Optica A.C. (2018) Equipos de uso comun. [Online]. Available: [https://www.cio.mx/equipo\\_uso\\_comun\\_orden-laboratorio.php](https://www.cio.mx/equipo_uso_comun_orden-laboratorio.php)
- [54] Z. T. Inc. (2018) Zaber logo simplifying motion control. [Online]. Available: <https://www.zaber.com/products/linear-stages/T-LSR/details/T-LSR450B>
- [55] I. Thorlabs. (2018) Digital handheld optical power and energy meter console. [Online]. Available: [https://www.thorlabs.com/newgroupage9.cfm?objectgroup\\_id=3341](https://www.thorlabs.com/newgroupage9.cfm?objectgroup_id=3341)
- [56] C. LaFratta, J. Fourkas, T. Baldacchini, and R. Farrer, “Multiphoton fabrication,” *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 46, no. 33, pp. 6238–6258.
- [57] S. Kawata and Y. Kawata, “Three-dimensional optical data storage using photochromic materials,” *Chemical Reviews*, vol. 100, no. 5, pp. 1777–1788, 2000, pMID: 11777420. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1021/cr980073p>
- [58] C. W. Spangler, “Recent development in the design of organic materials for optical power limiting,” *J. Mater. Chem.*, vol. 9, pp. 2013–2020, 1999. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1039/A902802A>
- [59] R. Cicchi and F. S. Pavone, “Non-linear fluorescence lifetime imaging of biological tissues,” *Analytical and bioanalytical chemistry*, vol. 400, no. 9, p. 2687—2697, July 2011. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1007/s00216-011-4896-4>
- [60] H. Yu, Y. Xiao, and L. Jin, “A lysosome-targetable and two-photon fluorescent probe for monitoring endogenous and exogenous nitric oxide in living cells,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 134, no. 42, pp. 17 486–17 489, 2012, pMID: 23043509. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1021/ja308967u>
- [61] S. L. Meyer, *Data Analysis for Scientists and Engineers*. John Willey and Sons, Inc., 1975.
- [62] S. Rabinovich, *Measurement Error Theory and Practice*. American Institute of Physics, 1995.
- [63] I. Thorlabs. (2018) Matlab documentation. [Online]. Available: <https://es.mathworks.com/help/matlab/>
- [64] I. Kant, *Crítica de la Razón Pura*. EdicionesCohhue S R I, 2007.
- [65] C. Lineamientos curriculares Ciencias Naturales y Educación Ambiental, Bogotá. (2014) Currículo para la excelencia y la formación integral. [Online]. Available: [http://repositorios.educacionbogota.edu.co/jspui/bitstream/123456789/486/1/CIENCIAS\\_NATURALES.pdf](http://repositorios.educacionbogota.edu.co/jspui/bitstream/123456789/486/1/CIENCIAS_NATURALES.pdf)
- [66] D.-I. Lee and T. Goodson, “Entangled photon absorption in an organic porphyrin dendrimer,” *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 110, no. 51, pp. 25 582–25 585, 2006.

- [67] M. R. Harpham, z. Süzer, C.-Q. Ma, P. Bäuerle, and T. Goodson, “Thiophene dendrimers as entangled photon sensor materials,” Journal of the American Chemical Society, vol. 131, no. 3, pp. 973–979, 2009.
- [68] Y. Fu and M. Qiu, Opticcal Properties of Nano Structures. Pan Standford Publishing Pte. Ltd, 2011.
- [69] JAMEADOR. (2013) Nombrando los compuestos orgÁnicos. [Online]. Available: <https://cienciaintemisolita.wordpress.com/author/jameador/>
- [70] Wikipedia. (2017) Benceno. [Online]. Available: <https://es.wikipedia.org/wiki/Benceno>
- [71] C. F. C. R. H. Sampieri and P. B. Lucio, Metodología de la investigación, year=.
- [72] I. H. El-Sayed, X. Huang, and M. A. El-Sayed, “Selective laser photo-thermal therapy of epithelial carcinoma using anti-egfr antibody conjugated gold nanoparticles,” Cancer Letters, vol. 239, no. 1, pp. 129 – 135, 2006.
- [73] D. O’Neal, L. R. Hirsch, N. J. Halas, J. Payne, and J. L. West, “Photo-thermal tumor ablation in mice using near infrared-absorbing nanoparticles,” Cancer Letters, vol. 209, no. 2, pp. 171 – 176, 2004.
- [74] P. K. Jain, X. Huang, I. H. El-Sayed, and 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, vol. 41, no. 12, pp. 1578–1586.
- [75] A. I. C. YouTube, Tele con Ciencia. (2016) La plasmónica y sus aplicaciones. [Online]. Available: [https://www.youtube.com/watch?v=66-IwYBtp\\_0&t=303s](https://www.youtube.com/watch?v=66-IwYBtp_0&t=303s)
- [76] N. Abeyasinghe, S. Kumar, K. Sun, J. F. Mansfield, R. Jin, and T. Goodson, “Enhanced emission from single isolated gold quantum dots investigated using two-photon-excited fluorescence near-field scanning optical microscopy,” Journal of the American Chemical Society, vol. 138, no. 50, pp. 16 299–16 307, 2016.
- [77] K. Martti and Z. A. V., “Nonlinear plasmonics,” Nature Photonics, vol. 6, p. 737–748, 2012.

# Apéndice A

## Anexo: Teoría cuántica del proceso de absorción simple y de dos fotones

### A.1. Teoría de absorción simple y multifotónica.

El propósito de esta sección es ver como se puede aplicar la teoría cuántica para calcular las tasas de absorción de uno y mas fotones, en particular se interesa por la tasa de absorción de dos fotones para poderse comparar con la ecuación (1-59) y de esta forma encontrar relaciones de interés para el fin de la presente tesis.<sup>1</sup>

Sea  $\psi(\mathbf{r}, t)$  la función de onda de un sistema a fin, por ejemplo un átomo. Se asume que esta función de onda obedece a la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo, dada por

$$i\hbar \frac{\partial \psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \hat{H} \psi(\mathbf{r}, t), \quad (\text{A-1})$$

donde  $i$  representa a la unidad imaginaria,  $\hbar$  es la constante reducida de Planck y  $\hat{H}$  es el Hamiltoniano del sistema, representado por

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}, \quad (\text{A-2})$$

siendo  $\hat{H}_0$  el Hamiltoniano del sistema sin potencial de ligadura, y  $\hat{V}$  es el potencial de ligadura y representa la energía de interacción del sistema con el campo electromagnético aplicado, dado por

$$\hat{V} = e\hat{r}E = -\hat{\mu}E, \quad (\text{A-3})$$

con  $\hat{\mu}$  el momento dipolar. El campo se toma en una aproximación de onda plana de la forma

$$E(t) = Ee^{-i\omega t} + c.c. \quad (\text{A-4})$$

---

<sup>1</sup>El desarrollo seguido en esta sección se halla en [13]. Se desarrolla acá por la importancia de TPACS para la presente tesis.

Primeramente se propone solucionar (A-1) para el sistema libre y luego con el potencial de ligadura, por tanto solo se toma  $\hat{H}_0$  en la ecuación (A-2). Para esto se propone una solución de la forma

$$\psi_n(\mathbf{r}, t) = u_n(\mathbf{r})e^{-i\omega_n t}, \quad (\text{A-5})$$

al introducir (A-5) en (A-1) se obtiene

$$\hbar u_n(\mathbf{r})\omega_n = \hat{H}_0 u_n(\mathbf{r}) = E_n u_n(\mathbf{r}), \quad (\text{A-6})$$

donde se ha asumido que  $u_n(\mathbf{r})$  obedece a la ecuación de valores propios

$$\hat{H}_0 u_n(\mathbf{r}) = E_n u_n(\mathbf{r}). \quad (\text{A-7})$$

De la ecuación (A-6) se puede ver que

$$\omega_n = \frac{E_n}{\hbar}. \quad (\text{A-8})$$

Ahora ya teniendo la solución de (A-1) para el sistema libre, se prosigue a solucionarse con el potencial de ligadura, es decir solucionar (A-1) con el Hamiltoniano completo (A-2). Debido a que los Eigenestados de  $\hat{H}_0$  forman un grupo completo se puede expresar la solución de

$$i\hbar \frac{\partial \psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = (\hat{H} + \hat{V})\psi(\mathbf{r}, t), \quad (\text{A-9})$$

como combinación lineal de estos Eigenestados[22], de este modo se obtiene la solución a (A-9) de la forma

$$\psi(\mathbf{r}, t) = a_1(t)u_1(\mathbf{r})e^{-i\omega_1 t} + a_2(t)u_2(\mathbf{r})e^{-i\omega_2 t} + a_3(t)u_3(\mathbf{r})e^{-i\omega_3 t} \dots \quad (\text{A-10})$$

$$= \sum_l a_l(t)u_l(\mathbf{r})e^{-i\omega_l t}. \quad (\text{A-11})$$

Al introducir (A-11) en (A-9) y multiplicando por  $u_m^*(\mathbf{r})$  se obtiene

$$i\hbar \sum_l \frac{da_l}{dt} u_m^*(\mathbf{r})u_l(\mathbf{r})e^{-i\omega_l t} = \sum_l a_l(t)u_m^*(\mathbf{r})\hat{V}u_l(\mathbf{r})e^{-i\omega_l t}, \quad (\text{A-12})$$

y si ahora se integra (A-12) a través de todo el espacio, se tiene

$$i\hbar \int \sum_l \frac{da_l}{dt} u_m^*(\mathbf{r})u_l(\mathbf{r})e^{-i\omega_l t} d^3r = \int \sum_l a_l(t)u_m^*(\mathbf{r})\hat{V}u_l(\mathbf{r})e^{-i\omega_l t} d^3r. \quad (\text{A-13})$$

Ya que la base es completa, es decir ortonormal, la condición

$$\int u_m^*(r)u_m(r)d^3r = \delta_{ml}, \quad (\text{A-14})$$

se aplica a (A-13) para obtener

$$i\hbar \sum_l \frac{da_l}{dt} \int u_m^*(\mathbf{r})u_l(\mathbf{r})d^3re^{-i\omega_l t} = \sum_l a_l(t) \int u_m^*(\mathbf{r})\hat{V}u_l(\mathbf{r})d^3re^{-i\omega_l t},$$

$$i\hbar \sum_l \frac{da_l}{dt} \delta_{ml}e^{-i\omega_l t} = \sum_l a_l(t) \int u_m^*(\mathbf{r})\hat{V}u_l(\mathbf{r})d^3re^{-i\omega_l t},$$

en donde la sumatoria del lado izquierdo de la anterior ecuación es no nula solo para  $m = l$ , por tanto

$$i\hbar \sum_l \frac{da_l}{dt} e^{-i\omega_l t} = \sum_l a_l(t) \int u_m^*(\mathbf{r})\hat{V}u_l(\mathbf{r})d^3re^{-i\omega_l t},$$

o bien

$$i\hbar \sum_l \frac{da_l}{dt} = \sum_l a_l(t) \int u_m^*(\mathbf{r})\hat{V}u_l(\mathbf{r})d^3re^{-i(\omega_l - \omega_m)t},$$

para finalmente obtener

$$i\hbar \frac{da_l}{dt} = \sum_l a_l(t) V_{ml} e^{-i\omega_{lm}t}, \quad (\text{A-15})$$

en donde  $\omega_{lm} = \omega_l - \omega_m$  y

$$\langle u_m | \hat{V} | u_l \rangle = V_{ml} = \int u_m^*(\mathbf{r})\hat{V}u_l(\mathbf{r})d^3r \quad (\text{A-16})$$

son las componentes del operador  $\hat{V}$ , y representa la matriz de interacción con el sistema mediante el potencial descrito por (A-3) para llevar al sistema a un estado  $g$  (típicamente el estado base) a un estado  $m$ .

Para resolver la ecuación (A-15) se hace uso de una técnica perturbativa, en la cual las cantidades  $a_m(t)$  (que por cierto son las amplitudes de probabilidad) se expanden mediante un parámetro de expansión  $\lambda$ , el cual es continuo en el intervalo  $[0, 1]$  y  $\lambda = 1$  se toma para la situación física a fin, y la  $V_{ml}$  se reemplaza por  $\lambda V_{ml}$ , lo anterior se escribe como

$$a_m(t) = a_m^{(0)}(t) + \lambda a_m^{(1)}(t) + \lambda^2 a_m^{(2)}(t) + \lambda^3 a_m^{(3)}(t) \dots + \lambda^{N-1} a_m^{(N-1)}(t), \quad N = 1, 2, 3, \dots, \quad (\text{A-17})$$

$$a_l(t) = a_l^{(0)}(t) + \lambda a_l^{(1)}(t) + \lambda^2 a_l^{(2)}(t) + \lambda^3 a_l^{(3)}(t) \dots + \lambda^{N-1} a_l^{(N-1)}(t), \quad N = 1, 2, 3, \dots \quad (\text{A-18})$$

Por tanto la ecuación (A-15) será

$$\begin{aligned} \frac{da_m^{(0)}}{dt} + \lambda \frac{da_m^{(1)}}{dt} + \lambda^2 \frac{da_m^{(2)}}{dt} + \lambda^3 \frac{da_m^{(3)}}{dt} \dots &= \frac{1}{i\hbar} \left[ \lambda \sum_l a_l^{(0)} V_{ml} e^{-i\omega_{lm}t} \dots \right. \\ &+ \lambda^2 \sum_l a_l^{(1)} V_{ml} e^{-i\omega_{lm}t} \dots \\ &\left. + \lambda^3 \sum_l a_l^{(2)} V_{ml} e^{-i\omega_{lm}t} \dots \right]. \end{aligned} \quad (\text{A-19})$$

De este modo se obtiene el conjunto de ecuaciones consiguiente

$$\begin{aligned} \frac{da_m^{(0)}(t)}{dt} &= 0, \\ \frac{da_m^{(1)}(t)}{dt} &= \frac{1}{i\hbar} \sum_l a_l^{(0)}(t) V_{ml} e^{-i\omega_{lm}t}, \\ \frac{da_m^{(2)}(t)}{dt} &= \frac{1}{i\hbar} \sum_l a_l^{(1)}(t) V_{ml} e^{-i\omega_{lm}t}, \\ \frac{da_m^{(3)}(t)}{dt} &= \frac{1}{i\hbar} \sum_l a_l^{(2)}(t) V_{ml} e^{-i\omega_{lm}t}, \\ &\vdots \\ &\vdots \\ &\vdots \\ \frac{da_m^{(N)}(t)}{dt} &= \frac{1}{i\hbar} \sum_l a_l^{(N-1)}(t) V_{ml} e^{-i\omega_{lm}t}, \quad N = 1, 2, 3, \dots, \end{aligned} \quad (\text{A-20})$$

que finalmente es la ecuación diferencial a fin, y describe el proceso de absorción fotónica, tanto lineal como no lineal.

## A.2. Absorción lineal.

El proceso de absorción lineal es aquel en el cual un sistema en un estado  $|\phi_g\rangle$  pasa a un estado  $|\phi_f\rangle$  tras la absorción de un fotón cuya energía es la diferencia de energía entre los dos estados. Para dar solución a este proceso se hace uso de la ecuación (A-20) para  $N = 1$ , es decir una interacción de orden 1. Además como el sistema se halla inicialmente en el estado base (sin ser excitado) la amplitud de probabilidad de que este en un estado excitado es cero, esto es

$$a_l^{(0)} = 0, \quad y \quad a_g^{(0)} = 1 \quad \text{para} \quad g \neq l \quad \text{para todo } t. \quad (\text{A-21})$$

Bajo estas consideraciones la ecuación (A-20) toma la forma

$$\frac{da_m^{(1)}(t)}{dt} = \frac{1}{i\hbar} \sum_l a_l^{(0)}(t) V_{mg} e^{-i\omega_{gm}t}. \quad (\text{A-22})$$

Esta suma es no nula solo para  $l = g$  es decir cuando el sistema se halla en el estado base, bajo esto y haciendo el cambio  $\omega_{gm} = -\omega_{mg}$  se tendrá<sup>2</sup>

$$\frac{da_m^{(1)}(t)}{dt} = \frac{1}{i\hbar} a_g^{(0)}(t) V_{mg} e^{i\omega_{mg}t} = \frac{1}{i\hbar} V_{mg} e^{i\omega_{mg}t}, \quad (\text{A-23})$$

para este caso el  $V_{mg}$  será<sup>3</sup>

$$V_{mg} = -\mu_{mg} E e^{-i\omega t}. \quad (\text{A-24})$$

Por consiguiente la ecuación (A-23) estará expresada como

$$\frac{da_m^{(1)}(t)}{dt} = -\frac{1}{i\hbar} \mu_{mg} E e^{-i\omega t} e^{i\omega_{mg}t} = -\frac{1}{i\hbar} \mu_{mg} E e^{i(\omega_{mg}-\omega)t}, \quad (\text{A-25})$$

separando variables e integrando se obtiene

$$a_m^{(1)}(t) = \frac{\mu_{mg} E}{\hbar(\omega_{mg} - \omega)} [e^{i(\omega_{mg}-\omega)t} - 1], \quad (\text{A-26})$$

lo cual representa la amplitud de probabilidad de que un sistema este en un estado  $m$  en un tiempo  $t$ . Ahora la probabilidad sera la magnitud al cuadrado de la amplitud de probabilidad, esto es

$$a_m^{(1)}(t) = \frac{\mu_{mg} E}{\hbar(\omega_{mg} - \omega)} [e^{i(\omega_{mg}-\omega)t} - 1], \quad (\text{A-27})$$

$$P_m^{(1)}(t) = |a_m^{(1)}(t)|^2 = \frac{|\mu_{mg}|^2 |E|^2}{\hbar^2 (\omega_{mg} - \omega)^2} \left[ 4 \sin^2 \left( \frac{\omega_{mg} - \omega}{2} t \right) \right], \quad (\text{A-28})$$

o bien en términos de la función *sinc*

$$P_m^{(1)}(t) = \frac{|\mu_{mg}|^2 |E|^2}{\hbar^2} \text{sinc}^2 \left( \frac{\omega_{mg} - \omega}{2} t \right). \quad (\text{A-29})$$

<sup>2</sup>Hay que tener cuidado con los indices  $m$  y  $l$ :  $m$  representa el indice del estado al que se desea llegar (típicamente excitado) y  $l$  representa los estados iniciales (típicamente el estado base).

<sup>3</sup>Si se toman los complejos conjugados  $E^* e^{i\omega t}$  se puede solucionar el sistema, para emisión de un fotón.

Bajo algunos criterios matemáticos se puede demostrar que esta función *sinc* se puede representar mediante una función delta de Dirac [13]. Ya que se puede escribir

$$\frac{4 \sin^2 \left( \frac{\omega_{mg} - \omega}{2} t \right)}{(\omega_{mg} - \omega)^2} = t^2 \text{sinc}^2 \left( \frac{\omega_{mg} - \omega}{2} t \right) = \Upsilon(t), \quad (\text{A-30})$$

y

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \Upsilon(t) = 2\pi t \delta(\omega_{mg} - \omega), \quad (\text{A-31})$$

la probabilidad será

$$P_m^{(1)}(t) = \frac{|\mu_{mg}|^2 |E|^2}{\hbar^2} 2\pi \delta(\omega_{mg} - \omega) t. \quad (\text{A-32})$$

La ecuación (A-32) es una aproximación al problema físico real, debido a que el estado  $m$  en realidad es un paquete de pequeños estados, es decir tiene una densidad de estados que es caracterizada por la función  $\rho_f(\omega_{mg})$ , de tal manera que la probabilidad de que la frecuencia de transición este entre la línea  $\omega_{mg}$  y  $\omega_{mg} + d\omega_{mg}$  es

$$\rho_f(\omega_{mg}) d\omega_{mg}. \quad (\text{A-33})$$

La densidad de estados  $\rho_f(\omega_{mg})$  esta normalizada mediante

$$\int_0^\infty \rho_f(\omega_{mg}) d\omega_{mg} = 1, \quad (\text{A-34})$$

y por ejemplo un perfil típico, es el de tipo Lorentziano, dado por

$$\rho_f(\omega_{mg}) = \frac{\Delta\omega_{mg}}{2\pi} \frac{1}{(\omega_{mg}^- - \omega_{mg})^2 + \left(\frac{\Delta\omega_{mg}}{2}\right)^2}, \quad (\text{A-35})$$

en donde la frecuencia centra del dicha curva es  $\omega_{mg}^-$  y  $\Delta\omega_{mg}$  es el ancho a la altura media (FWHM).

Ahora para una transición dada caracterizada por su densidad de estados finales, la probabilidad de estar en uno nivel superior al estado base debe de ser un promedio sobre todas las posibles frecuencias de transición, esto es

$$P_m^{(1)}(t) = \frac{2\pi |\mu_{mg}|^2 |E|^2 t}{\hbar^2} \int_0^\infty \rho_f(\omega_{mg}) \delta(\omega_{mg} - \omega) d\omega_{mg}, \quad (\text{A-36})$$

$$P_m^{(1)}(t) = \frac{2\pi |\mu_{mg}|^2 |E|^2 t}{\hbar^2} \rho_f(\omega_{mg} = \omega). \quad (\text{A-37})$$

Vale la pena recordar que la anterior integral es una integral de Dirac y es evaluada en  $\omega$  lo cual físicamente significa que la función de ancho de línea (densidad de estados finales) debe ser evaluada en la frecuencia de excitación. Note además que esta probabilidad

aumenta linealmente con el tiempo. Para fines de la presente tesis es necesario encontrar las tasas de absorción, la cual es la probabilidad de la transición entre el tiempo, es decir

$$\frac{P_m^{(1)}(t)}{t} = R_{mg}^{(1)} = \frac{2\pi|\mu_{mg}|^2|E|^2}{\hbar^2}\rho_f(\omega_{mg} = \omega). \quad (\text{A-38})$$

Ahora si a la ecuación (A-38) la multiplicamos y dividimos por  $2\epsilon_0 c$  se obtiene

$$R_{mg}^{(1)} = \frac{4\pi|\mu_{mg}|^2}{\hbar^2\epsilon_0 c}\rho_f(\omega_{mg} = \omega)I, \quad (\text{A-39})$$

en donde  $I = \epsilon_0 c|E|^2$ . Note además que como  $I = \hbar\omega\Phi$  siendo  $\Phi$  el flujo de fotones, (A-39) se podrá escribir como

$$R_{mg}^{(1)} = \frac{4\pi|\mu_{mg}|^2\omega}{\hbar\epsilon_0 c}\rho_f(\omega_{mg} = \omega)\Phi, \quad (\text{A-40})$$

en donde la cantidad

$$\sigma_{mg}^{(1)} = \frac{4\pi|\mu_{mg}|^2\omega}{\hbar\epsilon_0 c}\rho_f(\omega_{mg} = \omega) \quad (\text{A-41})$$

se define como la sección transversal de absorción de un fotón.

### A.3. Absorción de dos fotones.

El proceso de absorción de dos fotones se da mediante la transición de un sistema de un estado inicial a un estado virtual vía absorción de un fotón y luego la promoción a un estado final (excitado) mediante la absorción de otro fotón. La descripción de este proceso se hace más sencillo debido a que se sabe como es el proceso de absorción de un fotón, y ya que se debe resolver (A-20) para el caso de  $N=1$  y  $N=2$  el resultado de  $N=1$  ya se tiene.

La estrategia para resolver (A-20) es proponer que el sistema estando en un estado  $g$  absorbe un fotón llegando a un estado virtual  $m$  e inmediatamente absorbe otro fotón para llevar al sistema al estado  $n$  final. Bajo esta lógica la ecuación (a-20) será

$$\frac{da_n^{(2)}(t)}{dt} = \frac{1}{i\hbar} \sum_m a_l^{(1)}(t)V_{nm}e^{-i\omega_{mn}t}, \quad (\text{A-42})$$

pero  $a_l^{(1)}(t)$  ya se ha obtenido de el proceso de absorción de un fotón y esta dado por la ecuación (A-27), entonces

$$\frac{da_n^{(2)}(t)}{dt} = \frac{1}{i\hbar} \sum_m \frac{\mu_{mg}E}{\hbar(\omega_{mg} - \omega)} [e^{i(\omega_{mg} - \omega)t} - 1] V_{nm} e^{-i\omega_{mn}t}, \quad (\text{A-43})$$

en donde

$$V_{nm} = -\mu_{nm} E e^{-i\omega t} \quad (\text{A-44})$$

representa el potencial de interacción entre el estado inicial  $m$  y el estado final  $n$ . La ecuación (A-20) lucirá ahora para el caso de absorción de dos fotones como

$$\frac{da_n^{(2)}(t)}{dt} = -\frac{1}{i\hbar} \sum_m \frac{\mu_{nm}\mu_{mg}E^2}{\hbar(\omega_{mg} - \omega)} [e^{i(\omega_{mg}-\omega)t} - 1] e^{-i\omega_{mn}t} e^{-i\omega t}, \quad (\text{A-45})$$

$$\begin{aligned} \frac{da_n^{(2)}(t)}{dt} &= -\frac{1}{i\hbar} \sum_m \frac{\mu_{nm}\mu_{mg}E^2}{\hbar(\omega_{mg} - \omega)} [e^{i(\omega_{mg}-\omega)t} - 1] e^{-i\omega_{mn}t} e^{-i\omega t} \\ &= -\frac{1}{i\hbar} \sum_m \frac{\mu_{nm}\mu_{mg}E^2}{\hbar(\omega_{mg} - \omega)} [e^{i(\omega_{mg}-\omega)t} - 1] e^{i(\omega_{nm}-\omega)t} \\ &= -\frac{1}{i\hbar} \sum_m \frac{\mu_{nm}\mu_{mg}E^2}{\hbar(\omega_{mg} - \omega)} e^{i[(\omega_{mg}+\omega_{nm})-2\omega]t} - e^{i(\omega_{nm}-\omega)t} \\ &= -\frac{1}{i\hbar} \sum_m \frac{\mu_{nm}\mu_{mg}E^2}{\hbar(\omega_{mg} - \omega)} e^{i(\omega_{ng}-2\omega)t} - e^{i(\omega_{nm}-\omega)t} \end{aligned}$$

Como notará en la última expresión hay un término con frecuencia  $\omega$  el cual se desprecia porque no lleva a absorción de dos fotones. De esta forma se obtiene

$$\frac{da_n^{(2)}(t)}{dt} = -\frac{1}{i\hbar} \sum_m \frac{\mu_{nm}\mu_{mg}E^2}{\hbar(\omega_{mg} - \omega)} e^{i(\omega_{ng}-2\omega)t}, \quad (\text{A-46})$$

al integrar esta ecuación se obtendrá

$$a_n^{(2)}(t) = \sum_m \frac{\mu_{nm}\mu_{mg}E^2}{\hbar^2(\omega_{mg} - \omega)} \left[ \frac{e^{i(\omega_{ng}-2\omega)t} - 1}{\omega_{ng} - 2\omega} \right]. \quad (\text{A-47})$$

Por consiguiente la probabilidad será

$$P_n^{(2)}(t) = |a_n^{(2)}(t)|^2 = \left| \sum_m \frac{\mu_{nm}\mu_{mg}E^2}{\hbar^2(\omega_{mg} - \omega)} \right|^2 \left| \frac{e^{i(\omega_{ng}-2\omega)t} - 1}{\omega_{ng} - 2\omega} \right|^2, \quad (\text{A-48})$$

$$\begin{aligned} P_n^{(2)}(t) &= \left| \sum_m \frac{\mu_{nm}\mu_{mg}E^2}{\hbar^2(\omega_{mg} - \omega)} \right|^2 \frac{4 \sin^2 \left( \frac{\omega_{ng}-2\omega}{2} t \right)}{(\omega_{ng} - 2\omega)^2} \\ &= \left| \sum_m \frac{\mu_{nm}\mu_{mg}E^2}{\hbar^2(\omega_{mg} - \omega)} \right|^2 t^2 \text{sinc}^2 \left( \frac{\omega_{ng} - 2\omega}{2} \right), \end{aligned}$$

y de igual forma que con la ecuación (A-32) se obtiene

$$P_n^{(2)}(t) = \left| \sum_m \frac{\mu_{nm}\mu_{mg}E^2}{\hbar^2(\omega_{mg} - \omega)} \right|^2 2\pi t \delta(\omega_{ng} - 2\omega). \quad (\text{A-49})$$

Asumiendo que el nivel  $n$  tiene una densidad de estados,  $\rho_f(\omega_{ng})$

$$P_n^{(2)}(t) = \left| \sum_m \frac{\mu_{nm}\mu_{mg}E^2}{\hbar^2(\omega_{mg} - \omega)} \right|^2 2\pi t \rho_f(\omega_{ng} = 2\omega). \quad (\text{A-50})$$

De forma análoga a como se hizo en (A-38) la tasa de absorción de dos fotones será

$$R_{ng}^{(2)} = \frac{P_n^{(2)}(t)}{t} = \left| \sum_m \frac{\mu_{nm}\mu_{mg}E^2}{\hbar^2(\omega_{mg} - \omega)} \right|^2 2\pi \rho_f(\omega_{ng} = 2\omega), \quad (\text{A-51})$$

o bien si se multiplica y divide por  $4\epsilon_0^2 c^2$

$$R_{ng}^{(2)} = \frac{8\pi}{\epsilon_0^2 c^2} \left| \sum_m \frac{\mu_{nm}\mu_{mg}}{\hbar^2(\omega_{mg} - \omega)} \right|^2 \rho_f(\omega_{ng} = 2\omega) I^2. \quad (\text{A-52})$$

Si en vez de la intensidad se usa el flujo, se tendrá

$$R_{ng}^{(2)} = \frac{8\pi(\hbar\omega)^2}{\epsilon_0^2 c^2} \left| \sum_m \frac{\mu_{nm}\mu_{mg}}{\hbar^2(\omega_{mg} - \omega)} \right|^2 \rho_f(\omega_{ng} = 2\omega) \Phi^2. \quad (\text{A-53})$$

Por consiguiente

$$\sigma_{ng}^{(2)} = \frac{8\pi(\hbar\omega)^2}{\epsilon_0^2 c^2} \left| \sum_m \frac{\mu_{nm}\mu_{mg}}{\hbar^2(\omega_{mg} - \omega)} \right|^2 \rho_f(\omega_{ng} = 2\omega). \quad (\text{A-54})$$

Puede verificarse de modo simple que las unidades de (A-54) son  $m^4s$  y como esta cantidad se mide por cada sistema en un conjunto N de sistemas, las unidades serian  $m^4s/sistema$ .

Para fines prácticos de la presente tesis conviene dar realizar una aproximación de la ecuación (A-54). Para esto se considera que la suma de (A-54) domina un solo nivel. Además la transición de un fotón no se da a un estado resonante, por el contrario es un estado virtual, en ese sentido  $\omega_{mg} - \omega \simeq \omega$ . Por otra parte si la frecuencia de excitación se elije de modo que sea igual a la frecuencia de resonancia de dos fotones la función  $\rho_f(\omega_{ng} = 2\omega)$  tomara el valor  $\frac{2}{\pi\Delta\omega_{ng}}$  en donde  $\Delta\omega_{ng}$  es el ancho medio del nivel  $n$ . Se obtiene por tanto

$$\sigma_{ng}^{(2)} \simeq \frac{16 |\mu_{nm}\mu_{mg}|^2}{\epsilon_0^2 \hbar^2 c^2 \Delta\omega_{ng}}. \quad (\text{A-55})$$



# Apéndice B

## Anexo: Programa para analizar datos de la técnica Z-scan.

### B.1. Estructura del programa (algoritmos).

El programa se ha realizado en la plataforma MATLAB R2017b.

El programa está diseñado con el objetivo fundamental de realizar todos los cálculos, gráficos y tablas que están implícitos en el procesamiento de datos de la técnica z-scan. El montaje z-scan que se ha usado en los experimentos de la investigación es un montaje tipo de esta técnica, en el cual una muestra se mueve sobre el eje o línea láser barriendo una distancia entorno al punto focal. La muestra se mueve una distancia, se para y captura un dato de transmitancia, y así va barriendo una distancia entorno al foco. Como en el foco es donde más intensidad hay es donde se presenta la no linealidad. El sistema z-scan del LOU genera un archivo de datos de texto en formato .dat que contiene la posición y la intensidad de transmitancia de cada punto de análisis. Se genera un archivo por cada barrido entorno al foco.

Bajo esta lógica de trabajo del sistema z-scan, el algoritmo realizado para procesar la información toma los archivos de texto de cada medida, transforma los valores a matrices de datos y los organiza en vectores de datos, correspondientes a transmitancia  $T$  y posición  $Z$ . Teniendo los vectores de  $T$  y  $Z$  se realizan ciertas operaciones básicas sobre ellos, ya que el sistema z-scan da los valores en diferentes escalas que se deben transformar para su interpretación en unidades conocidas. Luego de tener los vectores de datos listos se procede a graficar la transmitancia vs la posición para cada medición, se realiza un ajuste de datos, se calculan los valores no lineales y parámetros en general y se exportan los resultados en gráficos y archivos en plano de formato .txt o .dat; los archivos exportados pueden guardarse en la ubicación que el usuario elija. A saber se pueden encontrar los siguientes resultados: gráficas de las trazas z-scan de transmitancia, gráficas de ajustes de estas trazas, gráficas de tendencias de los coeficientes no lineales con el diámetro, gráficas de tendencias de los coeficientes no lineales con la potencia, exportación de datos de coeficientes no lineales, exportación de parámetros de espectros de absorción y morfológicos, entre algunas cosas más.

El programa es de gran utilidad por que hace todo de forma automática y entrega los resultados de inmediato, el programa representa una grande ventaja para una aplicación

particular, que es realizar el proceso de datos para z-scan. No quiere decir que otros programas de análisis de datos sean malos, en efecto son muy buenos, el problema radica que para una aplicación en específico se debe hacer  $n$  veces un proceso de análisis de datos, donde  $n$  es el numero de mediciones que se hallan hecho. Por el contrario el programa realizado genera todas las tendencias y resultados para  $n$  mediciones de forma automática.

El programa también permite realizar modificaciones sobre las señales en orden de mejorarlas, tales como: recortar la señal para extraer solo una región de análisis, limpieza o aplanado de la señal útil por ejemplo cuando las señales están montadas sobre fluctuaciones, por ejemplo en el sistema del LOU en ocasiones la señal de transmitancia esta montada sobre una función sinusoidal, así que con el programa se puede eliminar esta señal.

Cabe resaltar que el programa está hecho para calcular los coeficientes no lineales por cada medida o cada escaneo z-scan luego promedia los valores. Otra forma de hacerlo es promediar todas las señales de transmitancia y calcular un solo ajuste y un solo valor de los coeficientes no lineales, lo cual no se ha hecho por que se pierde información sobre los errores de las mediciones útiles para saber que tamaños tendrán las barras de errores.

El programa también realiza todo el cálculo de errores que ha sido especificado en la sección (3.5), de modo que los archivos de datos exportados presentan el valor estimado de la variable calculada y el error correspondiente. También se exportan los datos estadísticos de los ajuste realizados a las trazas de transmitancia.

En la figura (B-1) se puede observar en forma general los elementos que puede generar el programa de forma automática, todas las figura generadas pueden ser ampliadas para guardarse en el tamaño deseado, así mismo los archivos en plano pueden estar en formato .txt o .dat.

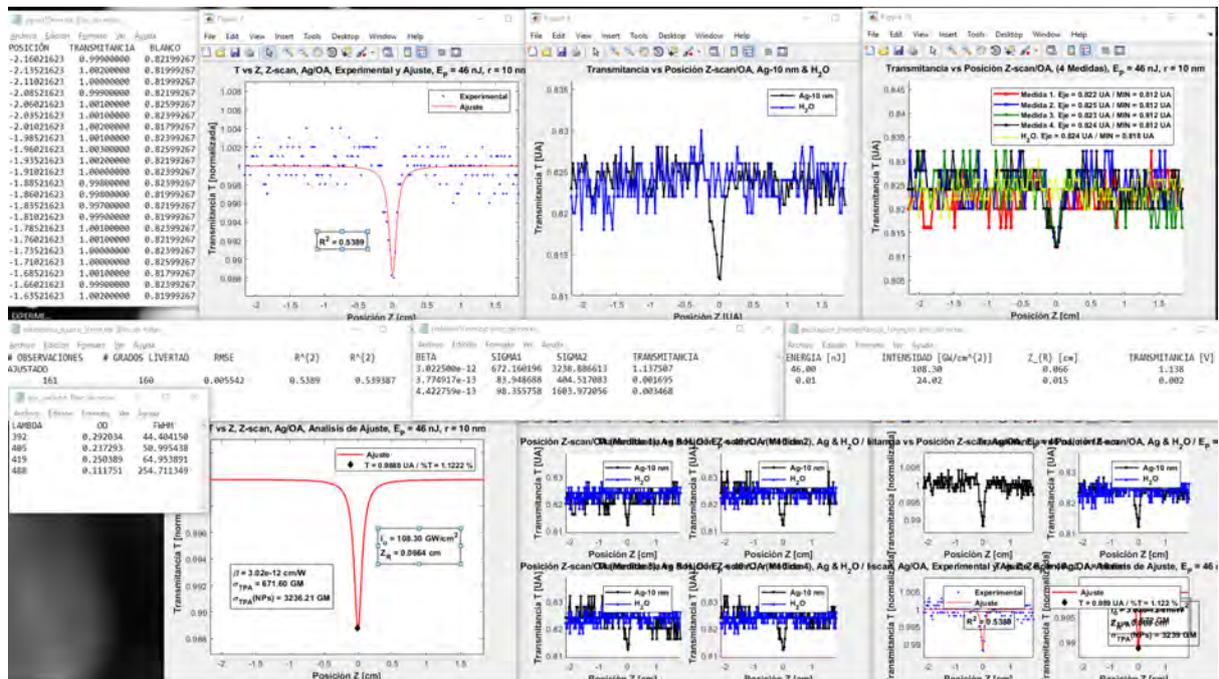


Figura B-1. Resultados que genera el programa para analizar datos en la técnica z-scan. Se presentan los resultados para la muestra de NPs de 10 nm y una energía de excitación de 46 nJ.

## B.2. Tratamiento previo de los datos para el análisis en la interfaz.

Un aspecto de relevancia, es que el sistema z-scan genera archivos de datos en forma descendente o ascendente dependiendo si el barrido se hace de izquierda a derecha o de derecha a izquierda, esto quiere decir que los datos pueden comenzar con posiciones de menor a mayor o de mayor a menor, por tanto lo primero que realiza el programa al ser ejecutado es preguntar al usuario si sus datos están en forma ascendente o descendente, esto con el propósito de ser ordenados y proceder a su posterior procesamiento. Si el usuario a realizado un ordenamiento de sus datos, puede proseguir sin ejecutar el modulo de ordenamiento del programa o si no los ha ordenado puede solicitar al programa que lo haga. Uno de los archivos que exporta el programa es la señal de transmitancia de la muestra a fin, y su correspondiente señal de blanco, este archivo se genera con el propósito de si el usuario quiere trabajar con dicho archivo en otra plataforma. Los datos de este archivo están en escala de centímetros para la posición y normalizados para la transmitancia.

Antes de ejecutar el programa el usuario debe conocer cuantos archivos va a procesar, es decir, saber cuantas mediciones desea procesar, ya que el programa preguntará esto. también debe indicar desde que fila de los archivos desea extraer los datos numéricos, ya que los sistemas automatizados (como el caso del z-scan de LOU) generan los archivos de datos con algunos títulos o leyendas iniciales, esto hace que el algoritmo corra más rápido, si no se especifica o no se sabe el programa escanea todo el archivo y encuentra los datos numéricos únicamente.

## B.3. Funciones para análisis de datos del programa.

El programa funciona mediante un KERNEL de procesamiento y funciones secundarias, esto proporciona facilidad para el programador porque segmenta los procesos y habilita un fácil diagnostico, en orden de mejorar o corregir problemas en el programa. las funciones que posee son las siguiente:

- Main: Es el KERNEL del programa, desde donde se dan las instrucciones fundamentales y se llaman a las funciones secundarias.
- Importar: Importa las señales provenientes del sistema z-scan. Esta función verifica el orden de los archivos, carga los archivos (sin importar el nombre del archivo y la extensión, dependiendo de que sean archivos de texto, como por ejemplo .txt, .dat), genera una matriz de datos y la segmenta sus partes en vectores de datos para ser procesados.
- Importar blanco: Esta función es exactamente igual que importar, solo que acá se importa la señal del blanco, solvente.
- Eliminación: Es una función cuyo objetivo es eliminar la señal en la cual la señal de la transmitancia esta montada si la hay. Es útil cuando las trazas de transmitancia se ven sobre alguna curva, por ejemplo una sinusoidal. Se aplican algoritmos de

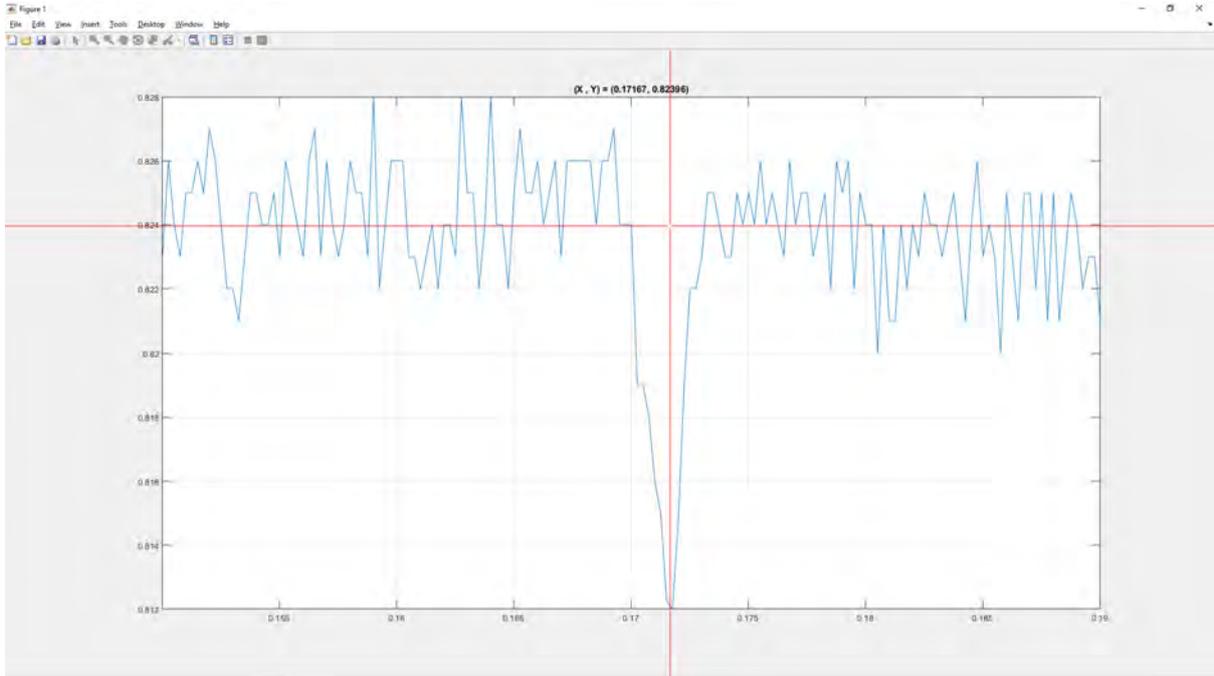
ajuste sinusoidal o polinomio para encontrar la curva sobre la cual esta montada la señal de transmitancia y eliminarla. Esta función puede o no ser ejecutada, esto se hace mediante un mensaje al usuario preguntando si desea realizar este proceso. El usuario decide en conformidad del tipo de señal que se le ha mostrado previamente, ya que cuando sale el mensaje de pregunta juntamente se muestra la señal gratificada.

- Eliminación blanco: Esta función es exacta que eliminación, solo que es para la señal del blanco.
- Normalización: Esta función toma los datos y los normaliza para presentar la señal de transmitancia en una escala normalizada.
- Normalización blanco: Es exactamente igual que la función normalizar, solo que es para la señal de blanco.
- Recortar: Esta función permite recortar una región de la transmitancia para trabajar con ella. Esta función puede ser útil si por ejemplo la región de no linealidad es muy estrecha respecto al foco, así que se puede recortar para trabajar con una región mas próxima al foco.
- mouseMove y ginput2: Son dos funciones que trabajan en conjunto y representan una gran utilidad a la hora de procesar los datos. Resulta que cuando se realiza el proceso de normalización hay que indicar al programa (y esto en general para realizar análisis de curvas z-scan) donde es el foco y cual es el eje por el cual viene montada la señal, que sera el “uno” de la normalización. Estas dos funciones generan un eje coordenado (mira, puntero) mostrando las coordenadas (X,Y)<sup>1</sup> de la gráfica de modo que el usuario pueda elegir el punto de normalización. En la figura (B-2) se puede ver como se visualiza el efecto de estas dos funciones.
- Exporta: Esta función esta encargada de exportar todos los datos calculados a archivos en plano. Los formatos de los archivos exportados pueden ser .txt o .dat.

Los resultados que entrega el programa son de dos tipos, A) imágenes y B) archivos de datos de texto. Las imágenes pueden ser ampliadas al gusto del usuario para ser guardadas en formato .png, .jpg, tiff, bmp, eps así también se pueden guardar en archivos .fig que son archivos de imágenes en MATLAB.

---

<sup>1</sup>Estas son coordenadas de posición y transmitancia.



*Figura B-2. Visualización de las funciones mouseMove y ginput2.*



# Apéndice C

## Anexo: Programa para analizar densidad y tamaño de partículas mediante el uso de imágenes SEM.

### C.1. Estructura del programa

El programa se ha realizado en la plataforma MATLAB R2017b.

En orden de tener una medida de los tamaños de las nanopartículas y dar una estimación de la densidad de nanopartículas se realizó un programa que permite hacer un conteo y determinación de la geometría de nanopartículas mediante el análisis de una imagen obtenida del SEM.

El programa permite realizar las siguientes acciones: encontrar la geométrica típica de los objetos en la imagen, contar cuanto objetos de dicha geometría hay en la imagen, calcular el diametro medio (o las dimensiones del objeto) para el caso de NPs esféricas, representar la información de estos cálculos mediante un histograma de tamaños al cual se le realiza un ajuste gaussiano con las propiedades expuestas en la sección (3.4.1) y finalmente realizar el calculo de la densidad de NPs, es decir el numero de NPs por unidad de volumen. Es importante mencionar que el programa es más eficiente en cuanto la imagen tenga mejor contraste entre los objetos de análisis y el fondo, así también se mejora ampliamente el resultado si los objetos de análisis están separados los uno respecto de los otros. Para el caso de la investigación no se tuvieron las mejores condiciones de la imagen ya que en general habían muchas NPs pegadas las unas con las otras, por tanto cabe aclarar que el resultado de este programa representa una aproximación. Sin embargo es un elemento de gran utilidad para el calculo de la densidad de nanopartículas, ya que una forma común de estimar esta cantidad es mediante el procedimiento seguido en la sección (3.4.2) en donde no se toma en cuenta que los tamaños de las nanopartículas no son exactos sino que se distribuyen en un histograma de tamaños. Por el contrario realizar un análisis de una imagen SEM proporciona estos detalles, además que se analiza al sistema bajo estudio y no un haciendo estimaciones sobre métodos genéricos y generalizados. Es por tanto esta técnica una forma particularizada de analizar morfología.

## C.2. Sobre el tratamiento de las imágenes y su análisis

La imagen bajo estudio es cargada al sistema y es descompuesta en una matriz de valores entre cero y uno. Cada elemento es un píxel de la imagen, así que el algoritmo fundamentalmente rastrea la imagen encontrando valores de píxeles superiores a un umbral especificado, este umbral es determinado mediante el contraste entre el objeto y el fondo. Al final del rastreo, el programa encuentra la geometría particular de los objetos de la imagen, genera el número de objetos y el tamaño medio de cada uno si es el caso de objetos esféricos.

Una vez se tienen estos datos se le pregunta al usuario que ingrese la escala de la imagen, generalmente la imagen SEM tiene una barra que muestra la escala de la imagen. Ya teniendo la escala el programa transforma los diámetros a la unidad de la escala (para el caso de la investigación fueron nanómetros) y genera los histogramas de tamaños, realizando el ajuste y estimando el diámetro medio con su error respectivo.

Luego de esto se pregunta al usuario si desea calcular la densidad de objetos (densidad de NPs), si la opción es si se realiza el cálculo, si la opción es no el programa termina.

La finalización del programa se da mediante la exportación de todos los datos calculados en un archivo de texto en formato .txt o .dat.

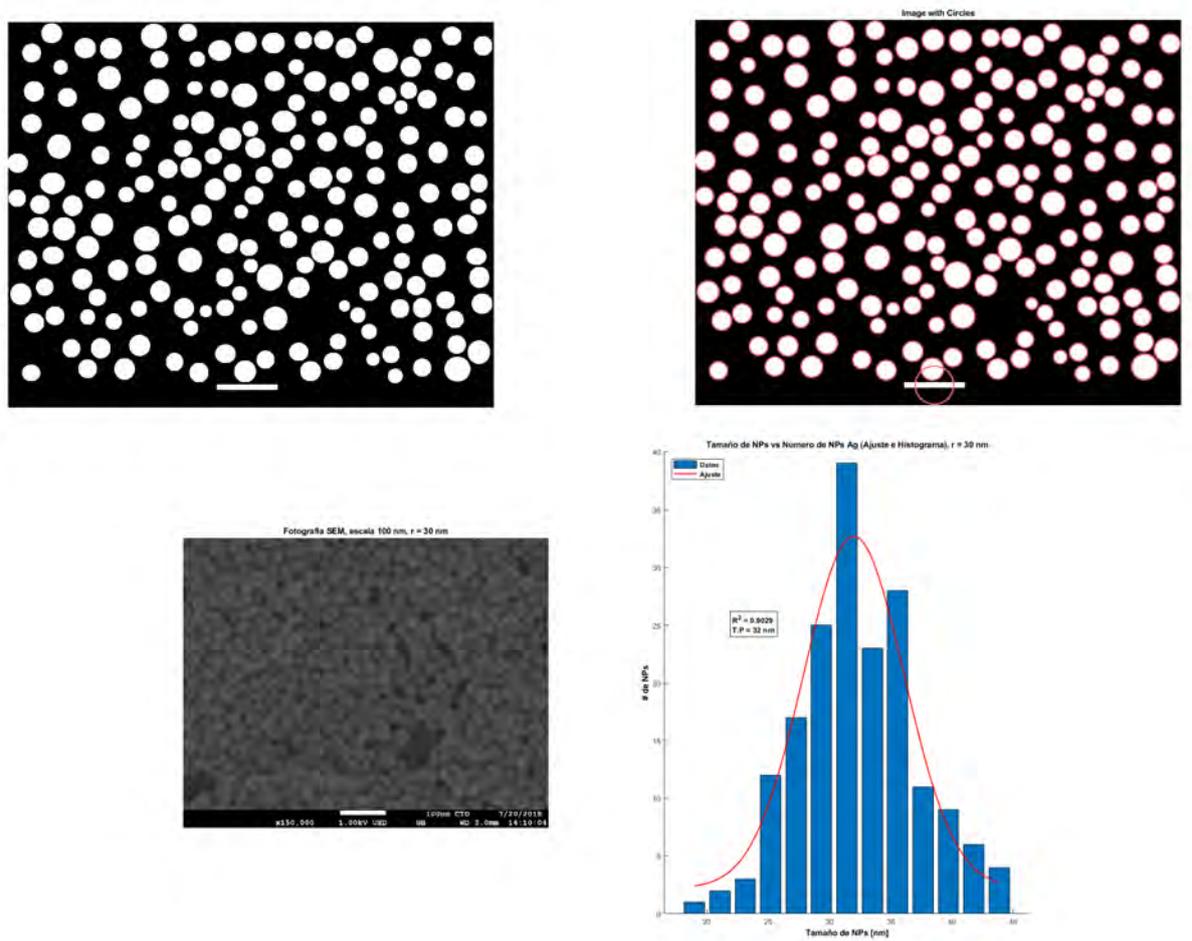
## C.3. Sobre los resultados analizados que entrega el programa

Es importante mencionar como se lleva a cabo el cálculo de la densidad de sistemas, ya que este valor es de suma importancia en el desarrollo de la investigación. Este cálculo se hace mediante el cálculo del área de la imagen SEM o una región dentro de la misma, teniendo el área se sabe que el número de objetos contados deben estar en tal área. ahora para estimar el volumen en el cual están estos objetos se procede a realizar la siguiente estimación: el número de objetos contados se halla en una altura igual a uno, dos y tres veces a lo menos del tamaño del objeto más grande. Esta estimación es útil si los objetos son encontrados muy juntos tal que no están sobre una superficie plana sino por el contrario pueden estar un poco aglomeradas o montadas unas con otras. Si la imagen cuenta con objetos separados basta con tomar solamente una vez el diámetro del objeto más grande y proceder con el cálculo del volumen, sino no es así una estimación de entre uno y tres veces el diámetro del objeto más grande es un buen rango de altura para decir que se encuentren los objetos. Una vez sabiendo el área y la altura, se calcula el volumen y luego se realiza el cociente del número de objetos entre el volumen obteniendo, esto es, la densidad de sistemas (sistemas por unidad de volumen).

La densidad calculada se halla en unidades de número de objetos por nm cúbico ( $\#OBJETOS/nm^3$ ) por tanto se realiza la convención de  $nm^3$  a litros y este es el resultado final.

En la figura (C-1) se presentan algunas imágenes y resultados que genera el programa. Se pueden apreciar tres imágenes: la superior izquierda representa la primera captura realizada por el programa de los objetos que logro reconocer, la superior derecha muestra unos círculos rojos sobre los objetos reconocidos (en este paso ya ha calculado el número

de objetos y los diámetros medios de cada objeto) y la imagen inferior presenta la imagen SEM real de las NPs en análisis junto con su histograma de tamaño. El histograma presenta el diámetro medio del sistema de NPs y el coeficiente de determinación del ajuste.



*Figura C-1. Visualización de algunos resultados generados por el programa de análisis de objetos.*



# Apéndice D

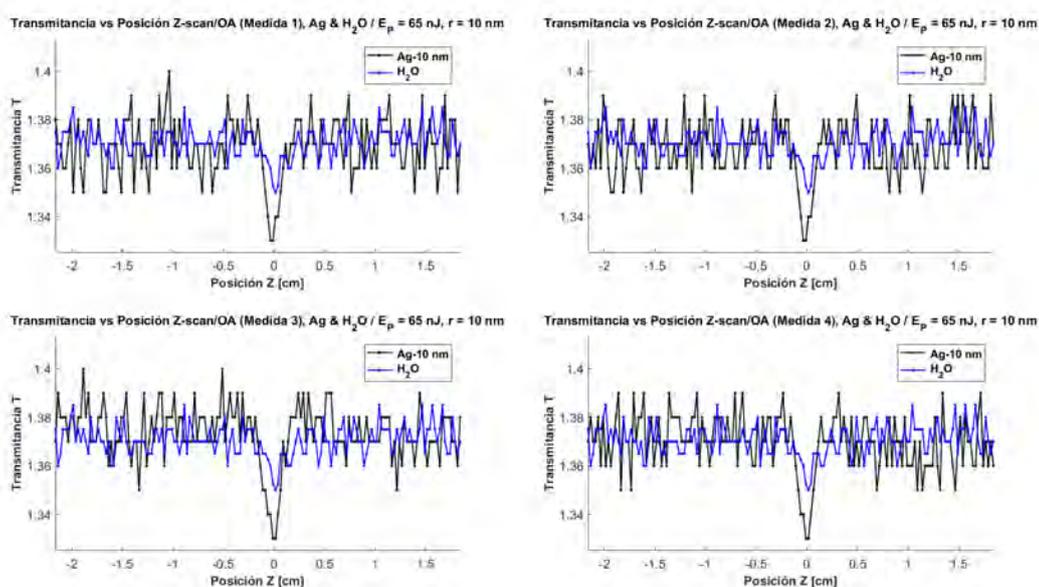
## Anexo: Resultados no incluidos en la tesis

Como se han realizado muchos gráficos se vio pertinente no incluirlos todos en los análisis y resultados, así que acá se podrán encontrar los resultados no incluidos en el grueso del trabajo.

### Trazas z-scan

En el análisis y resultados se han incluido las trazas z-scan solo para la muestra de 50 nm y energía de 46 nJ, acá se pueden ver las correspondientes a las energías de 65 nJ y 96 nJ, de todo el conjunto de muestras.

En la figura (D-1) y (D-2) se presentan las trazas z-scan de la muestra de 10 nm para una energía de 65 nJ.



*Figura D-1. Cuatro mediciones trazas z-scan de la muestra de 10 nm y energía de 65 nJ.*

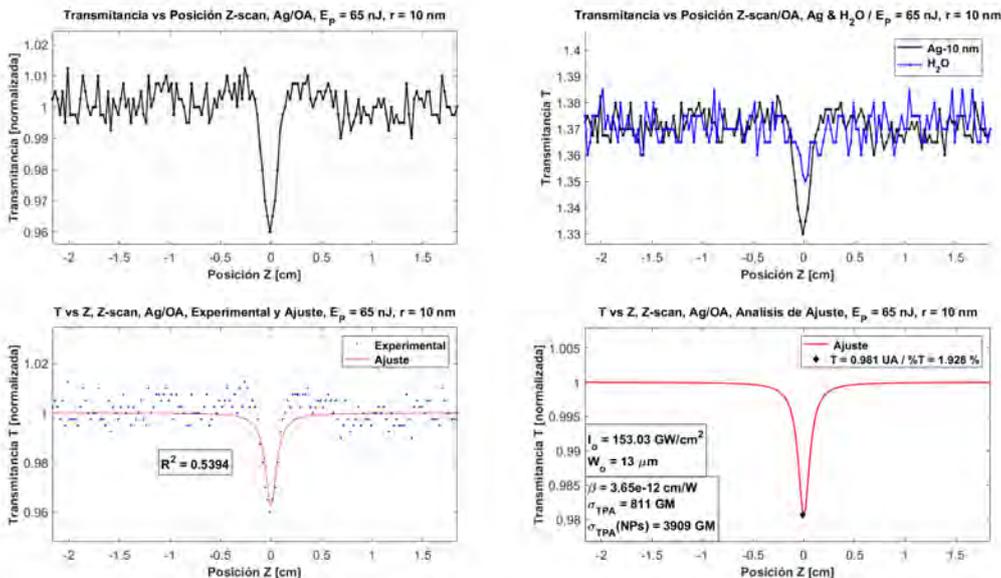


Figura D-2. Trazas z-scan de la muestra de 10 nm y energía de 65 nJ.

En la figura (D-3) y (D-4) se presentan las trazas z-scan de la muestra de 30 nm para una energía de 65 nJ.

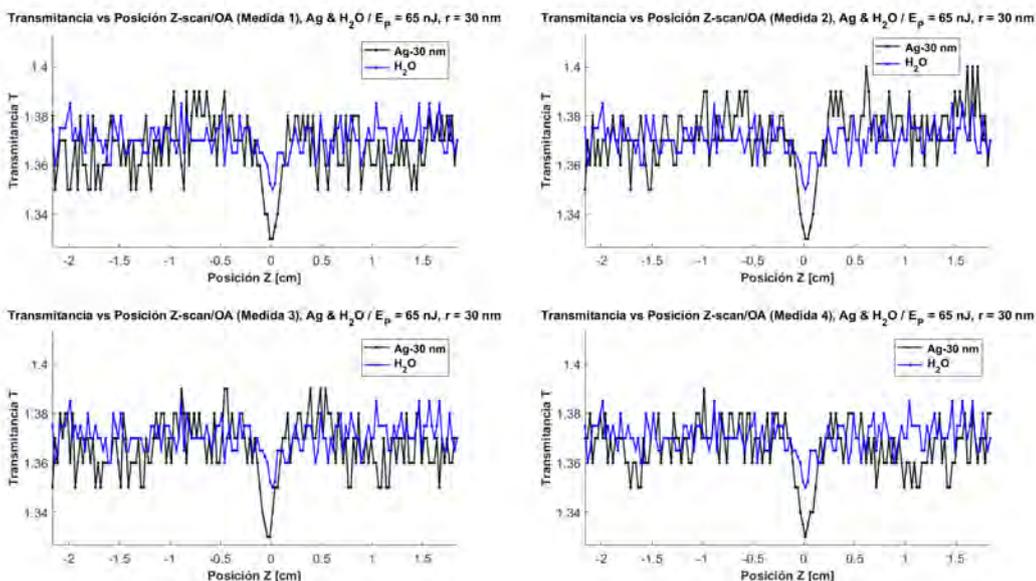
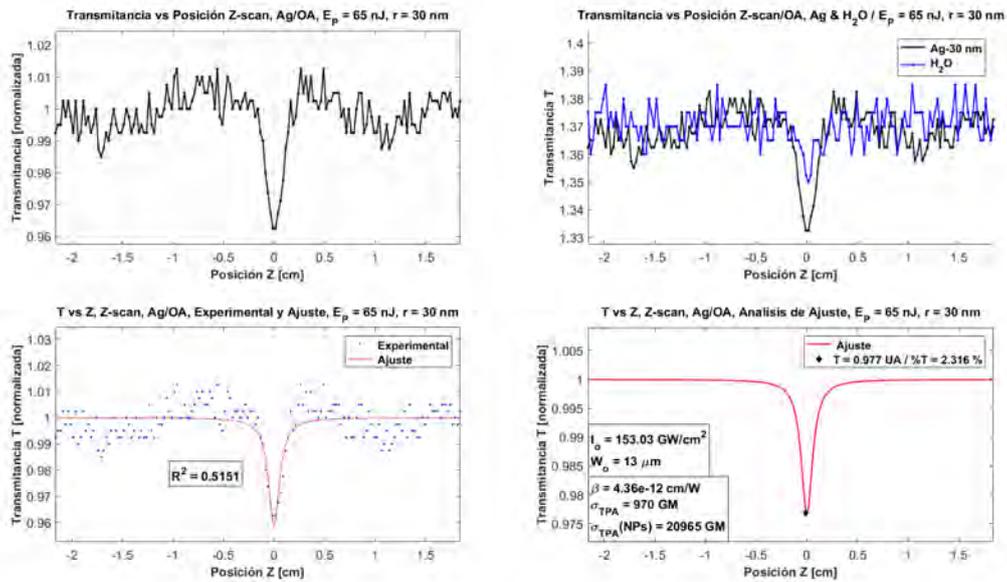


Figura D-3. Cuatro mediciones trazas z-scan de la muestra de 30 nm y energía de 65 nJ.

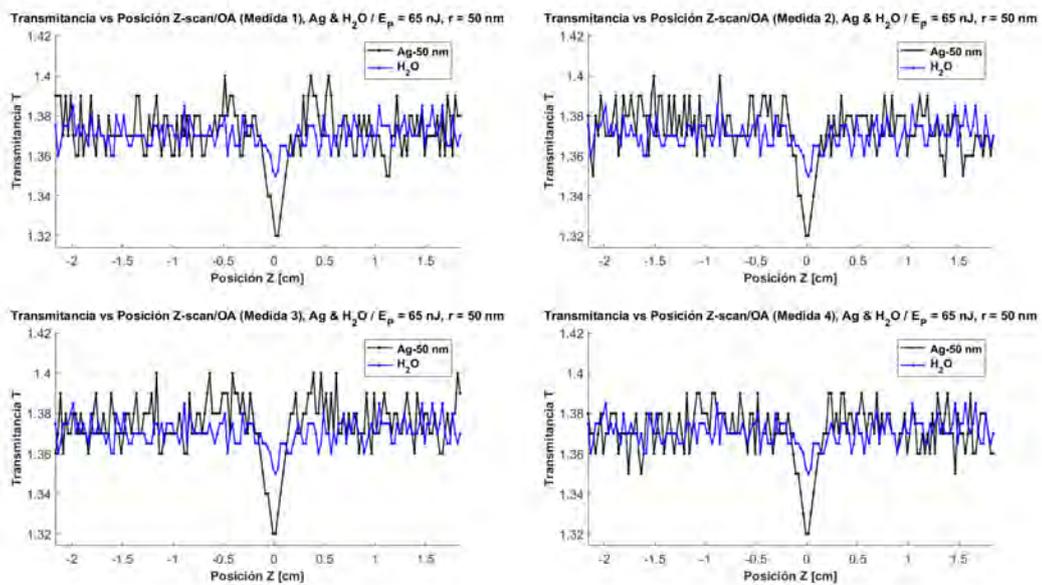
En la figura (D-5) y (D-6) se presentan las trazas z-scan de la muestra de 50 nm para una energía de 65 nJ.

En la figura (D-7) y (D-8) se presentan las trazas z-scan de la muestra de 100 nm para una energía de 65 nJ.

Se presentan ahora las trazas z-scan para las muestras de 10 nm, 30 nm, 50 nm y 100 nm para la energía de 96nJ.



*Figura D-4. Trazas z-scan de la muestra de 30 nm y energía de 65 nJ.*



*Figura D-5. Cuatro mediciones trazas z-scan de la muestra de 50 nm y energía de 65 nJ.*

En la figura (D-9) y (D-10) se presentan las trazas z-scan de la muestra de 10 nm para una energía de 96 nJ.

En la figura (D-11) y (D-12) se presentan las trazas z-scan de la muestra de 30 nm para una energía de 96 nJ.

En la figura (D-13) y (D-14) se presentan las trazas z-scan de la muestra de 50 nm para una energía de 96 nJ.

En la figura (D-15) y (D-16) se presentan las trazas z-scan de la muestra de 100 nm para una energía de 96 nJ.

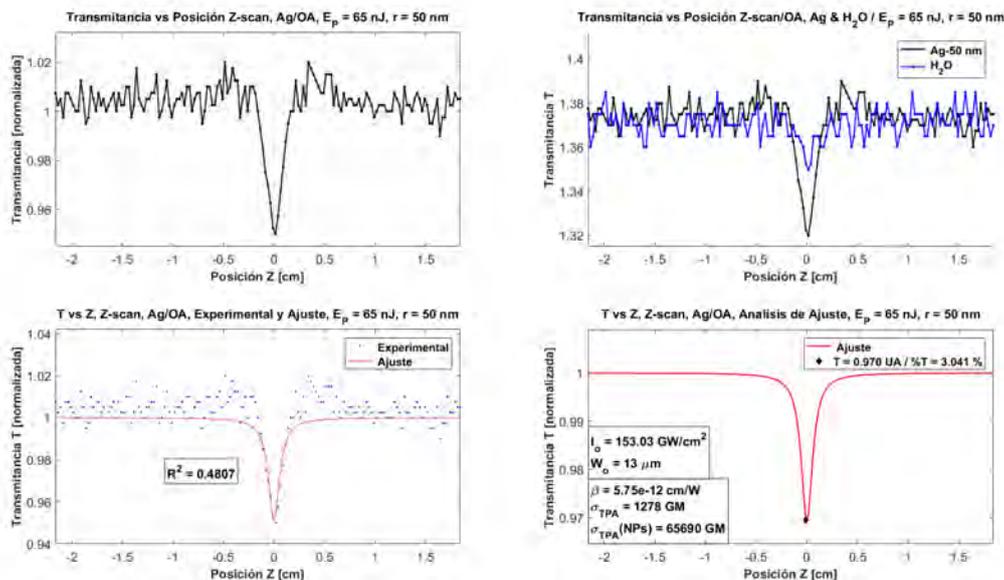


Figura D-6. Trazas z-scan de la muestra de 50 nm y energía de 65 nJ.

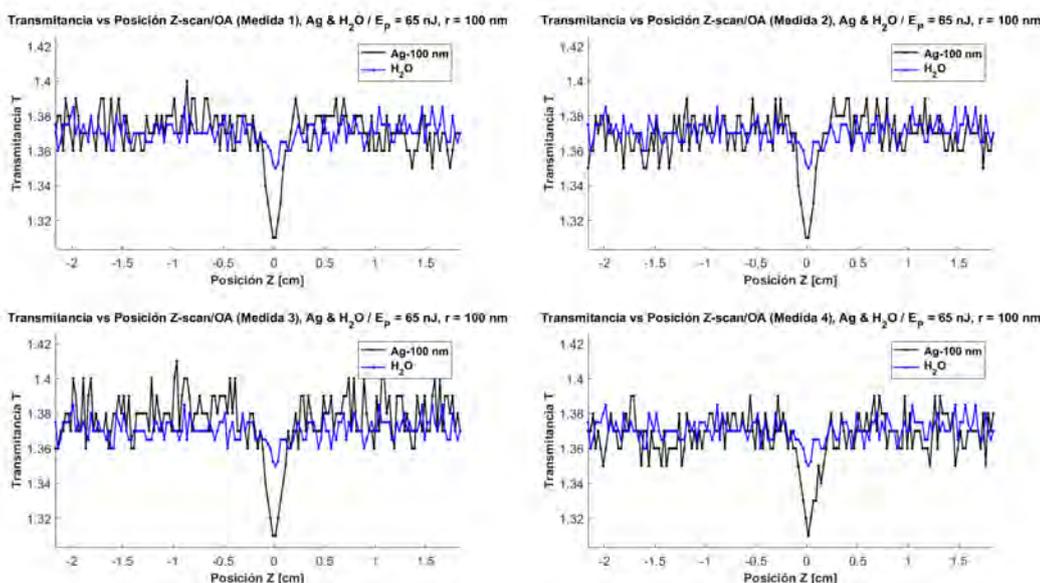


Figura D-7. Cuatro mediciones trazas z-scan de la muestra de 100 nm y energía de 65 nJ.

Por ultimo se presentan las trazas z-scan para la energía de 46 nJ de las muestras que no se presentaron en el analisis y discusión, esto es, 10 nm, 30 nm y 100 nm.

En la figura (D-17) y (D-18) se presentan las trazas z-scan de la muestra de 10 nm para una energía de 46 nJ.

En la figura (D-19) y (D-20) se presentan las trazas z-scan de la muestra de 30 nm para una energía de 46 nJ.

En la figura (D-21) y (D-22) se presentan las trazas z-scan de la muestra de 100 nm para una energía de 46 nJ.

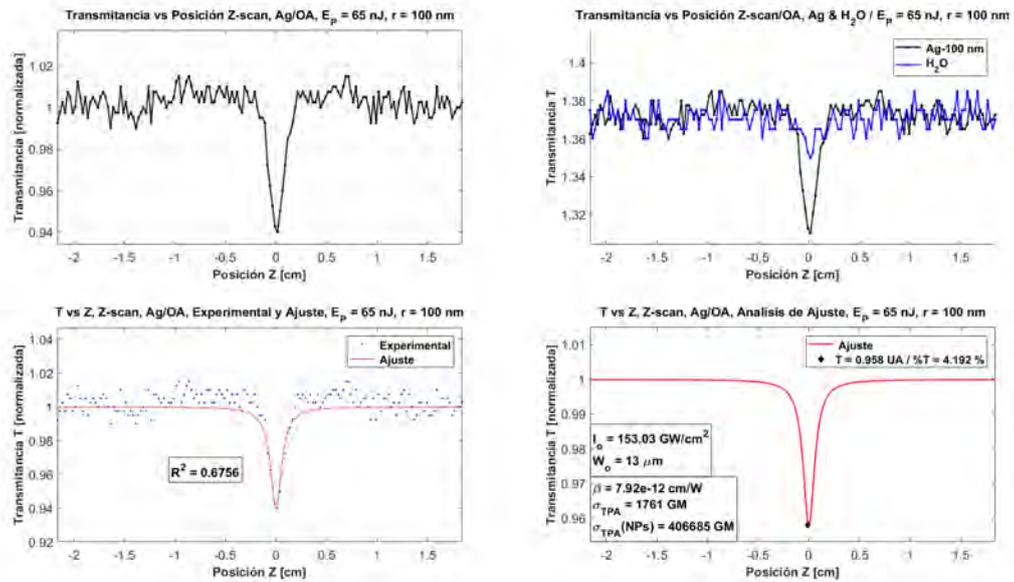


Figura D-8. Trazas z-scan de la muestra de 100 nm y energía de 65 nJ.

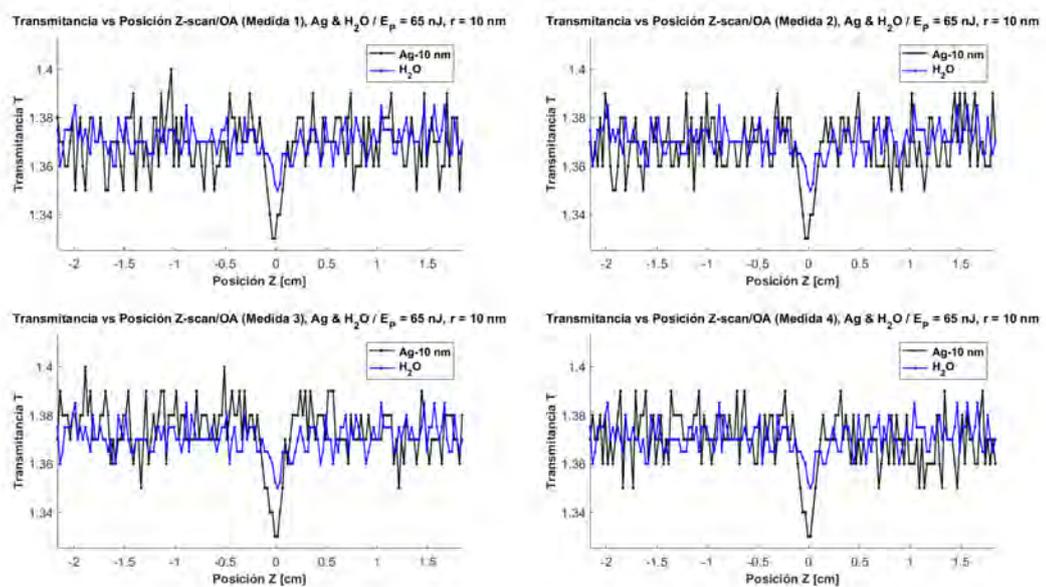


Figura D-9. Cuatro mediciones trazas z-scan de la muestra de 10 nm y energía de 65 nJ.

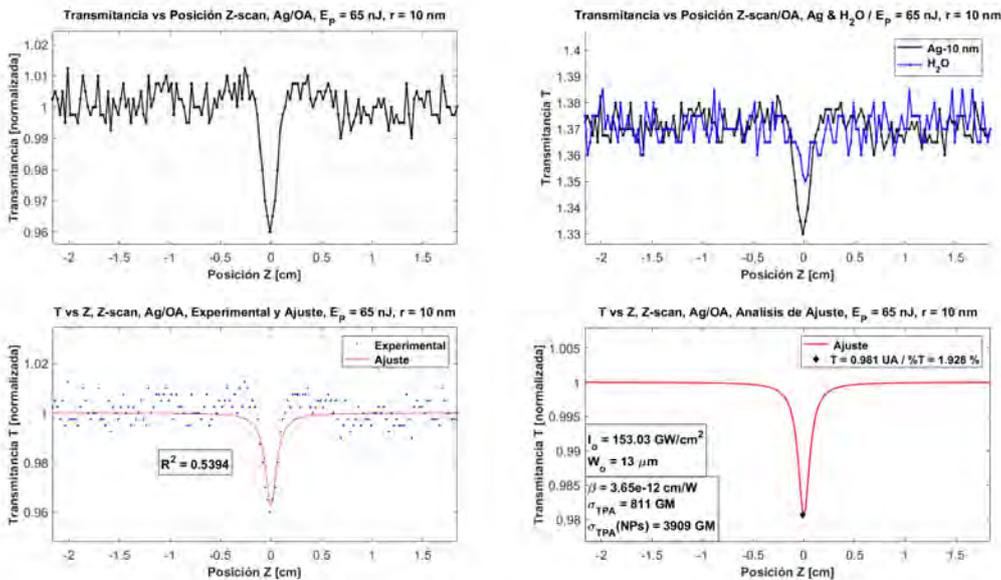


Figura D-10. Trazas z-scan de la muestra de 10 nm y energía de 65 nJ.

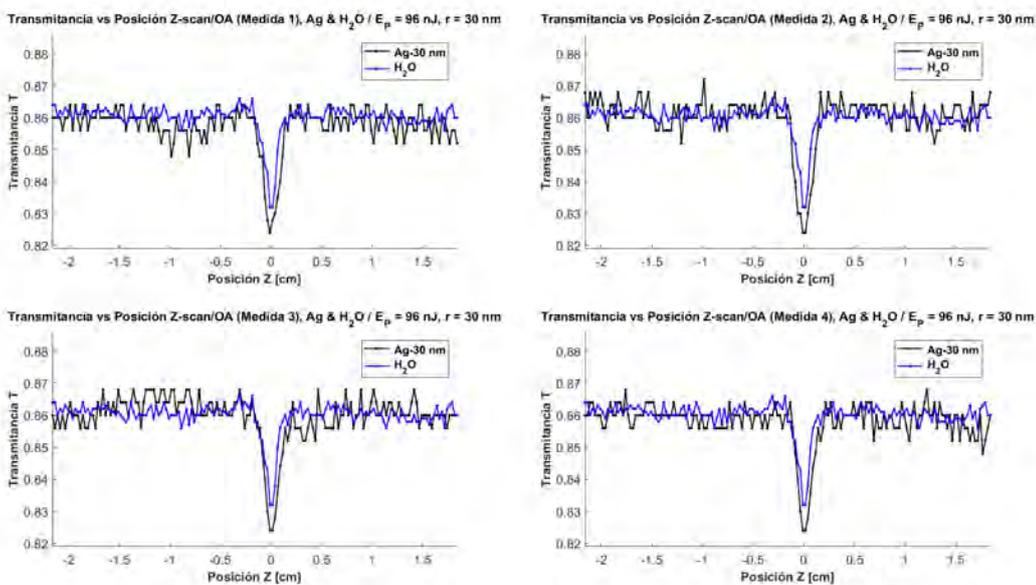


Figura D-11. Cuatro mediciones trazas z-scan de la muestra de 30 nm y energía de 96 nJ.

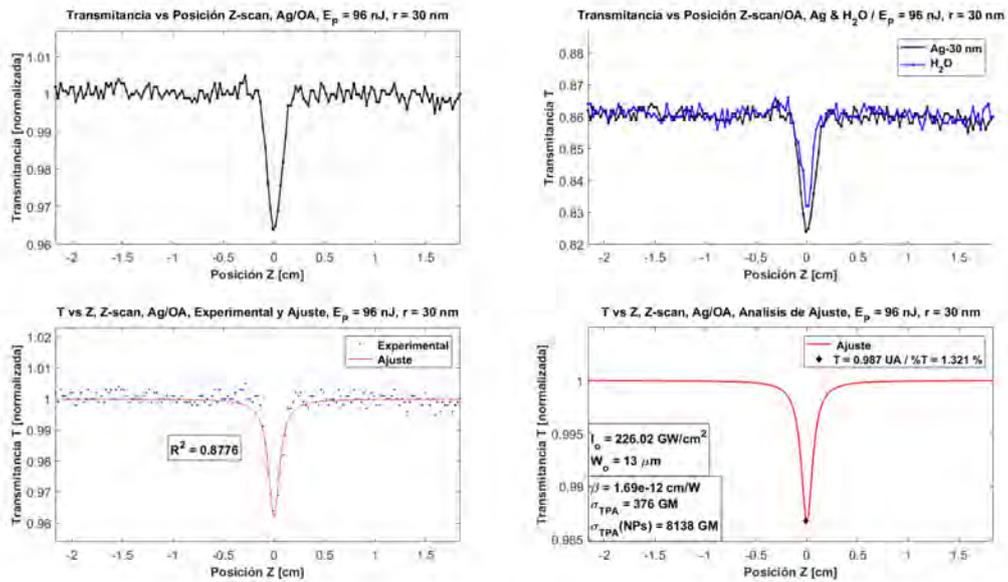


Figura D-12. Trazas z-scan de la muestra de 30 nm y energía de 96 nJ.

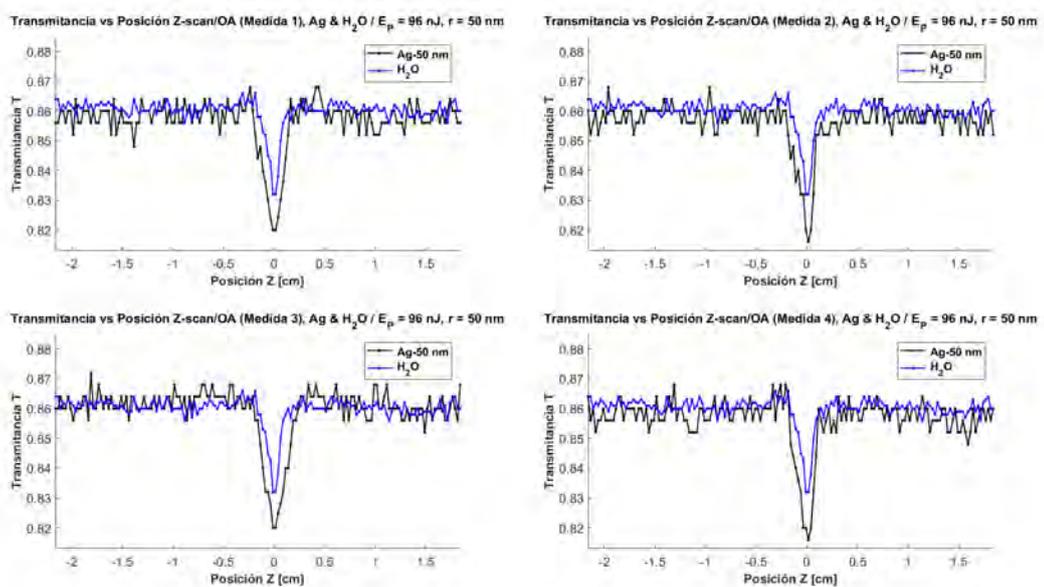


Figura D-13. Cuatro mediciones trazas z-scan de la muestra de 50 nm y energía de 96 nJ.

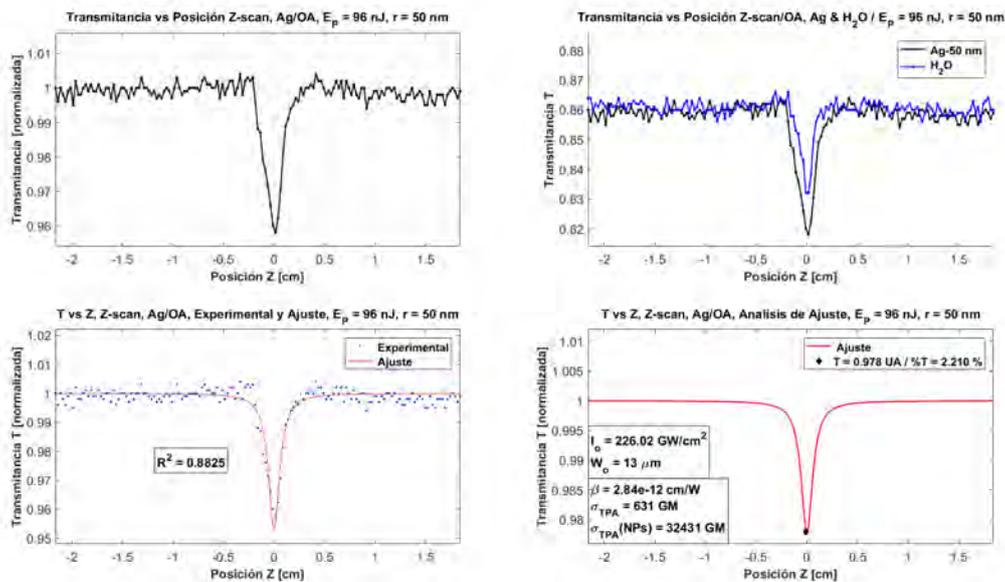


Figura D-14. Trazas z-scan de la muestra de 50 nm y energía de 96 nJ.

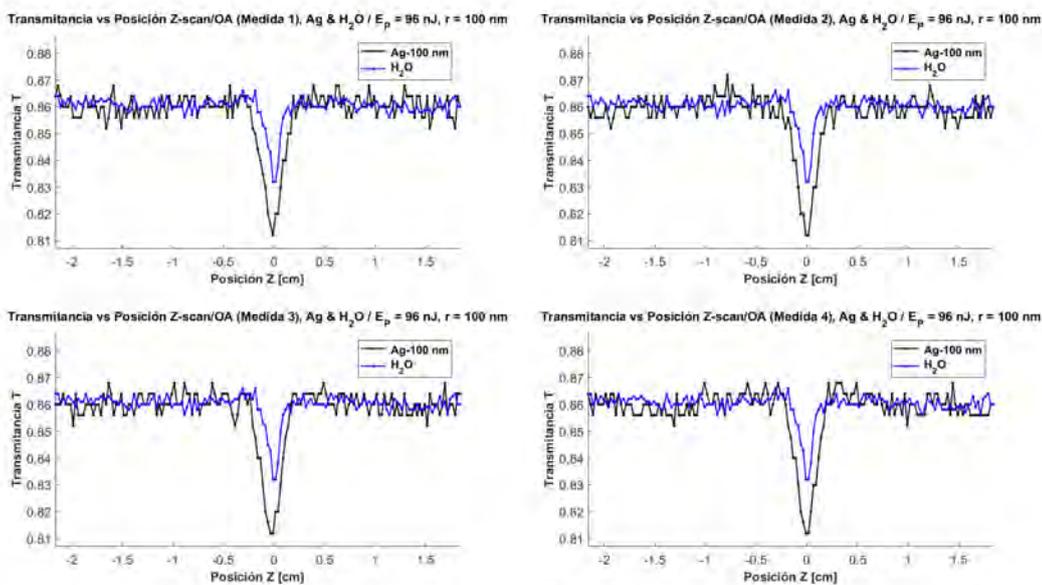


Figura D-15. Cuatro mediciones trazas z-scan de la muestra de 100 nm y energía de 96 nJ.

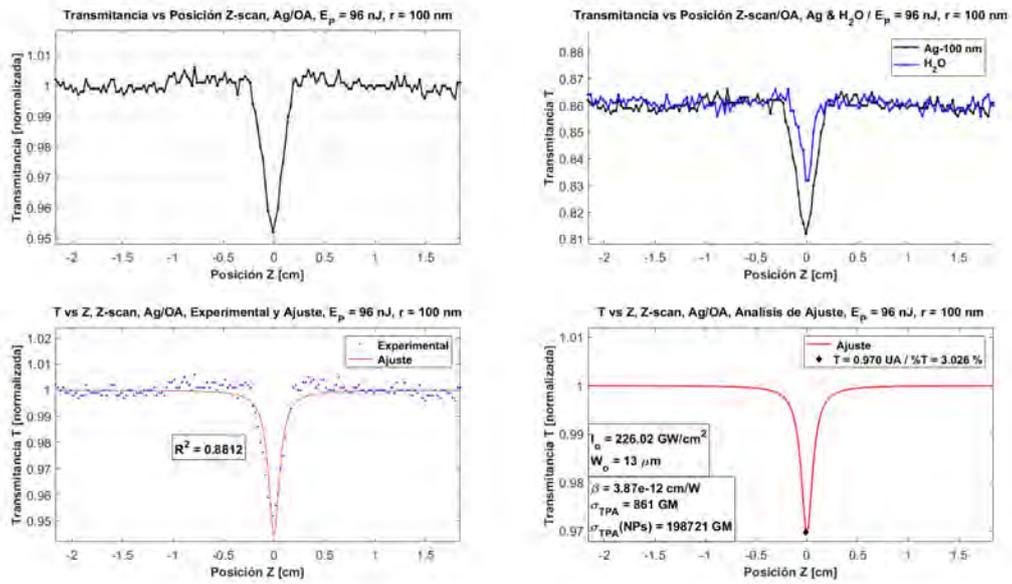


Figura D-16. Trazas z-scan de la muestra de 100 nm y energía de 96 nJ.

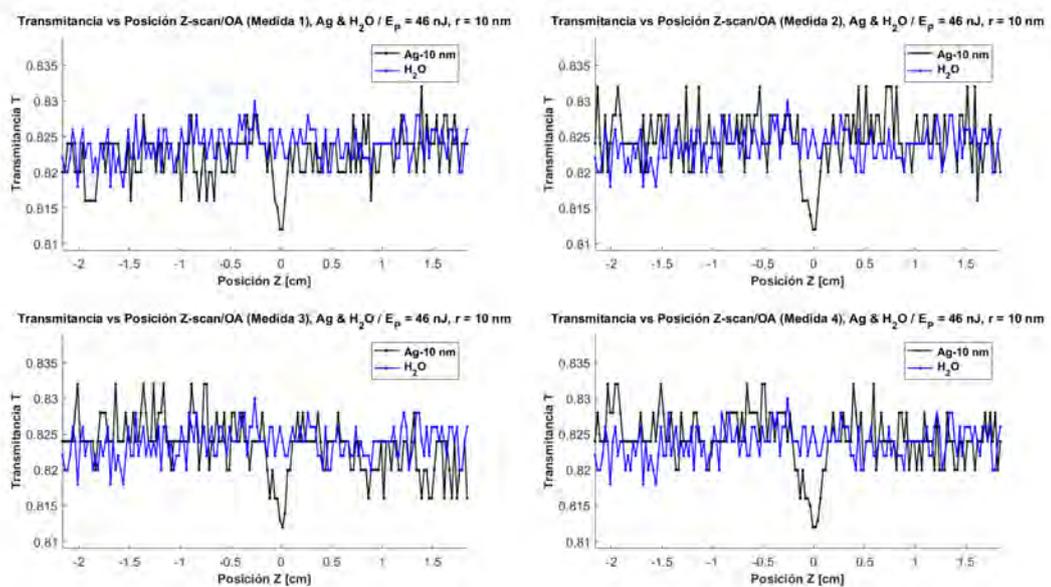


Figura D-17. Cuatro mediciones trazas z-scan de la muestra de 10 nm y energía de 46 nJ.

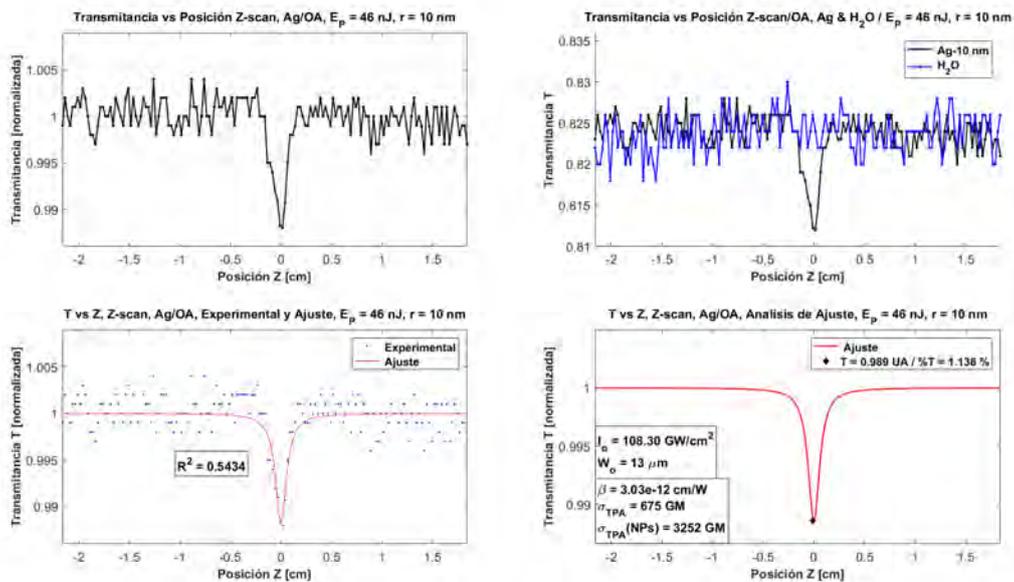


Figura D-18. Trazas z-scan de la muestra de 10 nm y energía de 46 nJ.

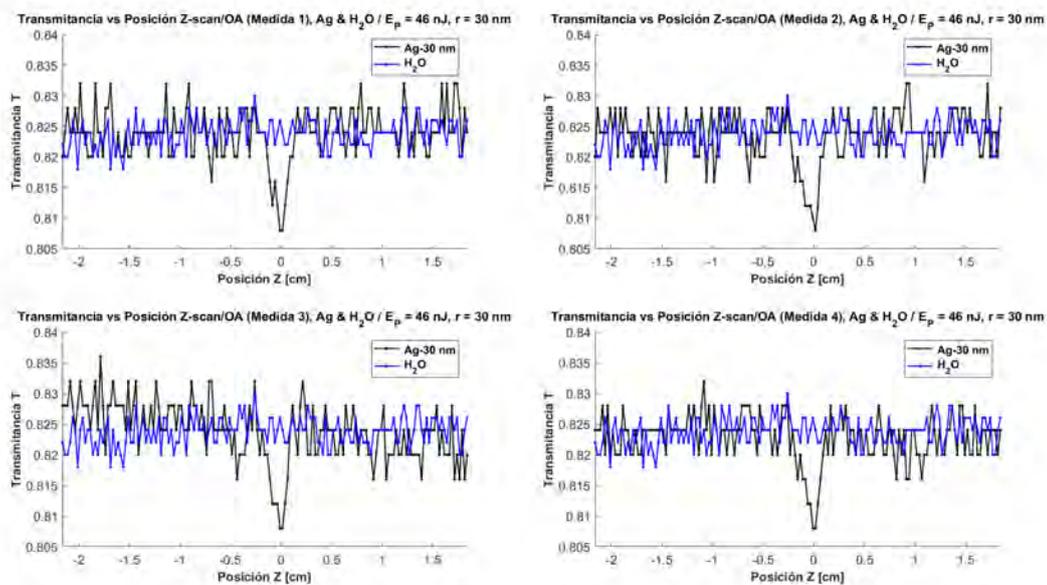


Figura D-19. Cuatro mediciones trazas z-scan de la muestra de 30 nm y energía de 46 nJ.

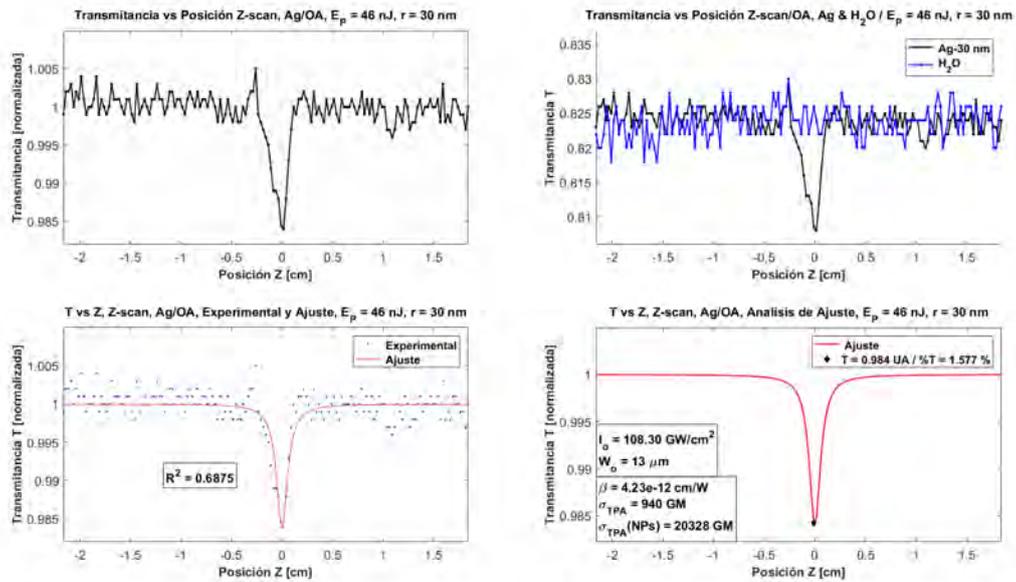


Figura D-20. Trazas z-scan de la muestra de 30 nm y energía de 46 nJ.

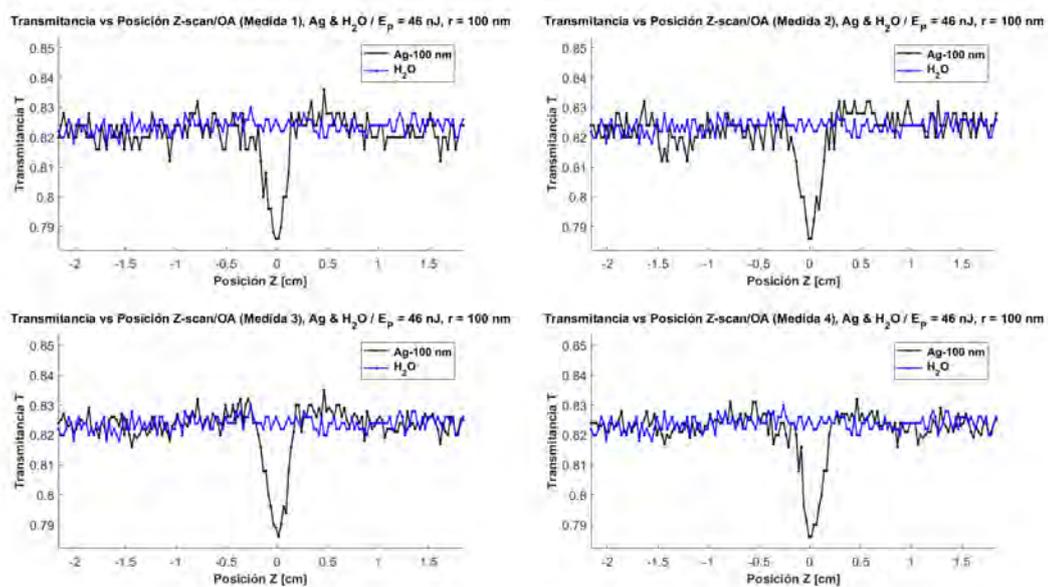


Figura D-21. Cuatro mediciones trazas z-scan de la muestra de 100 nm y energía de 46 nJ.

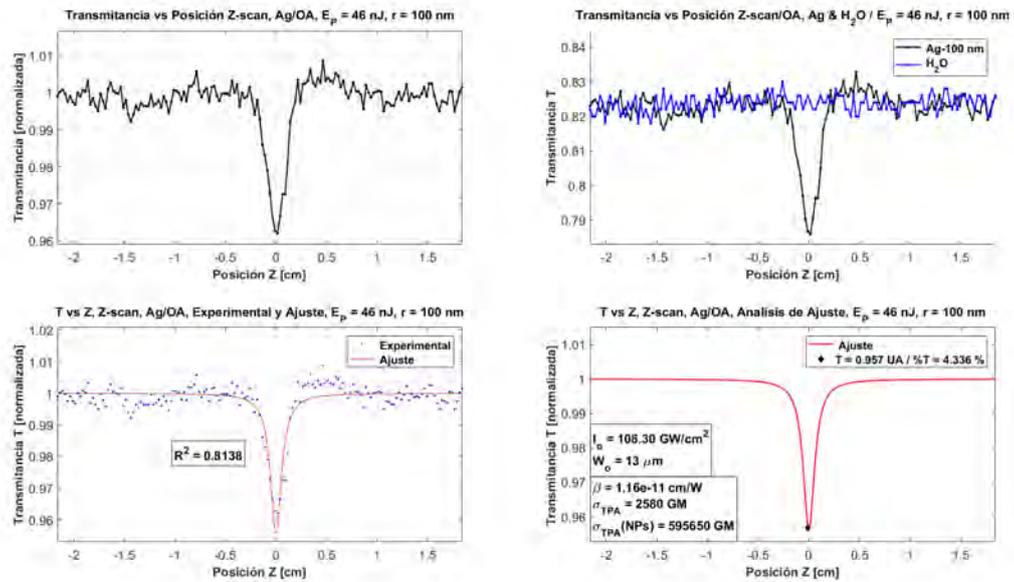


Figura D-22. Trazas z-scan de la muestra de 100 nm y energía de 46 nJ.