



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

POSGRADO EN CIENCIAS FÍSICAS

“ESPECTROSCOPIA NO LINEAL EN
NANOCOMPOSITOS ISOTRÓPICOS Y
ANISOTRÓPICOS DE Au Y Ag”

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRO EN CIENCIAS (FÍSICA)

PRESENTA:

FIS. ROBERTO CARLOS FERNÁNDEZ HERNÁNDEZ

DIRECTOR DE TESIS: DR. JORGE ALEJANDRO REYES ESQUEDA

MIEMBRO DE COMITÉ TUTORAL: DRA. ROCÍO JÁUREGUI RENAUD

MIEMBRO DE COMITÉ TUTORAL: DR. WOLF LUIS MOCHÁN BACKAL



posgrado en ciencias físicas
u n a m

MÉXICO, D.F.

2010



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

...trat vor die Sonne hin und sprach zu ihr also:

“Du grosses Gestirn! Was wäre dein Glück, wenn du nicht Die hättest, welchen du leuchtest!”

Also sprach Zarathustra, Friedrich Nietzsche

Agradecimientos

Quisiera agradecer a mi familia, que siempre ha estado allí para apoyarme y que, sin su apoyo, no habría podido concluir este trabajo. A mis amigos, que siempre han estado conmigo, aunque no sea físicamente.

Agradezco a mi tutor y amigo, el Dr. Alejandro Reyes, por su paciencia y amistad y por confiar en mi para desarrollar este trabajo. A los miembros de mi jurado, los doctores Carlos Torres, Raúl Rangel, Alicia Oliver y Omar Morales, por haber revisado esta tesis, por sus correcciones y aclaraciones con referente a este tema.

A los doctores Luis Rodriguez y Héctor Silva por la ayuda brindada con respecto a las muestras estudiadas. A los técnicos Karim López y Francisco Jaimes, por la preparación de las muestras en el pelletron. Así mismo a los proyectos del ICyTDF PICCT08-80 y CONACyT 102937, 123143, que gracias a estos se mantiene funcionando el pelletron.

Por último agradezco al CONACyT por el apoyo económico brindado durante el desarrollo de este trabajo, que sin éste, habría sido muy penoso el llevar a cabo tal tarea.

A todos MIL GRACIAS.

Resumen

En los últimos años el estudio de las propiedades ópticas de sistemas nanoestructurados ha sido de vital importancia en la búsqueda de nuevas aplicaciones tecnológicas. En especial, las propiedades ópticas no lineales y electrónicas son ampliamente investigadas para este fin, tanto en el campo teórico como en el experimental, de tal manera que la búsqueda de tecnología cada vez más eficiente, como dispositivos fotónicos para la computación cuántica, nos ha llevado a desarrollar cada vez más y mejores materiales que se adapten a dichas necesidades. No obstante, debemos entender mejor como se comportan estos materiales y a qué se debe el tipo de respuesta antes de aplicarlos para el desarrollo de tecnología.

En esta tesis se estudió la respuesta óptica no lineal de nanopartículas metálicas isotrópicas y anisotrópicas de oro y plata embebidas en matrices de óxido de silicio mediante la técnica de Z-scan, en el régimen temporal de los picosegundos, variando la longitud de onda y de la irradiancia. También se varió la polarización para encontrar el valor de las distintas componentes del tensor de la susceptibilidad eléctrica de tercer orden $\chi^{(3)}$. La respuesta óptica anisotrópica se determinó explorando con la polarización desde el eje mayor hasta el eje menor de la nanopartícula anisotrópica prolata, para las longitudes de onda cercanas a las respectivas resonancias de plasmón. Los resultados presentan contribuciones de un mismo signo a las propiedades ópticas no lineales por parte de las transiciones electrónicas interbanda e intrabanda, en tanto que la formación de electrones térmicos contribuye con signo contrario a estas propiedades.

Abstract

In the last years, the optical properties of nanostructured systems have been extensively studied in the search of new technological applications. Especially, the nonlinear optical and electronic properties are widely investigated for this end, theoretical and experimentally, in such a way that the search of more efficient technology, as photonic devices for quantum computation, has taken us to developing more and better materials to adapt to our needs. However, we must understand how these materials behave and to which type of response is due their behavior before applying them for the development of new technology.

In this thesis it has been studied the nonlinear optical response of metallic isotropic and anisotropic nanoparticles of gold and silver embedded in silica matrices by using the Z-scan technique in the pico-second temporal regime, varying the wave length and the irradiance. The polarization was also varied in order to find the value of the different components of the third order susceptibility tensor $\chi^{(3)}$. The anisotropic optical response was determined by changing the polarization from the major to the minor axes of the prolate anisotropic nanoparticle, for wavelengths close enough to the respective plasmon resonances. The results show that the interband and intraband electronic transitions contribute with the same sign to the nonlinear optical properties, while the hot-electron contribution does it with the opposite sign.

Índice general

0.1. Introducción	III
0.1.1. Objetivos e Hipótesis	IV
0.1.2. Estructura de la Tesis	V
1. Nanopartículas Metálicas y la Relevancia de su Respuesta Óptica Lineal: la Resonancia de Plasmón	1
1.1. El Plasmón de Superficie: dependencia en la forma y en el tamaño de la Nanopartícula	1
1.2. Estructura de Bandas y Transiciones Electrónicas	4
1.3. Los Electrones Térmicos	6
2. Óptica no Lineal y Nanocompositos	9
2.1. Óptica no Lineal	9
2.1.1. Procesos no Lineales de Segundo Orden	10
2.1.2. Procesos no Lineales de Tercer Orden	12
2.2. Respuestas Ópticas no Lineales en Nanocompositos Metálicos	14
3. Técnicas Experimentales	16
3.1. Preparación de las Muestras	16
3.1.1. Implantación de Iones	16
3.1.2. Nanocompositos Isotrópicos y Anisotrópicos	17
3.2. Absorción Óptica	20
3.3. El Método de la Navaja	21
3.4. La Técnica del Barrido en Z (Z-scan)	24
4. Variedad Experimental en Z-scan	27
4.1. Competencia de Efectos No Lineales	27
4.2. Z-scan Fuera de Eje	31

5. Resultados Experimentales	34
5.1. Absorción Óptica Lineal de Nanocompositos	34
5.2. Respuesta Óptica No Lineal de Nanocompositos Isotrópicos de Au y Ag	38
5.2.1. Uso de CS_2 y Respuesta Óptica No Lineal del SiO_2	38
5.2.2. Z-scan de Nanocompositos Isotrópicos de Au y Ag	40
5.3. Respuesta Óptica No Lineal de Nanocompositos Anisotrópicos de Au y Ag	47
6. Análisis y Discusión: Contribución Electrónica a las Propiedades Ópticas No Lineales	54
6.1. Contribuciones a la Respuesta Óptica No Lineal de Nanocompositos Isotrópicos	54
6.2. Contribuciones a la Respuesta Óptica No Lineal de Nanocompositos Anisotrópicos	58
7. Conclusiones y Perspectivas	63
A. Programas de Cálculo, Estimación y Ajuste de Datos	65
A.1. Programas de Cálculo	65
A.1.1. Cálculo de los Coeficientes No Lineales e Irradiancia	65
A.2. Programas de Estimación	68
Bibliografía	76

0.1. Introducción

Las propiedades ópticas de los elementos nanoestructurados son de gran importancia desde el punto de vista científico, así como del tecnológico. En años recientes se ha incrementado el interés por el estudio de las propiedades físicas de sistemas nanoestructurados, en particular, de las nanopartículas (NPs) metálicas, cuyas propiedades ópticas se determinan principalmente por sus resonancias de plasmón de superficie [1-4]. Estas resonancias dependen fuertemente de la geometría de las NPs y del medio en que están inmersas, por lo que se hace factible el control de su respuesta óptica mediante el control de su forma, tamaño o el medio en el que se encuentran inmersas. A su vez, este control permite preparar nanosistemas para diferentes aplicaciones tecnológicas, razón por la cual estos son tan atractivos actualmente [5-6].

Como ejemplo de aplicación tecnológica de los nanocompositos se encuentra su uso en catalizadores, donde se aprovecha el factor superficie/volumen de los mismos [7]; en biología, en donde se han empleado nanocúmulos de Au incrustados en pequeños segmentos de ADN, formando la base para separar secuencias genéticas [8-9]; en medicina, para la administración eficiente de medicinas en lugares específicos del cuerpo, o la destrucción de células cancerígenas mediante calentamiento local de nanopartículas de Au localizadas cerca de ellas [10]; y muchas más. La óptica no lineal (ONL) también ha hecho su aparición en este campo, en donde se tiene uno de los mayores retos: el desarrollo de computadoras basadas en dispositivos de conmutación fotónicos que reemplazarían a los actuales dispositivos electrónicos. En este caso, se usarían fotones en lugar de electrones para la adquisición, almacenamiento, procesamiento y transmisión de información, teniendo como consecuencia menores tiempos de respuesta y menor consumo de energía [11].

En contraste con las moléculas, los nanocúmulos no tienen un tamaño y composición fijos, además de poseer distintas morfologías para un mismo tamaño. Estos pueden ser tanto homogéneos (compuestos de un mismo tipo de átomo o molécula), como heterogéneos; pueden ser neutrales o poseer carga eléctrica, pueden permanecer unidos por distintos tipos de fuerzas (atracción fuerte entre iones, fuerzas de van der Waals, enlaces covalentes, enlaces metálicos), etcétera [12]. Todos estos parámetros influyen en sus propiedades ópticas.

Mucha gente que trabaja en el control de estas propiedades ha tenido éxito en fabricar NPs elongadas, tales como discos, elipsoides, nanoalambres regulares o en forma de decahedros, octahedros y demás [13-16]. No obstante, al sintetizar un nanocomposito que contiene NPs anisotrópicas, se tiene que estas se encuentran dispersas en la matriz que las contiene y en direcciones aleatorias, lo que generalmente nos lleva a obtener un espectro de absorción promedio de la muestra, que contiene todas las resonancias de plasmón de las geometrías correspondientes [1,4].

Es por esto que se han desarrollado nuevos métodos de preparación, como la técnica de implantación de iones, la cual es muy versátil debido a la posibilidad de fabricar tanto NPs metálicas como semiconductoras en una gran variedad de matrices y con una variedad de formas, tamaños y alineación, teniendo un gran control en estos parámetros [14,17-18]. Así, al tener nanocompositos anisotrópicos orientados en la misma dirección, es posible distinguir entre las diferentes resonancias de plasmón mediante el uso de luz polarizada, lo que da como resultado una respuesta óptica lineal y no lineal anisotrópica de distintos órdenes [19].

La aplicación de este tipo de anisotropía en la macroescala ha sido ampliamente explotada ya hace algunos años, por lo que recientemente se ha propuesto un acercamiento a la nanoescala, en donde, con el control de los parámetros obtenido con el método de implantación de iones, se cuenta con NPs muy pequeñas inmersas en matrices de SiO_2 en capas tan delgadas que llegan a ser de alrededor de 500 nm [20-21]. De acuerdo a esto, se tiene la posibilidad de diseñar componentes ópticas en la escala nanométrica, es decir, una aproximación a lo que ha sido llamado plataformas “*lab-on-a-chip*”.[5,22-24]

Como se ha dicho, las propiedades ópticas de los nanocúmulos metálicos dependen fuertemente de las resonancias de plasmón de superficie, por lo que manipularlas es de gran importancia para las aplicaciones tecnológicas, en particular, la manipulación para modificar la respuesta ONL en una longitud de onda dada es de gran relevancia. Por ejemplo, contar con nanomateriales con altas susceptibilidades eléctricas de tercer orden permitiría la miniaturización de los dispositivos ópticos, que es fundamental para el desarrollo de la fotónica. La conmutación óptica se logra a través del índice de refracción no lineal del material, el cual depende de la intensidad de la excitación. La susceptibilidad eléctrica no lineal de tercer orden $\chi^{(3)}$, domina estos cambios en el índice de refracción, junto con los cambios en la absorción. Los vidrios que contienen nanocúmulos diluidos de metales de transición están entre los materiales más promisorios con estas propiedades ópticas no lineales [22-24]. Sin embargo, la respuesta ONL de estos materiales va a depender fuertemente de la cercanía de la longitud de onda utilizada a la resonancia de plasmón de la NP en cuestión, y a que tipo de transición electrónica de la misma sea excitada. Esto es, que la respuesta puede asociarse a las transiciones electrónicas interbanda y/o intrabanda de la NP [24].

De acuerdo a lo dicho anteriormente, es de fundamental importancia para el desarrollo tecnológico, el conocimiento de la variación de los índices de refracción y de absorción de los nanocompositos metálicos, para longitudes de onda relevantes que estén asociadas a las transiciones electrónicas interbanda, intrabanda y que permitan determinar con precisión la influencia de la resonancia de plasmón sobre dicha variación. Estos cambios tienen que ver directamente con los cambios en la susceptibilidad eléctrica, por lo que, en esta tesis, para ver dichos cambios, se lleva a cabo una espectroscopía ONL en nanocompositos isotrópicos y anisotrópicos de Au y Ag implantados en matrices de SiO_2 .

0.1.1. Objetivos e Hipótesis

Los objetivos principales de esta tesis son:

- La determinación de los índices de refracción y de los coeficientes de absorción no lineales de tercer orden de nanocompositos isotrópicos y anisotrópicos de Au y Ag, implantados en matrices de óxido de silicio SiO_2 , mediante la técnica de Z-scan, en un barrido de longitudes de onda cerca y lejos de las resonancias de plasmón y asociadas a transiciones electrónicas interbanda e intrabanda.
- Calcular los valores de las componentes real e imaginaria del tensor de tercer orden $\chi^{(3)}$, a partir de los valores de los índices de absorción y refracción no lineales encontrados en los nanocompositos de Au y Ag.
- Entender la dinámica electrónica no lineal de los nanocompositos a partir de los resulta-

dos experimentales obtenidos y sentar las bases para elaborar una teoría que describa, tanto cualitativamente, como cuantitativamente, estos comportamientos.

- La **hipótesis** general con la que se trabajó es que la respuesta ONL de un nanocomposito metálico depende de la cercanía de la longitud de onda utilizada a la resonancia de plasmón de las NPs y de qué tipo de transición electrónica de las mismas se excita. En otras palabras, que la respuesta óptica no lineal puede asociarse a la excitación de las transiciones interbanda y/o intrabanda de la NP. De aquí surge la necesidad de hacer el barrido en longitud de ondas cerca y lejos de la resonancia del plasmón de superficie. Se busca además, en esta tesis, entender la contribución de los “*hot-electrons*” a la respuesta ONL.

0.1.2. Estructura de la Tesis

La tesis inicia explicando brevemente la relevancia de la respuesta óptica de las NPs, esencialmente se explica lo que es el plasmón de superficie y la dependencia de éste en la forma y tamaño de la NP. También se muestra la estructura de bandas típica asociada a las NPs de Au y Ag, lo que da pie a las transiciones inter- e intra-banda. Finalmente se explica lo que son los *hot-electrons*.

En el segundo capítulo se habla acerca de la óptica no lineal (ONL) y se plantea el problema de la existencia de ésta en las propiedades ópticas de los nanocompositos de Au y Ag.

El tercer capítulo describe el proceso de preparación de las muestras nanoestructuradas que se sometieron al análisis óptico y las técnicas ópticas con las cuales se analizaron las muestras. Las ventajas radican en que no se dañan las muestras durante el análisis, ni se someten a procesos preparativos abrasivos que las dejen inutilizables para posteriores estudios y para verificar resultados, de esta manera no es necesario estar preparando tantas muestras.

En el cuarto capítulo se presentan una serie de espectros, los cuales se presentan frecuentemente en la técnica de Z-scan. Se analizan distintos casos en los cuales los espectros no son los que debieran encontrarse, la influencia de un efecto no lineal sobre otro y algunos casos más. También se presenta un análisis teórico mediante el uso de las ecuaciones de Z-scan, con las que se hace el ajuste de los datos experimentales, lo que nos da una mayor riqueza intuitiva al momento de interpretar los resultados que se obtienen de los experimentos. Es por eso que este capítulo se nombra Variedad Experimental en Z-scan. En el apéndice se muestran los programas creados con base en las ecuaciones presentadas en este capítulo.

Los resultados experimentales se presentan en tablas y gráficas en el capítulo 5, además se dan los valores de los índices de refracción y de los coeficientes de absorción no lineales que se obtuvieron y los valores de la parte real e imaginaria de $\chi^{(3)}$ en el barrido de longitudes de onda y de ángulos hecho mediante la técnica de Z-scan.

El sexto capítulo está dedicado al análisis de los resultados presentados en el capítulo anterior, en donde se expone la contribución de las transiciones electrónicas en el régimen no lineal de tercer orden de los nanocompositos metálicos.

Finalmente, en el capítulo 7 se dan las conclusiones de este trabajo.

Capítulo 1

Nanopartículas Metálicas y la Relevancia de su Respuesta Óptica Lineal: la Resonancia de Plasmón

Para poder entender las propiedades ópticas no lineales de los nanocompositos de Au y Ag isotrópicos y anisotrópicos, es necesario conocer primero su comportamiento óptico en el régimen lineal. Las propiedades ópticas lineales de pequeñas partículas metálicas suspendidas en coloides, o en vidrios dopados con ellas, han sido extensivamente estudiadas. Sus bellos colores se han atribuido a sus respectivas resonancias de plasmón de superficie (RPS). Los distintos tipos de transiciones electrónicas que se llevan a cabo en las NPs metálicas, por la acción de un campo electromagnético externo, son las responsables de las resonancias de plasmón. En este capítulo se explica brevemente la forma en que los nanocompositos absorben energía en el régimen lineal, la influencia en estos procesos del tamaño y forma de la NP, los tipos de transiciones electrónicas que dan lugar a las RPS desde la teoría de bandas y otras posibles contribuciones a las propiedades ópticas, para sentar de esta manera, las bases para poder explicar su comportamiento óptico en el régimen no lineal.

1.1. El Plasmón de Superficie: dependencia en la forma y en el tamaño de la Nanopartícula

Cuando los electrones de conducción oscilan coherentemente por la acción de un campo electromagnético, éste desplaza la nube de electrones del núcleo dando lugar a una distribución de carga superficial. La atracción Coulombiana entre cargas positivas y negativas provocan la aparición de fuerzas restitutivas caracterizadas por las frecuencias de oscilación de las nubes electrónicas respecto del fondo positivo, las cuales difieren de las de la onda electromagnética incidente. Una oscilación de plasma en un metal es una excitación longitudinal colectiva del gas de electrones de conducción. Cada modo de oscilación colectivo con distinta distribución de carga superficial es conocido como la resonancia de plasmón de superficie (RPS) [1-2,25]. El número de tales modos, así como su frecuencia y ancho, son determinados por la densidad

de electrones, la masa efectiva, la forma y tamaño de la partícula, su función dieléctrica y el medio que la rodea (figuras 1.1 y 1.2).

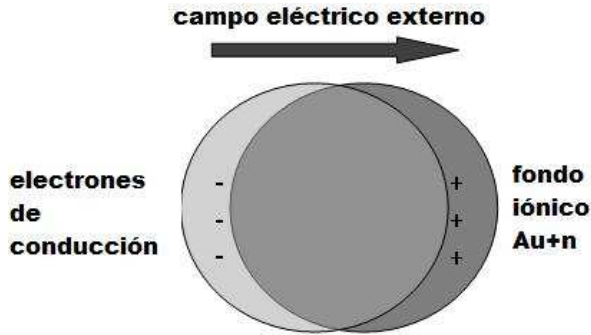


Figura 1.1: Resonancia de Plasmón en una NP de simetría esférica.

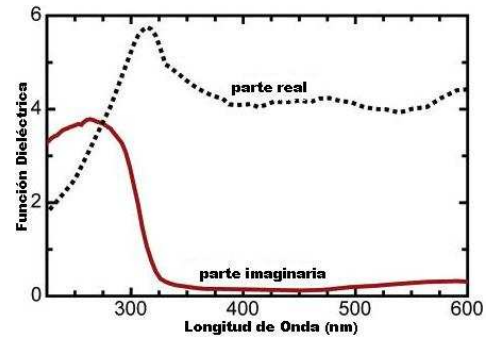


Figura 1.2: Función dieléctrica de la plata en bulto.

En el caso de NPs metálicas, estas se consideran compuestas de un material homogéneo, isotrópico y no magnético con función dieléctrica $\epsilon(\omega)$. Bajo la acción de una onda electromagnética, las cargas libres se desplazan produciendo una polarización \vec{P} , donde los modos propios responsables de la absorción óptica satisfacen $\nabla \cdot \vec{P} = \nabla \times \vec{P} = 0$, dentro de la partícula, pero $\nabla \cdot \vec{P} \neq 0$, en la superficie. Estos modos superficiales son ondas electromagnéticas evanescentes que no están necesariamente localizados cerca de la superficie, pero están acompañados por una carga de polarización dada por $\nabla \cdot \vec{P}$. Hay que notar que los electrones ligados no participan en el movimiento colectivo de las nubes electrónicas, por lo que las RPS son completamente independientes de la contribución de las transiciones interbanda contempladas en la función dieléctrica de las NPs, excepto que ellas pueden actuar como un fondo positivo que cambia de alguna manera el medio para los electrones libres.

La función dieléctrica que se puede usar como punto inicial para el cálculo de la extinción de las NPs es la medida experimentalmente en los metales en bulto, $\epsilon_{exp}(\omega)$, la cual contiene las contribuciones de las transiciones electrónicas interbanda e intrabanda, las cuales se suponen aditivas, obteniéndose la relación

$$\epsilon_{exp}(\omega) = \epsilon_{inter}(\omega) + \epsilon_{intra}(\omega), \quad (1,1,1)$$

donde las contribuciones interbanda se deben a transiciones de las bandas ocupadas a las vacías separadas por una brecha de energía, donde los electrones se encuentran ligados por una fuerza restitutiva con una diferencia de energía entre los estados base y excitados del metal, usualmente en la región del ultravioleta; mientras que las intrabanda se deben a transiciones cercanas al nivel de Fermi hacia bandas no completamente llenas, lo que provee un mecanismo de absorción a bajas energías, considerando que se tienen esencialmente electrones libres. Las contribuciones de estos electrones libres a $\epsilon_{exp}(\omega)$ se pueden describir por el modelo de Drude [25-26]

$$\epsilon_{intra}(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i/\tau)}, \quad (1,1,2)$$

donde ω_p es la frecuencia de plasma y τ es la constante de amortiguamiento debida a la dispersión de electrones. Para la mayoría de los metales a temperatura ambiente, $1/\tau$ es mucho

menor que ω_p y la frecuencia de plasma para metales se encuentra usualmente en el visible y en el UV, con energías $\hbar\omega_p$ que van de 3 a 20 eV. El tiempo de colisión τ determina el camino libre medio del electrón λ_τ , el cual, a temperatura ambiente, es del orden de unos pocos nanómetros, por lo que debemos considerar que los electrones pueden ser dispersados por la superficie de la NP, ya que el camino libre medio del electrón es ahora comparable o mayor que las dimensiones de ésta. Entonces, debemos incluir un término extra de amortiguamiento $\tau(a)$, en la función dieléctrica, debido a la dispersión superficial de los electrones libres, que no sólo depende del tamaño de la NP, sino también de su forma [27].

Para incluir los efectos de dispersión superficial en la función dieléctrica, de la ecuación (1,1,1) obtenemos la contribución de las cargas ligadas restando la contribución de los electrones libres de la función dieléctrica en bulto. La contribución de los electrones libres se calcula con el modelo de Drude, usando los valores teóricos de ω_p y añadiendo luego el término extra de amortiguamiento $\tau(a)$, para finalmente obtener la función dieléctrica que depende del tamaño de la NP e incluye las contribuciones de los electrones libres, el amortiguamiento de la superficie y las transiciones interbanda, dada por

$$\epsilon(\omega, a) = \epsilon_{inter}(\omega) + \epsilon_{intra}^{NP}(\omega, a) = \{\epsilon_{exp}(\omega) - \epsilon_{intra}(\omega)\} + \left\{1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i/\tau + i/\tau(a))}\right\}, \quad (1,1,3)$$

donde se considera la dispersión superficial de una esfera de radio a dada por $1/\tau = v_f/a$ [28], con v_f la velocidad de Fermi de la nube electrónica, por lo que mientras más pequeña sea la partícula, será más importante el efecto de dispersión superficial. Una vez que se tiene la función dieléctrica, se usan distintos métodos, como la aproximación de dipolo discreto (DDA por sus siglas en inglés) [29-30], representación espectral y diferencias finitas [31], por mencionar algunos, para encontrar las RPS. Se debe de tener en mente que las transiciones electrónicas interbanda absorben energía, pero sin contribuir a las RPS.

La importancia de los procesos de absorción y de esparcimiento como función del tamaño de la NP, en el caso de partículas esféricas, se pueden estudiar con la teoría de Mie [32], de donde se encuentra que, para NPs menores a $\sim 40\text{nm}$ de diámetro, los procesos de radiación son despreciables y la partícula sólo absorbe energía. Por otra parte, los efectos de esparcimiento dominan la respuesta óptica para NPs mayores a $\sim 40\text{nm}$. En general, podemos hablar de dos casos: a) partículas pequeñas ($\sim < 40\text{nm}$); y b) partículas grandes ($\sim > 40\text{nm}$).

a) *Partículas Pequeñas* ($\sim < 40\text{nm}$). Cuando el tamaño de una partícula homogénea es mucho menor que la longitud de onda de la luz incidente, las NPs sienten un campo constante pero con una fase dependiente del tiempo. Las NPs absorben energía por (i) excitaciones colectivas de los electrones libres que dan lugar a RPS, que son determinadas por la forma de la partícula y por variaciones de su función dieléctrica, (ii) transiciones electrónicas interbanda, que van de las bandas en bulto ocupadas a las vacías, y (iii) dispersiones superficiales de los electrones libres, cuando su camino libre medio es comparable a la dimensión de la partícula. En el caso de esferas pequeñas, el desplazamiento de las cargas es homogéneo, resultando en una distribución dipolar en la superficie, lo que origina una sola resonancia que depende únicamente de la forma de la partícula y de su densidad electrónica. No obstante, en el caso de elipsoides con tres ejes distintos, se tienen polarizaciones tensoriales que dan origen a tres distintos modos dipolares y, si la partícula es menos simétrica, se pueden generar distribuciones multipolares de carga de órdenes mayores [33]. Las RPS de órdenes mayores se encuentran siempre a menores longitudes

de onda de la dipolar, la cual siempre se corre hacia el rojo por la presencia de campos eléctricos generados por las distribuciones de carga multipolares.

b) *Partículas Grandes* ($\sim > 40\text{nm}$). Cuando el tamaño de la partícula se incrementa, los efectos de radiación se vuelven más importantes, el desplazamiento de la nube electrónica no es homogéneo, aun para NP esféricas y, una vez más, distribuciones multipolares de carga de órdenes mayores son inducidas. Además, las cargas aceleradas producen una polarización adicional que depende del cociente entre el tamaño de la partícula y la longitud de onda incidente, originando que los electrones pierdan energía, experimentando un efecto de amortiguamiento que tiende a ensanchar las RPS. Así, esta radiación reduce la intensidad y hace más anchos y asimétricos los picos de las RPS, los cuales también se corren hacia el rojo [34-35].

Como se verá más adelante, nuestras NPs son de tamaño muy pequeño, por lo que los efectos del caso b) serán descartados en la contribución a las propiedades ópticas. Ahora veremos la contribución a estas propiedades de los distintos tipos de transiciones electrónicas en el metal.

1.2. Estructura de Bandas y Transiciones Electrónicas

Cuando una gran cantidad de átomos se condensan formando un sólido, la estructura electrónica de éste puede describirse mediante una estructura de bandas. Es importante conocer la reacción de los electrones en y entre estas ante la presencia de un campo eléctrico externo, cuya reacción determina las propiedades físicas del sólido como son su conductividad, su capacidad calorífica, sus propiedades ópticas, etc. Si nos fijamos en la conductividad, podemos clasificar a los sólidos en conductores, semiconductores y aislantes. En el sólido, el número de orbitales de valencia es tan grande y la diferencia de energía entre ellos es tan pequeña, que se puede considerar como si los niveles de energía formaran bandas continuas en vez de niveles discretos, como sucede en los átomos aislados. Estas bandas de energía están separadas por brechas (*band gaps*), en las cuales no pueden existir electrones y que resultan de la interacción de los electrones de conducción con los núcleos de los iones en el sólido [25,36]. Las figuras 1.3 y 1.4 muestran estas propiedades esquemáticamente.

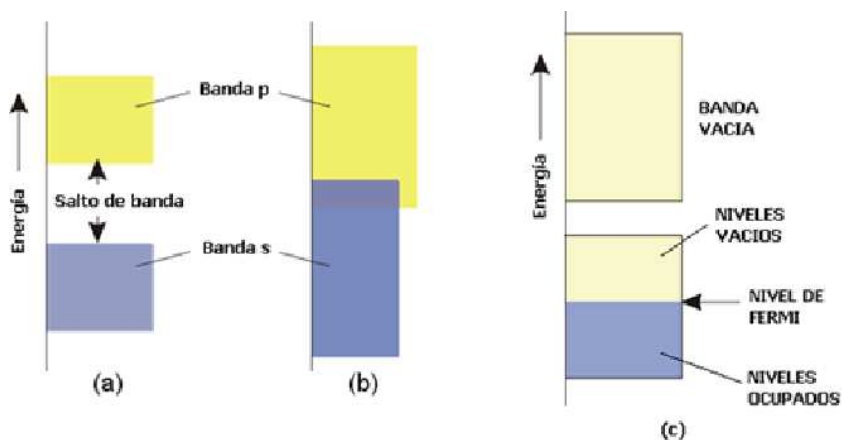


Figura 1.3: a) y b) Bandas *s* y *p* con y sin traslape. c) Niveles ocupados y nivel de Fermi.

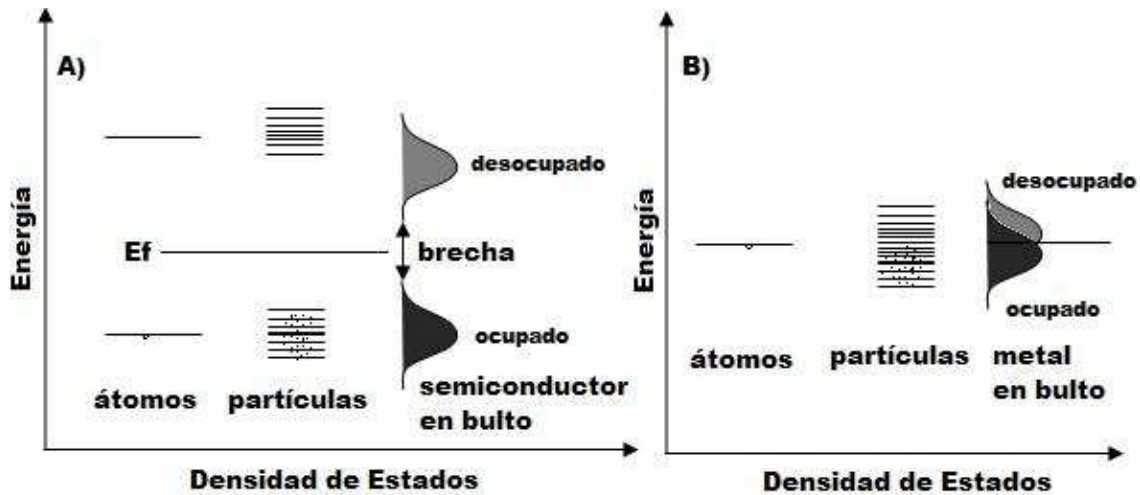


Figura 1.4: Bandas de energía para un semiconductor y para un metal.

Entre las bandas existentes tenemos la banda de *valencia* y la banda de *conducción*. En la de *valencia* se encuentran los electrones de la última capa o nivel energético de los átomos, que son los responsables de los enlaces con otros átomos pero que no intervienen en la conducción eléctrica. La banda de *conducción* está ocupada por los electrones libres, que son los que no están ligados a los átomos y, por tanto, se pueden mover libremente, siendo de esta manera los responsables de la conductividad eléctrica.

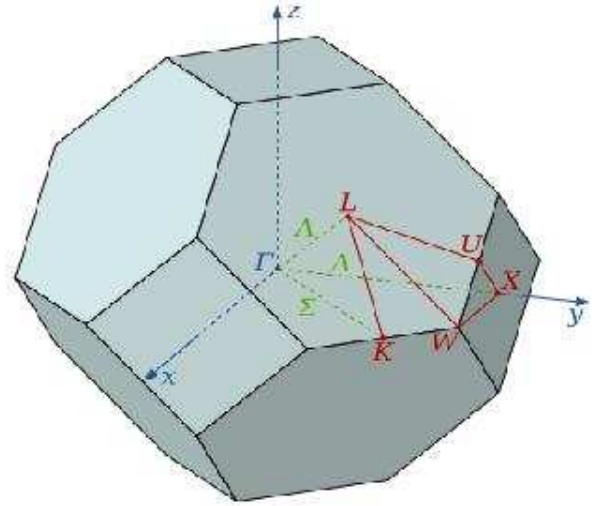
Una banda que se ha formado a partir de los orbitales tipo *s* de los átomos se denominará por tanto *banda s*. Si en los átomos existen orbitales tipo *p*, estos se pueden traslapar de tal manera que dan origen a una *banda p*. De la misma manera, la banda formada por orbitales atómicos tipo *d* se denomina *banda d*. Cuando se tiene que las bandas son anchas y las energías entre dos orbitales no difieren mucho entre sí, estas se traslapan una con otra, siendo este traslape el responsable del comportamiento metálico de los elementos del grupo 2 de la tabla periódica.

En los metales nobles y de transición, sus propiedades físicas se determinan en gran parte por los electrones más externos de la banda *d*. En los metales nobles, esta banda se encuentra localizada debajo del nivel de Fermi, de tal manera que siente con gran fuerza la influencia del potencial del núcleo y, junto con su hibridación con las bandas de electrones libres *s-p*, influye fuertemente en la estructura de bandas y en las propiedades físicas relacionadas del metal. En los metales nobles, en particular el oro (Au), las propiedades ópticas se deben a las transiciones de los electrones *d* y de los electrones (de conducción) *s-p*.

En los cálculos de las bandas, los electrones externos *d* y *s* de los átomos constituyentes se tratan en conjunto, dando lugar a 6 bandas: 5 de las cuales son casi planas y yacen pocos *eV* bajo el nivel de Fermi, denominadas bandas *d*; y una 6ta. casi de electrón libre, es decir, parabólica con masa efectiva cerca a la del electrón libre, conocida como la banda de conducción *s-p* o simplemente banda *s-p*. Para inducir una transición electrónica entre las bandas *d* y la de conducción, la energía del fotón $\hbar\omega$ tiene que ser mayor que la energía de la brecha entre estas. En el caso del oro la energía de la brecha es $E_g = 1,7eV$ y corresponde al punto *X* de la primera zona de Brillouin [37]. Este tipo de transición electrónica es la denominada *transición interbanda* y es la responsable del color del oro en bulto [38-39].

La primera zona de Brillouin es una celda primitiva única definida en el espacio recíproco. Las fronteras de esta celda están dadas por planos relacionados con los puntos en la red cristalina (*lattice*) recíproca. La importancia de las zonas de Brillouin proviene de la descripción de Bloch de ondas en un medio periódico, donde se encuentra que la solución puede caracterizarse completamente por su comportamiento en una sola zona de Brillouin. Existen diversos puntos de alta simetría que son de especial interés, denominados puntos críticos. La siguiente figura muestra algunos de estos puntos para distintas redes [25,36].

Símbolo	Descripción
Γ	Centro de la zona de Brillouin
Cúbica Simple SC	
M	Mitad de un canto
R	Esquina
X	Centro de la cara
Cúbica centrada en la cara FCC	
K	Mitad de canto entre dos caras hexagonales
L	Centro de la cara hexagonal
U	Mitad de canto entre cara hexagonal y cuadrada
W	Esquina
X	Centro de cara cuadrada
Cúbica centrada en el cuerpo BCC	
H	Esquina entre cuatro cantos
N	Centro de la cara
P	Esquina entre tres cantos
Hexagonal	
A	Centro de la cara hexagonal
H	Esquina
K	Mitad de canto entre dos caras rectangulares
L	Mitad de canto entre cara rectangular y hexagonal
M	Centro de cara rectangular



Primera zona de Brillouin de la estructura FCC con los puntos y líneas de alta simetría

Figura 1.5: 1ra. Zona de Brillouin y puntos críticos de la estructura fcc (face center cubic).

En las propiedades ópticas de NPs se tiene también una contribución de los electrones de conducción, como se describió en la sección anterior. Las transiciones interbanda son transiciones de alta energía que se encuentran hacia el UV en los espectros de absorción. En la resonancia de plasmón, la mayor contribución se debe a los electrones de conducción, es decir, a las *transiciones intrabanda*, dadas, de acuerdo al modelo de Drude, por la ecuación (1,1,2). En el oro, el pico de la resonancia de absorción corresponde a $\sim 2,3eV$. En general, estos tipos de transiciones son las responsables de los comportamientos ópticos de pequeñas partículas hechas de metales nobles. Sin embargo, aunque aparecen en el régimen óptico no lineal, es necesario mencionar contribuciones de otro tipo, en este caso, los llamados “*electrones térmicos*”.

1.3. Los Electrones Térmicos

En las celdas solares típicas hechas de semiconductores, fotones con energías superiores a la de la brecha de energía (bandgap) del semiconductor producen los “*hot charge carriers*” [40], que no son más que electrones y huecos que han ganado mucha energía cinética después de ser acelerados por campos eléctricos de alta intensidad. Debido a su alta energía cinética, los *hot*

carriers pueden inyectarse o quedar atrapados en áreas poco usuales para electrones comunes, causando inestabilidad, o pueden llegar a causar degradación en la celda. Estos también pueden ser utilizados para aumentar la eficiencia de las celdas (hasta un 66 %) si se aprovecha su energía [41-42], o pueden contribuir también a las propiedades ópticas de diversos materiales[23-24].

Cuando incide un pulso de luz monocromática sobre el semiconductor, se producen poblaciones de electrones y huecos que son cercanamente monoenergéticos; no son perfectamente monoenergéticos debido a las posibles multiplicidades de los estados de los huecos disponibles para la transición óptica. Esta posibilidad es mayor para semiconductores que exhiben confinamiento cuántico [41]. La absorción del fotón manda un electrón hacia la banda de conducción, dejando en su lugar un *hueco* con carga positiva en la banda de valencia. Si la energía del fotón absorbido es mayor que la brecha de la banda, la distribución del exceso de energía entre el electrón y el hueco está dada por [40]:

$$\Delta E_e = (h\nu - E_g) \left[1 - \frac{m_e^*}{m_h^*}\right]^{-1}, \quad (1,3,1)$$

$$\Delta E_h = (h\nu - E_g) - \Delta E_e, \quad (1,3,2)$$

donde m_e^* y m_h^* son las masas efectivas del electrón y hueco, respectivamente, ΔE_e es la diferencia de energía entre la banda de conducción y la energía inicial del electrón fotogenerado y ΔE_h es la diferencia de energía entre la banda de valencia y el hueco fotogenerado (figura 1.6).

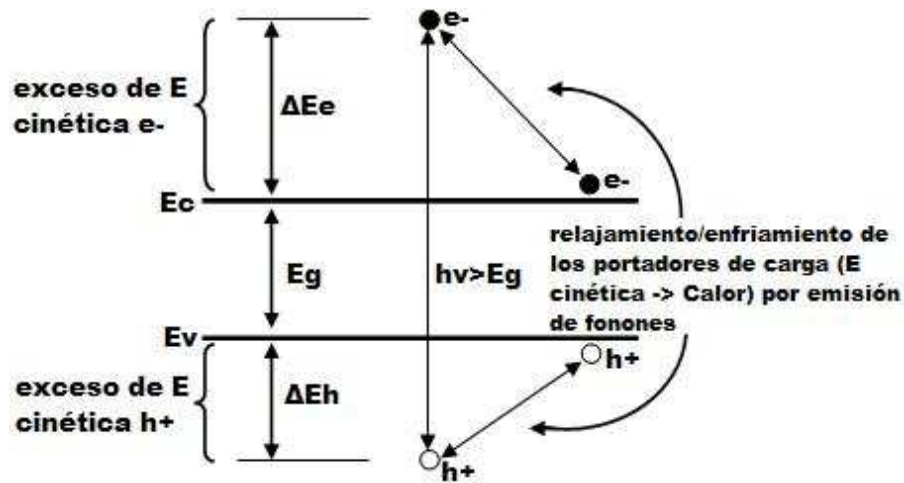


Figura 1.6: Formación de los *hot-carriers*.

Si la absorción del fotón produce electrones y huecos, cada uno con un exceso de energía inicial de al menos $k_B T$ sobre las bandas de conducción y de valencia, ambas temperaturas iniciales de los portadores se encuentran siempre sobre la temperatura de la red cristalina; estos portadores de carga son los “*hot carriers*” (es decir, *hot electrons* y *hot holes*, electrones y huecos térmicos).

Inicialmente, las distribuciones de los electrones y huecos no son de tipo Boltzmann, así que el primer paso para establecer el equilibrio térmico es mediante la interacción entre electrones, por una parte, y entre huecos, por otra, es a través de sus respectivas colisiones entre portadores

y dispersiones para formar dos tipos de distribuciones de Boltzmann, a las cuales se les puede asignar una temperatura, de electrón y hueco, respectivamente, y que refleja la distribución de la energía cinética en las respectivas poblaciones de los portadores de carga. El primer paso de relajación entre las poblaciones de electrones y huecos ocurre muy rápidamente ($< 100 fs$)[43], sin embargo, estas no se encuentran en equilibrio térmico con la red cristalina. La temperatura de la red cristalina del semiconductor se determina equilibrando sus vibraciones cuantizadas (fonones) con los alrededores. El equilibrio de los *hot carriers* con la red cristalina se logra por medio de la interacción portador-fonón, en donde el exceso de energía cinética del portador se transfiere al fonón. La emisión de fonones da como resultado el enfriamiento de los portadores de carga y el calentamiento de la red cristalina hasta alcanzar el equilibrio térmico.

En un sistema con NPs metálicas, al hacer incidir luz de alta intensidad con una frecuencia ω cerca de la resonancia de plasmón ω_s de las NPs, una parte de la energía promueve electrones en la banda d hacia la banda $s-p$; otra parte se absorbe por los electrones de conducción y, debido a su calor específico débil, estos pueden elevarse a altas temperaturas de varios cientos de grados, para después entrar en equilibrio térmico con la red cristalina en pocos picosegundos. Estos son los llamados “*electrones térmicos*” de las NPs.

Durante el tiempo en que aparecen estos “electrones térmicos”, no están en equilibrio térmico con la red cristalina, como se dijo anteriormente, modificándose de esta manera su distribución de Fermi-Dirac, vaciándose parte de los niveles de un electrón debajo del nivel de Fermi mientras se llenan los niveles superiores a éste, dando como resultado una modificación de la función dieléctrica de la NP metálica ϵ_m , lo que origina la contribución óptica en el régimen no lineal de los electrones térmicos [37,44]. La principal contribución al cambio de la función dieléctrica ϵ_m de la NP viene de los estados en la zona de Brillouin, para los cuales la diferencia de energía entre el nivel de Fermi y las bandas d está suficientemente cerca a la energía del fotón.

De acuerdo a lo descrito en este capítulo, las propiedades ópticas lineales de las NPs se deben a transiciones electrónicas interbanda e intrabanda. En el régimen no lineal, la contribución de ambos tipos de transiciones electrónicas sigue estando presente, más un nuevo tipo de contribución dada por los electrones térmicos. Para entender el comportamiento óptico no lineal de los nanocompositos es necesario saber qué tipo de no linealidades ópticas existen y cuándo se presentan. El siguiente capítulo se dedica a los fenómenos no lineales y su relación con la nanociencia.

Capítulo 2

Óptica no Lineal y Nanocompositos

La óptica no lineal es el estudio de la interacción de luz laser de alta intensidad con la materia. Los fenómenos ópticos son no lineales en el sentido de que ocurren cuando la respuesta del material a un campo óptico aplicado, depende de una manera no lineal de la magnitud de tal campo, es decir, depende de su magnitud elevada a una potencia mayor que la unidad [62]. Para entender las propiedades ópticas de los nanocompositos es necesario conocer algunas de sus propiedades físicas y de la matriz en la cual se encuentran inmersos. En este capítulo se describe la manera en que la materia responde ante campos eléctricos intensos, los procesos que influyen en esta respuesta y su relación con la nanociencia.

2.1. Óptica no Lineal

Para describir con más precisión lo que entendemos por fenómeno óptico no lineal, consideremos la polarización inducida $P(t)$ de un material. En el caso de la óptica convencional (es decir, la óptica lineal), la polarización depende linealmente de la magnitud del campo eléctrico, donde frecuentemente escribimos esta relación como [45]:

$$P(\omega) = \chi^{(1)}(\omega)E(\omega), \quad (2,1)$$

donde el factor de proporcionalidad, $\chi^{(1)}$, se conoce como la susceptibilidad lineal del material, la cual es en general compleja, donde $Re\{\chi^{(1)}\}$ está relacionada con los fenómenos de refracción e $Im\{\chi^{(1)}\}$ con los fenómenos de absorción. En la óptica no lineal, la respuesta óptica se escribe frecuentemente como un desarrollo en serie de potencias de la polarización con respecto al campo $E(\omega)$ dado por:

$$P(\omega) = \chi^{(1)}E(\omega) + \chi^{(2)}E(\omega)^2 + \chi^{(3)}E(\omega)^3 + \dots, \quad (2,2)$$

en donde las cantidades $\chi^{(2)}$, $\chi^{(3)}$ se conocen como susceptibilidades ópticas no lineales de segundo y tercer orden, respectivamente, las cuales adquieren una naturaleza tensorial al momento de considerar la naturaleza vectorial de los campos. En este caso, las susceptibilidades $\chi^{(1)}$, $\chi^{(2)}$, \dots , etc., se convierten en tensores de segundo orden, tercer orden, \dots , etc., respectivamente. Al escribir las ecuaciones (2,1), (2,2), se ha supuesto que la polarización al tiempo t

sólo depende del valor instantáneo de la magnitud del campo eléctrico, lo que a la vez implica que el medio debe ser no dispersivo y sin pérdidas. En general, las susceptibilidades no lineales dependen de las frecuencias de los campos aplicados, no obstante, con las suposiciones hechas, la respuesta instantánea se puede tomar como constante. Aun así, es importante recalcar que la dependencia en frecuencia de $Re\{\chi^{(1)}\}$ e $Im\{\chi^{(1)}\}$ no puede ser arbitraria y que ambas están relacionadas por las relaciones de Kramers-Kronig.

La razón por la cual la polarización juega el papel principal en la descripción de los procesos ópticos no lineales, se debe a que una polarización que varía en el tiempo puede actuar como una fuente de nuevas componentes del campo electromagnético. Esto se observa en la ecuación de onda en medios ópticos no lineales, la que frecuentemente se escribe en unidades gaussianas como [45]

$$\nabla^2 E - \frac{n^2}{c^2} \frac{\partial^2 E}{\partial t^2} = \frac{4\pi}{c^2} \frac{\partial^2 P}{\partial t^2}, \quad (2,3)$$

donde n es el índice de refracción lineal del medio y c es la velocidad de la luz en el vacío. Esta ecuación expresa el hecho de que, cuando $\frac{\partial^2 P}{\partial t^2}$ es distinto de cero, hay cargas aceleradas y, de acuerdo al teorema de Larmor, estas cargas aceleradas generan radiación electromagnética.

Los procesos físicos que ocurren como resultado de la presencia de una polarización de segundo orden definida como $P^{(2)}(\omega) = \chi^{(2)} E(\omega)^2$, son distintos de aquellos que se presentan como resultado de la presencia de una polarización de tercer orden $P^{(3)}(\omega) = \chi^{(3)} E(\omega)^3$. Se ha observado que los procesos de segundo orden se presentan bajo la ausencia de la centrosimetría en la frontera de un cristal, esto es, en cristales que no presentan simetría de inversión, mientras que los procesos de tercer orden pueden ocurrir tanto en medios centrosimétricos como no centrosimétricos [22,45]. A continuación se mencionan brevemente algunos de esos procesos.

2.1.1. Procesos no Lineales de Segundo Orden

Consideremos el proceso de la generación de **segundo armónico**. Aquí, un haz de luz láser incide sobre un cristal, cuya susceptibilidad de segundo orden $\chi^{(2)}$ es distinta de cero, con una magnitud de campo eléctrico dada por [45]

$$E(\omega) = E e^{-i\omega t} + c.c.^1 \quad (2,1,1)$$

La polarización no lineal inducida en el cristal está dada, según la contribución de segundo orden, por:

$$P^{(2)}(\omega) = 2\chi^{(2)} E E^* + (\chi^{(2)} E^2 e^{-2i\omega t} + c.c.), \quad (2,1,2)$$

donde vemos que la polarización de segundo orden se compone de una contribución de frecuencia cero (primer término) y una frecuencia de 2ω (segundo término). De acuerdo a la ecuación de onda (2,3), este último término es el responsable de la generación de radiación en la frecuencia de segundo armónico, y ya que la segunda derivada temporal del primer término se desvanece, éste no genera radiación electromagnética, no obstante, genera un proceso conocido como rectificación óptica, en el cual se crea un campo eléctrico estático en el cristal no lineal.

Un ejemplo muy claro de este proceso es la generación de segundo armónico en un láser Nd:YAG, en el cual, la frecuencia fundamental se encuentra en el infrarrojo cercano, en los

¹El término c.c. se refiere al **complejo conjugado** de la expresión dada.

1064 nm, mientras su segundo armónico se encuentra a la mitad del visible, en los 532 nm. En el laboratorio de óptica no lineal del Instituto de Física se cuenta con un láser Nd:YAG de la marca EKSPLA con salidas en los 1064, 532 y 355 nm, con el cual se hicieron parte de las mediciones no lineales de esta tesis.

Otro proceso de segundo orden es la generación por **suma y diferencia de frecuencias**. Consideremos un campo eléctrico con dos frecuencias incidiendo en un cristal no lineal caracterizado por una susceptibilidad χ_2 , el campo se escribe de la siguiente manera [45]

$$E = E_1 e^{i\omega_1 t} + E_2 e^{i\omega_2 t} + c.c. \quad (2,1,3)$$

Suponiendo nuevamente que la contribución de segundo orden está dada por $P^{(2)}(t) = \chi^{(2)} E(t)^2$, encontramos que la polarización no lineal es:

$$P^{(2)} = \chi^{(2)} [E_1^2 e^{-2i\omega_1 t} + E_2^2 e^{-2i\omega_2 t} + 2E_1 E_2 e^{-i(\omega_1 + \omega_2)t} + 2E_1 E_2^* e^{-i(\omega_1 - \omega_2)t} + c.c.] \\ + 2\chi^{(2)} [E_1 E_1^* + E_2 E_2^*]. \quad (2,1,4)$$

Las dos primeras componentes representan la generación de segundo armónico para cada frecuencia ω_i , la tercera componente representa la suma de frecuencias, la cuarta componente representa la diferencia de frecuencias y la última componente tiene que ver con la rectificación óptica. Aunque encontramos cuatro componentes con frecuencia distinta de cero, generalmente no más de una de esas componentes estará presente con intensidad apreciable, ya que la polarización no lineal produce una salida significativa si se satisface una condición de empataamiento de fases ópticas que no puede satisfacerse para más de una frecuencia.

Añadiendo la naturaleza vectorial del campo y, por otra parte, la naturaleza tensorial de la susceptibilidad eléctrica, podemos escribir la *i*'ésima componente de la polarización de la ecuación (2,1,4) como

$$P_i^{(2)} = \sum_{jk} \chi_{ijk}^{(2)}(-\omega_3; \omega_1, \omega_2) E_j(\omega_1) E_k(\omega_2), \quad (2,1,5)$$

donde $-\omega_3$ es la frecuencia de salida. En esta misma notación, se tiene que, para frecuencias negativas, $E(-\omega) = E^*(\omega)$ y podemos escribir fácilmente algunos procesos de segundo orden, por ejemplo:

$\chi_{ijk}^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega)$	Generación de segundo armónico.
$\chi_{ijk}^{(2)}(-\omega; \omega, 0)$	Efecto electroóptico lineal.
$\chi_{ijk}^{(2)}(0; \omega, -\omega)$	Rectificación óptica.
$\chi_{ijk}^{(2)}(-\omega_1 - \omega_2; \omega_1, \omega_2)$	Generación de suma de frecuencias.
$\chi_{ijk}^{(2)}(-\omega_1 + \omega_2; \omega_1, \omega_2)$	Generación de diferencia de frecuencias.

En el laboratorio de ONL del IFUNAM se cuenta con un generador paramétrico óptico que funciona de acuerdo a los procesos de suma y diferencia de frecuencias, el cual también se usó para obtener los índices no lineales en el barrido de longitudes de onda que se presentan más adelante en esta tesis.

2.1.2. Procesos no Lineales de Tercer Orden

Ahora consideramos la contribución de tercer orden, $P^{(3)}(\omega) = \chi^{(3)}(\omega)E(\omega)^3$, de la polarización no lineal. El caso general en que el campo incidente se compone de varias frecuencias, el tratamiento es bastante complicado, por lo que analizamos el caso de un campo monocromático dado por [45]:

$$E(\omega) = E \cos \omega t, \quad (2,2,1)$$

en donde, al introducirse en la polarización y haciendo uso de la identidad $\cos^3 \omega t = \frac{1}{4} \cos 3\omega t + \frac{3}{4} \cos \omega t$, tenemos

$$P^{(3)}(\omega) = \frac{1}{4} \chi^{(3)} E^3 \cos 3\omega t + \frac{3}{4} \chi^{(3)} E^3 \cos \omega t, \quad (2,2,2)$$

aquí el primer término describe una respuesta con una frecuencia 3ω , la cual lleva a la generación de tercer armónico (como ejemplo, la salida de 355nm de nuestro láser Nd:YAG). El segundo término describe una contribución no lineal a la polarización, con la frecuencia del campo incidente dirigida al índice de refracción, el cual se obtiene tomando la parte real de la susceptibilidad efectiva

$$\chi^{(eff)} = \chi^{(1)} + \chi^{(3)} |E_\omega|^2, \quad (2,2,3)$$

y el que se escribe como

$$n = n_0 + n_2 I, \quad (2,2,4)$$

con n_0 el índice de refracción lineal, n_2 es una constante que caracteriza la magnitud de la no linealidad óptica llamado el índice de refracción no lineal, e I es la intensidad de la onda incidente, la cual es conveniente medirla en W/cm^2 . De esta manera n_2 se mide en cm^2/W , y donde n_2 se relaciona con $Re\{\chi^{(3)}\}$ en las unidades mencionadas por

$$n_2 \left(\frac{cm^2}{W} \right) = \frac{12\pi^2}{n_0^2 c} 10^7 Re\{\chi^{(3)}\} (esu) = \frac{0,0395}{n_0^2} Re\{\chi^{(3)}\} (esu). \quad (2,2,5)$$

El cambio en el índice de refracción dado por la ecuación (2,2,4) es llamado generalmente efecto Kerr óptico, en analogía al tradicional efecto Kerr electroóptico, en el cual el cambio en el índice de refracción del material es proporcional al cuadrado de la magnitud del campo electrostático aplicado.

La parte imaginaria de la susceptibilidad efectiva se relaciona con la absorción. Tomando ésta de la ecuación (2,2,3), tenemos que se relaciona con el coeficiente de extinción κ por

$$\kappa = \frac{1}{2n_0} (Im\{\chi^{(1)}\} + Im\{\chi^{(3)}\} |E_\omega|^2). \quad [2, 2, 6]$$

Al usar el coeficiente de absorción $\alpha = 2\omega\kappa/c$, en vez del de extinción κ , tenemos que

$$\alpha = \frac{\omega}{cn_0} Im\{\chi^{(1)}\} + \frac{\omega}{cn_0} Im\{\chi^{(3)}\} |E_\omega|^2 = \alpha_0 + \beta I, \quad (2,2,7)$$

donde $\alpha_0 = \frac{\omega}{cn_0} Im\{\chi^{(1)}\}$ es el coeficiente de absorción lineal y $\beta = \frac{4\pi}{\lambda c \epsilon_0 n_0^2} Im\{\chi^{(3)}\}$ es el coeficiente de absorción de dos fotones. El índice de refracción no lineal y el coeficiente de absorción de dos fotones son los parámetros importantes que se deben usar para calcular la evolución de

la fase y la amplitud de un haz de luz propagándose a través de un medio no lineal. Existe también el fenómeno de la saturación de absorción, en el cual la absorción óptica del material disminuye al aumentar I , es decir, se hace más transparente. En este caso la absorción óptica se escribe como [45]

$$\alpha = \frac{\alpha_0}{1 + I/I_{sat}} \simeq \alpha_0 \left(1 - \frac{I}{I_{sat}} + \dots\right), \quad (2,2,8)$$

donde I_{sat} es la irradiancia de saturación y $\beta = -\frac{\alpha_0}{I_{sat}}$ es el coeficiente de absorción de dos fotones que sale de un desarrollo en serie de Taylor, con $\beta < 0$.

Otros procesos no lineales de tercer orden son la dispersión de Raman, la dispersión de Brillouin y la conjugación óptica de fase. Otra propiedad, el autoenfocamiento, es la que se utiliza en la técnica del Z-scan que se explicará en el siguiente capítulo. Las figuras siguientes muestran algunos procesos no lineales de segundo y tercer orden que se presentan comúnmente en muestras con propiedades ópticas no lineales.

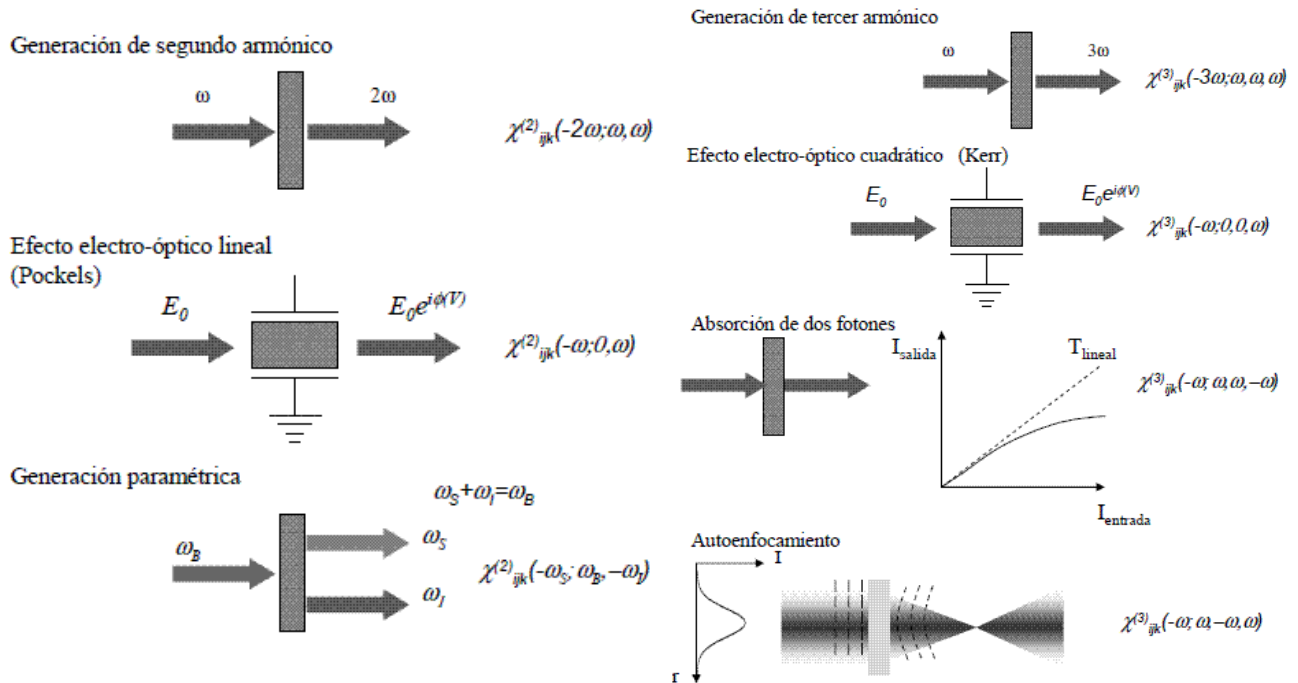


Figura 2.1: Procesos no lineales de segundo orden

Figura 2.2: Procesos no lineales de tercer orden.

En la siguiente sección se verá que los procesos de segundo y tercer orden descritos en esta sección se han encontrado en la respuesta óptica de los nanocompuestos de Au y Ag, tanto en los isotrópicos, como en los anisotrópicos y, de acuerdo a la hipótesis de trabajo, nosotros haremos un barrido en longitudes de onda para excitar distintos tipos de transiciones electrónicas y obtener las propiedades ópticas no lineales de estos. Cabe advertir que en este trabajo sólo nos enfocamos en la respuesta óptica no lineal de tercer orden.

2.2. Respuestas Ópticas no Lineales en Nanocompositos Metálicos

De acuerdo a lo descrito anteriormente, se ha encontrado que NPs de distinto tipo presentan respuestas ópticas diversas de acuerdo a su concentración, geometría, alineación y el medio que las rodea [1,4,14,24]. Distintos tipos de matrices dieléctricas, tales como el Al_2O_3 , SiO_2 , $BaTiO_3$, entre otras, han sido utilizadas para producir nanocompositos metálicos [46-48], las cuales han abierto muchas posibilidades para su uso en diversas aplicaciones tecnológicas [5-6,11]. En particular, al hablar de nanocompositos de Au y Ag, que son los que se estudiaron en esta tesis, se ha encontrado que poseen respuestas ópticas no lineales de segundo y tercer orden que dependen fuertemente del tamaño y geometría de las NPs, además del medio en que se encuentran inmersas y de su distribución y orden dentro de éste [19,23-24]. La respuesta óptica lineal y no lineal de estos compuestos está determinada principalmente por las resonancias de plasmón de superficie, así que tener el control sobre estas resonancias será muy importante en tal respuesta.

En el caso de nuestras muestras, trabajos previos indican que nuestras NPs de Au y Ag, preparadas mediante el método de implantación y deformación por irradiación de iones, explicado al inicio del siguiente capítulo, presentan formas esféricas y elipsoidales prolatas, además de poseer simetría uniaxial y conservar una estructura cúbica centrada en la cara (fcc), al menos en Au, después de los tratamientos térmicos y del proceso de deformación [49].

En cuanto a las respuestas ópticas de nuestros materiales, se ha encontrado, en el régimen lineal, que las NPs isotrópicas de Au y Ag producen una resonancia de plasmón, en tanto que las NPs anisotrópicas, con forma elipsoidal prolata, producen dos resonancias de plasmón al excitar de manera paralela y ortogonal al eje mayor de la NP y rotando el ángulo de polarización, confirmando la anisotropía de esta forma en este caso [22-24].

Se ha encontrado también que las NPs anisotrópicas presentan una birrefringencia de gran magnitud, debida a dicroísmo, cerca de la resonancia de plasmón y, bajo ciertas circunstancias, una no centrosimetría que podría dar lugar a fenómenos no lineales de segundo orden, como la generación de segundo armónico [22-24]. En estas mismas muestras, se han observado comportamientos no lineales de tercer orden [23-24], que son los que nos proponemos estudiar en esta tesis. Cabe destacar que se probó, de manera analítica y mediante una mezcla degenerada de ondas, que el tensor $\chi^{(3)}$ en los nanoelipsoides tiene solamente 3 componentes linealmente independientes, dos de las cuales se asocian directamente a los eje mayor y menor de éstos, respectivamente [24].

Si bien, en los estudios no lineales anteriores por medio de las técnicas de autodifracción vectorial y P-scan, se ha empleado solamente la longitud de onda de 532nm a 26ps, en esta tesis nos proponemos realizar una espectroscopía óptica no lineal con longitudes de onda que se encuentren cerca y lejos de la(s) resonancia(s) de plasmón. De esta manera, para la longitud de onda elegida, podemos tener mas elementos para poder determinar los mecanismos responsables de la respuesta óptica no lineal de nuestros materiales, como por ejemplo, identificar la posible contribución de los electrones térmicos, y poder descubrir a qué se deben los cambios de comportamiento óptico no lineal con los cambios en la energía incidente sobre la muestra. Siguiendo esta tendencia, el barrido en longitudes de onda nos ayudaría a estudiar, de una me-

por manera, la contribución física de las componentes por separado del tensor de tercer orden χ_3 en las propiedades ópticas de los nanocompositos.

Para el presente estudio, se eligió la técnica del barrido en Z, o Z-scan, ya que es una técnica fácil de implementar que tiene la ventaja de poder determinar el signo y la magnitud de los coeficientes no lineales directamente del resultado experimental, tanto para refracción, como para absorción no lineales. La selección de las longitudes de onda para el barrido se hizo con base en los resultados de la absorción óptica lineal hecha a las muestras. Se eligieron longitudes de onda cercanas y lejanas, tanto hacia el rojo como hacia el UV con respecto a la resonancia de plasmón de superficie, con el fin de tener un estudio más completo. La descripción de las fuentes de iluminación y de los experimentos llevados a cabo se da a continuación.

Capítulo 3

Técnicas Experimentales

En este capítulo se describen las técnicas y montajes experimentales que fueron empleados para la elaboración de las muestras y el análisis óptico de los nanocompositos metálicos. La absorción óptica nos indica en donde se encuentran las longitudes de onda asociadas a las resonancias de plasmón, con lo cual también se puede determinar la forma y tamaño de la nanoestructura estudiada, mediante un análisis de Mie, usando la aproximación de dipolo discreto o por el método de la matriz T, por ejemplo. La determinación de los coeficientes de absorción y refracción no lineales se obtuvieron mediante la técnica Z-scan, en la cual es menester conocer el valor del diámetro de la cintura del haz enfocado y la longitud de Rayleigh. El método de la navaja se usó para este propósito, ya que es una manera de obtener este parámetro por medio de un método netamente óptico. A continuación se describen dichas técnicas de manera detallada.

3.1. Preparación de las Muestras

Como se mencionó en la introducción, el método de implantación de iones es un método por el cual se pueden preparar muestras nanoestructuradas con un gran control en los parámetros que influyen en la respuesta óptica de los nanocompositos. Es por esto que la preparación de nuestras muestras se hizo por medio de este método, el cual se explica a continuación.

3.1.1. Implantación de Iones

Consiste en introducir iones de un material dentro de un sólido llamado matriz. Tiene como principales ventajas el poder dopar un material fuera del equilibrio termodinámico, trabajar a bajas temperaturas, superar el límite de solubilidad de impurezas en casi cualquier matriz sólida y la posibilidad de manufacturar estructuras a lo largo de patrones preestablecidos, además de ser una técnica muy limpia, ya que sólo los iones deseados son depositados dentro de la matriz [17]. No obstante, si alguna impureza llega a presentarse, las cuales suelen depositarse en la superficie, estas son fáciles de eliminar mediante métodos químicos o mecánicos sin afectar a los iones implantados.

El equipo necesario para la implantación consiste en una fuente que produce los iones del elemento a implantar, un acelerador electrostático que hace alcanzar altas energías a los iones, y una cámara donde los iones impactan al objetivo o blanco, en nuestro caso la matriz. Las energías de implantación van de 1 a 10 KeVs, e incluso hasta 5 MeV, con la ventaja, en este último caso, de que la gran mayoría de los iones penetran dentro de la matriz y no yacen en la superficie, quedando de esta manera protegidos contra la intemperie. A energías menores, los iones son inofensivos para la matriz puesto que no causan ningun daño en su superficie [50].

La energía y tipo de iones, junto con el tipo de objetivo usado, determinan la profundidad de penetración dentro del sólido, donde la penetración media recibe el nombre de alcance iónico. Los iones pierden gradualmente su energía a medida que viajan a través del sólido a causa tanto de las colisiones ocasionales con los átomos del objetivo, como de un suave arrastre provocado por la coincidencia de orbitales electrónicos. A esta pérdida de energía se le conoce como *frenado* [51].

Ya que este proceso causa daños a la estructura cristalina del objetivo, y estos no son deseados, se suelen hacer tratamientos térmicos a las muestras en distintas atmósferas después de haber sido implantadas, esto con el fin de eliminar los daños provocados. Este proceso suele ser interpretado como una recuperación de los daños sufridos por la matriz.

En el caso de la preparación de nuestras muestras, se han utilizado iones de Au y Ag a implantarse en matrices de óxido de silicio SiO_2 , en donde la gran cantidad de enlaces rotos y cambios de composición local introducen niveles permitidos dentro de la banda prohibida de 9 eV, entre la banda de valencia y la banda de conducción del SiO_2 , degradando sus propiedades ópticas y, por otra parte, funcionan como centros de nucleación contribuyendo a la formación de nanocúmulos durante los tratamientos térmicos. Afortunadamente, este mismo tratamiento térmico deshace los daños, permite la nucleación de los iones y la formación de las NPs, así como recuperar la transparencia de la matriz, obteniendo, finalmente, un nanocomposito metálico de gran calidad óptica [52,54].

3.1.2. Nanocompositos Isotrópicos y Anisotrópicos

La implantación de iones fue realizada mediante el acelerador Pelletron de 3 MeV tipo tandem, construido por la National Electrostatic Corp., modelo 9SDH-2 del Instituto de Física de la UNAM. Se usaron las matrices de SiO_2 debido a sus excelentes propiedades aislantes y mecánicas, además de su alta transparencia en el visible, lo que las hace bastante atractivas para la industria microelectrónica actual. Se les implantaron iones de Au^{2+} y Ag^{2+} a una energía de 2 MeV, que es a la cual el acelerador funciona con mayor estabilidad, permitiendo una implantación más uniforme en la muestra. La cámara de implantación del acelerador y el portamuestras se mantuvieron a temperatura ambiente durante el proceso. Los iones se implantaron a un ángulo de 0° con respecto a la normal a la superficie de la matriz, tanto para Au, como para Ag. En el cuadro 3.1 se muestran las afluencias con las cuales se implantaron estos iones.

Posteriormente, se sometió la muestra al tratamiento térmico adecuado y se cortaron las muestras en varios fragmentos del mismo tamaño, dejando uno de ellos como referencia para posteriores análisis. La temperatura del tratamiento térmico para las muestras con Au fue

de $1100^{\circ}C$ en una atmósfera oxidante (aire), para la muestras con Ag la temperatura fue de $600^{\circ}C$ en una atmósfera reductora, que consistió de 50 % de nitrógeno y 50 % de hidrógeno. La siguiente tabla muestra las características de las muestras obtenidas ¹.

Tabla 3.1: Afluencias nominal (N) y medida (M), profundidad, espesor (FWHM) y ángulo de implantación para los nanocompositos de Au y Ag.

No.	Elemento	Af.N.[iones/cm ²]	Af.M.[iones/cm ²]	Prof.[μ m]	FWHM[μ m]	Inc.[$^{\circ}$]
1	Au	$3,10 \times 10^{17}$	$3,10 \times 10^{16}$	0,57	0,36	0
2	Ag	$1,47 \times 10^{17}$	$3,35 \times 10^{16}$	0,94	0,72	0

²Puede verse que la afluencia nominal es bastante distinta de la medida, ya que el sílice es un excelente aislante, de tal manera que la corriente de iones que recibe se mide con dificultad. Para la deformación de las NPs, las muestras se irradiaron posteriormente con iones de silicio Si^{3+} de energías de 10 MeV, con afluencia $1,2 \times 10^{16}$ iones/cm², para Au y 8 MeV, con afluencia de $5,0 \times 10^{15}$ iones/cm², para Ag, con ángulos de deformación, para ambos tipos de elementos, de 0° , 45° y 80° , con respecto a la normal a la superficie de la matriz. Las micrografías siguientes muestran nuestras NPs esféricas y deformadas.



Figura 3.1: NPs de Au esféricas.

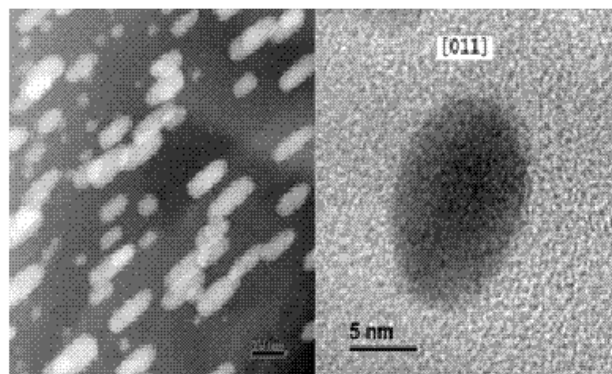


Figura 3.2: NPs de Ag deformadas.

El proceso de deformación según D'Orleans *et al.* [53], se divide en tres casos, suponiendo además que (i) la pérdida de energía del ión incidente en la nanopartícula se transfiere a los átomos de la misma durante el proceso de termalización, (ii) los efectos de tamaño en las propiedades térmicas son despreciables y (iii) se usan las constantes térmicas del material en bulto en condiciones normales.

En el primer caso, la NP tiene un tamaño menor a $6\sim 8$ nm en radio tal que, al paso del ión a través de ella, aumenta su temperatura por encima de la temperatura de evaporación haciéndola explotar, por tanto los fragmentos se pueden incorporar a otras NPs de mayor tamaño en su vecindad.

¹La afluencia se midió mediante retrodispersión de Rutherford (RBS Rutherford BackScattering).

²Af.N: afluencia nominal; Af.M: afluencia Medida; FWHM: full width at half maximum ; Prof: profundidad; Inc: inclinación.

En el segundo caso, la NP tiene un tamaño mayor al anterior (entre 8 y 20nm en radio), tal que la energía que le trasfiere el ión lo funde en un intervalo entre 10^{-12} y 10^{-11} s. Sin embargo, la temperatura de la matriz en la traza del ión es mayor que la temperatura de la NP, donde las diferencias en compresibilidad y expansión volumétrica hacen que la NP sufra una mayor deformación. En el tercer caso, NPs de gran tamaño no adquieren suficiente energía para fundirse, dando como resultado una deformación poco apreciable.

Las características de nuestras muestras, de acuerdo al análisis de las micrografías hechas por TEM (*transmission electron microscopy*), muestra un radio promedio de la nanopartícula de $r = 3,6nm$ con un $FWHM = 2,25nm$ para el caso isotrópico de Au, para Ag el radio promedio fue de $r = 4,4nm$ con un $FWHM = 7nm$. Otros análisis muestran radios promedio de $r = 3,91nm$, con desviación estándar $\sigma = 1,43nm$; y $r = 5,47nm$, con $\sigma = 1,15nm$; para Au y Ag, respectivamente. De la misma manera, se encontró, para las NPs deformadas, radios promedio de $r = 3,95nm$ con una razón de proporcionalidad entre eje mayor D , y eje menor d , $D/d = 1,74$ para NPs de Au, mientras que para NPs de Ag el radio promedio fue de $r = 5,12nm$ con una razón de $D/d = 1,67$ entre ejes [54].

La concentración de NPs dentro de la matriz se calcula de los análisis de RBS de las muestras, los cuales reportan el porcentaje de átomos metálicos con respecto a los átomos de la matriz dados en capas de determinado espesor. De aquí se obtiene un histograma de profundidad contra cantidad de átomos metálicos, mostrando que la distribución posee, en general, un perfil gaussiano, de tal manera que podemos ajustar una distribución gaussiana y de aquí extraer la concentración de metal directamente.

Para el cálculo de la concentración usaremos dos desviaciones estándar (2σ), puesto que eso implica usar el 95 % de la superficie de la distribución. El procedimiento es el siguiente:

Multiplicamos la fluencia medida mediante RBS por 0.95 (2σ) y la dividimos entre la densidad de la matriz, en nuestro caso SiO_2 , el resultado obtenido es la concentración. Para el ajuste, se calcula de la concentración los átomos metálicos por capa y se suman. Este número se divide entre la concentración total, obteniéndose así la media de la distribución. Puesto que a 3σ se tiene prácticamente toda la superficie de la distribución, se resta la media al último dato de la profundidad y se divide entre 3, el valor resultante será nuestra desviación estándar. Podemos restarle a la media el primer dato, éste lo dividimos entre 3 y obtenemos de igual manera la desviación estándar, usamos el dato que mejor se adapte.

Por último, los valores obtenidos se introducen en la distribución gaussiana, normalizada por la fluencia medida, cuya ecuación es:

$$f(x; \mu, \sigma^2) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}}, \quad (3,1,1)$$

donde μ es el promedio y σ la desviación estándar. Debemos decir que los cálculos están hechos en átomos/ nm^3 , así que hay que transformar los datos a estas unidades. Se ha mostrado que esta distribución no cambia esencialmente después de la deformación, por lo que los nanocompuestos isotrópicos y anisotrópicos cuentan con una misma concentración para cada tipo de ión, respectivamente.

Las concentraciones encontradas mediante este método son: $p = 0,014$ para Au; y $p = 0,011$ para Ag. La figura 3.3 muestra el ajuste hecho para el caso del Au.

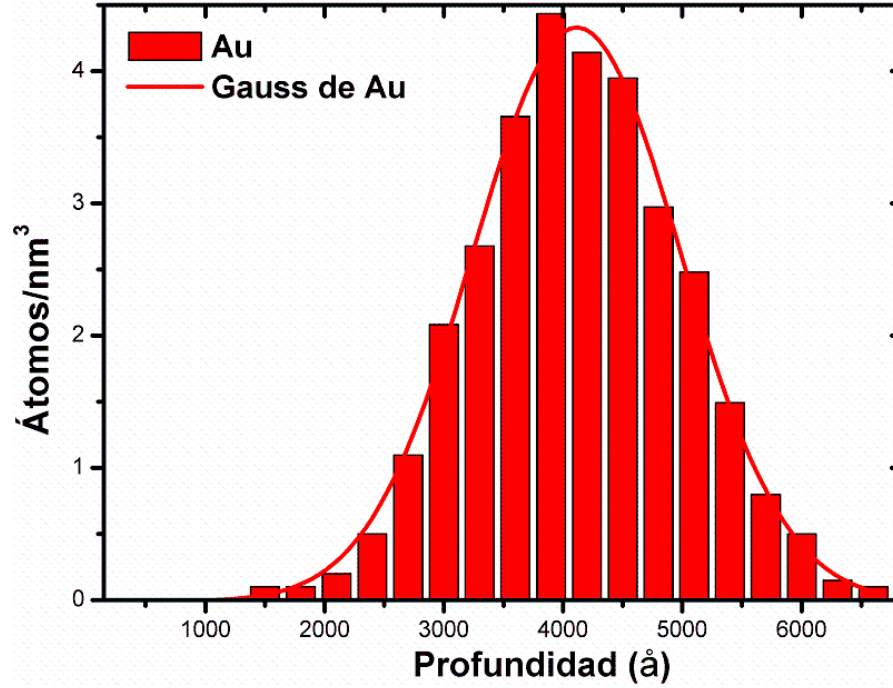


Figura 3.3: Concentración de Au en la matriz.

Como se verá más adelante, la respuesta óptica, tanto lineal como no lineal, dependerá de la polarización de la luz incidente, del ángulo de incidencia de ésta y del ángulo entre el plano de polarización y el eje mayor de la NP, en el caso de nanocompositos anisotrópicos. En las siguientes secciones se presentan las técnicas ópticas con las cuales se analizaron las muestras. Todas las medidas ópticas se llevaron a cabo en el laboratorio de óptica no lineal del IFUNAM.

3.2. Absorción Óptica

Cuando hacemos incidir luz monocromática de intensidad I_0 sobre una muestra de espesor L , parte de la radiación incidente se absorbe o se esparce, por lo que la intensidad I_s de salida, en general, es distinta a la de entrada y menor que ésta en magnitud. Si la reflexión no es grande, la relación matemática entre ambas intensidades se encuentra dada por [55]

$$I_s = I_0 e^{-\kappa L}, \quad (3,2,1)$$

en donde κ es el llamado coeficiente de extinción que depende de los procesos de interacción entre el haz y la muestra, es decir, depende de la longitud de onda de la luz incidente así como de la estructura interior microscópica de la muestra. Esta es la ley de Lambert-Beer.

Cuando hacemos incidir luz en un dieléctrico que contiene cúmulos metálicos en su interior, el coeficiente κ se asocia con la sección eficaz de absorción σ_{abs} y con la de esparcimiento (dispersión elástica) σ_{sca} mediante la ecuación [56]

$$\kappa = C(\sigma_{abs} + \sigma_{sca}), \quad (3,2,2)$$

con C la concentración, de esta manera, se tiene que la cantidad de luz que se pierde al atravesar el dieléctrico es [56]

$$\Delta I_{ext} = I_0(1 - e^{-(\sigma_{abs} + \sigma_{sca})L}). \quad (3,2,3)$$

La cantidad que se mide experimentalmente es la *absorbancia* o densidad óptica, la cual se define por

$$DO = \log\left(\frac{I_0}{I_s}\right) = \alpha L \log(e), \quad (3,2,4)$$

que, como se puede observar, es una cantidad adimensional. Los experimentos de absorción óptica se hicieron con la finalidad de corroborar la existencia de nanopartículas en la matriz, así como para determinar su relación con el tamaño y forma de la nanopartícula. Estos experimentos para caracterización de las NPs ya han sido elaborados con anterioridad en estas muestras, por lo que, en nuestro caso, se repiten para corroborar lo ya encontrado [54]. El montaje y diagrama experimentales se muestran en la figura 3.4.

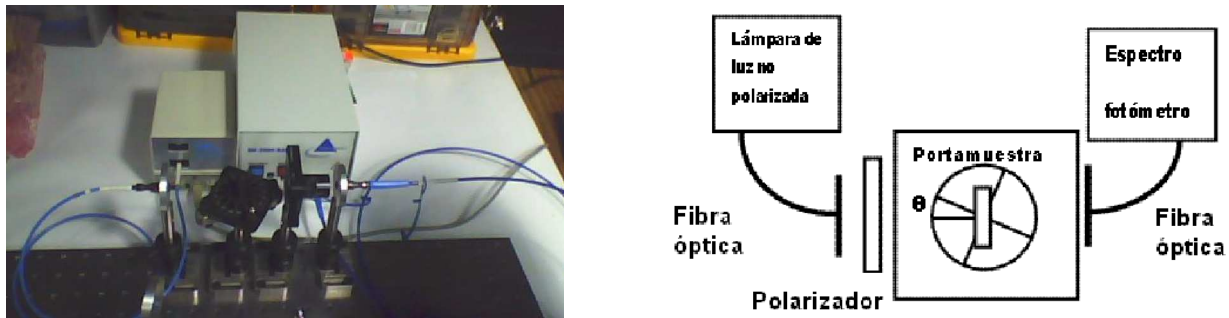


Figura 3.4: Montaje y esquema experimentales para la absorción óptica.

Se empleó el espectrofotómetro SD2000 de Ocean Optics en el intervalo de longitudes de onda que va de los 300 a los 800 nm. Se añadió el sistema de polarización para la luz que sale de la fuente, la cual es no polarizada y, para tener el control del plano de polarización al momento de incidir sobre las muestras, se añadió también el sistema para variar la posición angular de la muestra, de tal manera que la luz incida sobre la superficie de la misma a un ángulo θ , como se esquematiza en la figura 3.4. La propagación de la luz incidente, así como la de salida, son llevadas de la fuente a la muestra, y de ésta al detector, mediante fibras ópticas.

Primeramente, la muestra se coloca en el portamuestras, tal que la luz incida ortogonalmente a la superficie de ésta, mientras el plano de polarización se encuentra en la vertical, ortogonal al plano del portamuestras. Éste coincide, en el caso de las muestras con NPs anisotrópicas, con el eje mayor de las NPs deformadas. Veremos que, en el caso de NPs isotrópicas, no hay un cambio relevante en los espectros al girar el plano de polarización, confirmándose la isotropía. Posteriormente, se cambia el ángulo de incidencia de la luz sobre las muestras con NPs anisotrópicas, siempre tomando en cuenta los ángulos de implantación y de deformación.

3.3. El Método de la Navaja

Consiste en eclipsar de manera gradual un haz de luz láser por medio de una navaja que se traslada ortogonalmente a la dirección de propagación del haz, mientras se mide la transmitancia

por medio de un fotodetector (figura 3.5), esto con el fin de determinar el diámetro del haz enfocado. Aunque existen otros métodos como el barrido por rejilla (*slit scan*) [57-58], o la técnica por pinhole [59], entre otras, elegimos esta técnica debido a su sencillez, precisión y rápida implementación [60]. Aunque, por simplicidad, el análisis siguiente se hace sin enfocar el haz, no obstante, y sin pérdida de generalidad, éste mismo funciona para haces enfocados.

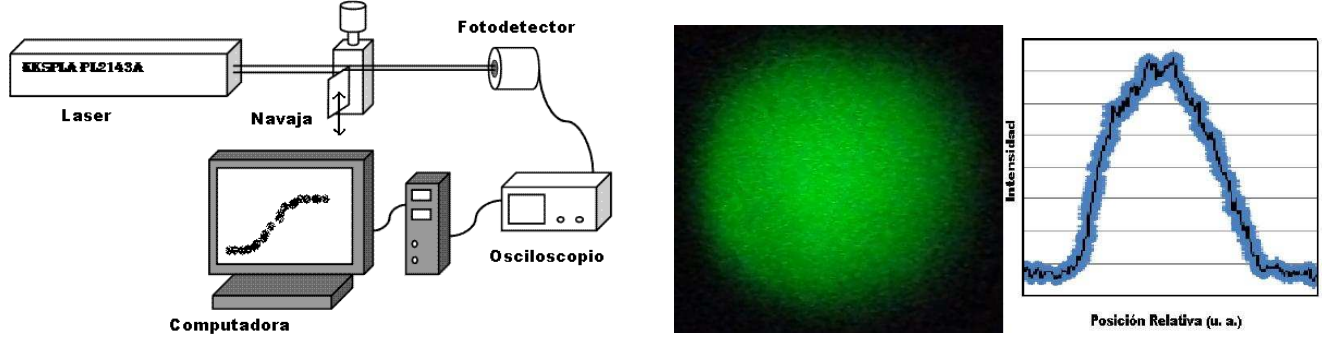


Figura 3.5: Método de la navaja y perfil de intensidad del haz.

Si suponemos que el perfil de intensidad del haz de luz laser es del tipo Gaussiano, su perfil espacial se describe por medio de la siguiente función [60]:

$$G(x, y) = I_0 e^{-\beta^2 r^2(x, y)}, \quad (3,3,1)$$

donde $r(x, y) = [(x - x_0)^2 + (y - y_0)^2]^{1/2}$, x_0 y y_0 definen el centro del perfil del haz, I_0 es el valor máximo de $G(x, y)$ y β^{-1} es el radio al cual $G(x, y)$ decae $1/e$ veces su valor máximo I_0 .

Si eclipsamos el haz mediante una navaja que se traslada ortogonalmente a su dirección de propagación, escogiendo al eje x como el eje de traslación de la navaja, la respuesta en el fotodetector de la porción transmitida del haz, al integrar y normalizar con respecto a la intensidad total sin eclipsar ($x_b \rightarrow \infty$), nos proporciona la función respuesta normalizada

$$R(x_b) = \beta \pi^{-1/2} \int_{-\infty}^{x_b} e^{-\beta^2 (x-x_0)^2} dx, \quad (3,3,2)$$

donde x_b es la posición de la navaja al realizarse la medición. En principio β , quien determina finalmente el radio de haz, puede ser deducido al transformar la ecuación (3,3,2) en la distribución normal

$$N(\xi) = (2\pi)^{-1/2} \int_{-\infty}^{\xi} e^{-\frac{n^2}{2}} dn. \quad (3,3,3)$$

La diferencia entre $R(x_b)$ y $N(\xi)$ se encuentra en los argumentos de las exponenciales, los cuales llegan a ser iguales al imponer la condición de caracter lineal, la cual se escribe de la siguiente manera

$$x_b = \frac{\xi}{\sqrt{2}\beta} + x_0. \quad (3,3,4)$$

Se puede determinar el parámetro β si se conoce la correspondencia entre los puntos x_b de la traslación en el experimento y los puntos equivalentes n de la distribución normal. Sólo es

necesario conocer dos puntos (ξ, x_b) para determinar esas dos cantidades, los cuales se pueden obtener de tablas de la distribución normal.

No obstante, seguir así el método tiene varios inconvenientes, puesto que cada punto medido experimentalmente arrastra un error que se propaga a β a través de (3,3,4), además no hay indicación de lo cerca que el perfil de intensidad del laser reconstruye un perfil Gaussiano. La mejor aproximación es aplicar el método de mínimos cuadrados a la ecuación (3,3,4) para un número grande de pares de datos. No obstante, aunque los valores de x_b se determinan experimentalmente, los valores de ξ se deben calcular de tablas de datos de la distribución normal, lo cual puede ser bastante engorroso si se tiene una gran cantidad de datos.

Un mejor procedimiento es usar una aproximación analítica de la distribución normal para generar los valores de ξ . Khosrofian y Garetz [60] proponen la siguiente función para la generación de tales valores

$$f(\xi) = \frac{1}{1 + e^{-P(\xi)}}, \quad (3,3,5)$$

en donde $P(\xi) = 6,71387 \times 10^{-3} + 1,55115\xi + 5,13306 \times 10^{-2}\xi^2 + 5,49164 \times 10^{-2}\xi^3$. Existen otras aproximaciones para el ajuste del parámetro ξ , donde solamente se toman los términos de potencias impares en el polinomio $P(\xi)$ [61], no obstante, en nuestro caso funcionó suficientemente bien la aproximación dada con anterioridad.

El procedimiento para determinar el diámetro del haz es el siguiente: puesta la navaja en el soporte con tornillo micrométrico (figura 3.5), se mide la trasmittancia en el detector a pasos fijos de traslación. Estos datos se normalizan respecto al dato sin eclipsar, que es el de mayor intensidad. Cada uno de estos datos corresponde a un valor de la función $R(x_b)$ para la posición x_b , entonces se ajusta el parámetro ξ de la ecuación (3,3,5) por aproximaciones sucesivas, de tal manera que siempre se cumpla la condición $f(\xi) \leq R(x_b)$, hasta llegar lo más cerca a la igualdad. De esta manera, se obtienen los pares (ξ, x_b) , los cuales posteriormente se ajustan por medio de mínimos cuadrados y, de la ecuación (2,2,4), se tiene que la pendiente se relaciona con el diámetro del haz por medio de

$$d = \frac{2\sqrt{2}}{\beta}, \quad (3,3,6)$$

donde d es el diámetro del haz. Hay que notar que este análisis sirve sólo cuando $0,5 \leq R(x_b)$, ya que $f(\xi)$ fue definida a partir de valores positivos en el argumento de la distribución normal. No obstante, debido a la simetría de esta función, para los restantes valores (negativos, de la distribución normal) se tiene que [60]

$$R(-x_b) = \int_{-\infty}^{-x_b} G(x)dx = \int_{-\infty}^{\infty} G(x)dx - \int_{-\infty}^{x_b} G(x)dx = 1 - R(x_b), \quad (3,3,7)$$

quedando de la misma manera $f(-\xi) = 1 - f(\xi)$, y se repite el procedimiento anterior. Cabe destacar que este método sirve también para haces enfocados, es por esto que lo usamos para determinar el diámetro del la cintura del haz enfocado ω_0 , que es necesario en el Z-scan para la determinación de los coeficientes no lineales. Además, entre más pequeño sea el paso, se tendrá una mayor cantidad de datos y, por tanto, una mayor precisión en el cálculo del diámetro del haz. En nuestro caso usamos la mitad de la escala del micrómetro que son $12,7\mu m$, con la navaja inclinada a 70° , dando una resolución final de $4,3\mu m$ por paso. El radios obtenidos para las dos lentes usadas se muestran en el capítulo 6.

3.4. La Técnica del Barrido en Z (Z-scan)

Es una técnica cuyo montaje experimental es muy sencillo (figura 3.6) ofreciendo bastante sensibilidad. Un haz de luz láser Gaussiano se enfoca por medio de una lente convergente a lo largo del eje z y, mientras un medio no lineal hace un recorrido sobre este eje desde $-z$ a $+z$ con respecto al plano focal definido en la posición $z = 0$, se mide la transmitancia a través de una abertura en el campo lejano como función de la posición [62].

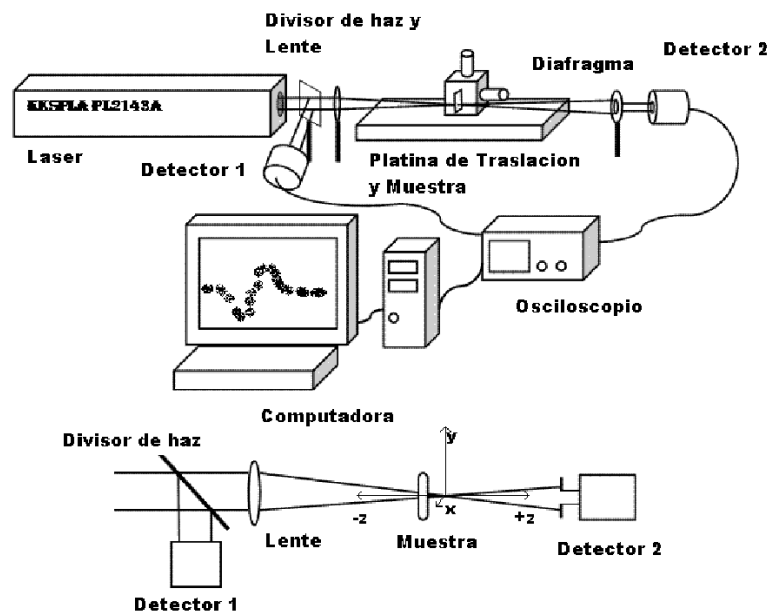


Figura 3.6: Diagrama experimental del Z-scan

Aunque actualmente existe una gran cantidad de variantes de esta técnica como son el Z-scan eclipsado [63], Z-scan por transmisión (TZ-scan) [62], Z-scan por reflexión (RZ-scan) [64-65], Z-scan resuelto en el tiempo [66], etcétera, nuestro diagrama experimental se apega al de la referencia [62], el cual analizamos a continuación.

Iniciando el barrido desde una distancia lejana al plano focal ($-z$ en la figura 3.6), donde la irradiación es baja y no se observan efectos no lineales, la transmitancia es relativamente constante. Al acercarse la muestra al plano focal, se incrementa la irradiación de tal manera que los efectos no lineales se hacen apreciables. Si la refracción no lineal es negativa, se tiene en particular un autodesenfocamiento que tiende a colimar el haz, observándose un máximo en la transmitancia. Al cruzar el plano focal, este mismo autodesenfocamiento incrementa la divergencia del haz, dando lugar a un mínimo en la transmitancia, lo que sugiere la existencia de un cero al cruzar el plano focal. El Z-scan se completa al alejar la muestra del plano focal hasta la zona de baja irradiación, en donde la transmitancia vuelve a ser constante.

Un máximo de transmitancia pre-focal (pico) seguido de un mínimo pos-focal (valle), es la huella de una refracción no lineal negativa en el Z-scan. Por el contrario, si tenemos el caso en que la muestra presenta una refracción no lineal positiva, se produce un patrón valle-pico en analogía a lo antes dicho, así que es inmediato deducir el signo de la refracción no lineal de los

datos experimentales. Para una refracción no lineal de tercer orden, el índice de refracción n lo expresamos en términos de los índices no lineales n'_2 (esu) o n_2 ($\frac{cm^2}{W}$) a través de las ecuaciones (2,2,4) y (2,2,5) del capítulo anterior

$$n = n_0 + \frac{n'_2}{2}|E|^2 = n_0 + n_2I. \quad (3,4,1)$$

La determinación de γ se hace por medio de las siguientes ecuaciones [62]:

$$|\Delta\phi_0| = \frac{\Delta T_{p-v}}{0,406(1-S)^{0,25}}, \quad (3,4,2)$$

$$\Delta\phi_0 = K\gamma IL_{eff}, \quad (3,4,3)$$

donde ΔT_{p-v} es la diferencia entre la transmitancia normalizada del pico (T_p) y del valle (T_v), $S = (1 - e^{-2r_a/w_a})$ es el tamaño de la abertura con respecto al haz, con r_a el radio de la abertura y w_a el radio del haz en la abertura en el régimen lineal; $\Delta\phi_0$ es el cambio en la fase radial que sufre el haz como consecuencia del auto-(des)enfocamiento de la muestra, K es la magnitud del vector de onda y $L_{eff} = (1 - e^{-\alpha L})/\alpha$ es la longitud efectiva de la muestra, con α el coeficiente de absorción lineal y L el espesor de la muestra. I es la irradiancia sobre la muestra, la cual se determina de acuerdo a la ecuación siguiente

$$I = \frac{2\sqrt{2}E}{\pi^{3/2}\omega_0^2\tau}, \quad (3,4,4)$$

donde E es la energía medida por el detector a la salida de la lente de enfoque, ω_0 es el radio de la cintura del haz enfocado y τ la duración del pulso de luz (FWHM), teniendo en cuenta que los perfiles temporal y de intensidad son gaussianos. Es importante decir que los valores de n'_2 o n_2 que se extraen del Z-scan son absolutos, es decir, no separan las contribuciones de las componentes del tensor $\chi^{(3)}$.

Cuando hay efectos de absorción no lineal, como son la saturación de absorción o la absorción multifotónica, en el patrón del Z-scan se observa un cambio. Cualitativamente, la absorción multifotónica suprime el pico y acentúa el valle, en tanto que la saturación produce el efecto opuesto. Los efectos de absorción se obtienen del Z-scan con la abertura removida, presentándose curvas simétricas con respecto al foco, las cuales presentan un mínimo en la transmitancia para absorción multifotónica (absorción no lineal positiva) o un máximo para saturación de absorción (absorción no lineal negativa). Para absorción de dos fotones, tenemos que el índice de absorción se escribe, de acuerdo a la sección 2.2 del capítulo anterior, como [45]

$$\alpha(I) = \alpha_0 + \beta I, \quad (2,2,7)$$

donde ahora α_0 es el coeficiente de absorción lineal y β es el coeficiente de absorción de dos fotones. En el caso de saturación de absorción, se tiene que $\beta = -\alpha_0/I_{sat}$. Además β se determina por medio de las siguientes ecuaciones [62]

$$\Delta\phi = \beta IL_{eff} \quad (3,4,5)$$

$$\Delta\phi = -2\sqrt{2}\Delta T\left(1 + \frac{z^2}{z_0^2}\right), \quad (3,4,6)$$

donde $z_0 = \frac{K\omega^2}{2}$ es la longitud de Rayleigh, o de difracción, y z es la posición de la muestra con respecto al plano focal de la lente. En este caso, la susceptibilidad de tercer orden es una cantidad compleja (sección 1.2), la cual se relaciona con los índices de absorción y refracción no lineales por [62]

$$Re\{\chi^{(3)}\} = 2n_0^2\epsilon_0c\gamma, \quad (3,4,7)$$

$$Im\{\chi^{(3)}\} = \frac{n_0^2\epsilon_0c^2}{\omega}\beta, \quad (3,4,8)$$

donde ϵ_0 y c son la permitividad y la velocidad de la luz en el vacío, respectivamente; y ω es la frecuencia óptica. De esta manera se determinan los valores de la parte real e imaginaria de la susceptibilidad de tercer orden χ_3 de la muestra en cuestión.

Para obtener la refracción no lineal de una muestra que también presenta absorción no lineal, habitualmente se dividen los datos normalizados del Z-scan con la abertura entre los datos normalizados sin la abertura, obteniéndose así un espectro análogo al caso sin absorción, del cual se puede extraer el coeficiente de refracción no lineal de la misma manera que en el caso sin absorción no lineal. Sin embargo, al presentarse distintas respuestas no lineales en absorción, como se mostrará en el siguiente capítulo, este procedimiento resulta inadecuado.

La fuente de luz empleada fue el laser Nd:YAG EKSPLA PL2143A con salidas en los 1064nm, 532nm y 355nm, con duración de pulso de 26ps (FWHM), del cual se usaron el segundo y tercer armónicos. Para las demás longitudes de onda del barrido se empleó también el generador paramétrico óptico (OPG, optical parametric generator) EKSPLA PG401/SH. Sin embargo, la salida del haz del OPG no posee un perfil de intensidad puramente gaussiano, ya que se encuentra compuesto por varios puntos de luz que poseen cercanamente este perfil, por lo que fue necesario un filtro espacial para limpiar el haz de luz en el montaje experimental [67].

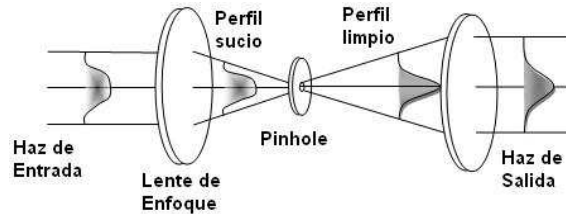


Figura 3.7: Filtro Espacial

Para limpiar el haz del OPG, se usó un diafragma para escoger uno solo de los puntos de luz del haz de salida. Posteriormente se montó el sistema que se presenta en la figura 3.7, que consiste de una lente de enfoque, un “*pin-hole*” y una lente de recuperación. Con este sistema se limpió el haz del OPG y se obtuvo finalmente un haz con perfil de intensidad gaussiano. El siguiente capítulo se dedica a la presentación de los casos experimentales que suelen suceder y combinarse al usar esta técnica y que pueden llevar a distintas conclusiones, algunas de las cuales podrían ser erróneas, sobre los comportamientos ópticos no lineales de las muestras.

Capítulo 4

Variedad Experimental en Z-scan

El presente capítulo se dedica a las distintas situaciones existentes en la técnica del barrido en Z, o Z-scan, las cuales suelen presentarse al momento de llevar a cabo los experimentos y no se detectan hasta terminadas las medidas. De acuerdo a esto, los resultados obtenidos pueden llegar a ser malinterpretados, por lo que es necesario hacer un análisis teórico de las distintas posibles respuestas experimentales que se han encontrado en esta técnica, antes de realizar los experimentos, y así evitar tales interpretaciones que nos llevarían a conclusiones confusas y/o erróneas, además de que esto nos facilita la misma interpretación de los resultados y nos obliga a tener un mayor cuidado en nuestro montaje experimental.

4.1. Competencia de Efectos No Lineales

Normalmente, las muestras que presentan efectos ópticos no lineales de tercer orden pueden dividirse en dos tipos: aquellas que presentan puramente una refracción o absorción no lineales; y aquellas que poseen los dos efectos simultáneamente. En el primero de estos casos, el análisis resulta muy sencillo, ya que las curvas que se obtienen experimentalmente muestran solamente uno de los dos comportamientos descritos en el capítulo anterior, de los cuales es bastante simple determinar los coeficientes no lineales. No obstante, el segundo caso es más complicado, ya que la magnitud de la no linealidad se torna fundamental e influye en la forma de las curvas experimentales [62].

Supongamos que tenemos una muestra que presenta solamente refracción no lineal (RNL). El análisis hecho en la sección 3.4 nos indica que obtendremos, teórica y experimentalmente, curvas asimétricas pico-valle para una RNL negativa, o valle-pico para una RNL positiva, donde además la altura del pico, la profundidad del valle y la anchura de ambos son iguales, como se muestra en la figura 4.1. Se puede estimar también el radio de la cintura del haz enfocado midiendo la distancia horizontal entre pico y valle con base en la siguiente relación [62]

$$|\Delta Z_{pv}| = 1,7Z_0, \quad (4,1,1)$$

con ΔZ_{pv} la separación horizontal entre pico y valle y Z_0 la longitud de Rayleigh. En cambio, si se conoce ω_0 , y por lo tanto Z_0 , y al medir ΔZ_{pv} vemos que se cumple la ecuación (4,1,1), podemos estar seguros de que el fenómeno no lineal es de tercer orden [62].

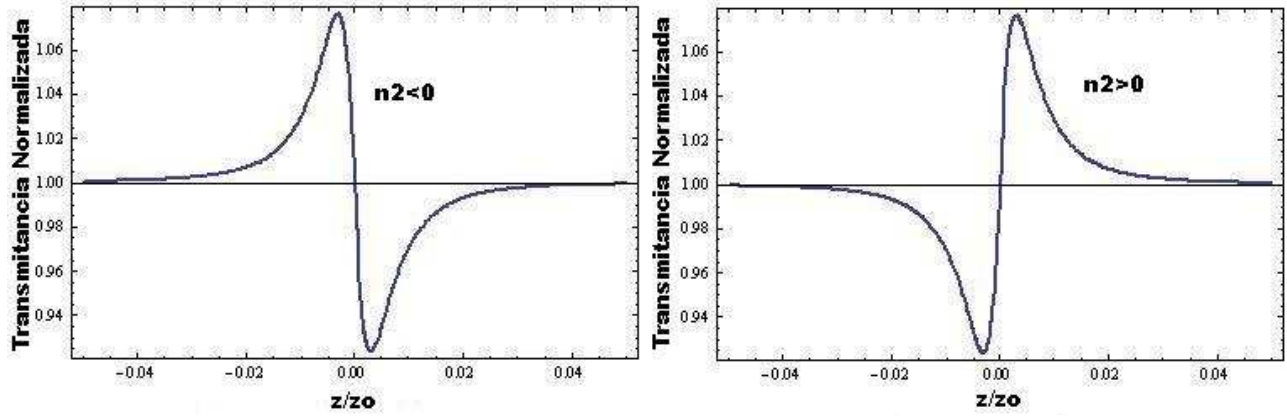


Figura 4.1: Curvas típicas para pura refracción no lineal

En el caso en que la muestra presenta solamente absorción no lineal (ANL), las curvas teórica y experimental presentan un mínimo o un máximo dependiendo también del signo del coeficiente no lineal de absorción, donde el signo positivo corresponde a obtener un mínimo en la transmitancia, mientras el negativo corresponde al máximo de transmitancia, como se muestra en las gráficas de la figura 4.2. Los coeficientes no lineales, en los casos anteriores, son sencillos de determinar, tanto teórica como experimentalmente, mediante las ecuaciones dadas en la sección 3.4 y por medio de las ecuaciones que se muestran enseguida.

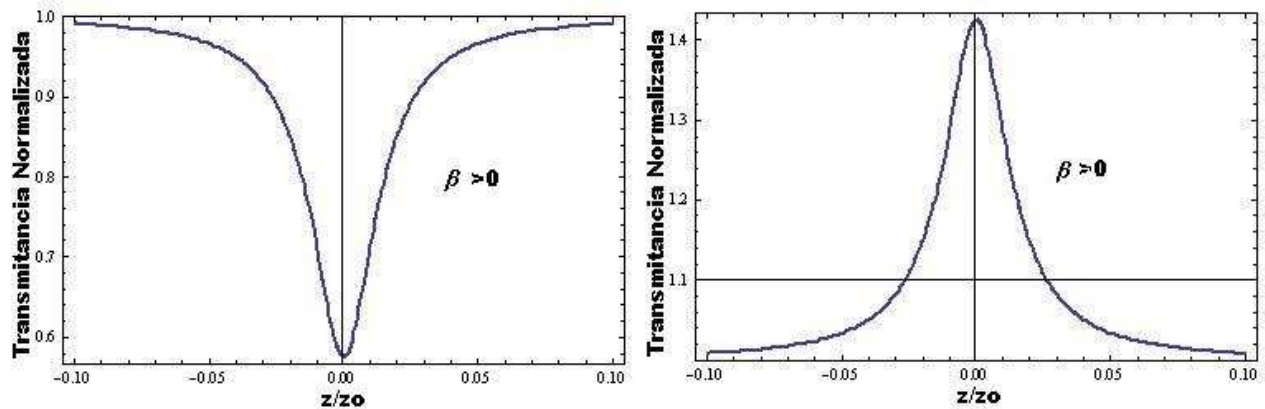


Figura 4.2: Curvas típicas para pura absorción no lineal

En estos casos, para el ajuste teórico de los datos experimentales, la transmitancia en el Z-scan con y sin apertura se aproxima, respectivamente, como sigue [62]

$$T_{RNL} \simeq 1 - \frac{4x}{(x^2 + 9)(x^2 + 1)} \Delta\phi, \quad (4,1,1)$$

$$T_{ANL} \simeq \sum_{m=0}^{\infty} \frac{[q_0(z)]^m}{(m+1)^{\frac{3}{2}}}, \quad (4,1,2)$$

donde $x = z/z_0$, $z_0 = k\omega_0^2/2$ es la longitud de Rayleigh, $\Delta\phi = kn_2IL_{eff}$, $q_0(z) = \beta IL_{eff}$, $I = I_0/(1 + z^2/z_0^2)$. Para el caso de la ANL, es suficiente tomar los primeros términos de la sumatoria en la ecuación (4,1,2).

Sin embargo, al analizar una muestra que presenta tanto RNL como ANL, de acuerdo a las magnitudes de ambas, la curva de la RNL puede verse afectada por la ANL manifestándose por una supresión del pico y aumento del valle para absorción positiva y viceversa, esto quiere decir que la ANL está afectando directamente a la RNL, al menos en esta técnica, como se muestra en la figura 4.3. De aquí surge la necesidad de hacer el cociente de los datos experimentales para obtener el índice de refracción no lineal puro [62].

De acuerdo al análisis teórico basado en Sheik-Bahae *et al.* [62], para una muestra que presenta tanto refracción como absorción no lineales, la transmitancia se aproxima como [68]

$$T \simeq 1 + \frac{4x}{(x^2 + 9)(x^2 + 1)}\Delta\phi - \frac{2(x^2 + 3)}{(x^2 + 9)(x^2 + 1)}\Delta\psi, \quad (4,1,3)$$

donde $x = z/z_0$ y $\Delta\psi = \beta IL_{eff}/2$ dado como en la sección 3.4.

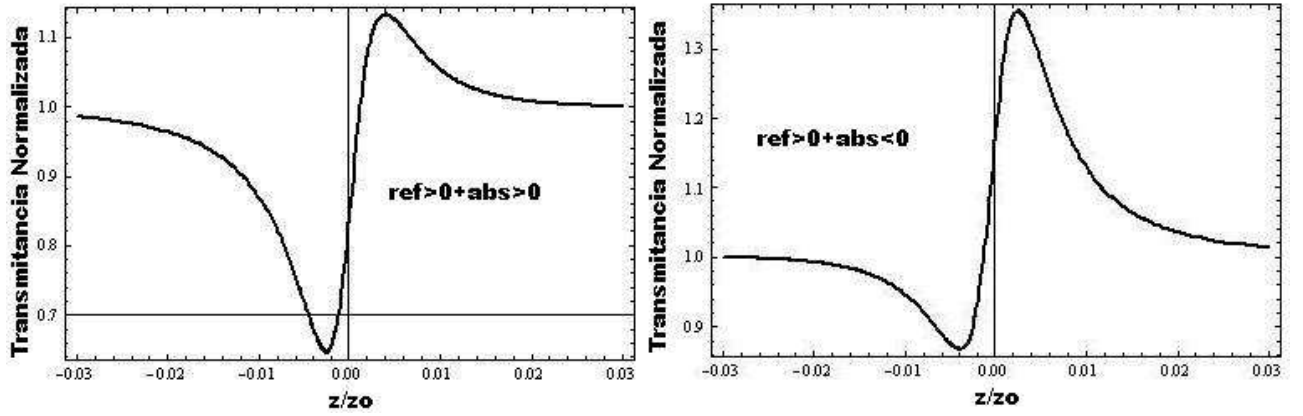


Figura 4.3: Curvas con competencia de efectos entre absorción y refracción no lineales.

Teóricamente, estamos hablando de la superposición de los dos efectos, estudio que se encuentra en la referencia [68]. En ésta puede verse como la traza de la RNL se ve alterado por la presencia de la ANL, como se dijo anteriormente. Hay que notar algo que es muy importante, existen casos en donde la ANL es tan fuerte que el máximo (o el mínimo, según sea el caso), queda totalmente suprimido, obteniéndose de esta manera trazas con y sin abertura casi idénticos. Dicho de manera más precisa, la susceptibilidad no lineal de tercer orden es casi completamente imaginaria ($Im\{\chi^{(3)}\} \gg Re\{\chi^{(3)}\}$). Así que en este caso, donde hay zonas de alta absorción, se recomienda llevar a cabo el Z-scan a bajas intensidades, con el fin de obtener $Re\chi^{(3)}$, proceso que en nuestro caso fue poco satisfactorio.

Al hablar de superposición de efectos, como el mencionado en el párrafo anterior, se ha encontrado que algunos compuestos presentan, a distintas energías de incidencia sobre la muestra, un cambio en el tipo de ANL, pasando de ser negativa a positiva, y viceversa, al aumentar la irradiancia [23-24]. Si nosotros superponemos, en la ANL, una β positiva y una β negativa, de

acuerdo a la ecuación (2,2,7), encontramos dos posibilidades: se anula la ANL si ambas β s son de la misma magnitud, ó, en dado caso, domina la de mayor magnitud.

Sin embargo, esto no es lo que se encuentra experimentalmente, como se verá más adelante. Para obtener un mejor resultado en la superposición de β s, de acuerdo a las referencias [69-70], usamos la siguiente ecuación para el cambio de la absorción óptica en el interior de la muestra

$$\frac{dI}{dz'} = -\alpha' I = -\left[\frac{\alpha_0}{(1 + I/I_s)} + \beta I\right] I, \quad (4,1,4)$$

donde α_0 es el coeficiente de absorción lineal, β es el coeficiente de absorción de dos fotones, e I_s es la intensidad de saturación de absorción. Analizando la ecuación anterior, se observa que la superposición de efectos tiene que ver con procesos distintos que contribuyen cada uno a su manera, dejando en claro que podemos tener la superposición de ambas ANLs sin suprimir una a la otra y, esto es lo más importante, descartando la contribución de algún orden mayor de la serie (2,2) de la susceptibilidad a las propiedades ópticas no lineales de la muestra [69]. Las curvas que se obtienen en muestras que presentan competencias en absorción no lineal, se muestran en la figura 4.4. Teóricamente, la transmitancia se escribe [69-70]

$$T(z) = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{[-(\alpha' - \alpha_0) I L_{eff}]^m}{m + 1}, \quad (4,1,5)$$

donde $I = I_0/(1 + x^2)$, $x = z/z_0$. Al igual que en la ecuación (4,1,2), es suficiente usar los primeros términos de la sumatoria para el ajuste.

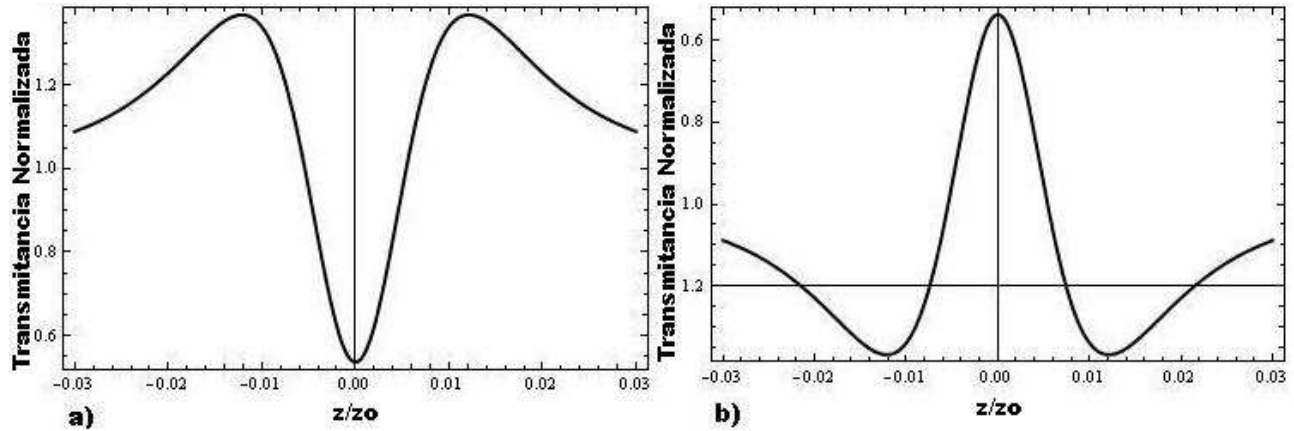


Figura 4.4: Competencia en absorción no lineal: a) negativa-positiva, b) positiva-negativa.

Teniendo en cuenta todo lo mencionado anteriormente, podemos ver que las combinaciones entre los posibles efectos que dan lugar a los resultados experimentales pueden ser distintas, cada una contribuyendo con un mecanismo físico distinto a las propiedades ópticas de cada material. Con esto en mente, la interpretación de los resultados experimentales llega a ser más sencilla y ayuda a evitar confusiones al momento de tratar de explicar la física que se encuentra en el interior de nuestros materiales, a partir de los resultados obtenidos. Se debe mencionar que

las gráficas anteriores también se pueden modelar a través de absorción de estados excitados, mediante un modelo de tres niveles, como lo han demostrado Rangel-Rojo *et al* [85, 86].

No obstante, en algunas ocasiones los resultados experimentales presentan formas inusuales o, al menos, que difieren de las mencionadas en esta sección, en donde las gráficas experimentales parecen torcerse un poco y no siguen los patrones que hemos descrito anteriormente. Este tipo de fenómeno tiene que ver con el Z-scan fuera de eje, llamado así porque la abertura se encuentra corrida con respecto al eje del experimento, es decir, no se encuentra sobre el eje, situación que ocurre con frecuencia, en especial, en longitudes de onda cercanas al rango no visible. Es por esta razón que nos proponemos considerarlo en este capítulo, el cual, se presenta a continuación.

4.2. Z-scan Fuera de Eje

Cuando en un experimento de Z-scan se tiene una mala alineación de la abertura con respecto al eje óptico del experimento, la curva típica se ve alterada en forma, modificándose el patrón asimétrico presentado en las figuras de la RNL 4.1 y 4.3, con lo que parece que las curvas experimentales tienden a torcerse con respecto al eje de transmitancia lineal, el cual, por estar normalizado, corresponde a la línea $y = 1$.

Se ha reportado en la literatura el llamado Z-scan fuera de eje, no obstante, como una alternativa para determinar la parte real del tensor $\chi^{(3)}$, tanto teórica [71-72] como experimentalmente [73], en los casos en que la parte imaginaria de tal tensor llega a ser la dominante en el comportamiento óptico no lineal. Aunque en algunos casos el análisis hecho se hace con la aproximación del *pin-hole* [71], es importante destacar que el diámetro de la abertura va a influir en la forma de la curva que se obtiene. Esta consideración ya ha sido tomada en cuenta por Ryasnyansky y Palpant [74] siendo la que nosotros usaremos de aquí en adelante para nuestro estudio.

En el análisis hecho por Ryasnyansky [74], los parámetros tomados para los cálculos teóricos son los que se tienen experimentalmente, de tal manera que, al ajustarlo a nuestras condiciones experimentales, podemos decir que la aproximación del *pin-hole* será lo suficientemente buena para nuestro estudio, ya que el radio de la abertura de nuestro diafragma fue pequeño ($r_a = 0,4mm$), en comparación al radio del haz en el plano de la abertura ($\omega_a = 1,5mm$). Debemos considerar también, en nuestro caso, que la desalineación en nuestros experimentos no fue tan considerable, sin embargo es bien apreciable, sobre todo en los casos en que se trabajó en la longitud de onda de $355nm$ que se encuentra fuera del visible, lo que complicó un poco la alineación en el experimento.

Dentro de los parámetros importantes que se deben de controlar están, por supuesto, la abertura del diafragma y el desfase de ésta con respecto al eje del experimento, ya que estos son los parámetros responsables de provocar el torcimiento de las gráficas. No obstante, con la aproximación del *pin-hole*, podemos decir que sólo hay que tomar en cuenta el desfase con respecto al eje del experimento, minimizándose de esta manera la cantidad de parámetros a controlar. Así, en los cálculos teóricos, solamente debemos variar un parámetro para el ajuste de los datos experimentales.

Hay que notar que la técnica de Z-scan fuera de eje ha sido poco aplicada experimentalmente

[73], presentando, no obstante, buenos resultados. En nuestro caso, se verá más adelante que funciona satisfactoriamente, al permitirnos ajustar correctamente algunos de los resultados experimentales. De acuerdo a las referencias [71,74], la transmitancia a través de una abertura, la cual se encuentra fuera del eje óptico de un experimento de Z-scan, se aproxima por

$$T(z, \rho) \simeq 1 + 2 \exp \left[2\rho^2 \left(\frac{3 - x^2}{x^2 + 9} \right) \right] \Delta\phi \frac{(x^2 + 3) \sin \left(\frac{-8\rho^2 x}{x^2 + 9} \right) + 2x \cos \left(\frac{-8\rho^2 x}{x^2 + 9} \right)}{(x^2 + 9)(x^2 + 1)}, \quad (4,1,6)$$

en donde $\Delta\phi$ es el mismo que en la ecuación (4,1,1), $x = z/z_0$, con $\rho = r/\omega_l$, siendo r la distancia de desfase y $\omega_l = \omega_0(1 + l^2/z_0^2)^{1/2}$ es el radio del haz en el plano de la abertura, ω_0 el radio de la cintura del haz y l la distancia del plano focal al plano de la abertura. La variación de r será la que nos producirá los efectos que se muestran en las figuras 4.5 y 4.6, notando en nuestro caso que la magnitud de este parámetro no es tan considerable como para cambiar la convención de signos.

De acuerdo a lo anterior, las gráficas de Z-scan fuera de eje que obtuvimos teóricamente, y que serán las que usaremos para el ajuste de los datos experimentales, presentan las formas siguientes (fig. 4.5) al variar solamente el desfase con respecto al eje del experimento, tomando en cuenta siempre la aproximación de muestras delgadas.

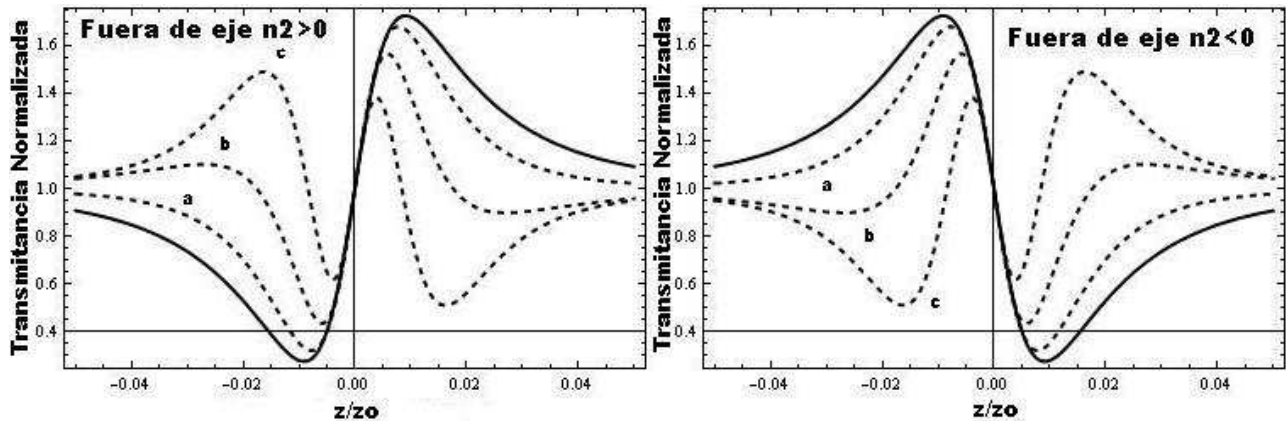


Figura 4.5: Z-scan fuera de eje. Las líneas continuas representan las curvas comunes de Z-scan, mientras que las líneas punteadas las de Z-scan fuera de eje.

En las gráficas anteriores, las distancias de desfase que se usaron para ambos casos fueron $d = a)0,5, b)0,8, c)1,1mm$, respectivamente. Puede verse que al incrementar la distancia de desfase, se ve afectada la amplitud de la transmitancia normalizada ΔT_{pv} y la separación entre pico y valle Δz_{pv} . Inicialmente, al ir separando la abertura del eje, decrece tanto el ΔT_{pv} , como el Δz_{pv} , como lo muestra la figura para $d = 0,5mm$; al continuar incrementando el desfase, comienza a presentarse el torcimiento en las trazas, presentándose al comienzo y fin del efecto no lineal como cambios en la transmitancia que se oponen al pico y valle, respectivamente, como se muestra en la figura 4.5 para un desfase $d = 0,8mm$ y, más notable aún, para $d = 1,1mm$.

Es importante resaltar en este punto la importancia de la variación del desfase con respecto al eje óptico experimental. Para las condiciones experimentales apropiadas, el parámetro del

desfase juega un papel muy importante, ya que su valor, después de cierto límite, es el que sirve apropiadamente para la determinación de la parte real de $\chi^{(3)}$. Según Ryasnyansky y Palpant [74], la condición en la cual la aplicación del Z-scan fuera de eje es efectivo, es cuando la distancia de desfase con respecto al eje óptico del experimento es mayor al radio del haz en el plano de la abertura; en cuyo caso el patrón pico-valle, valle-pico, se invierte de igual manera que en el Z-scan eclipsado [63], invirtiéndose en estos casos el signo de la no linealidad en la refracción, siendo ahora $n_2 < 0$ cuando se presenta el patrón valle-pico, como se muestra en la figura 4.6.

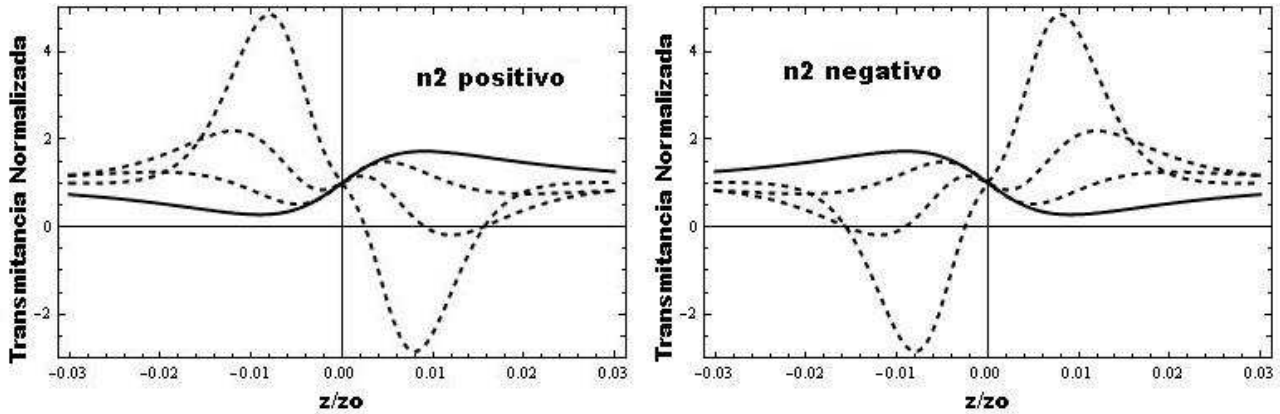


Figura 4.6: Z-scan fuera de eje. Puede notarse el cambio de valle-pico a pico-valle en las líneas punteadas del Z-scan fuera de eje.

En nuestro espectros experimentales es de notar que el desfase con respecto al eje no fue tan considerable como se dijo anteriormente, por lo que podemos descartar la convención del cambio de signo dicho al final del párrafo anterior. Por tanto, al añadir el factor de la presencia de la parte imaginaria de $\chi^{(3)}$, de acuerdo a nuestro Z-scan fuera de eje, podemos considerar completa esta parte de nuestra variedad experimental del Z-scan.

Otro fenómeno que se puede añadir a la variedad es el de la saturación de la RNL, en el cual, el cambio efectivo del índice de refracción está dado por [84]

$$\Delta n = \frac{n_2' I}{1 + I/I_{sat}}, \quad (4,1,7)$$

que es muy similar a la ecuación (4,1,4). Sin embargo, puesto que en nuestros experimentos no se trabajó a tan alta irradiancia como para saturar la RNL, salvo un sólo punto, se puede considerar como concluida la variedad experimental en Z-scan.

Capítulo 5

Resultados Experimentales

A continuación se presentan los resultados que se obtuvieron del análisis óptico de nuestras muestras mediante las técnicas mencionadas en el capítulo 3. Se presentan inicialmente los espectros de absorción lineal, los cuales muestran la relación existente entre el plasmón de superficie de las nanoestructuras estudiadas y sus propiedades ópticas. Se sigue con los espectros de las no linealidades del Z-scan, en el barrido de longitudes de onda seleccionado, para determinar los puntos de inflexión de la refracción y absorción no lineales, es decir, los puntos en que hay un cambio de absorción de dos fotones a saturación de absorción y viceversa, o cambios de signo en la refracción no lineal. Aquí mismo se presenta el cálculo del diámetro de la cintura del haz enfocado mediante el método de la navaja.

5.1. Absorción Óptica Lineal de Nanocompositos

Al analizar ópticamente las muestras sin implantar, es decir, el SiO_2 virgen, se encontró que posee una absorción muy baja en el intervalo entre los 300 nm y los 800 nm, demostrando la alta calidad del sustrato usado para la implantación de iones. No obstante, del análisis de las muestras en las que se implantaron las NPs, los espectros de absorción muestran claramente bandas que dependen del tipo de ión implantado, de su geometría y de su tamaño [1-4]. La forma en que se hace incidir la luz sobre la muestra se explicó en la sección 3.2 y se esquematiza en la figura 5.1.

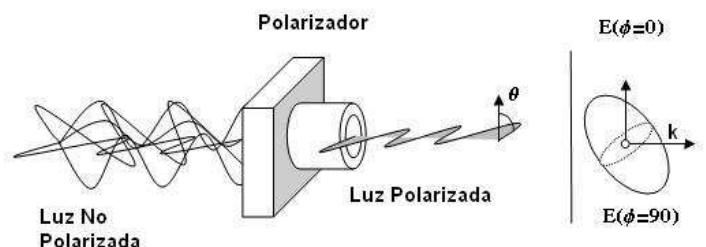


Figura 5.1: Forma en la que la luz incide sobre la muestra

La figura 5.2 muestra el espectro de absorción a incidencia normal de muestras con NPs esféricas (isotrópicas) implantadas de Au, en donde se ha variado el ángulo de polarización, como se explicó en la sección 3.2 y como se muestra en la figura 5.1. La figura 5.3 muestra el caso análogo para NPs esféricas de Ag. En ambas se muestra el espectro del SiO_2 virgen.

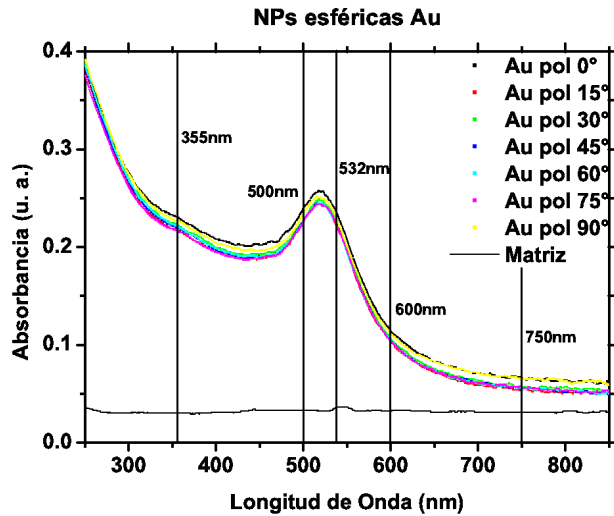


Figura 5.2: Absorción óptica de nanocompositos isotrópicos de Au

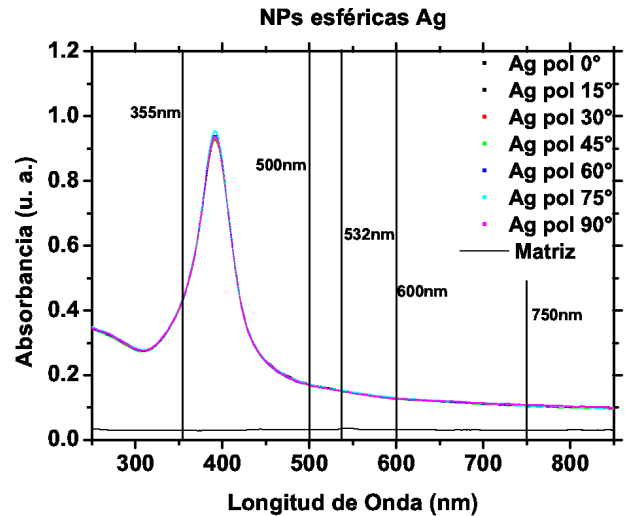


Figura 5.3: Absorción óptica de compositos isotrópicos de Ag

En estas figuras se muestran claramente las bandas del plasmón de superficie correspondientes a NPs esféricas con respecto al ángulo de polarización. En el caso de la figura 5.2, donde se tienen NPs de Au, la resonancia del plasmón de superficie se encuentra centrada alrededor de los 520 nm, característica de NPs de forma esférica y con un tamaño menor a los 30nm (los radios promedio para NPs de Au y Ag se encuentran en la sección 3.1), ya que aparece un solo pico. La figura 5.3 muestra el espectro de absorción a incidencia normal de muestras con NPs implantadas de Ag, donde de igual manera se confirma la isotropía de estas NPs con la resonancia de plasmón centrada alrededor de los 390nm y tamaño promedio de 6nm [54].

De acuerdo a estos espectros de absorción, fueron propuestas, por la cercanía y lejanía con el respectivo plasmón de superficie, además de barrer las zonas de resonancia y fuera de resonancia, las siguientes longitudes de onda para la espectroscopía no lineal en los nanocompositos isotrópicos de Au y Ag: 355nm, 500nm, 532nm, 600nm y 750nm.

Las figuras 5.4 y 5.5 muestran los espectros de absorción de las muestras con NPs de Au y Ag anisotrópicas, respectivamente, donde la deformación fue hecha en la dirección ortogonal a la superficie de la muestra, es decir, a 0° . Para este caso, se puede ver que la absorción tampoco cambia al modificar el ángulo de incidencia de la polarización, esto se debe a que la anisotropía no se encuentra alrededor del eje en que se ha hecho el barrido en la polarización. Aquí, la respuesta óptica anisotrópica aún no se hace presente. Es claro que el espectro de absorción óptica, en este caso, no depende del ángulo de polarización. Puede observarse que, cuando el ángulo de polarización es $\Phi = 0$, se encuentra un solo plasmón alrededor de los 505nm, para nanopartículas de Au, mientras que, para Ag, éste se encuentra alrededor de los 375nm. Al ir variando el ángulo de polarización, para ambos casos, el plasmón de superficie se mantiene

en el mismo lugar, variando muy poco su intensidad, confirmando isotropía alrededor del eje ortogonal a la muestra.

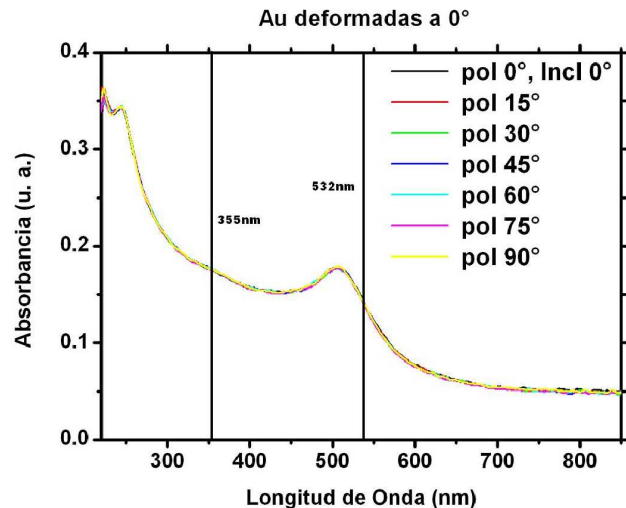


Figura 5.4: Absorción Au anisotrópico deformado a 0° .

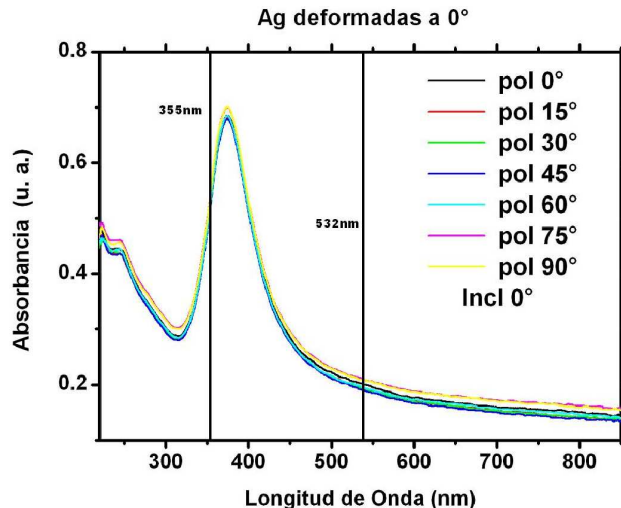


Figura 5.5: Absorción Ag anisotrópico deformado a 0° .

Sin embargo, el corrimiento del máximo de la banda del plasmón hacia el UV, con respecto al caso isotrópico, nos indica que sufrieron un proceso de deformación en otro plano distinto al analizado.

La respuesta óptica anisotrópica es claramente observada en las muestras que fueron deformadas a un ángulo distinto a 0° . En nuestro caso, contamos con muestras que fueron deformadas a 45° y a 80° con respecto a la normal a la superficie, para ambos tipos de NPs, donde la aparición de un segundo plasmón confirma la anisotropía de la respuesta óptica [54]. Las figuras 5.6 y 5.7 muestran el espectro de absorción de las NPs deformadas a 45° de Au y Ag, respectivamente.

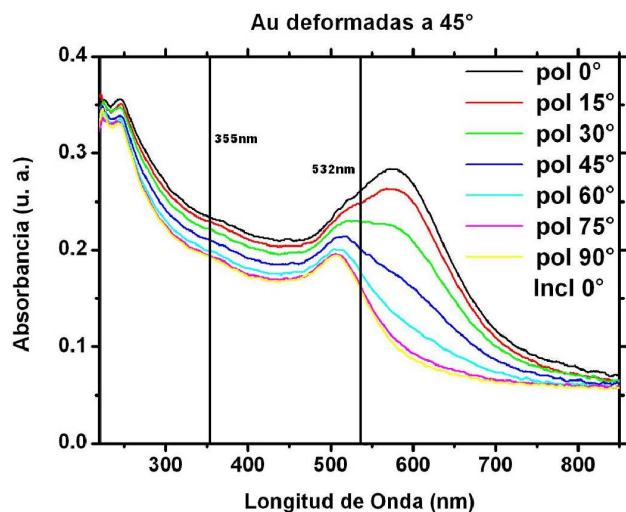


Figura 5.6: Absorción Au anisotrópico deformado a 45° .

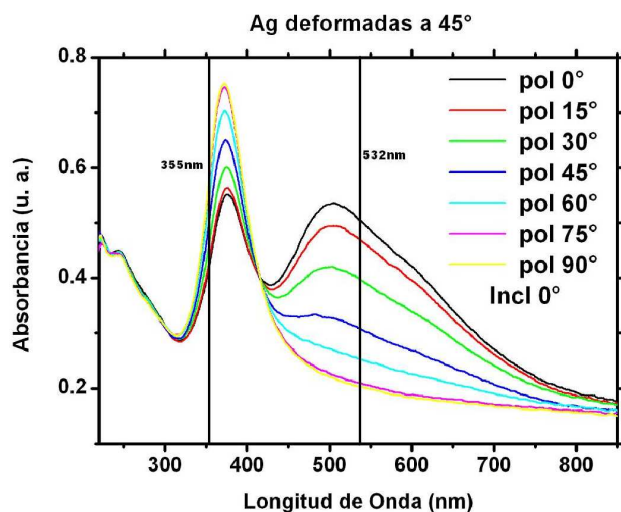


Figura 5.7: Absorción Ag anisotrópico deformado a 45° .

En estos espectros de absorción, para ambas muestras, el plasmón que se encuentra más hacia el rojo posee una anchura bastante mayor que el plasmón que se encuentra hacia el azul. Esto se debe a la manera en que la luz incide sobre la muestra, ya que la polarización en este caso no incide solamente sobre el eje mayor de las NPs, puesto que estas se encuentran inclinadas a 45° , de tal manera que otras componentes de la susceptibilidad se excitan provocando el ensanchamiento del plasmón del eje mayor. Este efecto no se observa en las NPs deformadas a 80° , como se muestra enseguida. Las siguientes figuras muestran los espectros de absorción de los nanocompositos con NPs de Au y Ag deformadas a 80° , respectivamente.

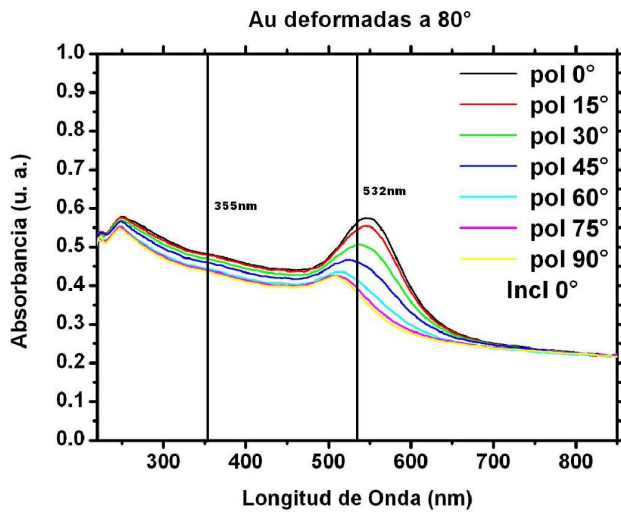


Figura 5.8: Absorción Au anisotrópico deformado a 80° .

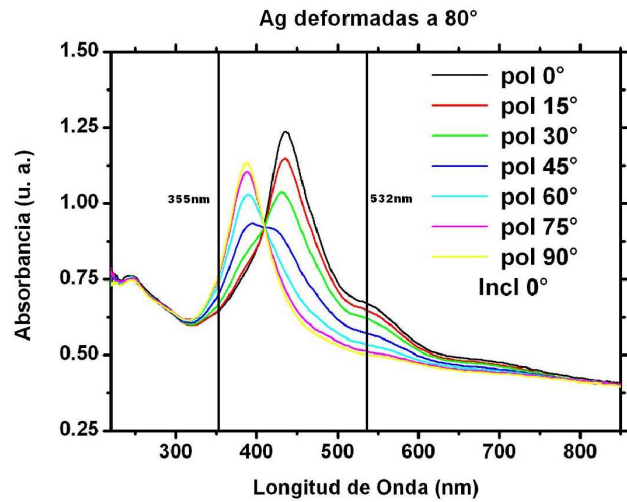


Figura 5.9: Absorción Ag anisotrópico deformado a 80° .

En el caso de las NPs de Au, para deformación a 45° , puede verse inicialmente un plasmón alrededor de los 575nm, el cual, al girar el plano de polarización de 0 a 90° , disminuye su intensidad, surgiendo otro plasmón en los 506nm, prevaleciendo éste último al final del barrido, siendo al mismo tiempo, siempre de menor intensidad. Esto se debe a que, en 0° , el plano de polarización se encuentra alineado con el eje mayor de la NP, de tal manera que, a 90° , éste se encuentra ahora alineado con el eje menor de aquella. En las NPs deformadas a 80° , sucede el mismo fenómeno, solamente que, en este caso, el plasmón del eje mayor se encuentra ahora en los 545nm y es un poco más delgado que en el caso anterior.

Para Ag, en el caso de NPs deformadas a 45° , inicialmente se encuentran dos plasmones, uno centrado en 500nm, que corresponde al del eje mayor, y el otro centrado en 375nm, que corresponde al eje menor. Al aumentar el ángulo de polarización, comienza a observarse una disminución gradual de la intensidad del plasmón que se encuentra en los 500nm, en tanto que, simultáneamente, aumenta la intensidad del plasmón en los 375nm. En la deformada a 80° , para la polarización $\phi = 0^\circ$, aparece sólo un plasmón alrededor de los 435nm, el cual, al ir rotando el plano de polarización, comienza a disminuir de intensidad, mientras surge otro plasmón alrededor de los 390nm, el cual incrementa su intensidad con la polarización. Finalmente, para $\phi = 90^\circ$, el primero desaparece, permaneciendo el segundo, lo cual indica que las NPs poseen una respuesta óptica anisotrópica dependiente de su geometría.

En este caso, por razones de tiempo, las longitudes de onda elegidas para la espectroscopía,

en el caso anisotrópico, solamente fueron 532nm y 355nm. Para el caso de Au, 355nm se encuentra en la zona transiciones interbanda, en tanto que 532nm se encuentra precisamente entre los plasmones de los ejes mayor y menor de la NP. Para Ag, 355nm excita en la zona más energética del plasmón de eje menor, mientras 532nm excita en la cola de la resonancia de eje mayor de las NPs. Las demás longitudes de onda se reservan para estudios posteriores.

5.2. Respuesta Óptica No Lineal de Nanocompositos Isotrópicos de Au y Ag

5.2.1. Uso de CS_2 y Respuesta Óptica No Lineal del SiO_2

Antes de iniciar con la espectroscopía no lineal de las NPs, fue necesario calibrar nuestro montaje experimental, usando una muestra cuyas propiedades ópticas no lineales son ya conocidas, como es el CS_2 , disulfuro de carbono, el cual se utiliza normalmente para este fin. Éste es un elemento que ha sido caracterizado ampliamente, ya que sólo posee una refracción no lineal de tercer orden con efectos de absorción no lineal despreciables, el cual sirve como calibrador en experimentos de óptica no lineal [24,62,75].

Las figuras 5.10 y 5.11 muestran los resultados experimentales obtenidos, donde las líneas sólidas representan el mejor ajuste teórico en estos.

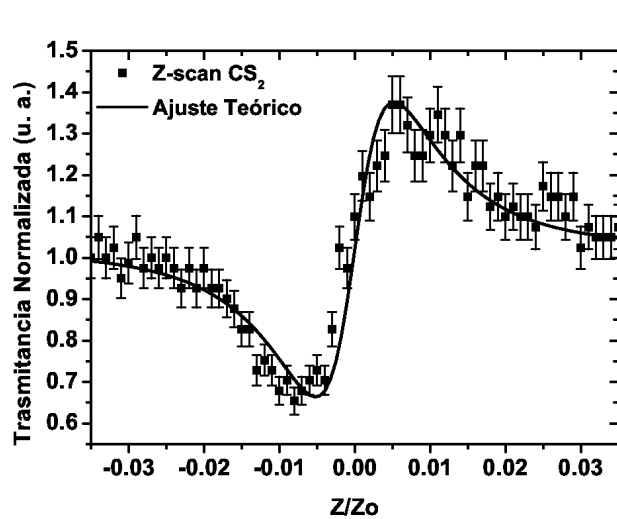


Figura 5.10: Z-scan en CS_2 . Los errores van del 2 al 8%.

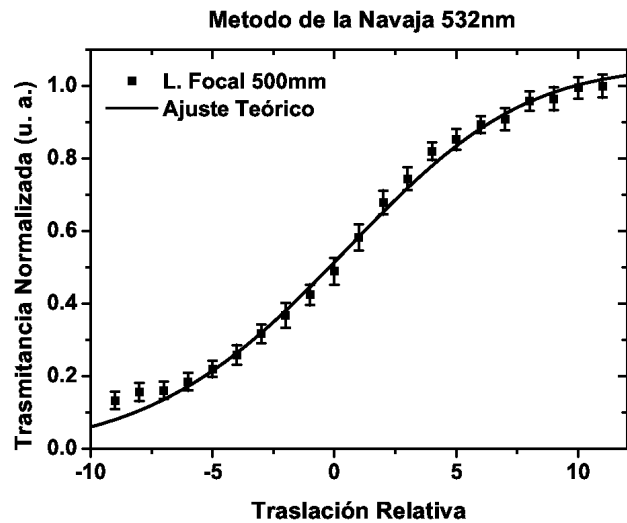


Figura 5.11: Espectro obtenido por el método de la navaja.

Usando una cubeta de cuarzo de 1mm de espesor y la longitud de onda de 532nm del laser de Nd:Yag con una duración de pulso de 26 ps (FWHM), el valor medido del índice de refracción no lineal para el CS_2 fue de $n_2 = (2,12 \pm 0,67) \times 10^{-18} m^2/W$. En este caso, el diámetro de la cintura del haz enfocado dio un promedio de $d = (0,037 \pm 0,004) mm$ para una lente de foco 500mm y $d = (0,026 \pm 0,004) mm$ para una lente de foco 250mm. Usando la ecuación

(3,4,7), tenemos que el valor de la parte real de la susceptibilidad de tercer orden es $Re\{\chi^{(3)}\} = (1,44 \pm 0,45) \times 10^{-12} (esu)$, el cual se encuentra muy cerca del valor $Re\{\chi_{CS_2}^{(3)}\} = 1,9 \times 10^{-12} esu$ que se reporta en la literatura en este régimen temporal [62,75].

Hay que hacer notar que la mayor cantidad de error en la determinación de los coeficientes no lineales se debe a la medición de la energía que incide sobre la muestra, la cual puede variar mucho debido a la estabilidad del laser, ya que es muy sensible a cambios de humedad, temperatura, alineación, entre otros factores; y a la precisión con que se midió el diámetro del haz enfocado. No obstante, la adquisición de los datos por medio de la computadora puede programarse para que permita sólo la entrada de datos de la transmitancia en una ventana que puede acomodarse a la necesidad del usuario, con el fin de disminuir la cantidad de error. De esta manera se obtienen gráficas más suaves, de las cuales se pueden determinar con mayor precisión los coeficientes no lineales. El programa de adquisición de datos fue hecho por el ingeniero Gerardo Molina mediante el uso del software LabView. Sin embargo, la medición de la energía, hecha por otro medidor, no cuenta con una ventana de captura que se sincronice con la de la adquisición de los datos de la computadora, de aquí que sea ésta la que mayor incertidumbre arrastre en la determinación de los coeficientes no lineales.

No obstante, es de primordial importancia determinar la influencia de las propiedades ópticas del sustrato, en que están implantadas las nanopartículas, en los resultados experimentales. Para esto, hacemos experimentos de Z-scan en la matriz pura, el SiO_2 , para ver si posee propiedades no lineales y, en caso de poseerlas, debemos determinar la influencia de éstas sobre nuestros resultados. Las gráficas siguientes muestran los resultados promedio del Z-scan en una muestra virgen de SiO_2 en las longitudes de onda de 532nm y 355nm.

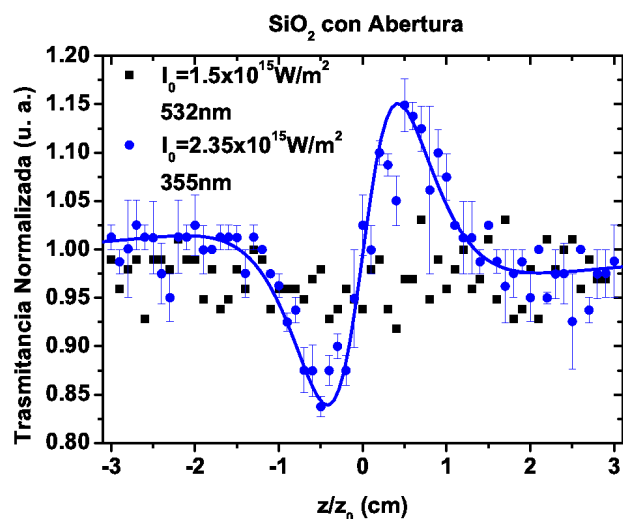


Figura 5.12: Z-scan en SiO_2 con abertura.

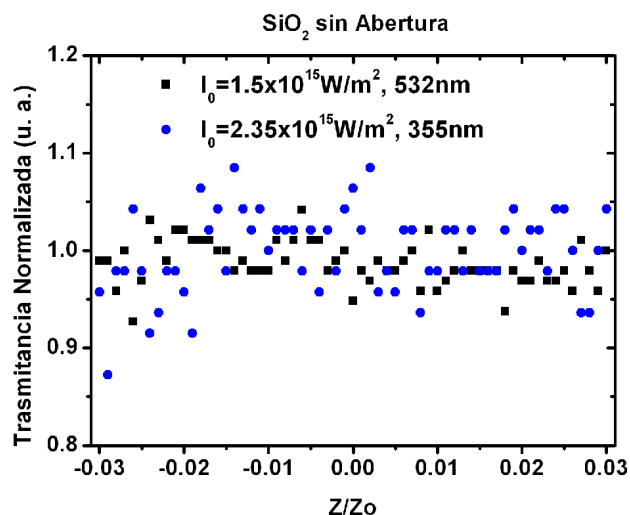


Figura 5.13: Z-scan en SiO_2 sin abertura.

Como se puede observar, la contribución de la matriz en la parte de absorción no lineal es nula, por lo que no afecta en lo absoluto a la absorción no lineal de nuestras muestras, mientras que hay una pequeña contribución en la refracción no lineal. Al medir el coeficiente de refracción no lineal de la matriz y compararlo con el de las muestras, podemos considerar que la contribución de éste a las propiedades ópticas no lineales es despreciable, ya que el

valor medido experimentalmente fue de $n_2 = (4,0 \pm 0,11) \times 10^{-20} \text{W}/\text{m}^2$, cuatro órdenes de magnitud menor a los encontrados en las muestras, como se verá más adelante. Por lo tanto, podemos atribuir las propiedades ópticas no lineales de nuestras muestras a la presencia de las nanopartículas en la matriz, sin interferencia de las propiedades ópticas no lineales de ésta. Con el ajuste teórico también se encontró el valor del coeficiente de refracción no lineal, resultando ser $n_2 = (4,0 \pm 0,3) \times 10^{-20} \text{W}/\text{m}^2$ [75], lo que indica que nuestro programa de ajuste, para el caso de pura refracción lineal está elaborado correctamente.

5.2.2. Z-scan de Nanocompositos Isotrópicos de Au y Ag

Habiendo calibrado el montaje experimental con el CS_2 y determinado la influencia de la matriz en las propiedades ópticas no lineales, procedimos con el barrido en longitudes de onda mediante la técnica del Z-scan, iniciando con la longitud de onda de 532nm, el segundo armónico del laser Nd:YAG y cuyo perfil de intensidad es de tipo Gaussiano. Se usaron las mismas lentes de 250 mm y 500mm de longitud focal que se usaron para calibrar con el CS_2 . Las figuras 5.14 y 5.15 muestran los resultados con una abertura del 30 %, con respecto al diámetro del haz en el plano de la abertura, para la determinación del índice de RNL, así como los resultados sin abertura, para determinar el coeficiente de ANL, de las muestras con nanocompositos isotrópicos de Au, usando distintas fluencias, repetición de pulso de 1Hz para evitar efectos térmicos acumulativos y la longitud de onda de 532nm.

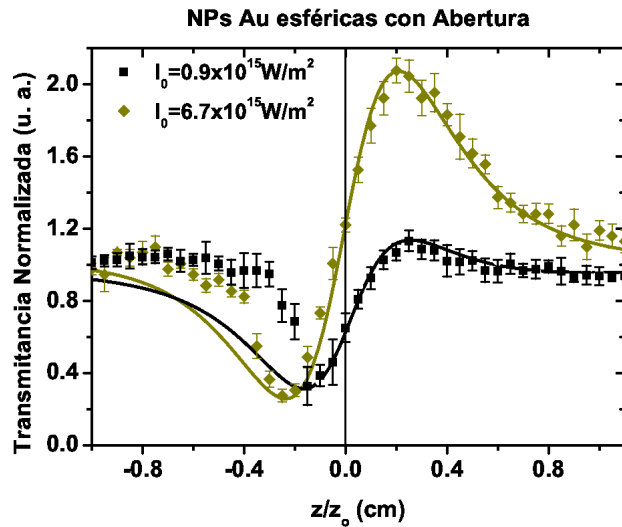


Figura 5.14: Z-scan en nanocompositos isotrópicos de Au en 532nm con abertura.

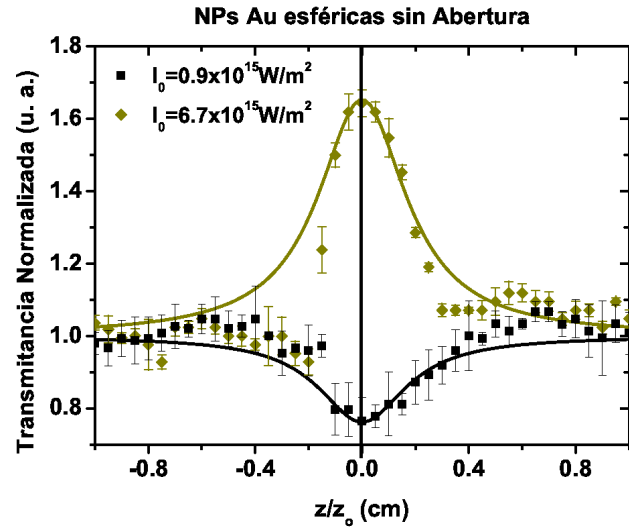


Figura 5.15: Z-scan en nanocompositos isotrópicos de Au en 532nm sin abertura.

Como se observa en las graficas anteriores, en el caso de bajas fluencias, las muestras presentan ANL positiva, las cuales influyen sobre la RNL, también positiva, incrementándose el valle y suprimiéndose el pico. Sin embargo, al aumentar la irradiancia, en las gráficas de ANL, se pudo observar una competencia entre una ANL positiva y una negativa, sin un dominio claro de una sobre la otra. Sin embargo, en el espectro de RNL se muestra que aún domina una ANL positiva sobre éste, puesto que el valle continúa prolongado y el pico pequeño. Pero al

aumentar aún más la fluencia sobre las muestras, el patrón de RNL se modifica, de tal manera que ahora se suprime el valle y se incrementa el pico. De este hecho se puede deducir que la ANL ha cambiado de signo. En la figura 5.15, en los espectros de Z-scan sin abertura, es claro que termina por dominar una ANL negativa al tener alta irradiancia sobre la muestra, es decir, una saturación de absorción.

Un hecho que no se debe pasar por alto es que, aunque el patrón de RNL muestre a simple vista que solamente domina sobre éste una ANL de un solo tipo, realmente la superposición de ANL se encuentra presente, como lo muestran las gráficas de Z-scan sin abertura, observándose también este hecho con el ajuste teórico de los datos experimentales en ambas gráficas. Aquí es donde hay que tener cuidado con el análisis de Sheik-Bahae [62], que nos indica que la presencia de un valle pronunciado y un pico de poca magnitud en el espectro de refracción no lineal, indican la presencia de absorción no lineal positiva simultáneamente en la muestra, sin considerar el caso de la presencia de más de un tipo de ANL.

En la figura 5.14 puede observarse que la curva se ajusta bastante bien a los datos desde la parte central hasta la derecha (eje $z+$), quedando los de la parte izquierda ($z-$) fuera de la curva teórica, esto sucede siempre al considerar el análisis teórico con sólo un tipo de ANL. Cuando se considera la superposición de ANL en las curvas teóricas, éstas se adaptan de mejor manera a los datos experimentales, empatándose ahora la curva con todos los datos, incluso los que se encuentran a la izquierda de la gráfica ($z-$). Resta decir que el cociente de los datos experimentales que se propone en la referencia [62], no funciona satisfactoriamente para determinar el índice de RNL cuando se presenta la superposición en ANL, así que en este caso el ajuste teórico se utiliza para determinar los coeficientes, tanto de ANL como de RNL. En las figuras 5.16 y 5.17 se muestran los ajustes teóricos de las figuras 5.14 y 5.15, considerando ahora la superposición de ANL en las gráficas para Z-scan con y sin abertura. Puesto que todos los experimentos fueron hechos bajo las mismas condiciones, se encontró que las incertidumbres yacen en el rango 2-8 %, por lo que omitimos las barras de error de aquí en adelante en todas las gráficas.

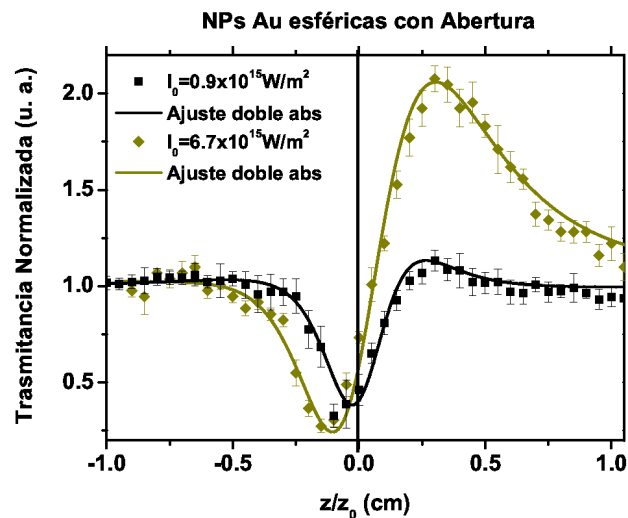


Figura 5.16: Refracción con superposición de absorciones no lineales.

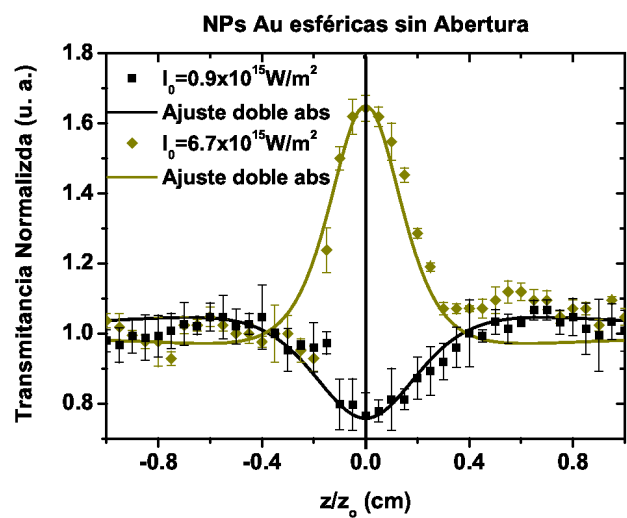


Figura 5.17: Superposición de Absorciones No Lineales.

Después de obtener los resultados en 532nm, se procedió con las demás longitudes de onda, continuando con 355nm, el tercer armónico del láser, para después proseguir con el OPG, el cual produce las demás longitudes de onda de la selección para el barrido. Cabe destacar que, para las longitudes de onda generadas por el OPG, la variación de la fluencia no se llevó a cabo como en el caso de 532nm y 355nm, puesto que la producción de las demás longitudes de onda depende de la eficiencia de conversión por parte del OPG, por lo que no es posible modificar la fluencia, obteniéndose un promedio de ésta con una desviación estandar grande comparada con la de los armónicos del laser, ya que la producción de las demás longitudes de onda no es tan estable como la de estos.

De aquí en adelante, para el ajuste teórico de los datos experimentales, en donde fue necesario, se consideró también la superposición o competencia en la ANL en los experimentos de Z-scan con y sin abertura, ya que, al igual que en las gráficas anteriores, el ajuste fue satisfactorio, además de que los espectros de ANL mostraron también la superposición.

Las siguientes figuras muestran los resultados experimentales con su ajuste teórico del Z-scan con abertura y sin abertura para las otras longitudes de onda del barrido en el caso de nanocompositos isotrópicos de Au. Cabe aclarar que todas los datos experimentales estan normalizados a la unidad, sólo se desfasaron para poder presentarlos en una sola gráfica.

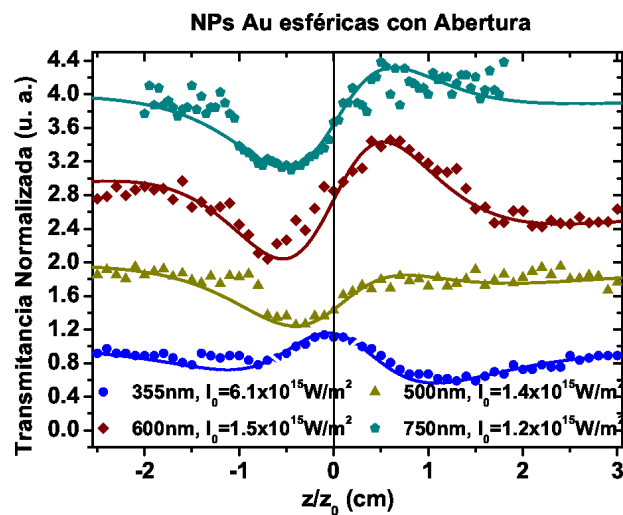


Figura 5.18: Z-scan con abertura en nanocompositos de Au isotrópicos.

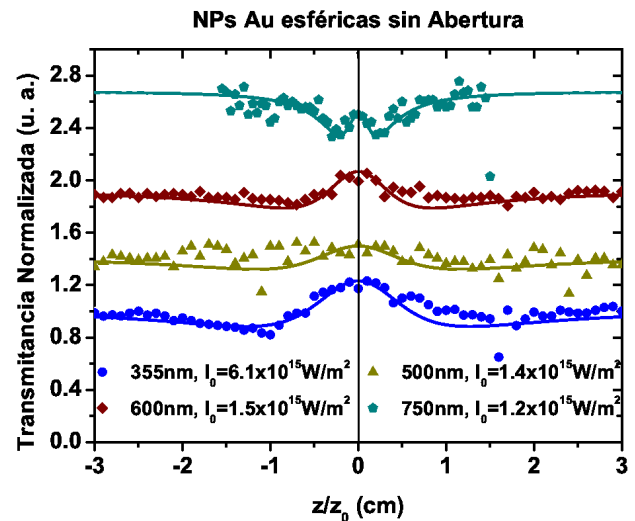


Figura 5.19: Z-scan sin abertura en nanocompositos de Au isotrópicos.

En las gráficas anteriores, se puede observar que, cuando se excita en 355nm, la RNL presenta un signo negativo, a diferencia de 532nm, en tanto que, en todas las demás longitudes de onda, no se presentó cambio en el signo de la RNL, aún para longitudes de onda fuera de la zona de resonancia, manteniéndose el signo positivo. Este cambio estaría directamente relacionado con el tipo de transición electrónica responsable del comportamiento óptico de las NPs, como se explicará más adelante en el siguiente capítulo, en el cual se analizan con detalle los resultados presentados en éste.

En la ANL, puede verse que, en 355nm, en la zona de las transiciones interbanda, ésta es predominantemente negativa, pero al ir aumentando la longitud de onda, la contraparte

positiva llega a ser importante, por ejemplo, cuando usamos 500nm, donde se ve que ambos efectos tratan de anularse sin dominar uno en particular. Al llegar a la cola de la resonancia en 600nm, se observa nuevamente un dominio de la ANL negativa, mientras que, al salir de la zona de resonancia, como lo muestra el espectro en 750nm, la ANL positiva termina por dominar el comportamiento óptico no lineal. Este comportamiento se debe a las distintas transiciones que se están excitando en el barrido, de las cuales se hablará más adelante. Habiendo completado la espectroscopía en los nanocompositos isotrópicos de Au, presentamos ahora la espectroscopía para el caso de los nanocompositos isotrópicos de Ag.

Las siguientes figuras muestran los resultados de los experimentos de Z-scan llevados a cabo en los nanocompositos isotrópicos de Ag, en las distintas longitudes de onda del barrido, presentándose primeramente el caso de 532nm, donde se varió la energía incidente sin dificultad, al igual que en los nanocompositos de Au. En este caso, para las demás longitudes de onda, la energía incidente sobre las muestras tampoco fue variada, exceptuando 355nm, donde se obtuvieron resultados para distintas irradiancias como se muestra en el cuadro 5.3.

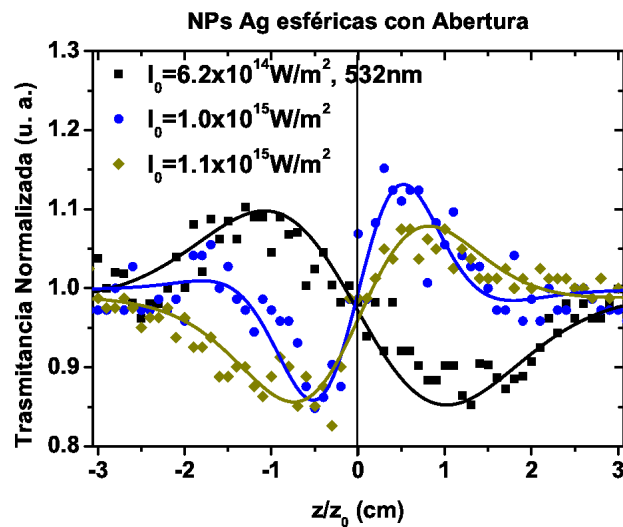


Figura 5.20: Z-scan en nanocompositos isotrópicos de Ag con abertura.

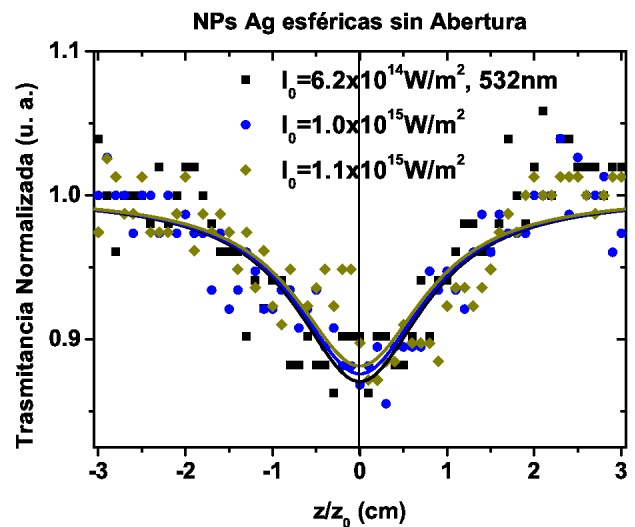


Figura 5.21: Z-scan en nanocompositos isotrópicos de Ag sin abertura.

En este caso, la influencia de la ANL es notoria para las irradiancias presentadas, siendo ésta positiva, puesto que se suprime el máximo y se prolonga el mínimo, lo que se confirma con el Z-scan sin abertura [68,74]. Sin embargo, para otras irradiancias también se encontró una competencia en ANL, como se muestra en el cuadro 5.2. Por otra parte, a baja energía incidente se presenta una RNL negativa, la cual al aumentar ésta, vemos que sufre un cambio de signo, terminando por dominar una RNL positiva.

Para los casos en que no se encuentra superposición en ANL, el ajuste teórico se hizo considerando sólo la influencia en ANL de un solo tipo, en este caso positiva. La figura 5.20 muestra como ahora la curva teórica se ajusta de manera mejor a los datos experimentales en la RNL, mientras que la figura 5.21 muestra como la curva ahora se adapta de manera satisfactoria considerando solamente ANL positiva.

En las demás longitudes de onda del barrido, figuras 5.22 y 5.23, puede verse que, para

500nm, también se encuentra una RNL negativa, mientras la positiva se presenta en todas las otras. Esto nos indica la importancia de la irradiancia que incide sobre las muestras, así como la importancia de la cercanía de la longitud de onda de excitación con la resonancia de plasmón, tanto para los nanocompositos de Au, como para los de Ag. Esto mismo se discutirá con mayor detalle en el siguiente capítulo

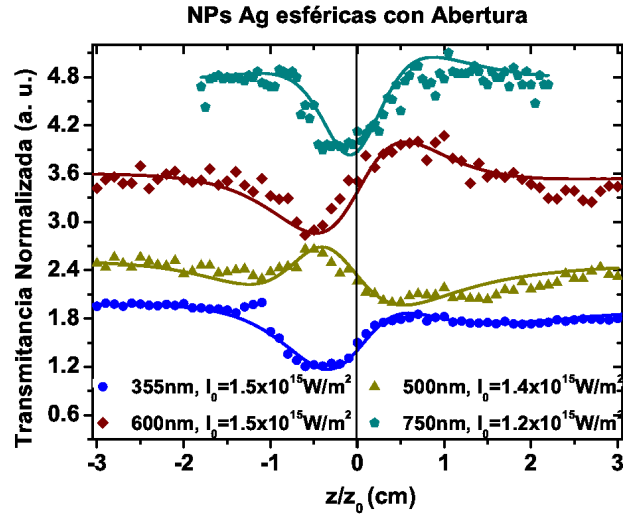


Figura 5.22: Z-scan en nanocompositos isotrópicos de Ag con abertura.

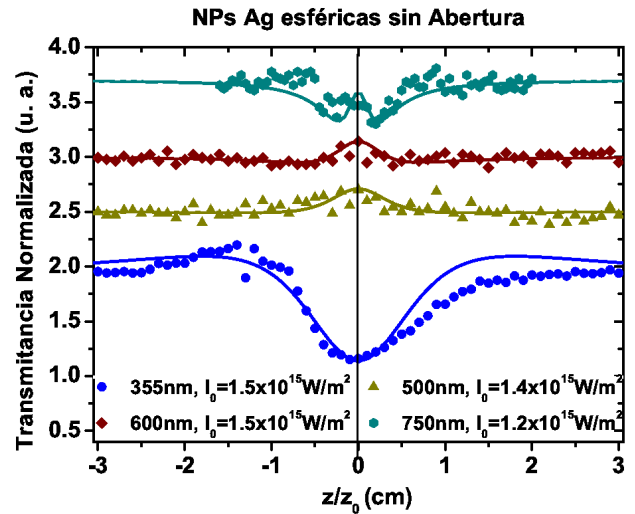


Figura 5.23: Z-scan en nanocompositos isotrópicos de Ag sin abertura.

Ahora, en la parte de ANL, en 355nm, se encuentra que ésta es predominantemente positiva, a diferencia de Au. Sin embargo, el signo se invierte en las longitudes de onda que están después de la resonancia de plasmón, donde finalmente, en 750nm, la ANL vuelva a ser positiva, pero con una pequeña contribución negativa, al igual que en el caso de Au. Esto nos indica que existe un comportamiento electrónico muy similar al irradiar fuera de la zona de resonancias en ambos tipos de nanocompositos, es decir, las propiedades ópticas no lineales se deben a los mismos tipos de transiciones.

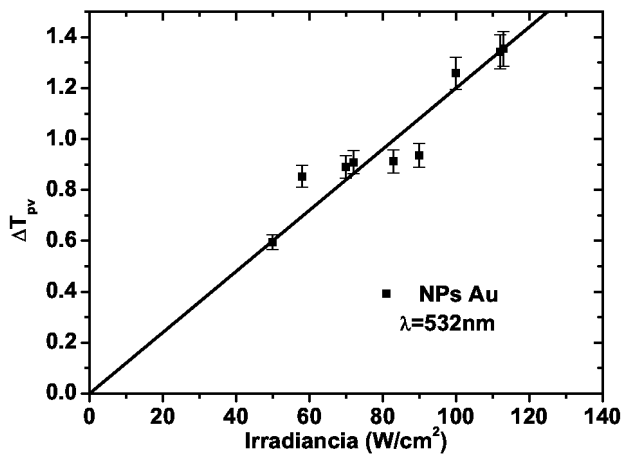


Figura 5.24: ΔT_{pv} vs. I_0 , Au con abertura.

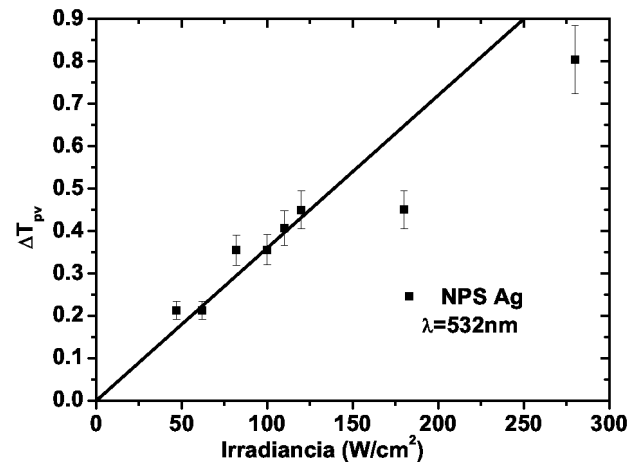


Figura 5.25: ΔT_{pv} vs. I_0 , Ag con abertura.

En las gráficas anteriores, para asegurarnos de que los fenómenos no lineales son de 3er. orden, graficamos I_0 vs. ΔT_{pv} para la RNL, de acuerdo a la referencia [62]. Después, con los valores de las RNL y ANL hacemos una gráfica de la dependencia espectral con respecto a la resonancia de plasmón, lo cual nos ayudará para el análisis de los datos. En las gráficas siguientes se presenta la dependencia espectral del índice de RNL para nanocompositos de Au y Ag. Se incluye el espectro de absorción lineal como referencia.

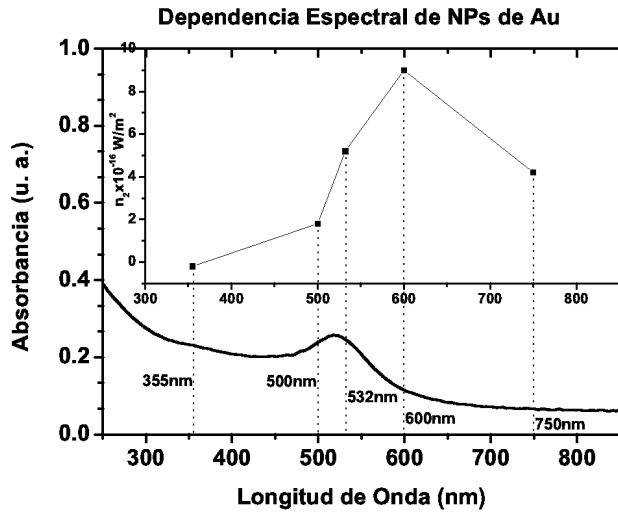


Figura 5.26: Dependencia espectral de la RNL para Au.

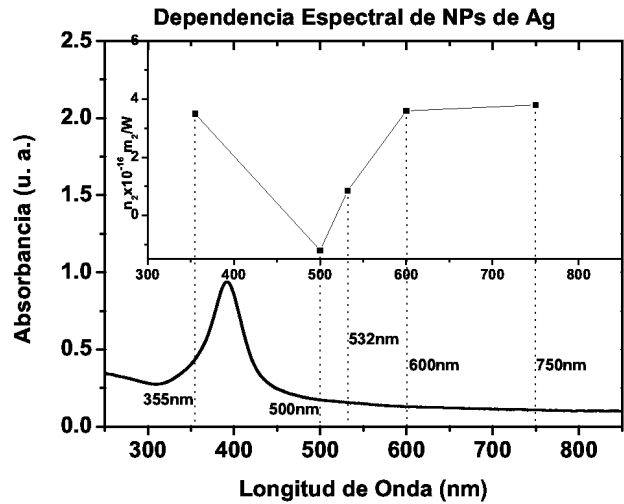


Figura 5.27: Dependencia espectral de la RNL para Ag.

En las gráficas 5.24 y 5.25, el ajuste lineal hecho nos indica claramente que la respuesta óptica no lineal de nuestros nanocompositos es un fenómeno de tercer orden, como se ha observado anteriormente. Las gráficas 5.26 y 5.27, muestran el comportamiento de la RNL para ambos tipos de nanocompositos. Las gráficas 5.28 y 5.29 muestran ahora la dependencia espectral del coeficiente de ANL.

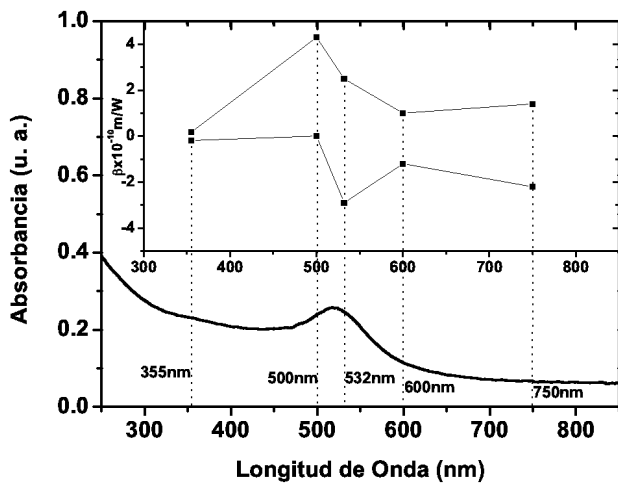


Figura 5.28: Dependencia espectral de la ANL para Au.

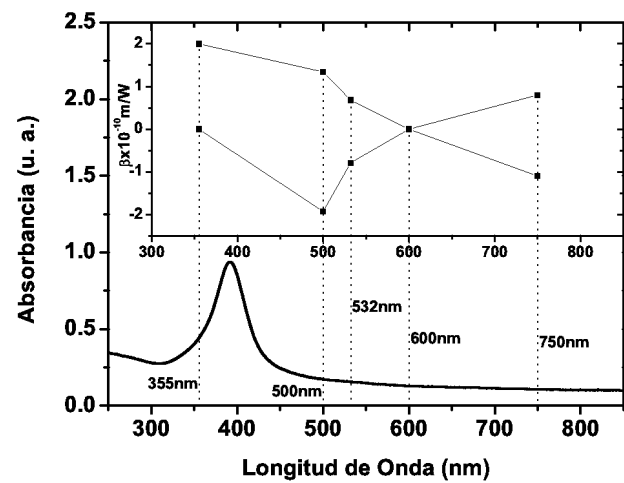


Figura 5.29: Dependencia espectral de la ANL para Ag.

Los coeficientes no lineales de tercer orden de los nanocompositos isotr3picos de Au y Ag se determinaron usando las ecuaciones (3,4,2), (3,4,3) y (3,4,5), (3,4,6) de la secci3n 3.4, para distintas irradiancias; los encontrados mediante el ajuste te3rico y los valores de la parte real y de la parte imaginaria de la susceptibilidad de tercer orden $\chi^{(3)}$, determinados por medio de las ecuaciones (3,4,7) y (3,4,8), se presentan en las siguientes tablas, usando adem3s la ecuaci3n (2,2,8) para el caso de la superposici3n de ANL, report3ndose las partes positiva y negativa, junto con la irradiancia de saturaci3n, en los casos correspondientes.

Tabla 5.1: Coeficientes no lineales de Au, caso isotr3pico en 532nm.

$(I_0 \pm 0,1) \times 10^{15} [\frac{W}{m^2}]$	$(n_2 \pm 0,2) \times 10^{-16} [\frac{m^2}{W}]$	$Re\{\chi^{(3)}\} \times 10^{-10} [esu]$	$(\beta \pm 0,25) \times 10^{-10} [\frac{m}{W}]$	$Im\{\chi^{(3)}\} \times 10^{-12} [esu]$	$I_s \times 10^{15} \frac{W}{m^2}$	$\frac{-\alpha_0}{I_s} \times 10^{-10} \frac{m}{W}$	$Im\{\chi^{(3)}\} \times 10^{-12} [esu]$
0,50	1,8	0,97	0,0	0,0	—	—	—
0,58	1,8	0,97	6,6	15,1	1,9	-7,9	-18,1
0,70	2,8	1,51	4,2	9,6	3,1	-4,8	-11,0
0,72	6,5	3,51	5,1	11,7	2,5	-6,0	-13,7
0,83	4,0	2,16	2,6	5,9	5,7	-2,6	-5,9
0,90	1,2	0,65	2,7	6,2	4,9	-3,1	-7,1
0,90	4,0	2,16	2,5	5,7	6,0	-2,5	-5,7
1,00	3,8	2,05	2,9	6,6	4,7	-3,2	-7,3
1,12	5,2	2,81	2,5	5,7	5,2	-2,9	-6,6
1,13	3,5	1,89	2,9	6,6	4,4	-3,4	-7,8
6,70	1,7	0,92	0,26	0,6	52,0	-0,29	-0,7

Tabla 5.2: Coeficientes no lineales de Ag, caso isotr3pico en 532nm.

$(I_0 \pm 0,1) \times 10^{15} [\frac{W}{m^2}]$	$(n_2 \pm 0,15) \times 10^{-16} [\frac{m^2}{W}]$	$Re\{\chi^{(3)}\} \times 10^{-11} [esu]$	$(\beta \pm 0,2) \times 10^{-10} [\frac{m}{W}]$	$Im\{\chi^{(3)}\} \times 10^{-12} [esu]$	$I_s \times 10^{15} \frac{W}{m^2}$	$\frac{-\alpha_0}{I_s} \times 10^{-10} \frac{m}{W}$	$Im\{\chi^{(3)}\} \times 10^{-12} [esu]$
0,47	-3,1	-16,7	8,0	18,3	—	—	—
0,62	1,4	7,56	1,67	3,82	30,0	-1,63	-3,73
0,82	1,7	9,19	0,81	1,85	55,0	-0,89	-2,04
1,0	1,65	8,92	—	—	—	—	—
1,1	1,1	5,94	3,0	6,87	—	—	—
1,1	0,85	4,59	1,5	3,43	—	—	—
1,2	0,45	2,43	0,68	1,56	6,2	-0,79	-1,81
1,8	0,48	2,59	0,36	0,82	12,0	-0,41	-0,94
2,8	0,42	2,27	0,27	0,62	16,0	-0,31	-0,71
7,1	0,30	1,62	0,77	1,76	59,0	-0,82	-1,88

En los cuadros siguientes se muestran los coeficientes no lineales obtenidos de los nanocompositos isotr3picos de Au y Ag en las otras longitudes de onda del barrido.

Tabla 5.3: Coeficientes no lineales de Au, caso isotr3pico a distintas longitudes de onda.

$(I_0 \pm 0,1) \times 10^{15} [\frac{W}{m^2}]$	$(n_2 \pm 0,28) \times 10^{-16} [\frac{m^2}{W}]$	$Re\{\chi^{(3)}\} \times 10^{-11} [esu]$	$(\beta \pm 0,34) \times 10^{-10} [\frac{m}{W}]$	$Im\{\chi^{(3)}\} \times 10^{-12} [esu]$	$I_s \times 10^{15} \frac{W}{m^2}$	$\frac{-\alpha_0}{I_s} \times 10^{-10} \frac{m}{W}$	$Im\{\chi^{(3)}\} \times 10^{-12} [esu]$
<i>Au</i>							
355nm 0,5	3,4	18,8	25,0	39,0	—	—	—
355nm 6,1	-0,2	-1,1	0,17	0,26	37,0	-0,19	-0,3
500nm 2,8	1,8	9,7	43,0	92,6	—	—	—
600nm 1,5	9,0	48,5	1,0	2,6	5,7	-1,2	-3,1
750nm 1,2	4,2	22,5	1,4	4,5	1,7	-2,2	-7,0

Tabla 5.4: Coeficientes no lineales de Ag, caso isotrópico a distintas longitudes de onda.

$(I_0 \pm 0,1) \times 10^{15} [\frac{W}{m^2}]$	$(n_2 \pm 0,28) \times 10^{-16} [\frac{m^2}{W}]$	$Re\{\chi^{(3)}\} \times 10^{-11} [esu]$	$(\beta \pm 0,34) \times 10^{-10} [\frac{m}{W}]$	$Im\{\chi^{(3)}\} \times 10^{-12} [esu]$	$I_s \times 10^{15} \frac{W}{m^2}$	$\frac{-\alpha_0}{I_s} \times 10^{-10} \frac{m}{W}$	$Im\{\chi^{(3)}\} \times 10^{-12} [esu]$
355nm 0,5	1,9	10,5	0,0	0,0	—	—	—
355nm 1,3	3,5	19,3	20,0	31,2	—	—	—
355nm 1,5	1,6	8,8	24,0	37,4	—	—	—
500nm 1,4	-1,2	-6,50	1,34	2,89	2,8	-1,93	-4,16
600nm 1,5	3,6	19,4	0,0	0,0	—	—	—
750nm 1,2	3,8	20,3	0,8	2,6	3,0	-1,1	-3,5

5.3. Respuesta Óptica No Lineal de Nanocompositos Anisotrópicos de Au y Ag

Ahora presentamos los resultados experimentales del análisis óptico no lineal en las muestras con NPs de Au y Ag deformadas. Como se dijo anteriormente, solamente se usaron las longitudes de onda de 532nm y 355nm, donde contamos con NPs deformadas a 0° , 45° y 80° , para ambos tipos de NPs. Se llevó a cabo un barrido en la polarización usando los ángulos 0° , 22° , 45° , 66° y 90° , donde el plano de polarización de la luz incidente está alineado con el eje mayor de la NP a 0° , para deformación a 45° y 80° como se muestra en la siguiente figura.

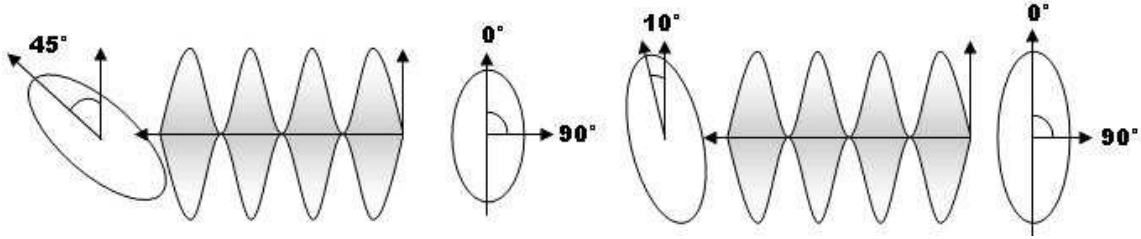


Figura 5.30: Luz polarizada incidente sobre las NPs deformadas.

Para NPs deformadas a 0° , los espectros de absorción confirman isotropía, por lo que el plano de polarización está alineado siempre con los ejes menores de las NPs; mientras que para NPs deformadas a 80° , podemos considerar que la polarización incide directamente sobre los ejes mayor y menor de las NPs y sobre las diagonales.

Hay que remarcar aquí que las NPs se encuentran en posición aleatoria dentro de una distribución y, por la deformación, se encuentran orientadas en la misma dirección. Al igual que en el caso anisotrópico, los experimentos fueron hechos tratando siempre de tener las mismas condiciones, por lo que las incertidumbres yacen en el rango 1-5% y, en pocos casos, llega hasta el 8%. Por lo tanto, no se reportan las barras de error, puesto que son del orden de las presentadas en las figuras 6.14 y 6.15. Las gráficas siguientes presentan los resultados experimentales relevantes, en las cuales, por simplicidad, se han graficado los casos para el plano de polarización a 0° , 45° y 90° .

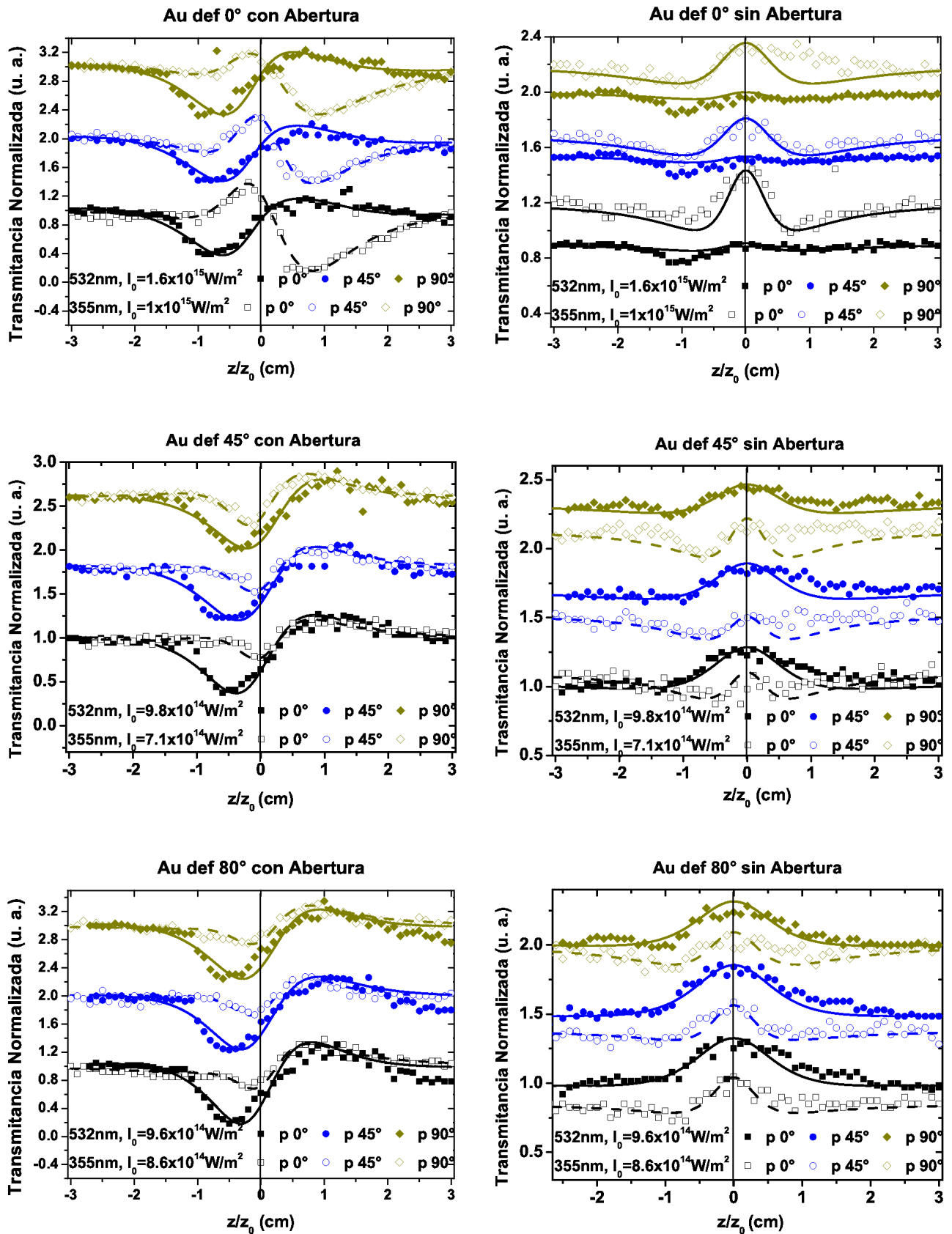


Figura 5.31: Z-scan en muestras anisotrópicas de Au.

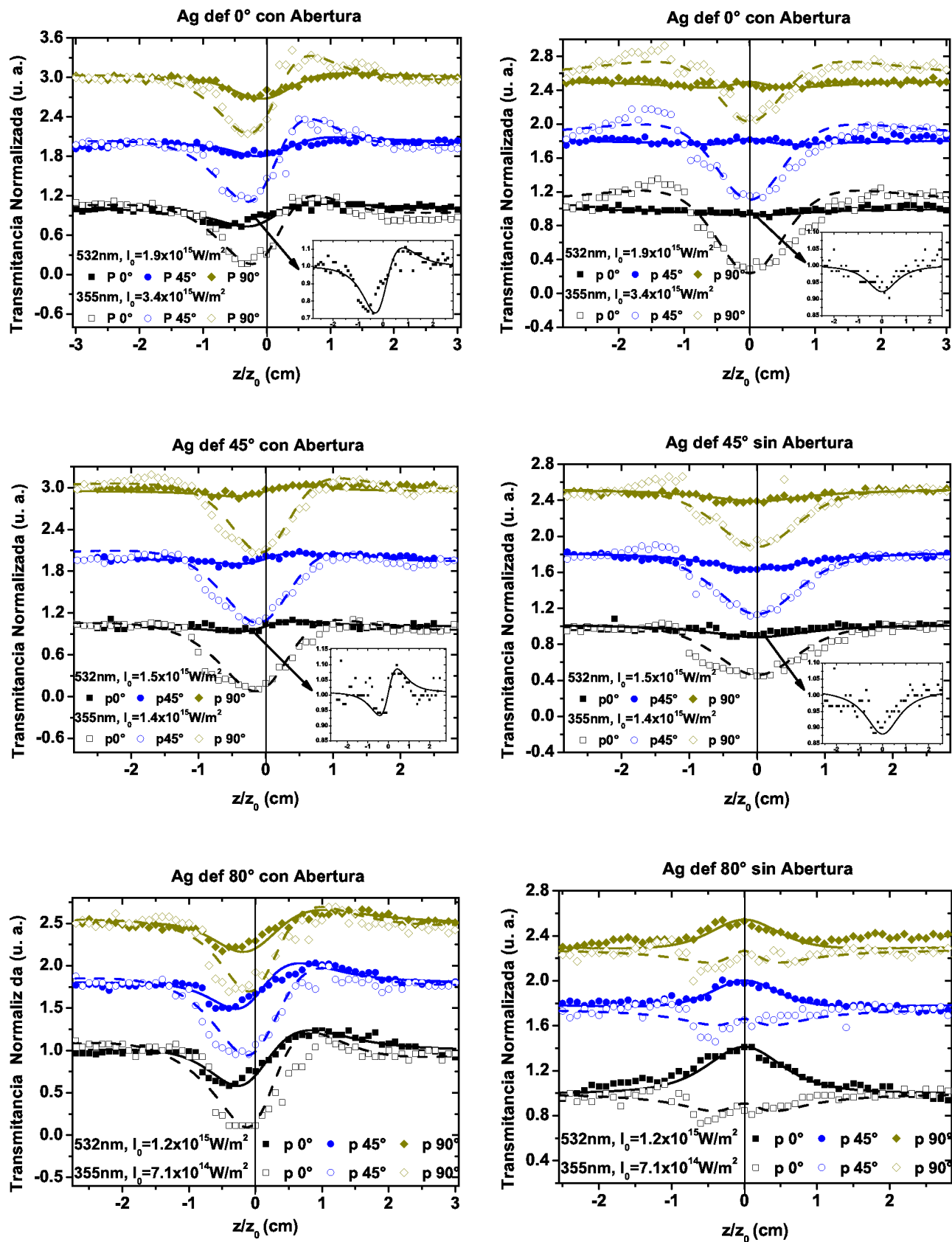


Figura 5.32: Z-scan en muestras anisotrópicas de Ag.

Como puede observarse, al igual que en los nanocompositos isotrópicos, la presencia de ANL en estas muestras es de magnitud considerable, ya que claramente influye sobre los espectros de RNL para ambas longitudes de onda, en ambos tipos de nanocompositos, presentándose además la superposición de los dos tipos de ANL, la cual, como lo muestra la ecuación (4,1,2), depende de la irradiancia sobre la muestra. Por lo tanto, la obtención de los coeficientes no lineales del caso anisotrópico se hizo de la misma manera que en el caso isotrópico, mediante el ajuste teórico de los datos experimentales.

Como se dijo anteriormente, al haber superposición de ANL, los coeficientes no lineales, tanto de absorción como de refracción, se obtuvieron directamente de los ajustes teóricos, debido a que, en este caso, el análisis de Sheik-Bahae no fue confiable. De esta manera se reportan dos coeficientes de ANL y una irradiancia de saturación, al igual que en el caso isotrópico.

En las gráficas, primero para NPs de Au deformadas a 0° , se observa un cambio de signo en la RNL cuando se pasa de excitar en 532nm a 355nm, al igual que en el caso isotrópico, además de encontrarse nuevamente la competencia entre ANL positiva y negativa para ambas longitudes de onda, por lo que puede deducirse que, a energía incidente pequeña, la muestra presenta ANL positiva, mientras que a alta energía, cambia a ANL negativa, no obstante que la magnitud de la ANL es mayor para 355nm, como se muestra en la respectiva figura y como se observa en los valores encontrados. El barrido en la polarización muestra cambios poco significativos en 532nm, por lo que podemos decir que se confirma isotropía al igual que en el caso lineal. Sin embargo, en 355nm, las diferencias se tornan significativas, haciendo pensar que en esta longitud de onda contribuyen de distinta manera las transiciones electrónicas a los espectros. Los valores de los coeficientes no lineales dados en el cuadro 6.4 confirman la isotropía en 532nm y las discrepancias en 355nm.

Siguiendo con las NPs de Au deformadas a 45° , al irradiar con poca energía, se presenta RNL positiva en ambas longitudes de onda, sólo que ahora en 532nm, la ANL es completamente negativa, mientras que en 355nm hay competencia o superposición en ANL nuevamente. No obstante la ANL negativa en 532nm, el ajuste teórico en RNL se adaptó satisfactoriamente sólo considerando la superposición en ANL. El barrido en polarización nos muestra que los índices de RNL, dados en el cuadro 6.4, en 532nm, tienen su valor máximo para 0° , mientras disminuye gradualmente hasta obtener el mínimo en 90° . No obstante, en 355nm cambia esta tendencia, cambiando el valor no uniformemente a partir de 0° , encontrándose el máximo ahora para la polarización en 90° .

Finalmente, para las NPs de Au deformadas a 80° , en 532nm, se tiene RNL positiva, pero ANL que terminó por dominar negativamente, en donde el barrido en polarización nos indica que la magnitud de la RNL disminuye gradualmente al ir de 0° a 90° , es decir, es máxima sobre el eje mayor y mínima sobre el menor. En 355nm, el máximo valor en el índice de RNL se mantiene en la polarización a 0° , es decir, sobre el eje mayor. No obstante, el mínimo está ahora al girar la polarización hasta 45° , aumentando de nuevo el valor al girar la polarización hasta 90° , pero sin ser mayor al de 0° . De estos espectros se ve la importancia del control de la energía incidente sobre las muestras, ya que podemos ver distintos efectos, de acuerdo a la magnitud de ésta, además de que las muestras deformadas son más susceptibles a la energía incidente.

Algo que se puede notar también es el hecho de que, al comparar los valores de los coeficientes de 532nm con los de 355nm, para todas las muestras de nanocompositos anisotrópicos de Au,

se tiene que el índice RNL es de mayor magnitud en 532nm que en 355nm, mientras que el coeficiente de ANL es de mayor magnitud en 355nm que en 532nm, aún considerando la competencia en ANL, de donde también se observa que las irradiancias de saturación son mayores en 532nm que en 355nm.

Para Ag deformadas a 0° , en 532nm, la RNL se mantiene positiva al igual que en el caso isotrópico, no obstante, la ANL muestra una pequeña competencia en absorciones a partir de 0° , la cual termina por ser casi completamente positiva a 90° , como se muestra en el recuadro de la figura respectiva. En 355nm, el signo en RNL se conserva, mientras que aquí la ANL es positiva. La forma de la curva de los espectros en 355nm se debe a la presencia de carbón residual de la deformación con Si , el cual fue eliminado irradiando con luz láser de 532nm teniendo cuidado de no dañar las NPs, no obstante, los pocos residuos restantes influyeron un poco en los experimentos con 355nm, no así en los de 532nm, como se observa en las gráficas correspondientes.

Para Ag deformadas a 45° la RNL se mantiene con signo positivo para ambas longitudes de onda, pero con una diferencia notable en las magnitudes correspondientes, así mismo la ANL es positiva en 532nm, como lo muestra el recuadro de la figura respectiva. En 355nm, el espectro de ANL es predominantemente positivo, no obstante hay una pequeña contribución negativa que va incrementándose al rotar el plano de polarización, inicialmente paralela al eje mayor, hacia el eje menor, no obstante, la irradiancia de saturación va decreciendo. Esta contribución negativa a la ANL se debe nuevamente a la presencia de carbón residual sobre las superficie de las muestras.

Finalmente, para NPs de Ag deformadas a 80° , la RNL también se mantuvo positiva para ambas longitudes de onda, sin embargo, el patrón de ANL en 532nm muestra la existencia de saturación de absorción, en tanto que el espectro de ANL en 355nm presenta una vez más la superposición de ANL. Aquí se hace notar nuevamente la importancia de la irradiancia sobre las muestras, ya que los ajustes se hicieron en ambos casos considerando la superposición de ANL, lo que nos indica que a baja irradiancia, la ANL es positiva y, a alta irradiancia, la ANL es negativa.

Algo que es muy importante notar es el hecho de que la irradiancia de saturación I_s (ec. (4,1,2)) siempre es mayor a la irradiancia incidente, tanto para nanocompositos isotrópicos, así como para nanocompositos anisotrópicos. Esto garantiza la validez de la expresión 2,2 para las no linealidades encontradas en nuestros materiales [45]. En el capítulo siguiente se hace el análisis de la contribución a las propiedades ópticas no lineales de los nanocompositos de los distintos tipos de transiciones electrónicas, tratadas en el primer capítulo de esta tesis, con base en los resultados presentados en éste. La siguiente tabla muestra los coeficientes no lineales encontrados en los nanocompositos anisotrópicos de Au para 532nm y 355nm.

Tabla 5.5: Coeficientes no lineales de nanocompositos de Au anisotrópicos.

$(J_0 \pm 0,1) \times 10^{15} [\frac{W}{m^2}]$	$(n_2 \pm 0,44) \times 10^{-16} [\frac{m^2}{W}]$	$Re\{\chi^{(3)}\} \times 10^{-10} [esu]$	$(\beta \pm 0,35) \times 10^{-10} [\frac{m}{W}]$	$Im\{\chi^{(3)}\} \times 10^{-12} [esu]$	$I_s \times 10^{15} \frac{W}{m^2}$	$\frac{-\alpha_0}{I_s} \times 10^{-10} \frac{m}{W}$	$Im\{\chi^{(3)}\} \times 10^{-12} [esu]$
<i>Aud</i> $f0^\circ$	532nm						
<i>Pol</i> 0° 1,6	4,5	2,43	0,94	2,15	8,5	-1,13	-2,58
<i>Pol</i> 22°	4,8	2,59	0,95	2,17	8,5	-1,13	-2,58
<i>Pol</i> 45°	4,0	2,16	0,88	2,01	9,0	-1,05	-2,40
<i>Pol</i> 66°	4,2	2,27	0,90	2,06	8,8	-1,08	-2,47
<i>Pol</i> 90°	3,9	2,11	0,89	2,04	8,9	-1,07	-2,45

$(I_0 \pm 0,1) \times 10^{15} \left[\frac{W}{m^2} \right]$	$(n_2 \pm 0,44) \times 10^{-16} \left[\frac{m^2}{W} \right]$	$Re\{\chi^{(3)}\} \times 10^{-10} [esu]$	$(\beta \pm 0,35) \times 10^{-10} \left[\frac{m}{W} \right]$	$Im\{\chi^{(3)}\} \times 10^{-12} [esu]$	$I_s \times 10^{15} \frac{W}{m^2}$	$\frac{-\alpha\omega}{I_s} \times 10^{-10} \frac{m}{W}$	$Im\{\chi^{(3)}\} \times 10^{-12} [esu]$
<i>Aude</i> f0°	355nm						
<i>Pol</i> 0° 1,0	-4,2	-2,32	3,35	5,22	2,35	-4,71	-7,35
<i>Pol</i> 22°	-2,2	-1,21	3,15	4,91	2,60	-4,26	-6,64
<i>Pol</i> 45°	-2,0	-1,10	3,32	5,18	2,40	-4,62	-7,21
<i>Pol</i> 66°	-1,6	-0,88	2,92	4,55	2,80	-3,96	-6,18
<i>Pol</i> 90°	-2,6	-1,43	3,01	4,69	2,70	-4,10	-6,39
<i>Aude</i> f45°	532nm						
<i>Pol</i> 0° 0,98	7,2	3,89	2,41	5,51	6,2	-2,63	-6,02
<i>Pol</i> 22°	6,8	3,57	2,43	5,56	5,9	-2,66	-6,08
<i>Pol</i> 45°	6,0	3,24	2,07	4,74	5,7	-2,27	-5,19
<i>Pol</i> 66°	5,0	2,70	1,90	4,35	5,4	-2,07	-4,74
<i>Pol</i> 90°	4,5	2,43	2,09	4,78	4,5	-2,32	-5,31
<i>Aude</i> f45°	355nm						
<i>Pol</i> 0° 0,72	1,5	0,83	4,24	6,61	2,9	-5,09	-7,94
<i>Pol</i> 22°	1,8	0,99	4,32	6,73	2,7	-5,28	-8,23
<i>Pol</i> 45°	1,8	0,99	4,18	6,52	2,6	-5,11	-7,97
<i>Pol</i> 66°	1,4	0,77	3,23	5,03	3,3	-3,76	-8,06
<i>Pol</i> 90°	2,2	1,21	4,09	6,38	2,4	-5,06	-7,89
<i>Aude</i> f80°	532nm						
<i>Pol</i> 0° 0,96	12,0	6,48	5,2	11,9	6,2	-5,69	-13,0
<i>Pol</i> 22°	12,0	6,48	4,84	11,1	6,2	-5,34	-12,2
<i>Pol</i> 45°	10,0	5,40	4,34	9,93	6,2	-4,73	-10,8
<i>Pol</i> 66°	11,5	6,21	3,79	8,67	6,2	-4,18	-9,56
<i>Pol</i> 90°	9,0	4,86	3,68	8,42	6,2	-3,96	-9,06
<i>Aude</i> f80°	355nm						
<i>Pol</i> 0° 0,86	3,2	1,77	5,46	8,52	4,9	-6,22	-9,70
<i>Pol</i> 22°	1,6	0,88	5,10	7,95	5,2	-5,77	-9,00
<i>Pol</i> 45°	2,0	1,10	5,04	7,86	5,1	-5,70	-8,89
<i>Pol</i> 66°	2,8	1,54	5,11	7,97	4,9	-5,84	-9,11
<i>Pol</i> 90°	2,6	1,43	4,90	7,64	4,9	-5,61	-8,75

La siguiente tabla muestra los coeficientes no lineales encontrados en los nanocompositos anisotrópicos de Au para 532nm y 355nm.

Tabla 5.6: Coeficientes no lineales de nanocompositos de Ag anisotrópicos.

$(I_0 \pm 0,1) \times 10^{15} \left[\frac{W}{m^2} \right]$	$(n_2 \pm 0,15) \times 10^{-16} \left[\frac{m^2}{W} \right]$	$Re\{\chi^{(3)}\} \times 10^{-10} [esu]$	$(\beta \pm 0,12) \times 10^{-10} \left[\frac{m}{W} \right]$	$Im\{\chi^{(3)}\} \times 10^{-12} [esu]$	$I_s \times 10^{15} \frac{W}{m^2}$	$\frac{-\alpha\omega}{I_s} \times 10^{-10} \frac{m}{W}$	$Im\{\chi^{(3)}\} \times 10^{-12} [esu]$
<i>Agde</i> f0°	532nm						
<i>Pol</i> 0° 1,9	0,45	0,24	0,31	0,71	20,0	-0,32	-0,73
<i>Pol</i> 22°	0,40	0,22	0,30	0,69	20,0	-0,31	-0,71
<i>Pol</i> 45°	0,25	0,13	0,32	0,73	18,0	-0,34	-0,78
<i>Pol</i> 66°	0,20	0,11	0,34	0,78	18,0	-0,36	-0,82
<i>Pol</i> 90°	0,22	0,12	0,37	0,85	17,0	-0,37	-0,85
<i>Agde</i> f0°	355nm						
<i>Pol</i> 0° 3,4	1,1	0,61	1,00	1,56	-	-	-
<i>Pol</i> 22°	1,4	0,77	0,45	0,70	-	-	-
<i>Pol</i> 45°	1,4	0,77	0,80	1,25	-	-	-
<i>Pol</i> 66°	1,6	0,88	0,70	1,10	-	-	-
<i>Pol</i> 90°	1,4	0,77	0,85	1,32	-	-	-
<i>Agde</i> f45°	532nm						
<i>Pol</i> 0° 1,5	0,45	0,24	0,35	0,80	-	-	-
<i>Pol</i> 22°	0,48	0,26	0,58	1,33	-	-	-
<i>Pol</i> 45°	0,46	0,25	0,52	1,19	-	-	-
<i>Pol</i> 66°	0,26	0,14	0,54	1,23	-	-	-
<i>Pol</i> 90°	0,45	0,24	0,38	0,87	-	-	-

$(/I_0 \pm 0,1) \times 10^{15} [\frac{W}{m^2}]$	$(n_2 \pm 0,15) \times 10^{-16} [\frac{m^2}{W}]$	$Re\{\chi^{(3)}\} \times 10^{-10} [esu]$	$(\beta \pm 0,12) \times 10^{-10} [\frac{m}{W}]$	$Im\{\chi^{(3)}\} \times 10^{-12} [esu]$	$I_s \times 10^{15} \frac{W}{m^2}$	$\frac{-\beta_0}{T_s} \times 10^{-10} \frac{m}{W}$	$Im\{\chi^{(3)}\} \times 10^{-12} [esu]$
<i>Agdef</i> 45°	355nm						
<i>Pol</i> 0° 1,4	1,4	0,77	1,29	2,01	10,0	-1,37	-2,14
<i>Pol</i> 22°	1,1	0,61	1,27	1,98	11,0	-1,32	-2,06
<i>Pol</i> 45°	1,3	0,72	1,62	2,53	9,5	-1,73	-2,70
<i>Pol</i> 66°	1,0	0,55	1,80	2,81	9,5	-1,92	-3,00
<i>Pol</i> 90°	1,1	0,61	1,95	3,04	9,0	-2,12	-3,31
<i>Agdef</i> 80°	532nm						
<i>Pol</i> 0° 1,20	2,6	1,40	1,97	4,51	10,0	-2,14	-4,90
<i>Pol</i> 22°	2,0	1,08	1,85	4,23	10,0	-2,03	-4,64
<i>Pol</i> 45°	2,2	1,19	1,41	3,23	12,0	-1,52	-3,48
<i>Pol</i> 66°	1,5	0,81	1,30	2,97	12,0	-1,40	-3,20
<i>Pol</i> 90°	1,2	0,65	1,54	3,52	9,5	-1,68	-3,84
<i>Agdef</i> 80°	355nm						
<i>Pol</i> 0° 0,71	4,5	2,48	4,83	7,53	4,0	-5,16	-8,05
<i>Pol</i> 22°	2,5	1,38	5,06	7,89	3,9	-5,42	-8,45
<i>Pol</i> 45°	3,5	1,93	5,70	8,89	3,6	-6,28	-9,80
<i>Pol</i> 66°	2,8	1,55	6,00	9,36	3,7	-6,55	-10,2
<i>Pol</i> 90°	3,2	1,77	6,26	9,76	3,6	-6,94	-10,8

Capítulo 6

Análisis y Discusión: Contribución Electrónica a las Propiedades Ópticas No Lineales

A partir de los resultados encontrados en el capítulo anterior, en el presente se discute sobre las causas de los comportamientos ópticos no lineales con base en los tipos de transiciones electrónicas descritas en el capítulo 1, que se excitan con la correspondiente longitud de onda, cuando ésta se encuentra cerca y lejos de la resonancia de plasmón de superficie de la NP en cuestión.

6.1. Contribuciones a la Respuesta Óptica No Lineal de Nanocompositos Isotrópicos

De acuerdo a los espectros de absorción, para nanocompositos de Au, las longitudes de onda de 532nm y 500nm se encuentran muy cerca del pico de la resonancia de plasmón de las NPs, en tanto que 355nm se encuentra en la zona de las transiciones interbanda, mientras que 600nm y 750nm se encuentran casi completamente fuera de la zona de resonancia. Las transiciones electrónicas responsables del comportamiento óptico para las longitudes de onda cercanas a la resonancia de plasmón de superficie, en el régimen lineal, son predominantemente del tipo intrabanda y son las que dan origen a éste [1-4]. Sin embargo, al llevar a cabo los experimentos de Z-scan cerca de la resonancia de plasmón, observamos cualitativamente que los nanocompositos de Au poseen RNL positiva y ANL que puede pasar de ser positiva, a ser negativa, al aumentar la irradiancia sobre éstas. Se destaca de esta manera la importancia de la irradiancia sobre las muestras, ya que ésta es la responsable de inducir las distintas respuestas electrónicas en las NPs, ya que al tener una mayor cantidad de fotones por unidad de superficie, se pueden crear mayor cantidad de electrones térmicos, que contribuyen con distinto signo a las propiedades ópticas de las nanopartículas, como se verá en seguida.

Con base en el análisis de Hache *et al.* [37,76], las transiciones electrónicas responsables del comportamiento óptico no lineal de los nanocompositos isotrópicos de Au, cerca de la resonancia

de plasmón, son las transiciones interbanda entre las bandas d y $s-p$, las transiciones intrabanda y la producción de electrones térmicos, donde las contribuciones de este tipo de transiciones están dadas por las siguientes ecuaciones:

$$Im\chi_{intra}^{(3)} = -\frac{64}{45\pi^2}T_1T_2\frac{1}{a^3}\frac{e^4}{m^2\hbar^5\omega^7}E_F^4g_1(\nu)(1-a/a_0), \quad (6,1,1)$$

$$Im\chi_{inter}^{(3)} \cong -\frac{2\pi A}{3}T_1'T_2'\frac{e^4}{\hbar^2m^4\omega^4}J(\omega)|\mathbf{P}|^4, \quad (6,1,2)$$

$$Im\chi_{el.termicos}^{(3)} \cong \frac{\omega\epsilon_D''\tau_0}{24\pi^2\gamma T}\frac{\partial\epsilon_L''}{\partial T}, \quad (6,1,3)$$

para las transiciones intrabanda, interbanda y los electrones térmicos, respectivamente; donde $a_0 = T_2(2E_F/m)^{1/2}g_1(\nu)/[g_2(\nu) + g_3(\nu)]$, las $g_i(\nu)$ son números de orden 1 [76]; $J(\omega)$ es la densidad de estados [37,76], $|\mathbf{P}|^2 = (\hbar\mathbf{G}\omega_g/\omega)^2$, \mathbf{G} es el módulo del vector de onda de la red recíproca correspondiente a la transición, $\hbar\omega_g$ es la energía de la brecha; ϵ_D la contribución de Drude de los electrones libres y ϵ_L la contribución electrónica del punto L de la zona de Brillouin. Nótese que en la producción de los electrones térmicos se tiene un término de los electrones libres. Las T_1, T_2 y T_1', T_2' son respectivamente el tiempo de vida y tiempo de desfase en cada tipo de transición electrónica que, en general, son distintos para ambas [37,76].

Los cálculos hechos por Hache con base en estas ecuaciones, nos muestran que la contribución a las propiedades ópticas no lineales de las transiciones intrabanda e interbanda a $\chi_m^{(3)}$ son imaginarias, es decir, contribuyen a la ANL, pero también la contribución de los electrones térmicos es a la ANL y de signo opuesto, lo que nos conduce a la explicación de la superposición de ANL cerca de la resonancia de plasmón. No obstante, Hache concluye que las transiciones intrabanda juegan un papel poco importante en el régimen no lineal cerca de la resonancia de plasmón [37]. Esto nos dice que al irradiar con poca energía, el comportamiento no lineal se debe, en particular, a un dominio de las transiciones interbanda sobre los electrones térmicos, teniendo ANL de un signo a baja irradiancia. Pero, al aumentar la irradiancia, comienza a ganar terreno la contribución de los electrones térmicos, cambiando de signo la absorción y dominando a alta irradiancia. Esta descripción, que corresponde a la NP, está de acuerdo con lo que observamos en el nanocomposito, donde la conexión entre estos dos se da, de acuerdo a la teoría de Maxwell-Garnett, mediante el efecto de campo local descrito por la ecuación [77-78]

$$\chi^{(3)} = pf_1^2|f_1|^2\chi_m^{(3)}, \quad (6,1,4a)$$

$$f_1(\omega) = \frac{3\epsilon_d}{\epsilon_m(\omega) + 3\epsilon_d}, \quad (6,1,4b)$$

donde $p = \frac{\alpha_0nc}{\omega|f_1|^2\epsilon_m}$ es la concentración de metal por volumen, n el índice de refracción y c la velocidad de la luz en el vacío. De aquí se tiene que la parte imaginaria de $\chi^{(3)}$ del nanocomposito es negativa, mientras la parte imaginaria de $\chi_m^{(3)}$ de la nanopartícula es positiva y viceversa, es decir, al absorber más luz las NPs, el nanocomposito se vuelve más transparente y al absorber menos luz las NPs, el nanocomposito se torna más opaco [37]. Los cálculos de campo local para las longitudes de onda del barrido en nanocompositos de Au se dan en el siguiente cuadro, donde puede verse que la afirmación anterior es correcta, salvo el caso de $\lambda = 600nm$, en donde tanto la parte imaginaria de la susceptibilidad de tercer orden del nanocomposito, como la de

las NPs, es del mismo signo debido a que en este caso la magnitud de $Re\{f_1\}$ ahora es menor que $Im\{f_1\}$, a diferencia de las longitudes de onda precedentes. No obstante, no se altera la afirmación anterior.

Con base en esto y en las ecuaciones (6,1,1-3), diremos que en la ANL, las transiciones inter e intrabanda tienden a que el nanocomposito absorba positivamente, mientras que los electrones térmicos hacen que el nanocomposito absorba negativamente. La figura 5.28 muestra esto con gran claridad, además de confirmarlo en el barrido.

Tabla 6.1: Factores de campo local y $\chi^{(3)}$ de los nanocompositos isotrópicos y de NPs de Au.

Au (esu)	355nm	500nm	532nm	600nm	750nm
$f_1, Re f_1, Im f_1$	1.02, 0.50, -0.89	1.34, 0.48, -1.25	2.14, -0.29, -2.12	1.19, -1.14, -0.34	0.40, -0.40, -0.03
$\chi_{eff}^{(3)} \times 10^{-10}$	0.11	1.34	3.51	4.85	2.25
$Re\chi_{eff}^{(3)} \times 10^{-10} \quad Im\chi_{eff}^{(3)} \times 10^{-12}$	-0,11 0,26	0,97 92,6	3,51 11,7	4,85 - 3,1	2,25 4,5
$\chi_m^{(3)} \times 10^{-10}$	7.24	29.8	12.0	173.0	6204.4
$Re\chi_m^{(3)}, \quad Im\chi_m^{(3)} \times 10^{-10}$	3,62 - 6,27	-29,8 - 0,86	-11,4 - 3,60	144,1 - 95,7	6148,2 - 833,2

Se puede observar que en 355nm, la RNL cambió de signo, esto se debe a que en este caso las transiciones interbanda dan la mayor contribución a las propiedades ópticas, en tanto que la ANL muestra un dominio de saturación de absorción. En esta zona hay una presencia casi nula de las transiciones intrabanda, en tanto que los electrones que producen los electrones térmicos, resultantes de la alta irradiancia sobre las transiciones interbanda, juegan un papel que, no obstante, domina el comportamiento no lineal a alta energía en esta zona y debido a esto la ANL es predominantemente negativa a alta irradiancia, ya que a baja energía la contribución está dada por las transiciones interbanda. Esto se debe a que los electrones térmicos ceden su energía a la red cristalina mediante la interacción electrón-fonón, convirtiéndose en *electrones fríos* que ya no contribuyen a la respuesta óptica no lineal [79].

No obstante los cálculos hechos por Hache que se enfocan en la ANL, un simple cálculo de la contribución de los electrones libres a las propiedades ópticas no lineales de tercer orden, según Boyd [45], nos muestra que la contribución de estos al índice de RNL está dada por

$$n_2 = \frac{-e^2 \alpha_0 \tau_r}{2 \epsilon_0 n_o m \hbar \omega^3}, \quad (6,3,4)$$

en donde τ_r es el tiempo de respuesta del material y e la carga del electrón, además esta contribución está condicionada a longitudes de onda grandes. Usando los valores correspondientes para las longitudes de onda de 600nm y 750nm, el orden de magnitud de la RNL es de $\sim 10^{-16} m/W$, del orden de los valores obtenidos, por lo que podemos decir que, al irradiar fuera de la zona de resonancia, la contribución a las propiedades ópticas no lineales está dada por los electrones libres, tanto los que producen los electrones térmicos, es decir, los más superficiales descritos por el modelo de Drude, como los que resultan de las transiciones intrabanda, ya que éstas últimas son sensibles a todo el espectro de energías a diferencia de las interbanda [79]. Nótese que la respuesta no lineal de electrón libre es de gran magnitud en la RNL (figuras 5.26 y 5.27).

Por lo tanto, al estar en los límites de la zona de resonancia, las transiciones intrabanda contribuyen predominantemente a la respuesta negativa en la ANL, no obstante, la pequeña contribución negativa a la ANL presenciada en 750nm se debe a los electrones térmicos, donde

éstos mismos comienzan a dominar el comportamiento óptico mientras más se acerca la longitud de onda al plasmón, como lo muestra el espectro para 600nm en la figura 5.19, donde la ANL cambió de signo, empero la RNL sigue siendo positiva. Pero debemos notar que en 500nm nos encontramos del lado de la zona más energética de la resonancia de plasmón, donde ahora la contribución fuerte es por parte de las transiciones interbanda. Así que, el hecho de tener RNL positiva y ANL no predominante de ningún signo, nos dice que aquí es muy importante la irradiancia, ya que en la ANL compiten de fuerte manera las transiciones interbanda contra los electrones térmicos, tendiendo a anular la ANL.

El mismo comportamiento se presenta en los nanocompositos de Ag al estar también casi completamente fuera de la zona de resonancia, por lo que el mecanismo que contribuye al comportamiento no lineal, en esta zona, es del mismo tipo explicado anteriormente. Los espectros en las longitudes de onda de 600nm y 750nm de la figura 5.23 confirman esta suposición, puesto que son casi idénticos a los obtenidos para NPs de Au. Sin embargo, los espectros en 500nm y 532nm muestran cambios de signo tanto en RNL, como en las superposiciones en ANL (figuras 5.27 y 5.29), hecho que se puede explicar con la variación de la irradiancia. Los cálculos de campo local para los nanocompositos de Ag se muestran en el siguiente cuadro.

Tabla 6.2: Factores de campo local y $\chi^{(3)}$ de los nanocompositos isotrópicos y de NPs de Ag.

Ag (esu)	355nm	500nm	532nm	600nm	750nm
$f_1, Re f_1, Im f_1$	2.80, 2.78, -0.34	1.16, -1.16, -0.06	0.85, -0.85, -0.04	0.54, -0.54, -0.02	0.28, -0.28, -0.004
$\chi_{eff}^{(3)} \times 10^{-10}$	1.95	0.65	0.59	1.94	2.03
$Re\chi_{eff}^{(3)} \times 10^{-10} \quad Im\chi_{eff}^{(3)} \times 10^{-12}$	1,93 31,2	-0,65 2,89	0,59 6,87	1,94 0	2,03 2,60
$\chi_m^{(3)} \times 10^{-10}$	2.89	32.4	102.9	2068.4	30015
$Re\chi_m^{(3)}, Im\chi_m^{(3)} \times 10^{-10}$	2,66 1,13	-32,0 5,11	102,9 1,77	2062,8 -153,0	30012 -451,6

En estas zonas, en particular en 500nm, estamos cada vez más cerca de la resonancia de plasmón, por lo que también comienzan a tomar parte las transiciones interbanda en la respuesta óptica. Por esta razón, aunque la energía incidente es mayor en 500nm que en 532nm, donde se observan los cambios de signo en RNL, en 500nm con alta irradiancia, se observa RNL negativa ya que aquí juegan un papel más relevante los electrones térmicos resultantes de la saturación de las transiciones interbanda, los cuales se excitan a menor energía en 532nm, debido a la lejanía del plasmón y no contribuyen a la respuesta no lineal las transiciones interbanda, a diferencia de 500nm. De acuerdo a esto último, el cambio de signo en el índice de RNL de negativo a positivo en 532nm, ocurre a menor irradiancia. Además esto explica el por qué se esperan valores de los coeficientes no lineales menores en Ag que en Au a 532nm. La lejanía de 532nm del plasmón en Ag implica transiciones electrónicas distintas, intrabanda principalmente, resultando una respuesta no lineal de menor magnitud.

Pero ahora, al irradiar en 355nm, esta longitud de onda se encuentra del lado más energético de la resonancia de plasmón y en la zona de las transiciones interbanda. Esto provoca que ahora la ANL presente una gran magnitud, puesto que la contribución de los tres tipos de transiciones se encuentran en fuerte contraposición, de donde termina por dominar la de las transiciones interbanda a las irradiancias empleadas, sólo por el simple hecho de estar muy cerca del pico de la resonancia de plasmón. Sin embargo, en el barrido de longitudes de onda hecho, por lo general, los valores de las no linealidades de los nanocompositos de Ag son menores que los de Au y, en algunos casos, hasta de un orden de magnitud menor, como se espera [80], considerando

además lo dicho en el párrafo anterior.

Se debe de mencionar aparte que, en este régimen temporal, no se hizo un análisis de las contribuciones térmicas a las propiedades ópticas no lineales de los nanocompositos, las cuales podrían modificar los resultados si se tornan muy importantes [45]. Sin embargo, un simple cálculo, tomando propiedades en bulto de los materiales, indica que las contribuciones térmicas en el régimen no lineal son significativas para pulsos con duración $> 30ps$, además de que la frecuencia de repetición entre pulso y pulso fue muy baja, 1 Hz como se dijo anteriormente. Se tiene en mente tomar en cuenta estas propiedades en análisis posteriores, puesto que la duración de los pulsos con los que se trabajó es ligeramente menor a este límite, no obstante, se tiene la confianza de que las propiedades térmicas no son relevantes en este trabajo. Estudios posteriores confirmarían esta hipótesis o revelarían la necesidad de incluir factores térmicos en los resultados encontrados.

Este análisis hecho en los nanocompositos isotrópicos también es empleado en los anisotrópicos, en especial, en los deformados a 0° . No obstante, para los nanocompositos deformados a ángulos diferentes a 0° , el problema se torna más complicado, ya que ahora se encuentran dos resonancias de plasmón, por lo que las transiciones electrónicas que los producen dependen de la geometría de las NPs y contribuyen de distinta manera a las propiedades ópticas, tanto a las lineales, como a las no lineales. A continuación se presenta la discusión de la contribución electrónica a las propiedades ópticas no lineales de los nanocompositos anisotrópicos.

6.2. Contribuciones a la Respuesta Óptica No Lineal de Nanocompositos Anisotrópicos

Al observar los espectros de absorción de las muestras anisotrópicas, tanto de Au, como de Ag, las deformadas a 0° presentan espectros casi idénticos a los de los nanocompositos isotrópicos. Las longitudes de onda de 532nm y 355nm se encuentran cerca del pico de la resonancia de plasmón y en la zona de transiciones electrónicas interbanda, respectivamente. Esto nos hace pensar que las transiciones electrónicas que contribuyen a las propiedades ópticas no lineales cerca de la resonancia de plasmón, son del mismo tipo que en el caso isotrópico. Los valores de las no linealidades encontradas confirman esta suposición, de tal manera que la contribución electrónica, al irradiar sobre los ejes menores de la NP, es del mismo tipo explicado en el caso isotrópico.

No obstante, en la zona de las transiciones puramente interbanda, los valores de las no linealidades cambian irregularmente, implicando que la contribución electrónica es de distinto tipo, ya que se pueden estar excitando otras componentes del tensor $\chi^{(3)}$. Dilucidar como contribuyen las distintas componentes de este tensor a las propiedades ópticas no lineales se deja para trabajos posteriores.

Para el caso de las muestras deformadas a 45° y 80° , los espectros de absorción confirman el comportamiento anisotrópico de las propiedades ópticas de los nanocompositos al variar el ángulo de incidencia de la polarización, de tal manera que, en el régimen no lineal, se debe incluir este tipo de anisotropía para dilucidar el tipo de transiciones electrónicas que son las responsables de este comportamiento. Esto se logra mediante el uso de la teoría de Maxwell-

Garnett extendida, donde, en el caso de nanoelipsoides prolatos, los cálculos de campo local muestran que las partes real e imaginaria del tensor $\chi^{(3)}$ están dadas por [78]

$$Re\{\chi_{eff}^{(3)}\} = p\epsilon_d^4 \frac{1}{(A_0^2 + B_0^2)^3} ((A_0^2 - B_0^2)Re\{\chi_m^{(3)}\} + 2A_0B_0Im\{\chi_m^{(3)}\}), \quad (6,2,1a)$$

$$Im\{\chi_{eff}^{(3)}\} = p\epsilon_d^4 \frac{1}{(A_0^2 + B_0^2)^3} (-2A_0B_0Re\{\chi_m^{(3)}\} + (A_0^2 - B_0^2)Im\{\chi_m^{(3)}\}), \quad (6,2,1b)$$

donde $A_0 = \epsilon_d + L_j(Re\{\epsilon_m\} - \epsilon_d)$, $B_0 = L_jIm\{\epsilon_m\}$, $A_p = \epsilon_d + L_j(1 - p)(Re\{\epsilon_m\} - \epsilon_d)$, $B_p = L_j(1 - p)Im\{\epsilon_m\}$, $L_x = L_y = \frac{1-L_z}{2}$, $L_z = \frac{1-e^2}{e^2} \left(\frac{1}{2e} \ln \left(\frac{1+e}{1-e} \right) - 1 \right)$ y $e^2 = 1 - (b^2/a^2)$ es la elipticidad de las NPs deformadas, con a la longitud del eje mayor y b la longitud del eje menor. Estas ecuaciones contienen la anisotropía de los nanocompositos con la corrección de campo local, es decir, son el equivalente de las ecuaciones isotrópicas (6, 1, 4a) y (6, 1, 4b). De acuerdo a estas ecuaciones anisotrópicas, la respuesta óptica no lineal será distinta al incidir con polarización lineal paralela al eje mayor que al incidir con polarización paralela a cualesquiera de los ejes menores [78].

Observando los espectros y los valores de los coeficientes no lineales obtenidos en 532nm en nanocompositos de Au deformados a 45°, los índices de RNL disminuyen gradualmente su valor al pasar la polarización del eje mayor al eje menor sin tomar en cuenta, al parecer, los cambios de pendiente en los espectros de absorción lineal. Pero los coeficientes de ANL no tienen este mismo comportamiento, ya que los valores máximo y mínimo corresponden a una inclinación de 22° y 66°, respectivamente y, puesto que siempre se observa una ANL predominantemente negativa, la contribución de los electrones térmicos domina siempre a las transiciones interbanda en la ANL, al pasar del eje mayor al menor, sólo que al tener la polarización sobre el eje menor, ambas contribuciones disminuyen de magnitud debido a que es más fuerte el efecto cuántico de tamaño (quantum size effect), además de que la inclinación de la NP con respecto al vector de incidencia de la luz juega un papel muy importante, en donde distintas componentes del tensor $\chi^{(3)}$ son ahora excitadas, mostrando irregularidades en los valores de los coeficientes no lineales. Sin embargo, podemos decir que sobre el eje mayor se tiene un mayor camino libre medio para los electrones que se encuentran sobre el nivel de Fermi, originando una respuesta óptica no lineal de mayor magnitud que sobre el eje menor, donde el camino libre medio es más pequeño, lo que conlleva una respuesta óptica no lineal de menor magnitud.

Al pasar ahora a 355nm, los valores de las refracciones no lineales no siguen un orden descendente, a pesar de lo que se podría esperar de los espectros de absorción lineal, en los cuales se observa que al pasar el plano de polarización del eje mayor hacia el menor, la magnitud de las transiciones interbanda decrece gradualmente. No obstante, la ANL se comporta de la misma manera que al iluminar en 532nm, donde se obtiene el valor máximo y mínimo con la polarización a 22° y 66°, respectivamente. Otro hecho que hay que notar es que los valores de las RNLs en 532nm son mayores a los de 355nm, mientras que las ANLs en 355nm son mayores que en 532nm. Por tanto, se deduce que, puesto que 532nm se encuentra meramente en medio de las dos resonancias de plasmón, la RNL se ve amplificada debido a las contribuciones de las transiciones inter- e intrabanda, mientras estas mismas contribuciones compiten con distinto signo con respecto a los electrones térmicos en la ANL, dando como resultado una ANL más pequeña que en la zona donde se encuentran las transiciones interbanda, es decir, en 355nm. Pero en esta zona la RNL es de menor magnitud y, sin embargo es positiva, a diferencia del caso

isotrópico y de las NPs deformadas a 0° . Es aquí donde entra en juego el papel de la irradiancia, puesto que ésta no es tan alta en 355nm, como en 532nm, cuya discusión se explicó en el caso isotrópico.

Podemos notar también que, si sólo miramos los coeficientes para el plano de polarización a 0° , 45° y 90° , en 532nm ambos coeficientes disminuyen gradualmente, mientras que en 355nm la RNL aumenta, pero la ANL disminuye. Los cambios mostrados en 22° y 66° , nos dicen que las distintas componentes del tensor $\chi^{(3)}$, que para el caso anisotrópico se compone de sólo 3 componentes no cero linealmente independientes, una asociada al eje menor, otra al eje mayor y la última mezclando la respuesta de ambos ejes [24], contribuyen con distintos signos a estos ángulos, donde determinar cuales contribuyen de manera positiva y cuales negativamente es trabajo que se desarrollará en una investigación posterior.

Ahora, cuando se tiene el nanocomposito con las NPs deformadas a 80° , podemos considerar que el plano de polarización puede incidir directamente tanto sobre el eje mayor, como sobre el eje menor, al girarlo de 0° a 90° . Al observar ahora los espectros de Z-scan y los valores de las no linealidades, en 532nm, longitud de onda que se encuentra entre los dos plasmones, los valores en la ANL decrecen gradualmente al pasar de eje mayor a menor, mientras los valores del índice de RNL muestran nuevamente cambios en 22° y 66° , con un valor muy similar pero ligeramente mayor en 22° , donde, si no tomáramos en cuenta estos ángulos, podría decirse que los coeficientes también disminuyen gradualmente. En este caso, al igual que en el isotrópico, la RNL es positiva, mientras que la ANL termina por ser negativa, al igual que con NPs deformadas a 45° . Podemos deducir que los nanocompositos deformados son más susceptibles a los cambios en irradiancia en la zona de las resonancias de plasmón y el hecho de que la ANL sea negativa se atribuye a los efectos de campo local análogos al caso isotrópico, dados por las ecuaciones (7,2,1a) y (7,2,1b), donde las NPs absorben más fotones mientras el nanocomposito se torna más transparente.

En 355nm, los valores de la ANL tienen un comportamiento similar a las NPs deformadas a 45° , donde otra vez en 22° y 66° , se tienen valores distintos y éste es mayor en 22° . Pero ahora, en la RNL se observa algo extraño, los valores parecen no tener un orden, aún sin fijarnos en 22° y 66° , donde ahora el valor mayor del coeficiente entre estos dos ángulos del plano de polarización está en 66° , a diferencia de los encontrados en todos los casos anteriores, hasta en las deformadas a 0° , donde siempre es mayor el coeficiente no lineal a 22° . Pero al fijarnos en 0° , 45° y 90° , el mínimo entre estos valores se halla en 45° , y el mayor en 0° , este último como se espera. No obstante, se tiene en mente que al incidir con polarización a 22° , distintas componentes del tensor $\chi^{(3)}$, se suman, dando una respuesta no lineal, en ocasiones aún mayor que con polarización a 0° , es decir, en la diagonal la respuesta no lineal puede llegar a ser mayor que sobre el eje mayor de la NP; mientras que a 66° , hay componentes que restan, dando como resultado una respuesta no lineal de magnitud, en ocasiones, aún menor que al tener la polarización sobre el eje menor.

De esta manera, en el caso anisotrópico, la dinámica electrónica que contribuye a las propiedades ópticas no lineales se torna bastante más complicada. Se necesita un análisis más detallado de las contribuciones de las componentes de $\chi^{(3)}$ a las propiedades ópticas de los nanocompositos anisotrópicos.

Para los nanocompositos de Ag, cuando se tienen NPs deformadas a 0° , nuevamente los

espectros de absorción lineal muestran una similitud grande con respecto al caso isotrópico, pero a diferencia de Au, sí se nota una pequeña discrepancia al rotar la polarización. Además, hay un corrimiento de la resonancia de plasmón hacia el azul, por lo que ahora 355nm se encuentra más cerca del pico de la resonancia y del lado más energético, en tanto que 532nm se encuentra más alejado de la zona de resonancia. En NPs de Ag se ve más acentuado este comportamiento que en NPs de Au. No obstante, en el régimen no lineal los coeficientes no lineales son del orden de los encontrados en el caso isotrópico, comparando por supuesto con los de una fluencia similar. De tal manera que, al igual que en el caso de nanocompositos de Au, sobre los ejes menores de las NPs, la contribución electrónica en el régimen no lineal es del mismo tipo que en el caso isotrópico.

Cuando se tienen NPs de Ag deformadas a 45° y a 80° , de acuerdo a los espectros de absorción lineal, vemos que ahora 532nm se encuentra cerca del pico de la resonancia de plasmón del eje mayor de las NPs, sólo que del lado menos energético; mientras que 355nm se encuentra cerca del pico de la resonancia de plasmón del eje menor y del lado más energético. De las contribuciones electrónicas, con base en la referencia [37], podemos decir que solamente en 355nm habrá contribución de las transiciones interbanda, por lo que en 532nm tendremos contribuciones sólo de las transiciones intrabanda y, en ambos casos, de los electrones térmicos. A esto se debe que los valores de los coeficientes no lineales sean más pequeños en 532nm que en 355nm, donde en ésta última se encuentran los tres tipos de contribuciones dadas por Hache *et al.* Estas suposiciones se confirman al observar las gráficas correspondientes. Y como se dijo al final del análisis de los nanocompositos anisotrópicos de Au, dilucidar la dinámica electrónica en el caso anisotrópico, es bastante complicado.

No obstante, ya se encuentran identificadas las componentes linealmente independientes del tensor $\chi^{(3)}$ para los esferoides prolatos [24]. Esto nos ayuda para que en estudios posteriores se identifique cuales componentes suman y cuales restan en la respuesta óptica no lineal al ir rotando el plano de polarización, pasando de eje mayor a eje menor de las NPs. En el caso de nanocompositos anisotrópicos de Ag, al observar los valores de las no linealidades, no podemos decir que la polarización en la diagonal más cercana al eje mayor producirá una no linealidad mayor y que la polarización en la diagonal más cercana al eje menor produce una no linealidad menor, al igual que en Au, ya que existen suficientes contradicciones a esta regla en el cuadro 5.5. Lo que sí podemos decir es que, al observar saturación de absorción en nuestras muestras, los efectos de campo local dados por las ecuaciones (7, 2, 1a) y (7, 2, 1b), son los responsables de este comportamiento, al igual que en el caso isotrópico, es decir, al llegar al régimen de saturación, las NPs comienzan a absorber más luz, en tanto que el nanocomposito se vuelve más transparente, además de que los nanocompositos anisotrópicos son más susceptibles a cambios en la irradiancia.

Se deduce también que, si en la resonancia del plasmón contribuyen las transiciones interbanda en las propiedades ópticas no lineales, éstas últimas se verán amplificadas a diferencia de donde sólo existen contribuciones de electrones libres. El caso de los nanocompositos de Ag avala este resultado, tanto gráficamente, como en los valores de los coeficientes no lineales.

Algo que debemos notar también, es el hecho de que la suposición de que las susceptibilidades de tercer orden sobre el eje mayor de las NPs, sobre el eje menor y sobre las esféricas siguen el

orden [24]

$$\left| \chi_{eff}^{(3)} \right|_{ejemenor} < \left| \chi_{eff}^{(3)} \right|_{isotr\u00f3pico} < \left| \chi_{eff}^{(3)} \right|_{ejemayor},$$

no se pudo comprobar en esta investigaci\u00f3n, ya que los valores de las no linealidades no avalan este resultado. Puede atribuirse este hecho a que en el caso de nanocompositos anisotr\u00f3picos, una parte de las NPs dentro de la matriz no se deform\u00f3 [24], de tal manera que la respuesta \u00f3ptica no lineal al irradiar sobre el eje menor de las NPs se ve influenciada por la respuesta \u00f3ptica de las NPs que no se deformaron.

Por otra parte, puesto que las nanop\u00e1rculas se encuentran embebidas en la matriz de SiO_2 , debemos considerar la contribuci\u00f3n del vidrio a las propiedades \u00f3pticas. Los experimentos de Z-scan hechos sobre la matriz virgen mostraron que posee una RNL de cuatro ordenes de magnitud m\u00e1s peque\u00f1a que la de los nanocompositos. No obstante, si queremos dilucidar con precisi\u00f3n la din\u00e1mica electr\u00f3nica responsable de la respuesta no lineal, los experimentos de bombeo-prueba (pump-probe) hechos en pico y femtosegundos, nos ayudar\u00edan a este prop\u00f3sito [81-83], donde a su vez se puede explorar la influencia de la matriz por los procesos de relajamiento electr\u00f3nico, primero de los electrones t\u00e9rmicos a la red cristalina via la interacci\u00f3n electr\u00f3n-fon\u00f3n [40,79,81], y despu\u00e9s de \u00e9sta \u00faltima hacia la matriz, terreno que ha sido poco explorado.

Capítulo 7

Conclusiones y Perspectivas

La espectroscopía no lineal realizada en este estudio muestra que los nanocompositos de Au y Ag, tanto isotrópicos como anisotrópicos, presentan propiedades ópticas no lineales de tercer orden de gran magnitud, en general, siendo ésta mayor en los nanocompositos de Au que en los de Ag, y que dependen de los tipos de transiciones electrónicas inducidas de acuerdo a la fluencia con que se trabaja y a la longitud de onda empleada, es decir, el comportamiento no lineal depende fuertemente de la energía que incide sobre las muestras.

En el caso de nanocompositos isotrópicos, se mostró que los electrones libres, tanto los que producen los electrones térmicos, como los que resultan de las transiciones intrabanda, dominan la respuesta óptica no lineal fuera de la zona de resonancia, y la competencia en los signos de las no linealidades, en particular de la absorción, se debe a que ambos tipos contribuyen con signos distintos a las propiedades ópticas no lineales, como lo muestra Hache *et al.*

Sin embargo, cerca del pico de la resonancia de plasmón, la competencia entre los electrones térmicos y las transiciones interbanda, en su mayor parte, explica los cambios de signo que se muestran en la absorción no lineal, ya que ambas contribuciones son de signo opuesto y dominan de acuerdo a la energía incidente. Se llega a la conclusión de que, a bajas irradiancias predomina la absorción no lineal positiva, dada por las transiciones interbanda; mientras que a altas irradiancias predomina la absorción no lineal negativa, dada por los electrones térmicos. Cabe señalar que, físicamente, de acuerdo al signo de las contribuciones, sucede que las NPs absorben más luz, pero el nanocomposito se vuelve más transparente, para el caso de la contribución de los electrones térmicos; pero, para el caso de la contribución de las transiciones interbanda, las NPs absorben menos luz, pero el nanocomposito se vuelve más opaco. Todo esto se debe al carácter complejo del factor de campo local en cada caso, el cual causa que la respuesta del medio efectivo, esto es, del nanocomposito, tenga signo diferente a la de la inclusión, esto es, de la NP.

En el caso de nanocompositos anisotrópicos con NPs deformadas a 0° , las propiedades no lineales son análogas al caso isotrópico, por lo que se concluye que al irradiar sobre los ejes menores, la respuesta óptica no lineal es isotrópica cerca de la resonancia de plasmón. Fuera de ésta, la isotropía ya no se presenta, contra lo que se intuía según los espectros de absorción en el régimen lineal.

En los nanocompositos con NPs deformadas a 45° y 80° , la respuesta no lineal es anisotrópi-

ca, donde dilucidar como contribuyen las componentes del tensor $\chi^{(3)}$, al girar la polarización, a las propiedades ópticas, se encuentra fuera del alcance de este trabajo. Por tanto, en este caso, no fue posible dilucidar con precisión cuales transiciones electrónicas son las que dan la respuesta no lineal. Sin embargo podemos concluir que, sobre el eje mayor, la longitud de camino libre del electrón es mayor, lo que conlleva una respuesta no lineal mayor que sobre el eje menor, donde el camino libre medio es menor. Esta conclusión no se aplica al cambiar la polarización fuera de los ejes.

En general, la respuesta óptica de las transiciones intrabanda y electrones térmicos domina cerca de la resonancia de plasmón de superficie, y fuera de esta resonancia, hacia el lado más energético, los electrones térmicos que se producen de la saturación de las transiciones intrabanda dominan el comportamiento óptico no lineal, manifestando su aparición por el cambio de signo que presenta la refracción no lineal, además de mostrarse predominantes en la absorción no lineal. Fuera de la zona de resonancia, el comportamiento no lineal se debe en su mayor parte a la respuesta de los electrones libres en las nanopartículas, tanto de los electrones térmicos como de las transiciones intrabanda, donde esta respuesta es también de gran magnitud.

Con los resultados de esta investigación, nos estamos aproximando cada vez más al entendimiento de los comportamientos ópticos no lineales de los nanocompositos metálicos, de acuerdo a los tipos de transiciones electrónicas que influyen en tal comportamiento. Este es el primer estudio teórico-experimental que identifica, mediante un barrido en longitudes de onda en el espectro óptico, la naturaleza de las distintas transiciones electrónicas responsables del comportamiento óptico no lineal de nanocompositos de Au y Ag.

Esto nos permite tener el control de una mejor manera de los parámetros en los cuales estos nanocompositos pueden aplicarse en el desarrollo de tecnologías ópticas, como se explicó en la introducción. No obstante, en particular para los nanocompositos anisotrópicos, aún queda por esclarecer cuales componentes del tensor $\chi^{(3)}$ contribuyen de manera positiva y de manera negativa a las propiedades ópticas no lineales.

Por otra parte, hace falta un análisis preciso sobre que puntos de simetría de la zona de Brillouin se están irradiando al girar la polarización en los nanocompositos anisotrópicos, ya que la energía de los fotones que inciden se conoce. Además, puesto que se sabe que las propiedades ópticas de los materiales en bulto difieren de las propiedades ópticas de los materiales nanoestructurados [79], hace falta un estudio completo de las modificaciones de tales propiedades a nivel nano, iniciando por los cálculos de las bandas en las nanopartículas, para continuar con las propiedades ópticas de las NPs. Esto nos llevaría a entender de mejor manera el comportamiento de la materia a nivel nano.

Apéndice A

Programas de Cálculo, Estimación y Ajuste de Datos

A.1. Programas de Cálculo

Para el cálculo de los coeficientes no lineales de nuestras muestras, fue necesaria la creación de los programas para la determinación de estos coeficientes no lineales usando las ecuaciones de la sección 3.4. Se incluyen las rutinas para la determinación de la irradiancia en el foco I_0 , además de las partes real e imaginaria del tensor $\chi^{(3)}$. Para la elaboración de nuestros programas se empleó el software "Mathematica 6.0". Iniciamos con los programas del cálculo de los coeficientes no lineales, para después continuar con la estimación de los valores de los coeficientes no lineales de acuerdo al ajuste teórico, y de esta manera comparar los valores obtenidos para ver las discrepancias entre ambos métodos de determinación de coeficientes no lineales.

A.1.1. Cálculo de los Coeficientes No Lineales e Irradiancia

De acuerdo a Sheik-Bahae *et al.* [62], la determinación de los coeficientes no lineales de tercer orden (coeficiente de ANL e índice de RNL) directamente del experimento, con base en la sección 3.4, se hacen mediante las ecuaciones (3,4,2), (3,4,3), para la refracción no lineal y (3,4,5), (3,4,6), para la absorción no lineal, considerando que, en ambos casos, se tiene que I_0 está dada por la ecuación (3,4,4), en donde es necesario conocer el valor del diámetro de la cintura del haz enfocado, medido mediante el método de la navaja. Con estas ecuaciones se elaboraron los programas de cálculo para los coeficientes no lineales, iniciando por el cálculo del índice de refracción n_2 , para continuar con el cálculo del coeficiente de absorción β , en el régimen no lineal. Hay que decir que para el cálculo de la cintura del haz enfocado no se creó ningún programa, sino que se determinó al término de cada experimento de acuerdo a la teoría de la sección 3.3.

En las figuras A.1 y A.2 se presentan los programas elaborados para el cálculo de los coeficientes no lineales que se obtienen directamente de los resultados experimentales.

```

In[1]:= A[ε_, ω0_, τ_] := 2 Sqrt[2] ε / (π^(3/2) ω0^2 τ);
K[λ_] := 2 π / λ;
Z[λ_, ω0_] := K[λ] / 2 ω0^2;
X[x_, λ_, ω0_] := x / Z[λ, ω0];
n2[ΔT_, λ_, L_, ω_, ρ_, ω0_, ε_, τ_] := ΔT / (K[λ] L 0.406 (1 - Exp[-2 (ω / ρ)^2])^(0.27) A[ε, ω0, τ]);
Reχ[ΔT_, λ_, L_, ω_, ρ_, ω0_, ε_, τ_, c_, n0_] := (c n0^2) / (120 π^2) n2[ΔT_, λ_, L_, ω_, ρ_, ω0_, ε_, τ];
c = 3 × 10^8;
DynamicModule[{ΔT = 0, L = 0, ω0 = 0, λ = 0, τ = 0, ε = 0, ω = 0, ρ = 0, n0 = 0},
  Deploy[
    Style[
      Panel[
        Grid[Transpose[{{Style["ΔT peak-valley", Red], Style["L eff (m)", Red], Style["Weist radius ω0 (m)", Red],
          Style["Wavelength λ (m)", Red], Style["Pulse FWHM τ (s)", Red], Style["Energie E (J)", Red],
          Style["Aperture radius ω (m)", Red], Style["R beam app. plane ρ (m)", Red],
          Style["Refraction index n0", Red], "The Irradiance I0 (J/sm^2)", "n2 value (m^2/J)", "Reχ3 (esu)"},
        {InputField[Dynamic[ΔT]], InputField[Dynamic[L]], InputField[Dynamic[ω0]], InputField[Dynamic[λ]],
          InputField[Dynamic[τ]], InputField[Dynamic[ε]], InputField[Dynamic[ω]], InputField[Dynamic[ρ]],
          InputField[Dynamic[n0]], InputField[Dynamic[A[ε, ω0, τ]], Enabled → False},
          InputField[Dynamic[n2[ΔT, λ, L, ω, ρ, ω0, ε, τ]], Enabled → False},
          InputField[Dynamic[Reχ[ΔT, λ, L, ω, ρ, ω0, ε, τ, c, n0]], Enabled → False}}], Alignment → Right],
        ImageMargins → 80],
      DefaultOptions → {InputField → {ContinuousAction → True, FieldSize → {{20, 50}, {1, Infinity}}}}]]]

```

Out[8]=

ΔT peak-valley	0.9585
L eff (m)	2.8×10^{-7}
Weist radius ω0 (m)	0.000024
Wavelength λ (m)	5.32×10^{-7}
Pulse FWHM τ (s)	2.6×10^{-11}
Energie E (J)	0.000043
Aperture radius ω (m)	0.0004
R beam app. plane ρ (m)	0.0015
Refraction index n0	1.55
The Irradiance I0 (J/sm ²)	1.45845×10^{15}
n2 value (m ² /J)	8.44667×10^{-16}
Reχ3 (esu)	5.14031×10^{-10}

Figura A.1: Calculador de n_2 y de $Re\{\chi^{(3)}\}$ a partir de los datos experimentales.

Hay que mencionar que en la elaboración de este programa, no se consideraron los casos mencionados en el capítulo 4, donde la ANL, con o sin superposición, influye directamente sobre la RNL, o el Z-scan fuera de eje.

```

In[1]:= A[ε_, ω0_, τ_] := 2 Sqrt[2] ε / (π^(3/2) ω0^2 τ);
K[λ_] := 2 π / λ;
Z[λ_, ω0_] := K[λ] / 2 ω0^2;
X[z_, λ_, ω0_] := z / Z[λ, ω0];
β[z_, λ_, ω0_, ε_, τ_, T_, L_] := 2 Sqrt[2] (1 + X[z, λ, ω0]^2) (1 - T) / (L A[ε, ω0, τ]);
Imχ[z_, λ_, ω0_, ε_, τ_, T_, L_, n0_, ω_] := (c^2 n0^2) / (240 π^2 ω) β[z, λ, ω0, ε, τ, T, L];
c = 3 × 10^8;
DynamicModule[{T = 0, L = 0, ω0 = 0, λ = 0, τ = 0, ε = 0, z = 0, n0 = 0, ω = 0},
  Deploy[
    Style[
      Panel[
        Grid[Transpose[{{Style["T Peak or Valley", Red], Style["L eff (m)", Red],
          Style["Weist radius ω0 (m)", Red], Style["Wavelength λ (m)", Red], Style["Pulse FWHM τ (s)", Red],
          Style["Energie E (J)", Red], Style["Z", Red], Style["Refraction index n0", Red],
          Style["Light Frecuency ω", Red], "The Irradiance I0 (J/m^2)", "β value (m/J)", "Imχ3 (esu)"},
          {InputField[Dynamic[T]], InputField[Dynamic[L]], InputField[Dynamic[ω0]], InputField[Dynamic[λ]],
          InputField[Dynamic[τ]], InputField[Dynamic[ε]], InputField[Dynamic[z]], InputField[Dynamic[n0]],
          InputField[Dynamic[ω]], InputField[Dynamic[A[ε, ω0, τ]], Enabled → False],
          InputField[Dynamic[β[z, λ, ω0, ε, τ, T, L]], Enabled → False],
          InputField[Dynamic[Imχ[z, λ, ω0, ε, τ, T, L, n0, ω]], Enabled → False}}], Alignment → Right],
        ImageMargins → 80],
        DefaultOptions → {InputField → {ContinuousAction → True, FieldSize → {{20, 50}, {1, Infinity}}}}]]]

```

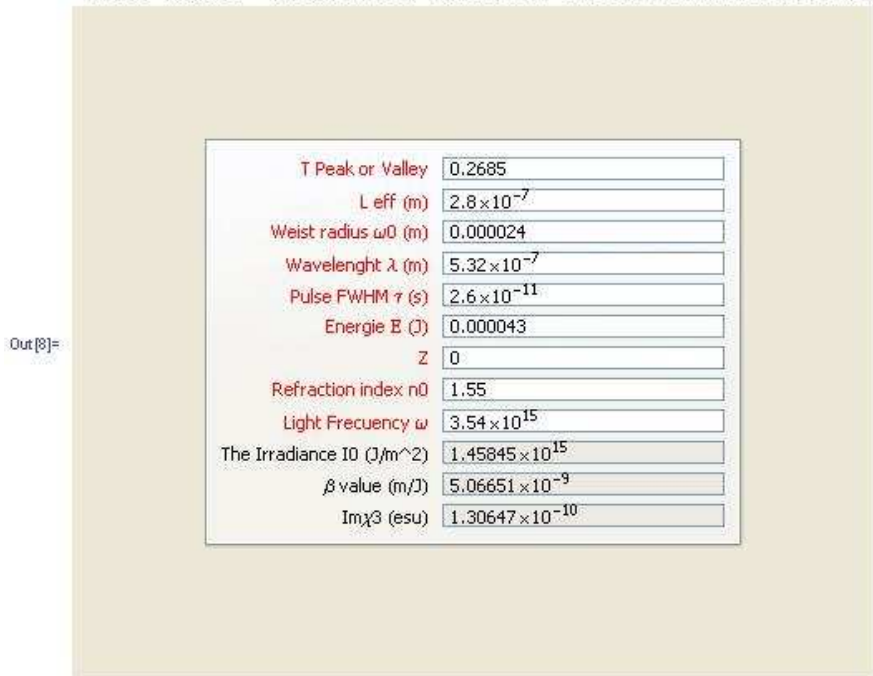


Figura A.2: Calculador de β y de $Im\{\chi^{(3)}\}$ a patir de los datos experimentales.

En este programa no se considera la superposición de los dos tipos de absorción no lineal mencionados anteriormente. Ambos programas se basaron en la ref. [62]. A pesar de que estos programas determinan los coeficientes no lineales directamente de los resultados experimentales, no obstante, no es el único método de determinación de los coeficientes no lineales. Estos pueden

obtenerse mediante el ajuste teórico de los mismos datos experimentales, usando las ecuaciones teóricas de la técnica experimental. En particular, este ajuste nos sirvió para encontrar los coeficientes en caso de la presencia de absorción no lineal en el espectro de refracción no lineal.

Es por esto que también elaboramos tales programas de ajuste, para comparar los valores de los coeficientes que se obtienen directamente de los datos experimentales con los que se obtienen del ajuste teórico, y así tener un criterio para ver qué tan correcta y eficiente es la metodología empleada con respecto a otras técnicas experimentales no lineales.

A.2. Programas de Estimación

Un análisis teórico sobre absorción y refracción no lineales se encuentra en la referencia [68]. Sin embargo, éste no fue empleado para todos los ajustes, ya que en varios casos se notó la presencia del Z-scan fuera de eje, por lo que fue necesario el análisis para tal caso [74], añadiendo luego la contribución de la ANL positiva o negativa, donde además se debió considerar también el caso de la competencia de los dos tipos de ANL [69-70]. Se elaboraron los programas de estimación y de ajuste teórico con base en estas referencias, ya que se han ajustado satisfactoriamente a los resultados experimentales.

Para el primer programa, consideramos que el índice de RNL y el coeficiente de ANL están dados por las ecuaciones (2,2,4), 2,2,7 y (2,2,8), respectivamente. Considerando que el perfil de intensidad del laser enfocado en el Z-scan es de tipo gaussiano, la abertura del diafragma pequeña y, en la aproximación de muestra delgada, la transmitancia está dada por la ecuación (4,1,3). En los casos mas sencillos, cuando la muestra presenta solamente uno de los dos fenómenos, ya sea RNL o ANL, la transmitancia está dada por las ecuaciones (4,1,1) y (4,1,2), respectivamente. Cabe destacar que en una muestra que presenta ambos fenómenos no lineales, la traza de la ANL es la misma que en el caso en que se tiene solamente ANL, es decir, la curva experimental no se deforma, a menos que se presente simultáneamente otro proceso de ANL. Sin embargo, la curva experimental de la RNL si se ve influenciada por la aparición de la ANL, en la cual suele suprimirse el máximo al tener ANL positiva, o suprimir el mínimo en caso de tener ANL negativa [62,68], a ésto se deben los distintos tipos de análisis tomados en cuenta.

Basándonos en las ecuaciones (4,1,1), (4,1,2) y (4,1,3) se elaboraron los programas para la estimación de las no linealidades y para el ajuste teórico de los datos experimentales, en cada caso. Estos programas tienen la ventaja de que, por medio de cursores, uno puede ajustar de manera muy rápida los parámetros para obtener una rápida estimación del valor y del signo de la no linealidad dada, además de correr automáticamente, presentando el efecto que se obtiene sobre la curva al variar cada uno de los parámetros. A continuación se muestran los programas para el caso de una muestra que posee solamente un tipo de fenómeno óptico, ya sea RNL (figura A.3) o ANL (figura A.4).

```

In[1]:= K[λ_] := 2 π / λ;
Z[λ, ω0_] := (K[λ] ω0^2) / 2;
X[λ, ω0, z_] := z / Z[λ, ω0];
Δφ[λ, n2, I0, L_] := K[λ] n2 / Sqrt[2] I0 L;
T[λ, ω0, z, n2, I0, L_] :=
  1 - 4 X[λ, ω0, z] Δφ[λ, n2, I0, L] / ((X[λ, ω0, z]^2 + 9) (X[λ, ω0, z]^2 + 1));
Manipulate[Plot[T[λ, ω0, z, n2, I0, L], {z, -zmax, zmax}, PlotRange → Full, Frame → True,
  FrameTicks → {True, True}, FrameLabel → {"z/zo", "Trasmittancia Normalizada"}, ImageSize → {500, 300}],
  {{n2, 2.5 × 10^-19, "n2a"}, 10^-19, 5 × 10^-19, Appearance → "Labeled"},
  {{L, 0.001, "L"}, .0008, .0015, Appearance → "Labeled"},
  {{I0, 5 × 10^14, "I0"}, 10^14, 10^15, Appearance → "Labeled"},
  {{ω0, .00005, "Weist radius"}, .00001, .0001, Appearance → "Labeled"}, Delimiter,
  {{zmax, 0.5, "Rango en z"}, 0.01, 1, Appearance → "Labeled"}]
λ = .000000532;

```

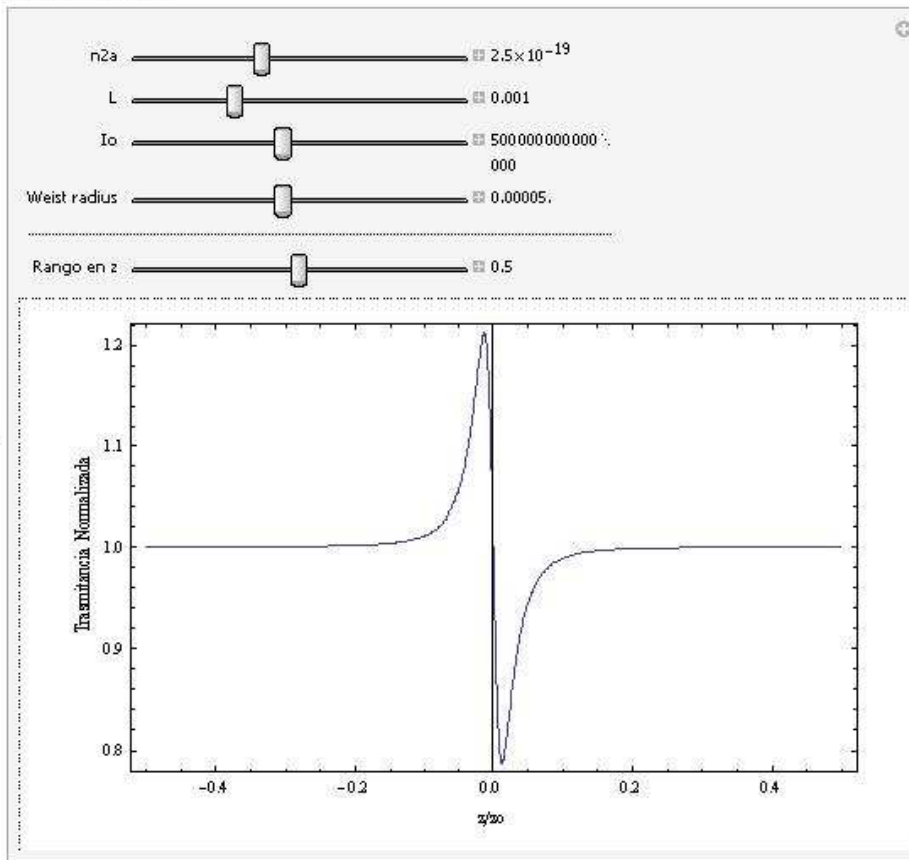


Figura A.3: Programa de estimación para la refracción no lineal, RNL, Z-scan con abertura.

En este programa puede verse la antisimetría de la curva teórica para RNL negativa, ya que se tiene el patrón pico-valle, como se explicó en la sección 3.4. Nótese que el pico y el valle poseen la misma magnitud.


```

In[8]:= Manipulate[Plot[1 - (β L I0) / (2 Sqrt[2] ((z λ / (π ω^2))^2 + 1)), {z, -zmax, zmax}, PlotRange -> Full,
  Frame -> True, FrameTicks -> {True, True}, FrameLabel -> {"z/z0", "Trasmitancia Normalizada"},
  ImageSize -> {600, 300}], {{β, 2.5 × 10^-12, "n2a"}, 10^-12, 5 × 10^-12, Appearance -> "Labeled"},
  {{L, 0.0005, "L"}, .0002, .002, Appearance -> "Labeled"},
  {{I0, 5 × 10^14, "I0"}, 10^14, 10^15, Appearance -> "Labeled"},
  {{ω, .00005, "Weist radius"}, .00001, .0001, Appearance -> "Labeled"}, Delimiter,
  {{zmax, 0.5, "Rango en z"}, 0.01, 1, Appearance -> "Labeled"}]

```

$\lambda = .000000532;$

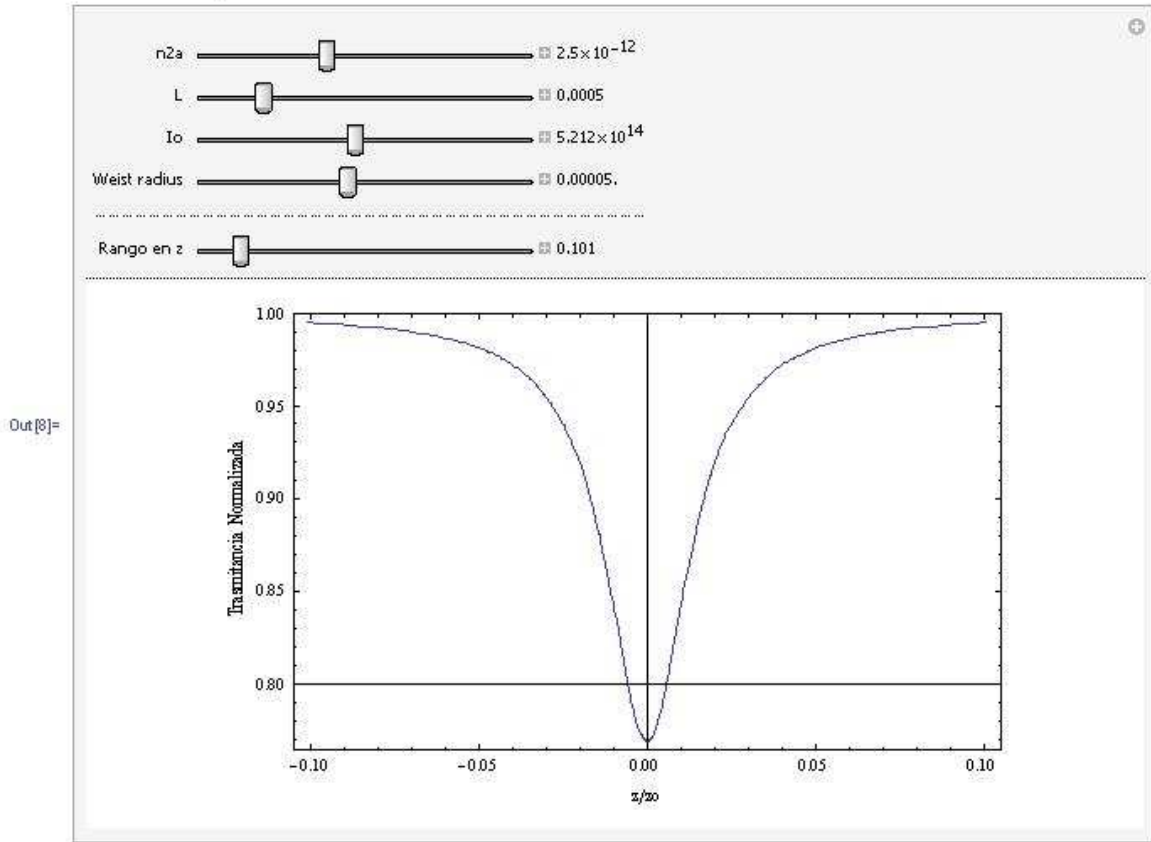


Figura A.4: Programa de estimación para la absorción no lineal, ANL, Z-scan sin abertura

En este programa puede verse claramente la simetría de la curva teórica para ANL, el valle indica la presencia de una ANL positiva, explicada también en la sección 3.4. Un ejemplo experimental que se ajusta muy bien a las curvas anteriores es el CS_2 , una sustancia que presenta una RNL positiva, por lo que entra en el caso del primer programa. Otro ejemplo es el uso de la matriz virgen de SiO_2 , la cual también sólo presenta RNL positiva a altas intensidades, en comparación con las muestras que tienen implantadas las NPs.

No obstante, en nuestras muestras, se presentan ambos fenómenos no lineales y, aún más complicado, la ANL muestra ambos tipos de absorción para ciertas longitudes de onda, uno de los múltiples casos de los que se trató en la sección 4.1. Sin embargo, ahora incluimos el programa en la figura A.5, que analiza y ajusta teóricamente los datos en los que se presenta la RNL con un solo tipo de ANL, es decir, el caso de la ecuación (4,1,3).


```

X[ $\omega$ , z_] := z  $\lambda$  / ( $\pi \omega^2$ );
T[ $\omega$ , z, n2_, I0_, L1,  $\beta$ ] := 1 + 4 X[ $\omega$ , z] / ((X[ $\omega$ , z]^2 + 9) (X[ $\omega$ , z]^2 + 1)) 2  $\pi$  /  $\lambda$  n2 I0 L1 +
  2 (X[ $\omega$ , z]^2 + 3) / ((X[ $\omega$ , z]^2 + 9) (X[ $\omega$ , z]^2 + 1))  $\beta$  I0 L1 / 2;
Manipulate[Plot[T[ $\omega$ , z, n2, I0, L1,  $\beta$ ], {z, -zmax, zmax}, PlotRange -> Full, Frame -> True,
  FrameTicks -> {True, True}, FrameLabel -> {"z/z0", "Trasmittancia Normalizada"}, ImageSize -> {600, 300}],
{{n2, 2.5  $\times$  10^-16, "n2"}, 10^-16, 10^-15, Appearance -> "Labeled"},
{{ $\beta$ , 2.5  $\times$  10^-9, " $\beta$ "}, 10^-9, 10^-8, Appearance -> "Labeled"},
{{L1, 0.0000005, "L"}, .000001, .0000002, Appearance -> "Labeled"},
{{I0, 5  $\times$  10^14, "I0"}, 10^12, 10^15, Appearance -> "Labeled"},
{{ $\omega$ , .00005, "Weist radius"}, .00001, .0001, Appearance -> "Labeled"}, Delimiter,
{{zmax, 0.5, "Rango en z"}, 0.01, 1, Appearance -> "Labeled"}]
 $\lambda$  = .000000532;

```

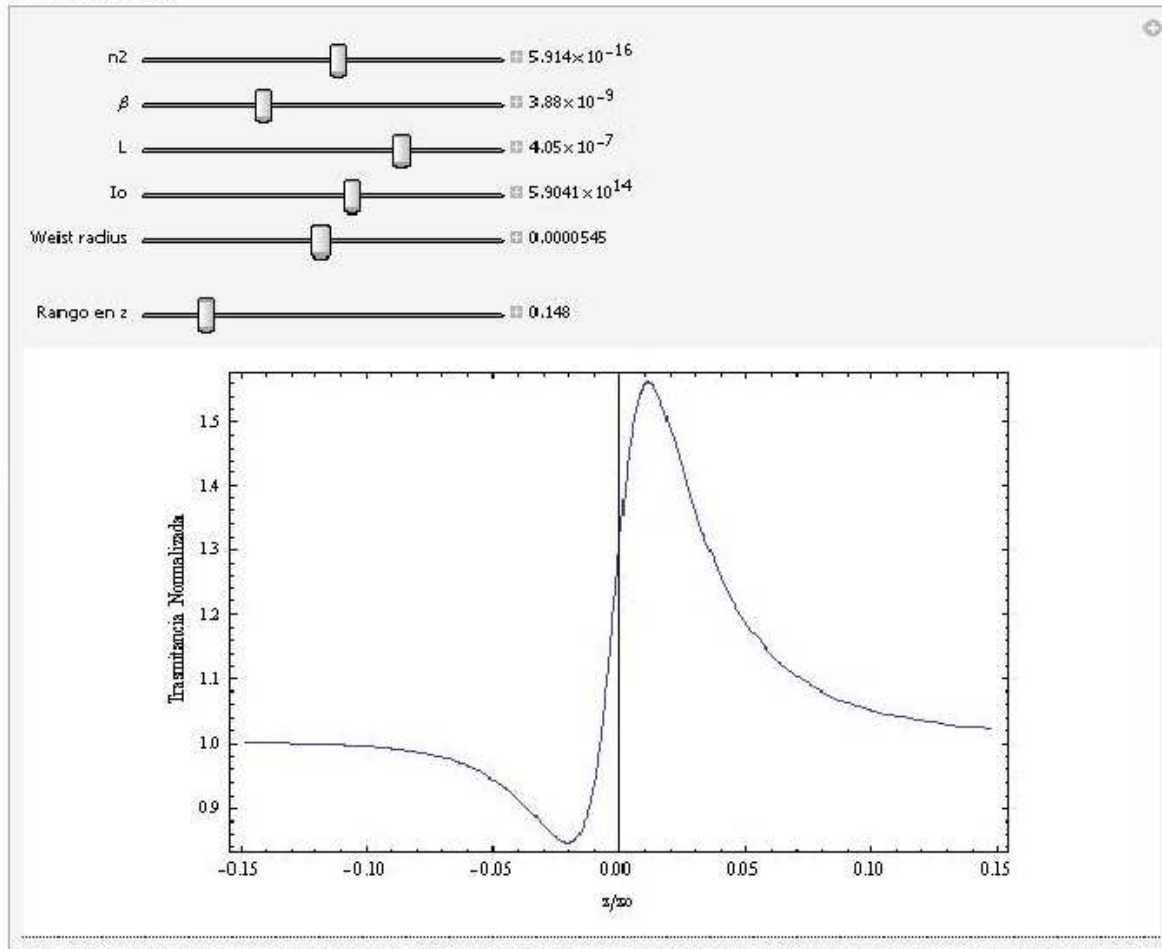


Figura A.5: Programa de estimación RNL+ANL de un solo tipo. Z-scan con abertura.

El programa anterior se ha empleado para el ajuste de los resultados experimentales en nuestras muestras. No obstante, la presencia de espectros distintos a los que se adaptan estos programas nos obliga a considerar los demás casos presentados en la variedad experimental del capítulo 4, en particular los de la sección 4.2. Es decir, ahora hace falta elaborar el programa para el Z-scan fuera de eje y añadir la contribución de la ANL, tanto de un solo tipo, como

cuando se presenta la competencia o superposición en ANL.

De acuerdo a la sección 4.2, la transmitancia a través de una abertura, la cual se encuentra fuera del eje óptico de un experimento de Z-scan, está dada por medio de la ecuación (4,1,6), en la aproximación del *pin-hole* y de muestra delgada, donde la variación del parámetro r será la que nos producirá los efectos que se muestran en las figuras 4.5 y 4.6, notando en nuestro caso que la magnitud de este parámetro no es tan considerable como para cambiar la convención de signos en RNL.

Debemos considerar también los efectos de la ANL sobre la RNL en el Z-scan fuera de eje para completar los programas, como se dijo anteriormente. Puesto que en el caso de la presencia de dos tipos de ANL simultáneamente en una muestra, parece que solamente predomina un sólo tipo de ANL sobre la RNL, escogimos tomar como el factor de ANL al segundo miembro de la ecuación (4,1,2), es decir, considerando nuevamente que la ANL está dada por las ecuaciones (2,2,7) y (2,2,8), para ANL positiva y negativa, respectivamente, sin interferirse mutuamente, resultando el programa que se muestra en la figura A.6.

No obstante, también se elaboraron los programas que toman en cuenta la superposición de ANLs considerada en la ecuaciones (4,1,4) y (4,1,5), superponiéndose tanto solas, en la traza de Z-scan sin abertura, como sobre la traza del Z-scan con abertura, es decir, sobre la RNL, y que se muestran en la figuras A.7 y A.8. Estos programas dieron resultados más satisfactorios que el programa mostrado en la figura A.6, en el ajuste teórico de los datos experimentales, en los cuales se presentó dicha superposición. Los programas se muestran a continuación en las siguientes páginas.

Para finalizar debemos decir que los resultados experimentales del capítulo 5 fueron ajustados con los programas anteriores, donde se eligió el adecuado para cada caso.

```

Z[ω0, λ] := π ω0^2 / λ;
o[ω0, λ, l] := ω0 Sqrt[1 + (l/Z[ω0, λ])^2];
ρ[ω0, λ, l, x] := x / o[ω0, λ, l];
X[ω0, λ, x] := x / Z[ω0, λ];
Δφ[λ, I0, n2, L] := 2 π / λ I0 n2 L;
T[ω0, λ, l, x, I0, n2, L, z, β] :=
  1 + 2 Exp[2 ρ[ω0, λ, l, x]^2 ((3 - X[ω0, λ, x]^2) / (X[ω0, λ, x]^2 + 9))] Δφ[λ, I0, n2, L]
  ((X[ω0, λ, x]^2 + 1) Sin[-8 ρ[ω0, λ, l, x]^2 X[ω0, λ, x] / (X[ω0, λ, x]^2 + 9)] +
  2 X[ω0, λ, x] Cos[-8 ρ[ω0, λ, l, x]^2 X[ω0, λ, x] / (X[ω0, λ, x]^2 + 9)]) /
  ((X[ω0, λ, x]^2 + 9) (X[ω0, λ, x]^2 + 1)) -
  2 (X[ω0, λ, x]^2 + 3) / ((X[ω0, λ, x]^2 + 9) (X[ω0, λ, x]^2 + 1)) β I0 L / 2;
Manipulate[Plot[T[ω0, λ, l, r, I0, n2, L, z, β], {z, -zmax, zmax}, PlotStyle -> {Thick, Black},
  PlotRange -> Full, Frame -> True, FrameTicks -> {True, True},
  FrameLabel -> {"z/z0", "Trasmitancia Normalizada"}, ImageSize -> {600, 300}],
{{n2, 3.5 × 10^-16, "n2"}, 10^-16, 10^-15, Appearance -> "Labeled"},
{{β, 1.5 × 10^-9, "β"}, 10^-9, 2.5 × 10^-9, Appearance -> "Labeled"},
{{r, .0006, "r"}, .0003, .0009, Appearance -> "Labeled"},
{{L, 0.0000005, "L"}, .000001, .000002, Appearance -> "Labeled"},
{{I0, 5 × 10^14, "I0"}, 10^12, 10^15, Appearance -> "Labeled"},
{{ω0, .00005, "Weist radius"}, .00001, .00008, Appearance -> "Labeled"}, Delimiter,
{{zmax, 0.25, "Rango en z"}, 0.01, .5, Appearance -> "Labeled"}]
λ = .000000532;
l = 0.25;

```

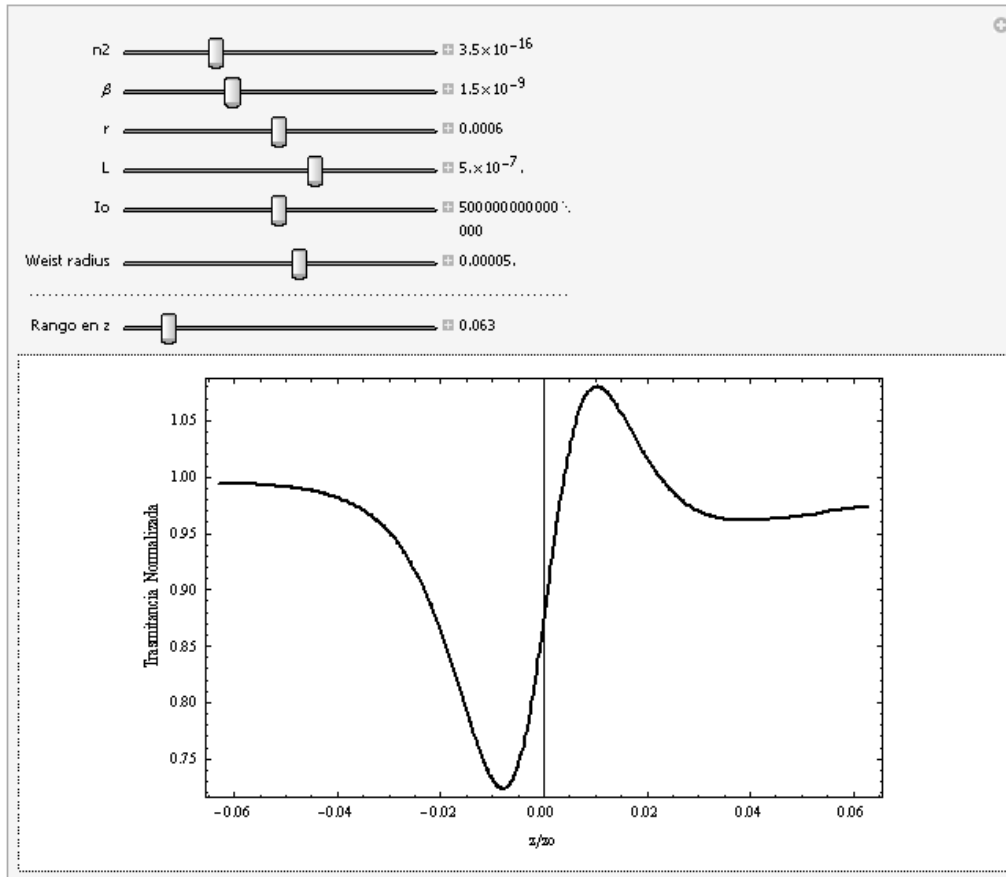


Figura A.6: Programa de estimación de Z-scan con abertura fuera de eje. Nótese la contribución de la absorción no lineal.

```

Iz[I0_, z_, z0_] := I0 / (1 + (z / z0) ^ 2);
α[I0_, z_, z0_, α0_, Is_, β_] := α0 / (1 + Iz[I0, z, z0] / Is) + β Iz[I0, z, z0];
f[I0_, z_, z0_, α0_, Is_, β_, L_] := (α[I0, z, z0, α0, Is, β] - α0) Iz[I0, z, z0] L;
T[I0_, z_, z0_, α0_, Is_, β_, L_] := Sum[(-1 f[I0, z, z0, α0, Is, β, L]) ^ m / (m + 1), {m, 0, 1}];
Manipulate[Plot[T[I0, z, z0, α0, Is, β, L], {z, -zmax, zmax}, PlotRange → Full,
  PlotStyle → {Black, Thick}, Frame → True, FrameTicks → {True, True},
  FrameLabel → {"z/z0", "Trasmittancia Normalizada"}, ImageSize → {600, 400}],
  {{β, 25, "β"}, 20, 30, Appearance → "Labeled"},
  {{L, 0.00003, "L"}, .00001, .00005, Appearance → "Labeled"},
  {{I0, 80, "I0"}, 60, 100, Appearance → "Labeled"},
  {{Is, 525, "Is"}, 500, 540, Appearance → "Labeled"},
  {{z0, .8, "Rayleigh length"}, .5, 1.3, Appearance → "Labeled"}, Delimiter,
  {{zmax, 5, "Rango en z"}, 2, 8, Appearance → "Labeled"}]
α0 = 14 988.8;

```

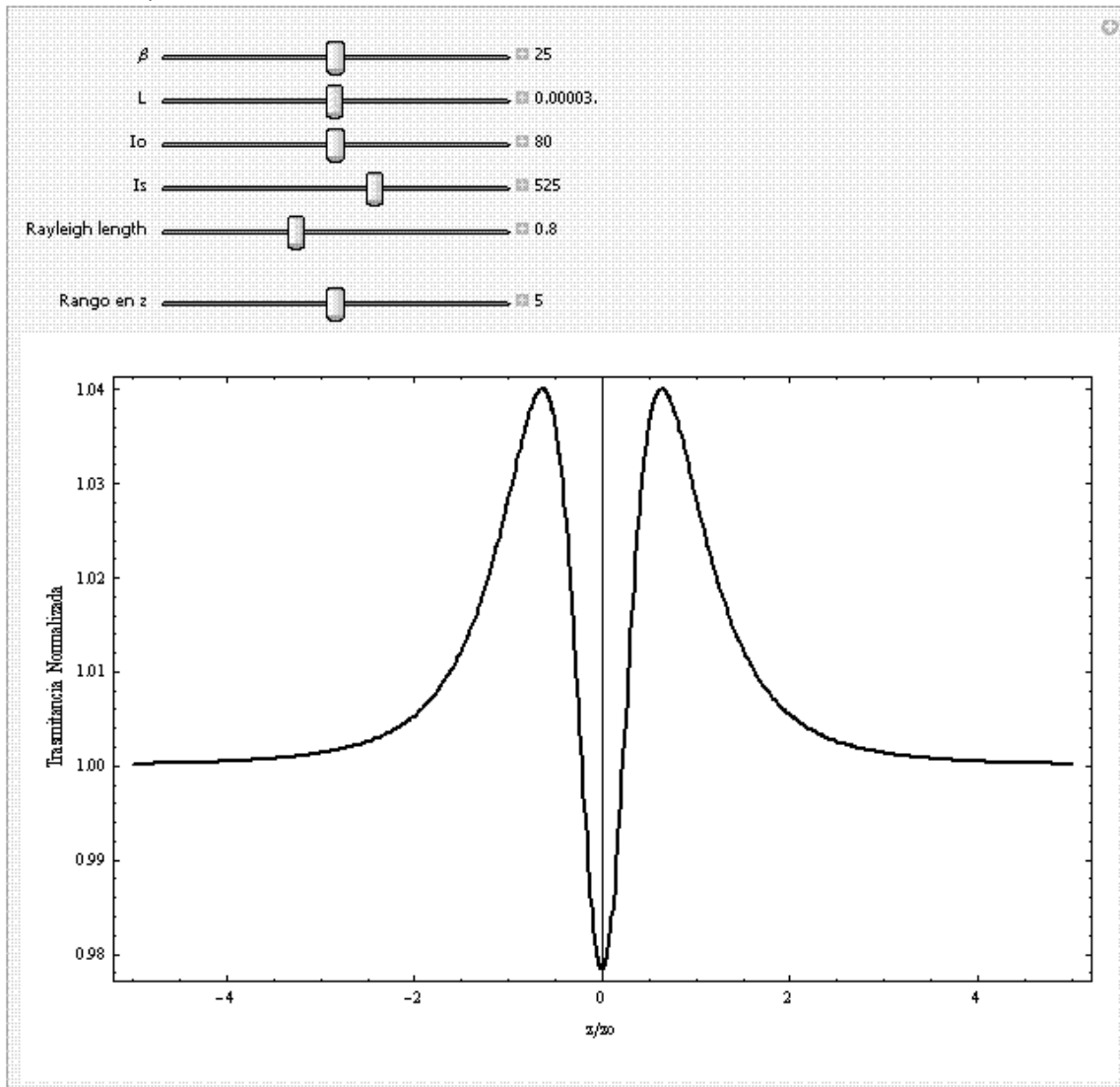


Figura A.7: Programa de estimación de Z-scan sin abertura con la superposición de absorciones no lineales.

```

Z[ω0, λ] := π ω0^2 / λ;
Iz[I0, z, ω0, λ] := I0 / (1 + (z/Z[ω0, λ])^2);
α[I0, z, ω0, λ, α0, Is, β] := α0 / (1 + Iz[I0, z, ω0, λ] / Is) + β Iz[I0, z, ω0, λ];
f[I0, z, ω0, λ, α0, Is, β, L] := (α[I0, z, ω0, λ, α0, Is, β] - α0) Iz[I0, z, ω0, λ] L;
o[ω0, λ, z] := ω0 Sqrt[1 + (z/Z[ω0, λ])^2];
ρ[ω0, λ, z, r] := r / o[ω0, λ, z];
X[ω0, λ, z] := z / Z[ω0, λ];
Δφ[λ, I0, n2, L] := 2 π / λ I0 n2 L;
T[ω0, λ, z, r, I0, n2, L, z_] :=
  1 + 2 Exp[2 ρ[ω0, λ, z, r]^2 ((3 - X[ω0, λ, z]^2) / (X[ω0, λ, z]^2 + 9))] Δφ[λ, I0, n2, L]
  ((X[ω0, λ, z]^2 + 1) Sin[-8 ρ[ω0, λ, z, r]^2 X[ω0, λ, z] / (X[ω0, λ, z]^2 + 9)] +
  2 X[ω0, λ, z] Cos[-8 ρ[ω0, λ, z, r]^2 X[ω0, λ, z] / (X[ω0, λ, z]^2 + 9)]) / ((X[ω0, λ, z]^2 + 9) (X[ω0, λ, z]^2 + 1));
Manipulate[Plot[T[ω0, λ, z, r, I0, n2, L, z] - f[I0, z, ω0, λ, α0, Is, β, L], {z, -zmax, zmax}, PlotStyle -> {Thick, Black},
  PlotRange -> Full, Frame -> True, FrameTicks -> {True, True}, FrameLabel -> {"z/z0", "Trasmisancia Normalizada"}, ImageSize -> {600, 300}],
  {{n2, .00035, "n2 cm²/GW"}, .0002, .0009, Appearance -> "Labeled"}, {{β, .8, "β cm/GW"}, .75, .9, Appearance -> "Labeled"},
  {{r, .06, "r cm"}, .01, .13, Appearance -> "Labeled"}, {{L, 0.000025, "L cm"}, .000015, .000035, Appearance -> "Labeled"},
  {{I0, 720, "I0 GW/cm²"}, 700, 740, Appearance -> "Labeled"}, {{Is, 5600, "Is GW/cm²"}, 5300, 5900, Appearance -> "Labeled"},
  {{ω0, .003, "Weist radius cm"}, .002, .004, Appearance -> "Labeled"}, Delimiter, {{zmax, 02.5, "Rango en z cm"}, 01, 10, Appearance -> "Labeled"}]
λ = .0000532; l = 25;
α0 = 4891.95;

```

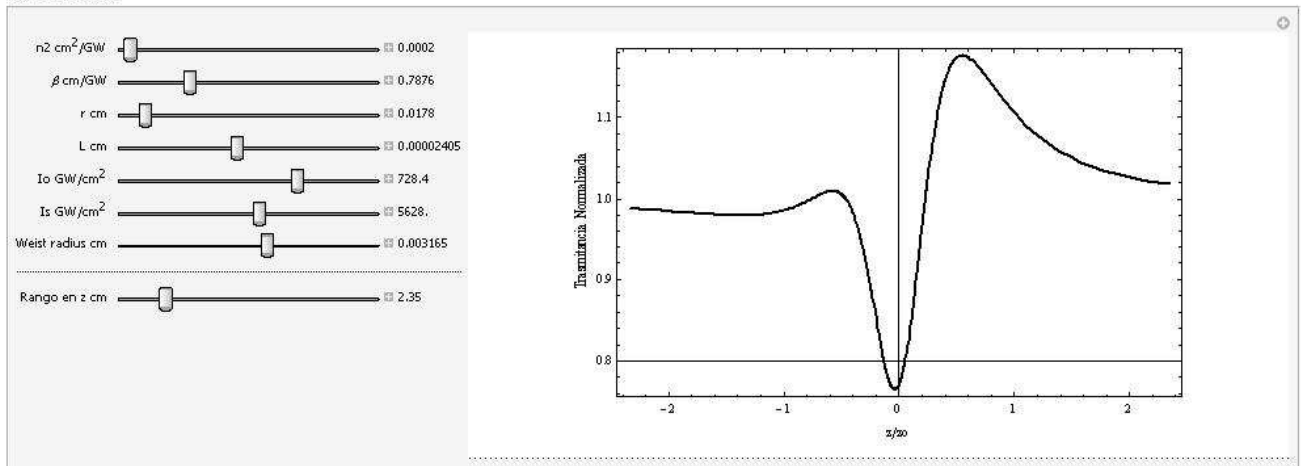


Figura A.8: Programa de estimación de Z-scan con abertura fuera de eje y con la contribución de la superposición de absorciones no lineales.

Bibliografía

- [1] C. Noguez, “Surface plasmons on metal nanoparticles: the influence of shape and physical environment”, *J. Phys. Chem. C.* 111, 3806-3819 (2007).
- [2] A. L. Gonzalez, C. Noguez, G. P. Ortíz and G. Rodríguez-Gattorno, “Optical absorbance of colloidal suspensions of silver polyhedral nanoparticles”, *J. Phys. Chem. B.* 109,17512-17517 (2005).
- [3] J. Zhang, H. Liu, Z. Wang and N. Ming, “Synthesis of gold regular octahedra with controlled size and plasmon resonance”, *Appl. Phys. Lett.* 90, 163122 (2007).
- [4] V. Myroshnychenko, J. Rodríguez-Fernández, I. Pastoriza-Santos, A. M. Funston, C. Novo, P. Mulvaney, M. L. Liz-Marzan and F. J. García de Abajo, “Modelling the optical response of gold nanoparticles”, *Chem. Soc. Rev.*, 37, 1792-1805 (2008).
- [5] X. D. Hoa, A. D. Kirk and M. Tabrizian, “Towards integrated and sensitive surface plasmon resonance biosensors: a review of recent progress”, *Biosens. Bioelectron.* 23(2), 151-160 (2007).
- [6] A. Alù and N. Engheta, “Tuning the scattering response of optical nanoantennas with nanocircuit loads”, *Nat. Photonics* 2(5), 307-310 (2008).
- [7] C.R Henry, “Surface studies of supported catalysts”, *Surface Science Reports* 31, 231-325 (1998).
- [8] A. Mirkin, R. L. Letsinger, R. C. Mucic, J. J. Storhoff, “A DNA-based method for rationally assembling nanoparticles into macroscopic materials”, *Nature* 382, 607-609 (1996).
- [9] A. P. Alivisatos, K. P. Johnson, X. Peng, T. E. Wilson, C. J. Loweth, M. P. Bruchez, P. G. Schulz, “Organization of ‘nanocrystal molecules’ using DNA”, *Nature* 382, 609-611 (1996).
- [10] C. Xie, F. Xu, X. Huang, C. Dong, J. Ren, *J. Am. Chem. Soc.*, 131(35), 12763-12770 (2009).
- [11] J. P. Dowling, “Quantum information: to compute or not to compute”, *Nature* 439 (7079), 919-920 (2006).
- [12] F. Balleto, R. Ferrando, “Structural properties of nanoclusters: Energetic, thermodynamic, and kinetic effects”, *Rev. Mod. Phys.* 77, 371-423 (2005).

- [13] M. Maillard, S. Giorgio and M.-P. Pileni, "Tuning the size of silver nanodisks with similar aspect ratios: synthesis and optical properties", *J. Phys. Chem. B* 107, 2466-2470 (2003).
- [14] A. Oliver, J. A. Reyes-Esqueda, J. C. Cheang Wong, C. E. Román-Velázquez, A. Crespo-Sosa, L. Rodríguez Fernández, J. A. Seman and C. Noguez, "Controlled anisotropic deformation of Ag nanoparticles by Si ion radiation", *Phys. Rev. B* 74, 245425 (2006).
- [15] M. Grzelczak, J. Pérez-Juste, F. J. García de Abajo and L. M. Liz-Marzán, "Optical properties of platinum-coated gold nanorods", *J. Phys. Chem C* 111, 6183-6188 (2007).
- [16] R. Bukasov and J. S. Shumaker-Parry, "High tunable infrared extinction properties of gold nanocrescents", *Nanoletters* 7, 1113-1117 (2007).
- [17] E. Cattaruzza, F. Gonella, *Metal Nanoclusters by Ion Implantation*, in: H. S. Nalwa (Ed), *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, Vol. 5, American Scientific Publishers, 2004, pp. 369-385.
- [18] M. Nastasi, J. W. Mayer, J. K. Hirnonen, "Ion solid interactions: Fundamentals and Applications", Cambridge University Press, 1996.
- [19] A. L. González, J. A. Reyes-Esqueda and C. Noguez, "Optical properties of elongated noble metal nanoparticles", *J. Chem. Phys. C* 112(19), 7356-7362 (2008).
- [20] T. P. Seward III, "Elongation and spheroidization of fase-separated particles in glass", *J Non-Crystalline Solids* 15, 487-504 (1974).
- [21] S. Matsuda, Y. Yazuda and S. Ando, "Fabrication of polyimide-blend thin films containing uniformly oriented silver nanorods and their use as flexible, linear polarizers", *Adv. Matter* 17, 2221-2224 (2005).
- [22] J. A. Reyes-Esqueda, C. Torres-Torres, J. C. Cheang-Wong, A. Crespo-Sosa, L. Rodríguez-Fernández, C. Noguez and A. Oliver, "Large optical birefringence by anisotropic silver nanocomposites", *Optics Express* 16, 710 (2008).
- [23] C. Torres-Torres, J. A. Reyes-Esqueda, J. C. Cheang-Wong, A. Crespo-Sosa, L. Rodríguez-Fernández and A. Oliver, "Optical third order nonlinearity by nanoseconds and picoseconds pulses in Cu nanoparticles in ion implanted silica", *J. Appl. Phys.* 104, 014306 (2008).
- [24] J. A. Reyes-Esqueda, V. Rodríguez-Iglesias, H. G. Silva-Pereyra, C. Torres-Torres, A. L. Santiago-Ramírez, J. C. Cheang-Wong, A. Crespo-Sosa, L. Rodríguez-Fernández, A. López-Suárez and A. Oliver, "Anisotropic linear and nonlinear optical properties from anisotropy-controlled metallic nanocomposites", *Optics Express* 17(15), 12849 (2009).
- [25] C. Kittel, "Introduction to Solid State Physics", 7ma. Edición, J. Wiley and Sons, New York, 1996.
- [26] C. F. Bohren, D. R. Human, "Absorption and Scattering of Light by Small Particles", J. Wiley and Sons, New York, 1983.
- [27] E. A. Coronado, G. C. Schatz, *J. Chem. Phys.* 2003, 119, 3926.

- [28] U. Kreibig, *J. Phys. F: Met. Phys.* 1972, 4, 999.
- [29] B. T. Dreine, *Astrophys. J.* 1988, 333, 848.
- [30] B. T. Dreine, P. T. Flatau, Source Code DDSCAT 6.0, <http://www.astro.princeton.edu/~draine/DDSCAT.html>.
- [31] R. Fuchs, *Phys. Rev. B* 1975, 11, 1732.
- [32] G. Mie, “Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen”, *Ann. Phys.* 25, 377 (1908).
- [33] I. O. Sosa, C. Noguez, R. G. Barrera, *J. Phys. Chem. B* 107, 6269 (2003).
- [34] M. Meier, A. Wokaun, *Opt. Lett.* 8, 581 (1983).
- [35] C. Noguez, *Opt. Mat.* 27, 1204 (2005).
- [36] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, “Solid State Physics”, Saunders, 1976.
- [37] F. Hache, D. Ricard, C. Flytzanis, U. Kreibig, “The Optical Kerr Effect in Small Metal Particles and Metal Colloids: The Case of Gold”, *Appl. Phys. A* 47, 347-357 (1988).
- [38] N. E. Christensen, B. O. Seraphin, “Relativistic Band Calculation and the Optical properties of Gold”, *Phys. Rev. B* 4(10), 3321 (1971).
- [39] P. B. Johnson, R. W. Christy, “Optical constants of the noble metals”, *Phys. Rev. B* 6(12), 4370 (1972).
- [40] A. J. Nozik, “Spectroscopy and Hot Electron Relaxation Dynamics in Semiconductor Quantum Wells and Quantum Dots”, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 52, 193-231 (2001).
- [41] R.T Roos, A. J. Nozik “Efficiency of hot-carrier solar energy converters”, *J. Appl. Phys.* 53, 3813 (1982).
- [42] W. A Tisdale, K. J Williams, B. A. Timp, D. J. Norris, E. S. Aydil, X.-Y. Zhu, “Hot electron transfer from semiconductor nanocrystals”, *Science* 328 (2010) 1543-1547.
- [43] W. S. Pelouch, R. J. Ellingson, P. E. Powers, C. L. Tang, D. M. Szymd, A. J. Nozik, *Phys. Rev. B* 45, 1450 (1992).
- [44] G. L. Eesley, *Phys. Rev. B* 33, 2144 (1986).
- [45] Robert W. Boyd, “Nonlinear Optics ”, 3ra. Edición, Academic Press, 2008.
- [46] J. M. Ballesteros, R. Sernaq, J. Solis, C. N. Afonso, A. K. Petford-Long, D. H. Osborne, R. F. Haglund Jr., *Appl. Phys. Lett.* 71, 2445 (1997).
- [47] H. B. Liao, R. F. Xiao, J. S. Fu, R. Yu, G. K. L. Wong, P. Sheng, *Appl. Phys. Lett.* 70, 1 (1996).
- [48] S. Banerjee, D. Chakravorty, *Appl. Phys. Lett.* 72, 1027 (1998).

- [49] H. G. Silva-Pereyra, J. Arenas-Alatorre, L. Rodriguez-Fernández, A. Crespo-Sosa, J. C. Cheang-Wong, J. A. Reyes-Esqueda, A. Oliver, “High stability of the crystalline configuration of Au nanoparticles embedded in silica under ion and electron irradiation”, *J. Nanopart. Res.* 12:1787-1795 (2010).
- [50] P. D. Townsend, P. J. Chandler, L. Zhang, “Optical effects on ion implantation”, Cambridge University Press, Cambridge, 1994.
- [51] R. F. Haglung Jr., *Mat. Sci. Eng. A* 253, 275 (1998).
- [52] A. Oliver, J. C. Cheang-Wong, J. Roiz, L. Rodriguez-Fernández, J. M. Hernández, A. Crespo-Sosa, E. Muños, “Metallic nanoparticle formation in ion-implanted silica after thermal annealing in reducing or oxidizing atmospheres”, *Nuc. Inst. Meths. Phys. Res. B* 191, 333-336 (2002).
- [53] C. D’Orleans, J. P. Stoquert, C. Estournès, C. Cerruti, J. J. Grob, J. Guille, F. Haas, D. Muller, M. Richard-Plouet, “Anisotropy of Co nanoparticles induced by swift heavy ions”, *Phys. Rev. B* 67, 220101 (2003).
- [54] Vladimir Rodriguez Iglesias, “Caracterización y Propiedades Ópticas de nanocúmulos Elongados”, Tesis para obtener el grado de Doctor en Ciencia e Ingeniería de Materiales, IIM, UNAM, 2008.
- [55] M. Born, E. Wolf, “Principles of Optics”, Pergamon Press, New York, 2007.
- [56] O. Peña, “Estudio de las propiedades ópticas de la silica de alta pureza implantada con iones de Cu”, Tesis para obtener el grado de Doctor en Ciencia e Ingeniería de Materiales, IIM, UNAM, 2007.
- [57] R. L. McCally, *Appl. Op.* 23, 2227 (1984).
- [58] P. B. Chapple, *Opt. Eng.* 33, 2461-2466 (1994).
- [59] P. J. Shayler, *Appl. Op.* 17, 2673-2674 (1978).
- [60] J. M. Khosrofian, B. A. Garetz, *Appl. Op.* 22, 3406-3410 (1983).
- [61] M. A. C. de Araujo, R. Silva, E. de Lima, D. P. Pereira, P. C de Oliveira, *Appl. Op.* 48, 393-396 (2009).
- [62] M. Sheik-Bahae, A. A. Said, T. H. Wei, E. W. van Strylan, “Sensitive Measurement of Optical Nonlinearities Using a Single Beam”, *IEEE J. Quant. Electron.* 26, 760-769 (1990).
- [63] T. Xia, D. J. Hagan, M. Sheik-Bahae, E. W. van Stryland, “Eclipsing Z-scan measurement of Lambda/104 wave-front distortion”, *Opt. Lett.* 29, 317-319 (1994).
- [64] D. V. Petrov, A. S. L. Gomes, C. B. de Araujo, *Opt. Commun. Lett.* 19, 317 (1994).
- [65] D. V. Petrov, A. S. L. Gomes, C. B. de Araujo, “Reflection Z-scan technique for measurements of optical properties of surfaces”, *Appl. Phys. Lett.* 65, 1067-1069 (1994).

- [66] T. Kawazoe, H. Kawaguchi, J. Inoue, O. Haba, M. Ueda, *Opt. Commun.* 160, 125 (1999).
- [67] E. Hecht, A. Zajac, “Óptica”, Fondo Interactivo Americano, 1977.
- [68] X. Liu, S. Guo, H. Wang, L. Hou, “Theoretical study on the closed aperture Z-scan curves in the materials with nonlinear refraction and strong nonlinear absorption”, *Op. Comm.* 197, 431-437 (2001).
- [69] K. Wang, H. Long, M. Fu, G. Yang, P. Lu, *Opt. Express* 18(13), 13874-13879 (2010).
- [70] Y. H. Lee, Y. Yan, L. Polavarapu, Q. H. Xu, *Appl. Phys. Lett.* 95, 023105 (2009).
- [71] J. G. Tiang, W.-P. Zang, G. Zhang, *Opt. Commun.* 107, 415-419 (1994).
- [72] P. B. Chapple, J. Staromlynska, J. A. Hermann, *J. Nonlinear Opt. Phys. Mater.* 6, 251-293 (1997).
- [73] C. S. Mehendale, S. R. Mishra, K. S. Bindra, M. Laghate, T. S. Dharmi, K. S. Rustagi, *Opt. Commun.* 133, 273-276 (1997).
- [74] A. I. Ryasnyansky, B. Palpant, *Appl. Op.* 45, 12, 2273-2276 (2006).
- [75] G. Boudebs, K. Fedus, “Absolute measurement of the nonlinear refractive indices of reference materials”, *J. Appl. Phys.* 105, 103106 (2009).
- [76] F. Hache, D. Ricard, C. Flytzanis, *J. Opt. Soc. Am. B* 3(12), 1647 (1986).
- [77] J. C. Maxwell-Garnett, *Philos. Trans. R. Soc. London* 203, 385 (1904); 205, 237 (1906).
- [78] J. M. Lamarre, F. Billard, L. Martinu, *J. Opt. Soc. Am. B* 25(6), 961 (2008).
- [79] J.-Y. Bigot, V. Halté, J.-C. Merle, A. Daunois, *Chem. Phys.* 251, 181-203 (2000).
- [80] D. Ricard, P. Roussignol, C. Flytzanis, *Opt. Lett.* 10, 511 (1985).
- [81] C. Voisin, N. del Fatti, D. Christofilos, F. Vallée, *JJ. Phys. Chem. B*, 105, 2264-2280, (2001).
- [82] J. Garduño-Mejía, M. P. Hignett, S. R. Meech, *Chem. Phys.* 341, 276-284 (2007).
- [83] J. Garduño-Mejía, M. P. Hignett, S. R. Meech, *Surface Science* 602, 3125-3130 (2008).
- [84] E. Garmire, *IEEE Selected Topics Quantum Electron.* 6, 1094-1110 (2000).
- [85] R. Rangel-Rojo, S. Yamada, H. Matsuda, H. Kasai, H. Nakanishi, A. K. Kar, B. S. Wherrett, *J. Opt. Soc. Am B.* 15, 12, 2937-2945, (1998).
- [86] R. Rangel-Rojo, H. Matsuda, H. Kasai, H. Nakanishi, *J. Opt. Soc. Am B.* 17, 8, 1376-1382, (2000).