



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES**

**“PRODUCCIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE PLATA EN FUNCIÓN DE PARÁMETROS  
DE LA ABLACIÓN LÁSER EN ETANOL”**

**TESIS**

**QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:**

**DOCTOR EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES**

**PRESENTA:**

**MIGUEL ANGEL VALVERDE ALVA**

**TUTOR PRINCIPAL**

**DR. TUPAK ERNESTO GARCÍA FERNÁNDEZ**

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE LA CIUDAD DE MÉXICO**

**MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR**

**DRA. CITLALI SÁNCHEZ AKÉ**

**CENTRO DE CIENCIAS APLICADAS Y DESARROLLO TECNOLÓGICO**

**DR. GUILLERMO SANTANA RODRÍGUEZ**

**INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES**

**CIUDAD DE MÉXICO, FEBRERO, 2016**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**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.

*A mi madre, Santos Sabina Alva López, por su amor incondicional.*

*A mi padre, Eulogio Gregorio Valverde Gil, por su ejemplo de hombre trabajador.*

*A mis hermanos: David Y. Valverde Alva y Juan C. Valverde Alva*

*A Flor Angélica Benites Herrera por ser mi amor y apoyo diario.*

*Porque a pesar de la distancia siempre están presentes.*

## **Agradecimientos**

Quisiera agradecer a la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM). Institución que contribuye a la formación de investigadores, mexicanos y extranjeros, con vocación y valores. Estaré siempre agradecido por las facilidades y enseñanzas recibidas.

Un sincero agradecimiento al Dr. Tupak Ernesto García Fernández. Sus enseñanzas, su paciencia, sus consejos y la confianza hacia mis capacidades contribuyeron a mi formación como investigador. Así mismo hago extensivo el reconocimiento a la Dra. Citlali Sánchez Aké y al Dr. Guillermo Santana Rodríguez, integrantes del comité tutor, por darle seguimiento a mi investigación.

Reconozco el apoyo brindado por los integrantes del laboratorio de Fotofísica y Películas Delgadas del Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico de la UNAM. Agradezco al Dr. Mayo Villagrán Muniz y a la Dra. Rosalba Castañeda Guzmán por sus contribuciones.

Agradezco al Dr. Ciro Márquez Herrera por el apoyo brindado para realizar los análisis de las concentraciones de plata (presentes en los coloides), a través del uso del equipo de absorción atómica. Así mismo, agradezco la colaboración de Héctor Gabriel Silva Pereyra y Ana Iris Peña Maldonado por las facilidades brindadas para realizar los análisis de microscopía electrónica de transmisión (TEM) y de barrido (SEM), respectivamente.

Agradezco la Dr. José Luis Sánchez Llamazares por la ayuda brindada para la elaboración del artículo de investigación.

Agradezco el apoyo brindado en el marco de los proyectos: CONACyT CB 176705, 183770, 155460, CONACyT Fronteras 2015-02-891 y DGAPA-UNAM IG100415. Así como el apoyo brindado por el Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico (CCADET) de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), la Universidad Autónoma de la Ciudad de México (UACM), el ICyTDF, el Gobierno del Distrito Federal-México, la Red de Nanociencias y Nanotecnología del CONACyT y el Laboratorio Nacional de Investigaciones en Nanociencias y Nanotecnología (LINAN, IPICyT).

## Contenido

Dedicatoria

Agradecimientos

1	Resumen .....	5
2	Objetivo general.....	8
3	Objetivos específicos .....	8
4	Lista de abreviaciones .....	9
5	Introducción .....	10
6	Sistema experimental .....	26
7	Resultados y discusión .....	36
7.1	Efecto de la energía $E_{in}$ y del número de pulsos del láser .....	36
7.2	Efecto de la frecuencia de los pulsos del láser.....	68
7.3	Efecto de la condición de enfoque .....	80
7.4	Tabla de resultados .....	92
8	Conclusiones .....	96
9	Apéndices.....	99
9.1	Propiedades ópticas de metales .....	99
9.2	Espectroscopia de absorción atómica.....	105
10	Referencias.....	108
11	Difusión de los resultados .....	119
11.1	Congresos .....	119
11.2	Artículo .....	122

## 1 Resumen

En este trabajo se realizó la síntesis y caracterización de nanopartículas de plata (Ag-NPs) obtenidas por la técnica de ablación con láser pulsado en líquidos. Para realizar la síntesis, la radiación infrarroja con longitud de onda de 1064 nm proveniente de un láser Nd:YAG, fue enfocada sobre la superficie un blanco de plata (sumergido en 10 mL de etanol). Dos sensores piezoeléctricos (con frecuencia central de oscilación de 270 KHz) fueron utilizados para realizar la caracterización *in situ* del proceso de ablación. Un sensor fue adherido al blanco y el otro a la cubeta que contenía los 10 mL de etanol. Los sensores piezoeléctricos permitieron detectar las señales fotoacústicas generadas durante la síntesis de los coloides. Mediante la técnica de fotografía rápida de sombras se estudió la evolución de la burbuja de cavitación, generada como consecuencia de la ablación láser. Se emplearon otras técnicas de caracterización como: espectroscopia ultravioleta visible (UV-Vis), espectroscopia de absorción atómica (AAS, por sus siglas en inglés), fotoacústica pulsada inducida por fluencia baja (FPIFB), transmitancia pulsada (para la longitud de onda de 1064 nm) de los coloides, microscopia electrónica de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés) y microscopia electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés). El trabajo se enfocó al estudio del efecto de los siguientes parámetros del láser: energía ( $E_{in}$ ), número de pulsos, frecuencia de emisión de los pulsos y condición de enfoque ( $Z$ , considerado como el desplazamiento en mm de la superficie del blanco con relación al foco de la lente), en las siguientes características: distribución de tamaños, cantidad de material extraído, valores de RMS de la señal fotoacústica, valores de energía transmitida a través del coloide ( $E_{out}$ ) y tiempo de implosión de la burbuja de cavitación. Las energías consideradas para la síntesis fueron: 10, 20, 40, 60, 80 y 100 mJ. El número máximo de pulsos del láser fue 3001. Las frecuencias de los pulsos del láser fueron: 1, 2.5, 5 y 10 Hz. Las condiciones de enfoque fueron  $Z$  (mm) = 1, 0, -1, -2 y -3, donde los desplazamientos hacia la lente se consideraron negativos y positivos en la dirección contraria.

Se pueden mencionar los siguientes efectos originados por el aumento de la energía  $E_{in}$  (manteniendo los demás parámetros constantes): disminución del tamaño promedio de las Ag-NPs, reducción de la desviación estándar de la distribución de tamaños y aumento de la concentración de plata en los coloides. Independientemente de la energía  $E_{in}$  utilizada para la obtención de los coloides, la dependencia de los valores de RMS de las señales fotoacústicas como función del número de pulsos sugiere que la energía real incidente en la superficie del blanco decae rápidamente

durante los primeros cientos de pulsos, luego de los cuales no se presentan cambios significativos. Los resultados de transmitancia pulsada de los coloides también mostraron un decaimiento rápido durante los primeros cientos de pulsos del láser. El tiempo de implosión de la burbuja de cavitación, que está relacionado con la energía incidente en la superficie del blanco, también decae durante los primeros cientos de pulsos. Experimentos realizados con  $E_{in} = 60$  mJ mostraron que el valor RMS de la señal fotoacústica generada durante la síntesis es proporcional a la eficiencia de la ablación (masa extraída por pulso de láser). Por esta razón, la integral de los valores de RMS de la señal fotoacústica en función del número de pulsos del láser resultó proporcional a la cantidad de plata extraída. Los resultados obtenidos al aumentar la frecuencia en el intervalo de 1 a 10 Hz, con energía fija  $E_{in} = 60$  mJ y manteniendo los demás parámetros constantes, sugieren un incremento de la eficiencia de la ablación, lo cual resulta contrario a lo reportado en las referencias consultadas. Para  $E_{in} = 60$  mJ, se pudo observar que la concentración de plata extraída (presente en los coloides) aumentó, cuando se varió la condición de enfoque  $Z$  en el siguiente orden: +1, 0, -1, -2 y -3. Así mismo, realizar desplazamientos a partir de la posición del foco de la lente ( $Z = 0$ ), conllevó al aumento del valor medio y al ensanchamiento de la distribución de tamaños de las Ag-NPs.

Esta tesis está dividida en las siguientes secciones:

- Resumen.
- Objetivos, donde se presentan el objetivo general y los objetivos específicos de la tesis.
- Lista de abreviaciones, donde se presentan las abreviaciones más utilizadas en el contenido de la tesis.
- Introducción, donde se presentan el marco teórico y resultados reportados por otros autores (estado del arte), que sirvieron de conocimiento previo para la elaboración de esta investigación.
- Sistema experimental, donde se presentan y describen los sistemas experimentales utilizados en este trabajo.
- Resultados y discusión, donde se presentan y analizan los resultados de este trabajo. Esta sección está dividida en subsecciones, las cuales están relacionadas con los efectos de parámetros del láser: (1) Efecto de la energía incidente ( $E_{in}$ ) y del número de pulsos del

láser, (2) efecto de la frecuencia y (3) efecto de la condición de enfoque ( $Z$ ). Así también se presenta una tabla de resultados.

- Conclusiones, donde se presentan las conclusiones del análisis de los principales resultados obtenidos en este trabajo de investigación.
- Apéndices, donde se incluye información complementaria.
- Referencias, donde se muestra la bibliografía que se cita en la tesis.
- Difusión de resultados, donde se muestra aquellos eventos y publicaciones en los que se han presentado los resultados de este trabajo.

## 2 **Objetivo general**

- Mostrar que las técnicas de fotoacústica pulsada y de transmitancia pulsada pueden aportar información novedosa sobre el proceso de obtención de Ag-NPs por ablación láser en etanol. Utilizar estas técnicas para estudiar el efecto de parámetros del láser en la producción de las Ag-NPs.

## 3 **Objetivos específicos**

- Estudiar efectos de la energía incidente ( $E_{in}$ , entre 10 y 100 mJ), el número (hasta 3001), la frecuencia (entre 1 y 10 Hz) y la condición de enfoque ( $Z$ , entre 1 y -3) de los pulsos del láser (1064 nm y 7 ns) en el proceso de producción de Ag-NPs por ablación láser en etanol, en la eficiencia de la ablación, en la concentración de los coloides y en la distribución de tamaños de las Ag-NPs.
- Mostrar que la técnica de fotoacústica pulsada puede ser utilizada *in situ* y en tiempo real para estudiar el proceso de obtención de Ag-NPs por ablación láser en etanol.
- Analizar si existe relación entre parámetros de la señal fotoacústica obtenida durante el proceso de ablación con la energía incidente sobre el blanco, así como con la eficiencia de la ablación y la concentración de las Ag-NPs.
- Estudiar cómo varía el tiempo de implosión de la burbuja de cavitación con el número de pulsos, a través del análisis de las señales fotoacústicas generadas durante la obtención de los coloides.
- Utilizar la técnica de transmitancia pulsada para estudiar como la presencia de las Ag-NPs en los coloides afecta el proceso de obtención de las mismas a medida que se incrementa el número de pulsos del láser.

#### 4 Lista de abreviaciones

Para la escritura de esta tesis, se decidió asignar algunas abreviaciones y símbolos a las palabras más frecuentes. A continuación se presenta la lista correspondiente.

- AAS Espectroscopia de absorción atómica, por las siglas en inglés de “Atomic Absorption Spectroscopy”.
- Ag-NPs Nanopartículas de plata.
- ALPL Ablación láser pulsada en líquidos.
- FPIFB Fotoacústica pulsada inducida por fluencia baja, entendiendo fluencia como densidad de energía de los pulsos del láser.
- Nd:YAG Acrónimo del inglés “neodymium-doped yttrium aluminium garnet; Nd:Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>”.
- RMS Raíz cuadrática media, por las siglas en inglés de “Root Mean Square”.
- SEM Microscopia electrónica de barrido, por las siglas en inglés de “Scanning Electron Microscopy”
- TEM Microscopia electrónica de transmisión, por las siglas en inglés de “Transmission Electron Microscopy”
- UV-Vis Espectroscopia ultravioleta-visible.

## 5 Introducción

En la actualidad la nanociencia y la nanotecnología se encuentran en el centro de atención de la investigación a nivel internacional. Aunque estos conceptos pueden no estar completamente definidos y además pueden evolucionar con el tiempo, actualmente es posible entender la nanociencia como el estudio de los fenómenos y la manipulación de materiales a escala nanométrica y la nanotecnología como el diseño, caracterización y aplicación de estructuras, dispositivos y sistemas complejos mediante el control de la forma, el tamaño y las propiedades de la materia a escala nanométrica [1]. De esta manera la nanociencia y la nanotecnología se relacionan con la ciencia e ingeniería de los materiales. Su importancia radica en que a escalas nanométricas los materiales pueden adquirir propiedades diferentes a las que tienen a escala macroscópica, o realzarlas [1, 2]. Existen varias definiciones de lo que es un nanomaterial. Por ejemplo, La Iniciativa de Nanotecnología Nacional de EE.UU. propuso la siguiente definición: material con dimensiones de aproximadamente entre 1 nm y 100 nm, donde fenómenos únicos permiten nuevas aplicaciones [3]. Así mismo, el Parlamento Europeo en su resolución del 24 de abril del 2009 solicitó a la Unión Europea la introducción de una definición científica y exhaustiva de nanomateriales [4]. En el 2011, la Comisión Europea designada definió el término de la siguiente manera: material natural, secundario o fabricado que contenga partículas, sueltas o formando un agregado o aglomerado y en el que el 50 % o más de las partículas en la granulometría numérica presente una o más dimensiones externas en el intervalo de tamaños comprendido entre 1 nm y 100 nm [4]. Así mismo, la Comisión Europea definió los siguientes términos: (a) Partícula: Parte diminuta de materia con límites físicos definidos. (b) Aglomerado: un conjunto de partículas débilmente ligadas o de agregados en que la extensión de la superficie externa resultante es similar a la suma de las extensiones de las superficies de los distintos componentes. (c) Agregado: una partícula compuesta de partículas fuertemente ligadas o fusionadas [4]. Los Nanomateriales por tanto pueden ser objetos que contengan elementos cuyas dimensiones estén en el intervalo de nanómetros. Estos materiales también son llamados materiales nanoestructurados. Por lo general se utiliza la dimensionalidad como criterio para clasificar a los nanomateriales [5]: (a) De dimensión cero (0-D).- materiales que son más pequeños que 100 nm en todas las direcciones como por ejemplo las nanopartículas. (b) Unidimensional (1-D).- materiales que son más pequeños que 100 nm en dos direcciones como por ejemplo nanotubos y nanoalambres. (c) Bidimensional (2-D).- materiales que son más pequeños que 100 nm en una

dirección como por ejemplo las películas delgadas. El inventario de productos para el consumo, inicialmente creado por el Centro Internacional para Académicos Woodrow Wilson (ubicado en Washington, D.C.), indicó que hasta el año 2014 existían 1814 productos que contenían nanomateriales [6]. El consumo de los mismos se pueden agrupar en categorías como: salud, productos de cuidado personal, electrónica, automóviles, entre otros [6].

Existen varios métodos para obtener nanopartículas, por ejemplo: (a) molienda mecánica de polvos [7, 8], (b) evaporación térmica [9, 10] (en la cual un material es calentado hasta alcanzar la evaporación del mismo, el material evaporado se condensa y se deposita), (c) reducción química [11, 12] (que consiste en disolver una sal del precursor metálico, un reductor y un estabilizante en un líquido) y (d) ablación láser pulsada en líquidos (ALPL). Esta última técnica es la que se utilizó en este trabajo.

Las nanopartículas han sido utilizadas desde hace siglos, como ejemplo se puede citar el famoso vaso de Lycurgus elaborado en el siglo IV DC, que actualmente se encuentra en el museo Británico de Londres, el cual está compuesto por una matriz de vidrio que contiene nanopartículas metálicas de oro y plata [13]. Conforme el tamaño de una nanopartícula disminuye, el número de átomos que la constituyen también disminuye. Por ejemplo, nanopartículas con diámetros de 2 nm, 10 nm y 100 nm están constituidas por un número de átomos del orden de  $10^2$ ,  $10^4$  y  $10^7$  [5]. No obstante, el porcentaje de átomos presentes en la superficie aumenta conforme disminuye el volumen de una nanopartícula. En otras palabras, las nanopartículas presentan una razón superficie/volumen elevada. La razón superficie/volumen como función del radio de una nanopartícula presenta una dependencia de  $r^{-1}$  [5]. Esta razón tiene un impacto drástico en varias propiedades. Por ejemplo en el caso de la plata, aumenta la actividad antimicrobiana [14-16], el punto de fusión decae abruptamente [17], así también la interacción entre los electrones y la luz da lugar al plasmón de superficie [18, 19].

La respuesta óptica de las nanopartículas metálicas se debe al fuerte acoplamiento de la luz con los electrones libres de las mismas a través de los llamados plasmones de superficie [20]. Los plasmones de superficie resultan del desplazamiento de los electrones libres del metal que oscilan colectivamente y crean una densidad de carga superficial temporal. Esta densidad de carga genera campos evanescentes, cuyas intensidades decaen exponencialmente con la distancia. Los electrones

oscilan según frecuencias características, las cuales dependen del tipo de material, tamaño y forma de los mismos y del medio circundante [21]. El desplazamiento de cargas da lugar a una fuerza restauradora que se opone a la fuerza generada por el campo externo, por ello la frecuencia de resonancia depende de la fuerza restauradora. Para el caso de las nanopartículas metálicas, puede haber varias formas de distribuir las cargas en la superficie de las mismas. Esta distribución dependerá de la forma y tamaño de las nanopartículas. Para el caso de nanopartículas metálicas esféricas con diámetros de algunas decenas de nanómetros (obtenidas por ALPL), se ha demostrado que el plasmón de superficie origina un máximo de absorbancia en la región visible del espectro de absorción: cerca de 400 nm para las Ag-NPs [22-24], cerca de 520 nm para las nanopartículas de oro [25, 26] y cerca de 620 nm para las nanopartículas de cobre [27]. Cabe resaltar que la posición del plasmón de superficie depende del tamaño de las nanopartículas y del medio circundante [28-30]. El plasmón de superficie en las nanopartículas metálicas ha sido utilizado para aumentar la sensibilidad de la técnica de espectroscopia Raman [31-33]. Al uso de nanopartículas para mejorar esta técnica se le llama Espectroscopia Raman de Superficie Mejorada (SERS, por sus siglas en inglés).

La plata es un elemento metálico blanco, brillante, dúctil y maleable. Entre los metales se le atribuye la más alta conductividad térmica y eléctrica [34]. Conjuntamente con el oro han sido utilizados desde hace miles de años. Entre los principales usos se puede mencionar: joyería, utensilios, fotografía, divisa monetaria e higiene [34]. Desde la antigüedad se han utilizado artículos de plata para almacenar agua y vino. En el siglo XVIII el nitrato de plata fue ampliamente utilizado para tratar quemaduras y heridas crónicas. No obstante, los reportes sobre los daños a la salud como resultado de la sobreexposición a compuestos de plata [35, 36] y la aparición de medicamentos más eficaces ocasionaron la disminución del uso de plata como desinfectante. Sin embargo, el desarrollo de la nanotecnología permitió descubrir propiedades antimicrobianas mejoradas para la plata en forma de nanopartículas. Se cree que las propiedades antimicrobianas de las Ag-NPs se deben a la liberación de iones de plata y a otros mecanismos como interacciones con el grupo tiol en proteínas y enzimas [37]. Algunos de los usos que se le da en la actualidad a las Ag-NPs son: catalizador [38], agente bactericida [34, 39], para mejorar la conductividad de adhesivos conductivos electrónicos [40] y sensor óptico [41, 42].

La ALPL es una técnica versátil que ha generado gran interés desde la década de los 90, en que fueron publicados los primeros artículos relacionados con la obtención de nanopartículas [33, 43]. La Figura 1 muestra un esquema experimental básico para llevar a cabo la síntesis de nanopartículas por la ALPL. Los elementos indispensables para llevar a cabo la síntesis son: un láser, una lente convergente, un blanco y un solvente. La radiación láser es enfocada con la finalidad de lograr valores de densidad de potencia (energía por unidad de tiempo por unidad de área) por encima del umbral de ablación, que permitan la extracción de material de un blanco sólido sumergido. La ALPL presenta dos grupos de parámetros: parámetros de material (blanco y solvente) y parámetros del láser (energía, longitud de onda, duración del pulso, frecuencia, número de pulsos y condición de enfoque) [44, 45] (Figura 1). Numerosos estudios se han realizado para identificar la influencia de estos parámetros en las características de las nanopartículas [24, 46-54]. La ALPL ha permitido la síntesis de una gran cantidad de nanoestructuras de diferentes materiales como: metales [55-57], semiconductores [58, 59], cerámicas [60, 61], metales magnéticos [62], metales de transición [63] y otros. Existen artículos en los cuales se presentan y analizan varios trabajos realizados con la ALPL [44, 64-69]. Recientemente Barcikowski *et al* realizaron un análisis detallado del acelerado crecimiento de publicaciones y citas [70, 71].

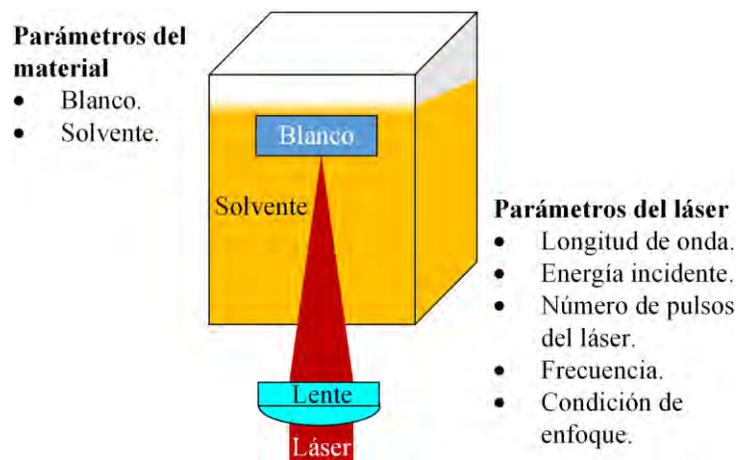


Figura 1. Ejemplo de un esquema experimental básico y listado de parámetros a considerar para llevar a cabo la producción de nanopartículas por la ALPL.

La técnica de ALPL presenta las siguientes ventajas [44, 66, 71-73]:

- Amigable con el medio ambiente.

- Nanopartículas relativamente estables.
- No es indispensable el uso de reactivos químicos.
- Se pueden utilizar blancos de diferentes materiales sumergidos en diferentes líquidos.
- Las nanopartículas quedan contenidas completamente en la solución, la cual es fácil de manipular y así se evita su emisión al ambiente.
- Las nanopartículas pueden ser funcionalizadas *in situ* agregando moléculas de interés al líquido.
- EL tamaño promedio, la distribución de tamaños y la concentración de los coloides dependen de los parámetros de la ALPL.

Las principales desventajas son:

- Baja productividad de nanopartículas en comparación con otros métodos de síntesis [68].
- Poco control del tamaño y formas de las nanopartículas. Pocos reportes han mostrado nanopartículas obtenidas con geometrías diferentes a la esférica [74, 75]. En estos trabajos se utilizaron configuraciones particulares.

Durante la síntesis de nanopartículas por la ALPL se presentan varios mecanismos: la extracción de material, formación del plasma, formación de ondas de choque y la evolución de la burbuja de cavitación [65, 69, 76]. Varios autores han realizado grandes esfuerzos por estudiar los mecanismos antes mencionados, utilizando varias técnicas como: espectroscopia de emisión óptica para estudiar el plasma [77-81], fotoacústica pulsada para identificar las ondas de choque [82, 83], fotografía rápida de sombras para estudiar la cinemática del plasma, de la burbuja de cavitación y de las ondas de choque [76, 84-86], deflexión de haz láser para estudiar la onda de choque y la burbuja de cavitación [87, 88], esparcimiento de luz láser [89, 90], configuración de doble pulso de láser [91] y dispersión de rayos x [92, 93] para ubicar espacial y temporalmente a las nanopartículas. El estudio de estos procesos físicos ha permitido a los autores de las referencias antes citadas plantear hipótesis relacionadas con la formación de las nanopartículas.

Cuando un blanco metálico es irradiado con un pulso de láser con densidad de potencia suficiente puede ocurrir la extracción de material. Esto suele suceder para densidades de potencia superiores a  $10^8 \text{ Wcm}^{-2}$ . Este proceso suele comenzar cuando parte de la energía del pulso del láser es absorbida por los electrones libres del metal [94]. La energía ganada por los electrones conlleva a la termalización del subsistema electrónico (en intervalos de tiempo del orden de 100 fs) [95]. La transferencia de energía a la red cristalina se realiza debido al acoplamiento electrón – fonón en intervalos de tiempo del orden de 1 ps. Se puede asignar una temperatura  $T_e$  al subsistema electrónico y una temperatura  $T_i$  al subsistema de la red cristalina. El tiempo de enfriamiento del subsistema electrónico, el tiempo de calentamiento de la red cristalina y la duración del pulso de láser definen los mecanismos de extracción del material. Para el caso de la ablación con pulsos de láser de duración temporal de nanosegundos, las temperaturas del subsistema electrónico y de la red cristalina son aproximadamente iguales. También se cumple que durante y después de que los electrones han transferido energía a la red cristalina, parte de la energía del pulso láser se disipa dentro del blanco (generación de calor). En este tipo de interacción, hay suficiente tiempo para que la onda térmica se propague dentro del blanco, lo cual conlleva a la fusión del material y posterior evaporación del metal líquido [66]. En el material extraído, principalmente los electrones continúan absorbiendo parte de la radiación del pulso, a través del Bremsstrahlung inverso [94], lo cual incrementa la energía cinética de los mismos y conlleva a una fuerte ionización del material extraído (debido a las colisiones), elevada temperatura y presión. Estos fenómenos dan lugar a la formación del plasma [85, 94].

La principal diferencia al comparar la ablación de un blanco sumergido y la ablación de un blanco en un gas, como por ejemplo el aire, es el confinamiento (o restricción del movimiento) del plasma que se expande en el líquido. Este confinamiento es debido al hecho de que los líquidos presentan mayores densidades y por tanto menores compresibilidades en comparación con los gases. La expansión supersónica del plasma da lugar a la formación de ondas de choque que se propagan hacia el líquido y hacia el blanco [64]. La onda de choque que se propagan en el líquido tienen una rapidez ligeramente mayor a la rapidez del sonido en el líquido. Las velocidad supersónica de la onda de choque decae exponencialmente, según las condiciones experimentales, hasta el valor de la velocidad del sonido en menos de  $2 \mu\text{s}$  [84], y a una distancia menor de 2 mm (aproximadamente) [87]. Yang [67] considera que la onda de choque generada debido a la expansión supersónica del

plasma ocasiona un aumento en la presión del mismo. A este incremento de presión le asigna el nombre de presión inducida por el plasma. Se menciona también que el aumento de presión origina un aumento en la temperatura del plasma, por ello se considera que la onda de choque y el confinamiento del plasma son los “responsables” de que la ablación láser de blancos inmersos en líquidos de lugar a mayores valores de temperatura y presión en comparación con la ablación de blancos en gases. La temperatura y presión que alcanzan estos plasmas confinados suelen ser superiores a 1000 K y de 1 a 10 GPa, respectivamente [94, 96]. Estos altos valores de presión y temperatura en la interfase blanco-plasma dan lugar a una mayor extracción de material [97] y por tanto otro aspecto a resaltar es la alta densidad de las especies (átomos e iones) extraídas. El método más usual para determinar la temperatura del plasma es a través del análisis de las líneas espectrales, obtenidas al aplicar la técnica de espectroscopia de emisión óptica. Por ejemplo, Kumar *et al* [77] analizaron las líneas espectrales (considerando para ello las amplitudes y anchos a media altura de dos líneas espectrales) obtenidas de la ablación de un blanco de aluminio sumergido en agua, debido a la irradiación láser con longitud de onda de 1064 nm y  $55 \text{ Jcm}^{-2}$  y reportaron una temperatura de 4760 K. Una manera de medir indirectamente la presiones generadas por la ablación es ubicando sensores de sonido cerca de la zona a irradiar [98]. Así también algunos modelos han permitido obtener ecuaciones que permiten calcular un valor aproximado de la presión generada en el plasma [67]. Al utilizar imágenes de fotografía rápida, Saito *et al* [80] midieron el volumen de un plasma de grafito sumergido en agua, generado por la irradiación láser de 1064 nm y  $10 \text{ Jcm}^{-2}$ , y del cráter ocasionado debido a la ablación láser. Estas mediciones les sirvieron para reportar una densidad de átomos de carbono de  $6.7 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ . Ellos también compararon la duración del plasma en aire y en agua, reportando que el tiempo de duración del plasma en agua (100 ns) fue 10 veces menor en comparación con el tiempo de vida del plasma en aire. Durante el confinamiento del plasma, los procesos de recombinación radiativa predominan, razón por la cual el espectro de emisión inicialmente es continuo e instantes después es posible visualizar líneas de emisión [77, 94]. Al utilizar las técnicas de espectroscopia de emisión óptica y fotografía rápida, Giacomo *et al* [85] analizaron los cambios de los valores de intensidad y temperatura del plasma como funciones del tiempo. Ellos reportaron que mientras la temperatura en el centro del plasma se mantuvo aproximadamente constante, la intensidad del plasma aumentó en las primeras decenas de nanosegundos y después decayó exponencialmente. Esto conllevó a concluir que el plasma se enfría capa por capa empezando por la interfase plasma-líquido. Durante este enfriamiento se produce la

agregación de átomos y la formación de nanopartículas. Este resultado sugiere que la formación de las nanopartículas se origina decenas de nanosegundos después de la interacción laser-blanco. Durante la expansión del plasma se presenta una transferencia de energía hacia el líquido circundante [64]. Esta transferencia ocasiona la evaporación del líquido en contacto con el plasma, lo cual genera una capa de vapor. Esta capa se encuentra a alta temperatura y presión, razón por la cual se expande en todas direcciones. El vapor se expande hacia el líquido formando una burbuja de cavitación y hacia el blanco. El plasma se encuentra confinado por la capa de vapor y el blanco [94]. Mientras la burbuja de cavitación se forma en el frente del plasma, el material producido es confinado dentro del volumen de cavitación. La rapidez inicial de expansión de la burbuja es mucho mayor que la rapidez de difusión de las nanopartículas dentro de la misma, por lo que la mayoría del material está contenido dentro de la burbuja [94]. La capa de vapor se encuentra restringida en una dirección debido a la presencia del blanco, por ello la forma de la burbuja de cavitación es aproximadamente semicircular. Al analizar imágenes de fotografía rápida es posible conocer la evolución espacial y temporal de la burbuja de cavitación [79, 84, 86, 99], la cual depende de los parámetros del láser. Por lo general, el diámetro máximo de expansión de la burbuja de cavitación se encuentra en el intervalo de 1 a 3 mm y el tiempo de existencia de la misma es desde algunas decenas de microsegundos hasta 1 ms [86, 87], estos intervalos dependen de las condiciones experimentales. Se ha reportado que la burbuja de cavitación se expande y comprime aproximadamente en el mismo intervalo de tiempo y que este mecanismo de expansión-compresión se puede repetir varias veces, disminuyendo progresivamente en cada ciclo el volumen máximo de la burbuja [87, 100]. Cuando la presión en el interior de la burbuja iguala a la presión de saturación del líquido, la burbuja alcanza su volumen máximo [84, 88] y persiste en este estado de máxima expansión durante un intervalo de tiempo mayor en comparación con las etapas de expansión y compresión [94]. Estudios detallados de los cambios en temperatura y presión de la burbuja de cavitación han demostrado que estas variables termodinámicas cambian drásticamente durante las etapas de expansión y compresión sin embargo no se aprecian cambios significativos durante el intervalo en que se alcanzó la expansión máxima [94]. Cuando se ha alcanzado la expansión máxima, las nanopartículas pueden difundirse dentro del volumen máximo de la burbuja de cavitación y por tanto la concentración de las mismas es mínima. Durante la compresión, las nanopartículas son “arrastradas” por la burbuja de cavitación [85]. Se puede considerar que estas nanopartículas actúan como una nube de nanopartículas parcialmente cargadas, de mayor densidad

en comparación con la capa de vapor. Esto significa que la nube de nanopartículas es menos compresible que la capa de vapor, por ello la capa de vapor atraviesa la nube de nanopartículas produciendo la implosión, y por consiguiente las nanopartículas quedan dispersas en el líquido [94]. Varios autores han argumentado que la implosión de la burbuja de cavitación puede también dar lugar a la extracción de material del blanco [101, 102]. La probabilidad de colisión de los átomos, iones y partículas depende de la densidad de la masa extraída [103]. Altas probabilidades de colisión podrían originar nanopartículas de mayores diámetros [103]. La evolución de la burbuja de cavitación depende de varios parámetros, por ejemplo: la energía incidente ( $E_{in}$ ) [88], la temperatura del líquido [104], la presión del líquido [105], de los solutos presentes en la solución [106], de la viscosidad [107] y del espesor del blanco [85, 108]. Durante el colapso de la burbuja de cavitación, la temperatura y presión son elevadas favoreciendo la cristalización de las nanopartículas [102] y la formación de nuevas burbujas de cavitación. Takada *et al* [109] consiguieron aumentar el número de ciclos y controlar la frecuencia de oscilación de la burbuja de cavitación (32 KHz), generada debido a la ablación láser de un blanco de titanio sumergido en agua, aplicando ondas mecánicas de ultrasonido a una frecuencia de 32 KHz. Ellos reportaron que el aumento del número de ciclos de temperaturas y presiones elevadas mejoró la cristalinidad de nanopartículas de oro y permitió obtener mayores concentraciones de los coloides. Algunos autores han utilizado recientemente la técnica de dispersión de rayos x con la finalidad de elucidar la formación de las nanopartículas, en el interior de la burbuja de cavitación [92, 93]. Un haz delgado de rayos x atravesó la burbuja de cavitación, a diferentes alturas (medidas desde la superficie del blanco sumergido) e interactuó con las nanopartículas presentes en el interior de la burbuja de cavitación. Esta interacción ocasionó el esparcimiento de la radiación incidente. Del análisis de los patrones de esparcimiento fue posible identificar dos grupos de nanopartículas: un grupo de nanopartículas primarias pequeñas del orden de 8-10 nm, y un grupo de nanopartículas secundarias del orden de 45 nm (en el caso de nanopartículas de oro) y 60 nm (para el caso de Ag-NPs). Un gran porcentaje de la masa extraída se detectó en forma de nanopartículas primarias, mientras que un porcentaje mínimo (entre un 0.1 y 10 %) correspondió a las nanopartículas secundarias. En el caso de la plata, reportaron que las nanopartículas primarias son abundantes durante la primera expansión y vuelven aparecer durante la expansión de la segunda burbuja de cavitación, generada como producto de la primera implosión. El segundo grupo de Ag-NPs es más abundante después de la implosión de la primera burbuja, lo cual posiblemente fue debido a la agregación de las primeras nanopartículas, debido a la elevada

temperatura y presión que se alcanza durante la implosión. Ellos también mencionaron que un porcentaje de nanopartículas primarias pueden “escapar” de la burbuja de cavitación posiblemente debido a las altas velocidades de las mismas, así también mencionaron que las nanopartículas secundarias son numerosas cerca al blanco y que posiblemente en la etapa final conjuntamente con las nanopartículas primarias se dispersan hacia el líquido. Adicionalmente cabe mencionar que se ha demostrado que como consecuencia de la compresión de la burbuja de cavitación, es posible que algunas nanopartículas se depositen en la superficie del blanco [85, 110]. Soliman *et al* [90] utilizaron la sincronización de las técnicas de fotografía de sombras y esparcimiento de la luz láser para identificar los lugares y los tiempos de formación de las nanopartículas. Un blanco de titanio sumergido en agua fue irradiado con pulsos de láser de 1064 nm, 10 ns y 44 mJ. Pulsos de un segundo láser (680 nm) fueron dirigidos hacia el interior de la burbuja de cavitación con la finalidad de detectar la luz esparcida debido a la presencia de las nanopartículas. La luz proveniente de una lámpara flash permitió capturar, mediante una cámara rápida, la sombra que produjo la burbuja de cavitación y la luz esparcida. Este estudio permitió identificar nanopartículas principalmente en el interior de la burbuja de cavitación, a partir de 200 ns en adelante.

A continuación se presentan varios aspectos relacionados con los efectos de parámetros del láser. Al estudiar el efecto de la longitud de onda de la radiación láser en la síntesis de Ag-NPs por ALPL, Tsuji *et al* [111] demostraron que conforme se incrementa la longitud de onda de un láser de Nd:YAG (manteniendo los demás parámetros fijos), la masa de plata extraída aumenta. Esto se debió básicamente a la absorción de la radiación láser por parte de las Ag-NPs. Ellos sustentaron que la absorción y esparcimiento de la radiación láser incidente, debido a la presencia de Ag-NPs en la trayectoria del láser, fueron mayores conforme disminuyó la longitud de onda de la radiación láser. Con base en sus resultados, ellos argumentaron que una mayor absorción de la radiación incidente también da lugar a aumentar la probabilidad de fragmentación de las nanopartículas, durante la síntesis. Estos resultados sugieren un compromiso, al momento de seleccionar la longitud de onda de los pulsos del láser, ya que se debe elegir entre obtener una mayor productividad u obtener menores tamaños promedios de las Ag-NPs. Varios autores han mencionado y/o supuesto que la eficiencia de la ablación (entendida en la literatura como la masa extraída por pulso de láser) no es constante durante la obtención de coloides por la ALPL [55, 112, 113]. Tsuji *et al* [55] sostienen que durante la síntesis de las nanopartículas se presentan básicamente dos procesos que

afectan al proceso de ablación: (1) el proceso de autoabsorción, donde el material extraído durante la primera parte del pulso de láser interactúa con el resto del pulso y absorbe parte de su energía, (2) el proceso de absorción entre pulsos, donde las nanopartículas formadas por un pulso pueden absorber y esparcir la energía de los siguientes pulsos de láser. Tsuji *et al* plantearon que estos procesos son los que originan cambios en la eficiencia de la ablación durante la obtención de los coloides. Resano-García *et al* [112] argumentaron que durante la ablación una densa capa de nanopartículas se forma cerca del blanco, ocasionando una significativa reducción de la energía incidente en la superficie del blanco, afectando así la eficiencia de la ablación. Dorranean *et al* [51] mostraron que al aumentar la energía incidente del pulso láser (con 1064 nm de longitud de onda y 7 ns de duración) sin variar la separación entre la lente y el blanco, de manera que se incrementa la fluencia desde 1 hasta 3 Jcm<sup>-2</sup> en la superficie de un blanco de plata sumergido, conllevó a disminuir el diámetro promedio de las Ag-NPs e incrementar la cantidad de plata extraída. Ellos argumentan que en este intervalo de fluencias la fragmentación de las nanopartículas es más frecuente conforme aumenta la fluencia [51, 114]. Varios investigadores han estudiado el efecto de frecuencia de los pulsos de láser en la eficiencia de la ablación, en la productividad (entendida en la literatura como la masa extraída por unidad de tiempo) y en otras características de las nanopartículas [50, 60, 115-121]. Como consenso, todos ellos suponen que la eficiencia de la ablación no es afectada por la frecuencia siempre y cuando la burbuja de cavitación generada por un pulso de láser no interactúe con el pulso siguiente. Esto significa evitar temporal y espacialmente la burbuja de cavitación. Considerando frecuencias desde cientos de Hz hasta decenas de KHz, Sajti *et al* [60, 115] (utilizando pulsos de nanosegundos), Wagener *et al* [118] (utilizando pulsos de picosegundos) y Menéndez-Manjón *et al* [120] (utilizando pulsos de femtosegundos), demostraron que la interacción entre la burbuja de cavitación generada previamente por un pulso de láser y un próximo pulso ocasiona una disminución significativa en la eficiencia de la ablación. Ellos sostienen que las nanopartículas presentes en el interior de la burbuja de cavitación pueden absorber y esparcir radiación láser, lo cual origina pérdidas en la energía incidente sobre la superficie del blanco. Por esta razón, ellos plantearon la necesidad de determinar la frecuencia de pulsos de láser más adecuada para obtener la mayor productividad, sin afectar la eficiencia de la ablación. Por otra parte, Nath *et al* [122] demostraron que acercar el blanco, unos pocos milímetros desde la posición del foco de la lente hacia la lente, implica aumentar la cantidad de material extraído y que alejar el blanco con relación a la lente, más allá del foco, implica disminuir la cantidad de masa extraída.

Ellos sugieren que variar la condición de enfoque ( $Z$ , distancia entre el blanco y la lente) puede dar lugar a que el rompimiento óptico se produzca ya sea en el líquido ó en la interfase blanco-líquido. Cabe resaltar que ubicar el blanco en la posición del foco significa obtener la mayor fluencia para la radiación láser. Determinar el valor exacto de la fluencia, energía incidente sobre el blanco sumergido por unidad de área, es complicado debido a que el rompimiento óptico del líquido ocasiona pérdidas en la energía incidente [123]. Las pérdidas ocasionadas por el rompimiento óptico del etanol son menores o no se presentan cuando el blanco se desplaza hacia la lente, desde la posición de enfoque [124]. Cuando el blanco se desplaza alejándolo de la lente más allá de la posición del foco, el rompimiento óptico del líquido ocasiona pérdida de la energía incidente y por ello disminuye la cantidad de material extraído [124]. Esto es debido a que el plasma generado debido al rompimiento óptico del líquido puede absorber la radiación láser incidente [125, 126].

Durante la síntesis de nanopartículas por la ALPL se presentan varias interacciones físicas y químicas. Yang *et al* [67] plantearon 4 mecanismos de reacciones químicas que se presentan durante la síntesis de nanopartículas por la ALPL. El primero se produce en el interior del plasma originado por la ablación del blanco, debido a las interacciones entre los iones y átomos. El segundo mecanismo es debido a que la capa de líquido en “contacto” con el plasma se encuentra a alta temperatura que puede ser considerado como un plasma inducido por plasma, por ello es posible una reacción entre especies de los dos plasmas. Un tercer mecanismo se produce en la frontera entre el plasma y el líquido. El cuarto mecanismo se lleva a cabo en el líquido debido a la interacción de las nanopartículas con las moléculas del solvente.

El efecto fotoacústico fue descubierto y reportado en 1880 por Alexander Graham Bell [127, 128]. Este efecto consiste en la generación de ondas mecánicas de sonido debido a la interacción de la luz con la materia. Esto implica que el material debe presentar un valor de absorbancia significativo para la longitud de onda del haz incidente. Las muestras pueden ser gases, líquidos o sólidos y por lo general se encuentran en alguna cámara o celda, la cual contiene un sensor de sonido. La muestra es iluminada con luz monocromática modulada o pulsada. Si alguno de los fotones es absorbido por la muestra, los niveles energéticos dentro de la muestra son excitados. Posteriormente parte de la energía absorbida es transformada en calor a través de procesos de desexcitación no radiativos [129-131]. En los gases, la absorción de los fotones conlleva a un aumento en la energía cinética

de las moléculas mientras que en sólidos y líquidos se incrementa la energía vibracional. Cuando se tiene muestras líquidas o sólidas es posible medir la producción de calor a través de las variaciones en presión en la misma muestra, por ello se suelen adherir sensores piezoeléctricos [129]. De manera general, existen 5 mecanismos para la generación de señales fotoacústicas [132].

- Ruptura dieléctrica: Mecanismo que ocurre cuando se alcanzan densidades de potencia del orden de  $10^{10} \text{ Wcm}^{-2}$ , que es usual cuando se enfoca la radiación incidente pulsada en la superficie de un blanco. La expansión del plasma generado produce la formación de una onda de choque.
- Vaporización o ablación de material: Vaporización explosiva en el caso de los líquidos y ablación de material en sólidos ocurre cuando se ha superado un umbral determinado por las propiedades térmicas del medio. Cuando se irradia un líquido con pulsos cortos e intensos, la temperatura aumenta localmente por encima del umbral de vaporización produciéndose la nucleación de burbujas de vapor [133, 134]. La ablación de sólidos va acompañada usualmente con la formación de un plasma. La extracción de material origina un cambio de presión, el cual se propaga como un pulso acústico [132].
- Procesos termoelásticos: Cuando se irradia un volumen de material con absorbancia no despreciable y con fluencias bajas (por debajo del umbral de vaporización) se produce un calentamiento local que ocasiona la expansión térmica del medio, lo que da lugar a la formación de ondas acústicas. Las ondas acústicas térmicas son débiles en comparación con las ondas generadas por la ablación.
- Electrostricción: Se presenta debido al desplazamiento de cargas en el interior de un material cuando son expuestas a campos eléctricos y es significativo cuando se tiene materiales que son poco absorbentes de la radiación incidente.
- Presión radiativa: Cuando se irradia una muestra, una fracción de fotones son reflejados e intercambian momento con la superficie. La presión ejercida sobre la superficie ocasiona oscilaciones y por tanto ondas acústicas [135]. Este es el mecanismo más débil en cuanto a la contribución de la señal fotoacústica.

A pesar de que la técnica fotoacústica pulsada aplicada a sistemas nanométricos (por ejemplo coloides) se realiza de manera similar a casos en los que no se presentan nanopartículas, el pequeño volumen de las nanopartículas introduce nuevos fenómenos a considerar, basados principalmente en los efectos de superficie como el plasmón de superficie (en nanopartículas metálicas). Un coloide con nanopartículas metálicas es un sistema en el que las nanopartículas pueden absorber significativamente la radiación en comparación con el solvente. Cuando el coloide es expuesto a radiación pulsada de baja fluencia, la señal fotoacústica inducida por fluencia baja (FPIFB) resulta de la respuesta termoacústica tanto de las nanopartículas como del solvente [136]. Si la fluencia es elevada, la elevada temperatura de las nanopartículas ocasiona la evaporación del líquido circundante dando lugar a la generación de burbujas, las cuales ocasionan amplificación de la señal fotoacústica [136, 137]. González *et al* [137] demostraron que para fluencias menores a la fluencia umbral (fluencia para la cual se presenta la evaporación del líquido circundante a una nanopartícula), la amplitud de la señal fotoacústica, generada por la irradiación de coloides con nanopartículas de oro de 12.5 nm de diámetro, presenta una dependencia lineal con la fluencia y que justamente cuando se alcanza el umbral ( $0.5 \text{ Jcm}^{-2}$ ) es cuando se presenta un cambio en la pendiente. Chen *et al* [138] adujeron que la señal fotoacústica generada debido a la irradiación láser de un coloide con nanopartículas de oro presenta dos contribuciones, tanto de las nanopartículas como del líquido. Ellos mencionan que las nanopartículas absorben eficientemente la radiación incidente de tal manera que se calientan, lo cual da lugar a una transferencia de calor hacia el líquido. Como producto del calentamiento, el líquido se expande contribuyendo significativamente a la señal fotoacústica. Esto último sugiere que el mecanismo para generar una señal fotoacústica a partir de una muestra que contiene nanopartículas metálicas se divide en 3 etapas [139]: (1) Las nanopartículas absorben la radiación láser incidente y rápidamente el volumen de cada nanopartícula se calienta, (2) el calor se transfiere desde las nanopartículas al líquido y (3) el líquido experimenta expansiones térmicas produciendo ondas de presión. En la actualidad la técnica FPIFB, basada en la excitación de nanopartículas metálicas ha permitido desarrollar nuevas líneas de investigación como: imagen fotoacústica [139], en la cual las nanopartículas son utilizadas como agentes de contraste fotoacústico y espectroscopia fotoacústica [140], la que permite conocer la absorción de las muestras en función de la longitud de onda de excitación descartando así el esparcimiento, ya que la radiación esparcida no origina señal fotoacústica. Durante el proceso de ablación de un blanco sumergido parte de la energía incidente del pulso de láser da lugar a la

formación de ondas mecánicas que pueden ser detectadas ubicando sensores, por ejemplo piezoeléctricos, cerca de la zona irradiada. Como se mencionó anteriormente, la interacción entre el pulso de láser y el blanco puede generar un plasma confinado entre el líquido y el blanco. En tales casos se origina una onda de choque que se propaga tanto en el líquido como en el sólido. Posteriormente a esto se origina la burbuja de cavitación cuya implosión también da lugar a una onda de choque. Rin *et al* [82] presentaron uno de los primeros trabajos en el cual se dio uso a la fotoacústica pulsada para detectar las ondas de choque producidas durante la ablación de un blanco sumergido. Ellos ubicaron un hidrófono cerca de la zona de ablación y observaron en las señales fotoacústicas que las ondas de choque generan máximos de presión claramente identificables. Esto abrió la posibilidad de estudiar la evolución de la burbuja de cavitación utilizando las señales fotoacústicas. Vogel *et al* [141] estudiaron el mecanismo de generación de ondas de choque y la formación de la burbuja de cavitación a través de la combinación de las técnicas de fotoacústica pulsada y deflexión de luz láser. Ellos ubicaron hidrófonos cerca de la zona de ablación y un haz laser continuo fue dirigido cerca de la superficie del blanco de tal manera que su trayectoria se desvió debido al cambio en el índice de refracción que originó la burbuja de cavitación durante su expansión. Ambas técnicas sirvieron para detectar las ondas de choque y evidenciar los cambios en la evolución de la burbuja de cavitación. Vogel *et al* resaltaron que la técnica de deflexión láser mostró que los pulsos acústicos correspondientes a la onda de choque tienen duración de decenas de nanosegundos, tiempo que es menor en comparación con los tiempos de respuesta (rise time) de la mayoría de los sensores piezoeléctricos disponibles, por ello la respuesta fotoacústica que obtuvieron fue principalmente la respuesta del sensor. En el 2001, Zhu *et al* [98] plantearon la posibilidad de utilizar la señal fotoacústica para estudiar el proceso de ablación láser en líquidos. Ellos obtuvieron un gran parecido entre las curvas de amplitud pico-pico de la señal fotoacústica y de la razón de extracción de material como funciones de la altura de la columna del líquido sobre un blanco de silicio. Nguyen *et al* [142, 143] demostraron que las amplitudes de las ondas de presión creadas durante la ablación de un blanco sumergido (ubicado en una posición fija) es mayor conforme aumenta la energía incidente. Así mismo, ellos sustentaron que la amplitud de estas ondas de presión generadas debido a la ablación del blanco es mayor cuando se evitan las pérdidas debido al rompimiento óptico del líquido. Es importante enfatizar que es muy limitado el número de referencias en las que se ha utilizado la técnica de fotoacústica pulsada con alta fluencia de los

pulsos del láser para estudiar los cambios en el proceso de ablación durante la síntesis de nanopartículas por la técnica de ALPL.

En esta tesis se reporta la obtención de Ag-NPs a través de la ablación láser de un blanco de plata sumergido en 10 mL de etanol. Se estudió la producción de Ag-NPs en función de parámetros del láser: la energía incidente ( $E_{in}$ ), el número de pulsos, la frecuencia de los pulsos y la condición de enfoque ( $Z$ ). La producción de Ag-NPs implica procesos e interacciones que se presentan durante la obtención de los coloides: la ablación del blanco sumergido, la atenuación de la energía incidente debido a la presencia de nanopartículas de la trayectoria del láser, el esparcimiento de la radiación debido a la presencia de microburbujas (generadas debido a la evaporación del solvente), las pérdidas originadas debido al rompimiento óptico del etanol y la obtención de las nanopartículas. En esta tesis se refiere al proceso de ablación durante la síntesis de las Ag-NPs como el mecanismo relacionado con la extracción de material y con la formación de la burbuja de cavitación, que son afectados principalmente por la disminución de la energía real incidente en la superficie del blanco. Esta disminución puede ser ocasionada por la absorción y/o el esparcimiento de la radiación incidente debido a la presencia de las nanopartículas y/o microburbujas en la trayectoria del haz láser, así también por el rompimiento óptico del líquido. Para llevar a cabo los estudios de los efectos de los parámetros del láser en el proceso de ablación y en las características de las nanopartículas como el diámetro promedio, la distribución de tamaño y la concentración, se utilizaron varias técnicas como: fotoacústica pulsada, transmitancia pulsada, espectroscopia ultravioleta visible (UV-Vis), espectroscopia de absorción atómica (AAS, por sus siglas en inglés) y microscopía electrónica de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés). Se mostrará la utilidad de las técnicas de fotoacústica pulsada y transmitancia pulsada para estudiar los cambios en el proceso de ablación *in situ* y durante la obtención de los coloides.

## 6 Sistema experimental

En los experimentos se utilizaron varios equipos, dispositivos, productos y utensilios, que se muestran en la Tabla 1, junto con sus respectivas abreviaturas.

Tabla 1. Lista de equipos, productos, dispositivos y utensilios utilizados durante el desarrollo experimental.

No.	Símbolo y/o abreviatura	Equipo, dispositivo, producto o utensilio
1	A1	Atenuador de energía Newport modelo 935-10.
2	A2	Atenuador de energía Newport modelo 935-10.
3		Blanco de plata con pureza de 99.99 % (Sigma-Aldrich) y con dimensiones: 1 cm de largo x 1 cm de ancho x 0.2 cm de altura.
4	C1	Cubeta de vidrio con capacidad para 10 mL. Las dimensiones internas fueron: ancho de 1.8 cm, largo de 1.9 cm y alto de 3.2 cm.
5	C2	Cubeta de cuarzo con capacidad para 3 mL y con base de: 1 cm x 1 cm.
6	C3	Cubeta de cuarzo con capacidad para 3 mL y con base de: 1 cm x 1 cm.
7		Cámara de video ultrarrápida, Photron-FASTCAM_SA_Z.
8		Diafragma con una abertura circular de 2 mm de diámetro.
9	E1	Espejo altamente reflectante de la radiación infrarroja de 1064 nm (mayor al 99 %).
10	E2	Espejo altamente reflectante de la radiación de 532 nm (mayor al 99 %).
11		Espectrómetro de absorción atómica Perkin Elmer modelo 3100 equipado con una lámpara de cátodo hueco de plata.
12		Microscopio ESEM FEI-Quanta 200.
13		Microscopio HT-TEM FEI Tecnai F-30 (300 KeV).
14		Equipo de UV-Vis compuesto por: una lámpara y un espectrómetro HR4000CG-UV-NIR de la empresa Ocean

- Optics. Adicionalmente se acoplaron fibras ópticas y lentes pequeñas.
- 15 Etanol de alta pureza (Sigma-Aldrich, número: 277649, CAS 64-17-5).
- 16 Fotodiodo rápido PIN (Thorlabs DET10A, 200-1100 nm, rise time 1 ns).
- 17 Generador de pulsos con retardo BNC (Berkeley Nucleonics Corporation) modelo 575.
- 18 Lente plano-convexa de cuarzo con distancia focal de 7.5 cm.
- 19 Laptop ASUS, procesador Intel (R) core (TM) i7-4700 HQ, 2.40 GHz, memoria RAM de 32 Gb, sistema operativo de 64 bits, fabricante ASUSTeK Computer Inc.
- 20 Láser pulsado de Nd:YAG Continuum Surelite III, con 7 ns de duración del pulso y con longitudes de onda de 1064 nm y 532 nm. Cuenta con separador de armónicos.
- 21 Lámpara LED de luz blanca (100 W), al cual se le acopló filtros neutros para controlar la intensidad de la luz, ya que esta luz es dirigida hacia la cámara de video ultrarrápida.
- 22 Filtros neutros.
- 23 Medidor de energía Scientech Vector modelo S310.
- 24 Osciloscopio 1 Osciloscopio digital de fósforo, Tektronik modelo TDS5054B.
- 25 Osciloscopio 2 Osciloscopio digital de fósforo, Tektronik modelo TDS5054B.
- 26 Sensor piroeléctrico calibrado, Scientech modelo PHD50.
- 27 S1 Sensor piezoeléctrico 1 adherido a C1 (Figura 2). El sensor está constituido por una cerámica de Titanato Zirconato de Plomo (PZT) encapsulado en el interior de un cilindro metálico de 7 mm diámetro y presenta una frecuencia central de oscilación de 270 KHz.
- 28 S2 Sensor piezoeléctrico 2 adherido al blanco (Figura 2), con las mismas características mencionadas para el sensor S1.

29	S3	Sensor piezoeléctrico 3 adherido a C3 (Figura 3), con las mismas características mencionadas para el sensor S1.
30		Cable adaptador GPIB-USB de National Instruments.
31		Sistema mecánico de desplazamiento en dos dimensiones, el cual fue construido acoplando dos motores Thorlabs Z825 y fue controlado utilizando el programa LabVIEW. Este sistema permitió desplazar el blanco, durante la obtención de los coloides, a una rapidez de $357 \mu\text{ms}^{-1}$ .

---

En los experimentos realizados se buscó estudiar el efecto que producen los siguientes parámetros del láser: la energía incidente ( $E_{in}$ ), el número de pulsos, la frecuencia de los pulsos y la condición de enfoque ( $Z$ , distancia entre el blanco y la lente) en el proceso de ablación y en características de las Ag-NPs como: diámetro promedio, distribución de tamaño y concentración.

Como se mencionó en la sección de introducción (sección 5), durante la síntesis de nanopartículas por ALPL, la absorción de la radiación láser origina ondas acústicas (señales fotoacústicas) que pueden ser detectadas ubicando sensores piezoeléctricos cerca de la zona de irradiación. En los resultados de este trabajo se utiliza la amplitud de la raíz cuadrática media (RMS por sus siglas en inglés), que se calcula como la raíz cuadrada del promedio aritmético de los cuadrados de los valores de voltaje de la señal fotoacústica, como medida de la intensidad de la señal fotoacústica. Uno de los logros de este trabajo fue estudiar el proceso de ablación *in situ* utilizando la técnica de fotoacústica pulsada. La Figura 2 y Figura 3, muestran respectivamente los sistemas experimentales 1 y 2, utilizados para llevar a cabo los diferentes estudios. Para obtener los coloides, adquirir las señales fotoacústicas durante la síntesis, analizar la evolución de la burbuja de cavitación y estudiar la transmitancia pulsada a través de los coloides se utilizó el sistema experimental 1. El sistema experimental 2 fue usado para obtener las concentraciones relativas de plata.

A continuación se da la descripción de algunas de las características de funcionamiento y/o preparación de varios de los componentes de los sistemas experimentales.

El láser Nd:YAG utilizado permite modificar la energía emitida ya sea al cambiar el voltaje de alimentación de la lámpara del láser y/o modificando el intervalo de tiempo (en el orden de  $\mu\text{s}$ )

entre el disparo de la lámpara y el funcionamiento del obturador de ganancia Q (Q-Switch); sin embargo, estas opciones implican modificar la duración del pulso del láser. Para obtener valores de energía menores a 100 mJ, es necesario fijar valores de voltajes bajos o tiempos largos entre el disparo de la lámpara y el Q-switch; no obstante, estas condiciones de trabajo suelen generar pulsos de energía no estables. Para obtener radiación láser estable, se fijaron el voltaje de alimentación de la lámpara del láser a 1.47 KV y el tiempo entre el disparo de la lámpara y el funcionamiento del obturador de ganancia Q a 365  $\mu$ s. Esto permitió obtener pulsos de 300 mJ y con duración de 7 ns. Sin embargo, en el trabajo se necesitaron valores inferiores de energía, razón por la cual se utilizaron atenuadores. Los atenuadores permiten reducir los valores de energía sin modificar la duración del pulso del láser. Para el sistema experimental 1 se ubicó el medidor de energía entre el atenuador A1 y el espejo E1 mientras que, para el sistema experimental 2 se ubicó el medidor entre el diafragma y la cubeta C3. El valor de energía medido en estas posiciones se considera como la energía incidente y en el trabajo se representa como “ $E_{in}$ ”. En la Figura 2,  $E_{in}$  es la radiación infrarroja (1064 nm) dirigida hacia el sistema compuesto por la cubeta C1, etanol y el blanco y no varía durante la obtención de un coloide. La energía real incidente en la superficie del blanco no es  $E_{in}$  y varía (disminuye) durante la síntesis debido a los procesos de absorción y esparcimiento ocasionados por las Ag-NPs presentes en la trayectoria del haz.

La cubeta C1 se diseñó utilizando pegamento epóxico y vidrio Corning. Con la finalidad de detectar las señales fotoacústicas durante la obtención de los coloides, se adhirió el sensor S1 a una de las caras laterales de la cubeta C1 y el sensor S2 al blanco. El sensor S2 también cumplió la función de soporte del blanco. Para un secado eficiente del pegamento fue necesario esperar 24 horas.

La frecuencia de disparo de la lámpara del láser, la frecuencia de disparo del Q-switch del láser (que define la frecuencia de los pulsos del láser) y la sincronización de algunos pulsos del láser con el disparador del osciloscopio 1 se controlaron utilizando el generador de pulsos con retardo. Mediante los canales A y B del generador de pulsos (Figura 2) se enviaron señales al láser que permitieron fijar respectivamente la frecuencia de disparo de la lámpara del láser a 10 Hz y la frecuencia de los pulsos del láser a un valor determinado, en el intervalo entre 1 Hz y 10 Hz. Adicionalmente, las señales generadas por el canal C se sincronizaron con los tiempos de salida de algunos pulsos del láser previamente seleccionados (1 señal cada 10 pulsos del láser). Por esta

razón, el canal C fue el disparador del osciloscopio 1. La comunicación entre el osciloscopio 1 y la laptop se realizó mediante un adaptador con Bus de interfaz de uso general, GPIB (General Purpose Interface Bus) y un bus universal en serie USB (Universal Serial Bus) de alta velocidad de la firma National Instruments. Se utilizó el programa MATLAB 2012 para activar el botón de adquisición única del osciloscopio 1, antes de que se genere la señal del canal C (disparador del osciloscopio 1). De esta manera fue posible almacenar en la memoria del osciloscopio 1 las señales fotoacústicas generadas por varios pulsos del láser: 1, 11, 21, 31, ... y 3001, durante la obtención de los coloides.

Para evitar el daño repetitivo en un solo punto del blanco, este se desplazó en el plano XY, en una región de 5 mm x 5mm.

Para determinar el área de ablación en la superficie del blanco se realizó un experimento adicional (utilizando el sistema experimental 1). Al considerar una energía  $E_{in}$  (en el intervalo de 10 mJ a 100 mJ), el blanco fue irradiado a largo de una línea de 5 mm, con 3001 pulsos del láser y 10 Hz. Esto permitió determinar para una separación entre la lente y el blanco de 8.3 cm, el área de ablación como función de la energía  $E_{in}$ .

En la mayoría de los experimentos se mantuvo constante la distancia entre la lente y el blanco a 8.3 cm, la cual está representada como  $Z = 0$  en la escala vertical de desplazamiento (Figura 2). La posición  $Z = 0$  también corresponde a una separación de 1.9 cm entre la base de la cubeta C1 y el blanco. El blanco se desplazó verticalmente solamente cuando se realizó el estudio para determinar el efecto de la condición de enfoque  $Z$ . En tal caso, cuando el desplazamiento del blanco fue hacia la lente los valores de  $Z$  se consideraron negativos y al alejarse de la lente se consideraron positivos. El valor de 8.3 cm, entre la lente y la superficie del blanco, correspondió a la mejor condición de enfoque para  $E_{in} = 10$  mJ.

Se utilizó la técnica de fotografía rápida de sombras para analizar la evolución de la burbuja de cavitación. Para realizar este análisis, se disparó un único pulso del láser. Como se observa en la Figura 2, la luz blanca y continua proveniente de la lámpara LED es atenuada mediante filtros neutros. Esta luz pasa rasante a la superficie del blanco con la finalidad de adquirir la sombra que genera la burbuja de cavitación. Esta sombra es detectada por la cámara ultrarrápida, que fue sincronizada con la salida del pulso láser utilizando el generador de pulsos. Así mismo, se

sincronizó el disparador del osciloscopio 1 para adquirir simultáneamente la correspondiente señal fotoacústica. La comunicación entre la cámara y la laptop se realizó al usar el programa PFV de la propia firma de la cámara (Photron).

Para estudiar el efecto de  $E_{in}$  y del número de pulsos del láser en el proceso de ablación y en la concentración de las Ag-NPs, se consideró:  $E_{in} = 10, 20, 40, 60, 80$  y  $100$  mJ, un número máximo de pulsos del láser de 3001, una frecuencia fija de 10 Hz y el blanco ubicado en la posición  $Z = 0$ .

Para analizar el efecto de la frecuencia de los pulsos del láser en el proceso de ablación y en la concentración de las Ag-NPs, se utilizaron las siguientes frecuencias: 1, 2.5, 5 y 10 Hz. En estos casos se consideró  $E_{in} = 60$  mJ y el blanco estuvo ubicado en la posición  $Z = 0$ .

Para investigar el efecto de la condición de enfoque de la radiación láser sobre la superficie del blanco en el proceso de ablación y en la concentración de Ag-NPs, se consideró: el blanco ubicado en las posiciones  $Z$  (mm) = 1, 0, -1, -2 y -3, una frecuencia fija de 10 Hz y un único valor de  $E_{in} = 60$  mJ.

Como se mencionó anteriormente, la energía real incidente en la superficie del blanco es variable durante la obtención de un coloide. Para el  $n$ ésimo pulso, la energía real incidente en la superficie del blanco debe ser proporcional a la energía transmitida a través del coloide formado por los  $(n - 1)$  pulsos, para ello es necesario retirar el blanco sumergido. Con la finalidad de obtener una noción de los cambios en la energía real incidente en la superficie del blanco durante la obtención de un coloide, se estudió el efecto de la concentración de las Ag-NPs en la transmitancia de los pulsos del láser a través de los coloides. Para realizar este estudio se procedió de la siguiente manera: se obtuvo un coloide (con un determinado número de pulsos del láser), se retiró cuidadosamente el blanco y el sensor S2, se agitó durante 20 segundos la solución coloidal con la finalidad de homogenizarla y se irradió la solución coloidal con diferentes energías (a 10 Hz), en un intervalo de 10 mJ a 100 mJ. La radiación transmitida fue detectada por el sensor piroeléctrico. Con anterioridad se realizó la calibración del sensor piroeléctrico de tal manera que el voltaje máximo de la señal observada en el osciloscopio 1 corresponde a un valor de energía transmitida a través del coloide, a la cual se hace mención de ahora en adelante como  $E_{out}$ . Para determinar el valor de  $E_{out}$  se obtuvo el promedio de 50 señales provenientes del sensor piroeléctrico. El sensor

piroeléctrico Scientech modelo PHD50 conjuntamente con un medidor analógico son los componentes del medidor de energía Scientech Vector S310. Con la finalidad de obtener una mayor versatilidad, para los estudios de transmitancia pulsada, la señal generada por el sensor piroeléctrico fue registrada en el osciloscopio 1 y no se utilizó el medidor analógico.

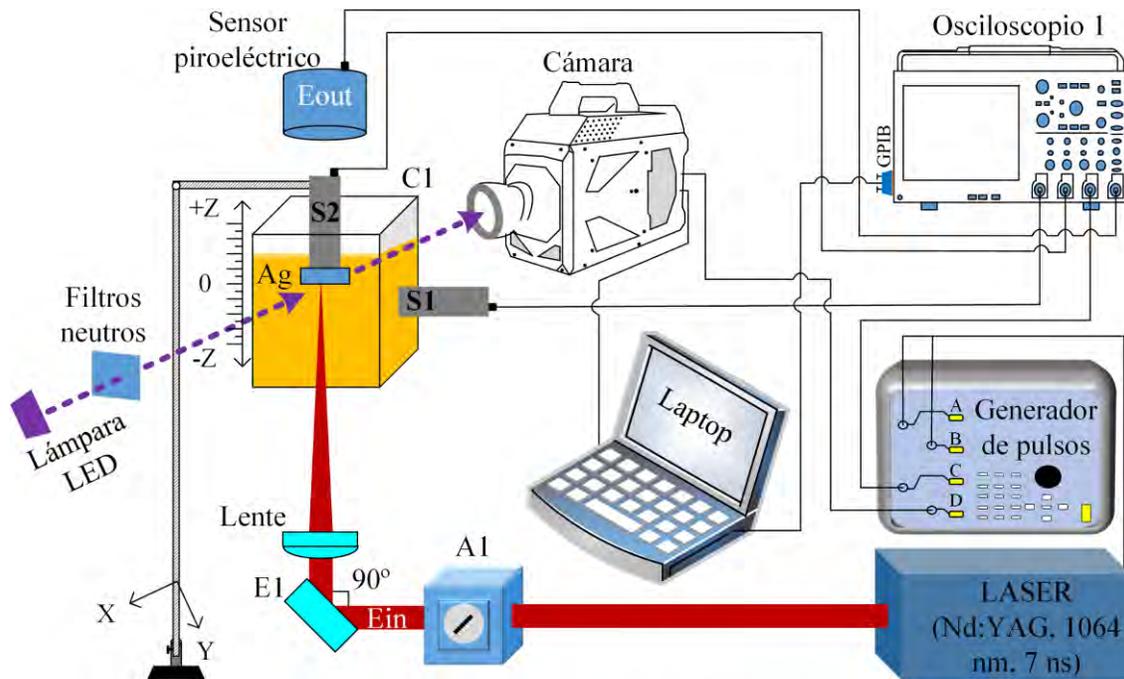


Figura 2. Sistema experimental 1. Con el atenuador A1 se controla la energía incidente ( $E_{in}$ ) del pulso del láser (1064 nm y 7 ns), energía utilizada para realizar la síntesis de las Ag-NPs. S1 es el sensor piezoeléctrico 1, S2 es el sensor piezoeléctrico 2, C1 es la cubeta de vidrio conteniendo 10 mL de etanol y E1 es el espejo reflejante de la radiación infrarroja. La sincronización de los eventos se realizó con el generador de pulsos con retardo. La cámara, los filtros neutros y la lámpara LED fueron instalados únicamente cuando se analizó la evolución de la burbuja de cavitación. El sensor piroeléctrico fue ubicado únicamente cuando se estudió la transmitancia pulsada a través de los coloides. Este sistema experimental permitió realizar los estudios correspondientes al efecto de algunos parámetros del láser:  $E_{in}$ , el número de pulsos del láser, la frecuencia de los pulsos y la condición de enfoque en la concentración de Ag-NPs, así como en el proceso de ablación.

Para conocer la dependencia de la eficiencia de la ablación (cantidad de plata extraída por pulso) como función del número de pulsos, se sintetizaron 14 coloides con los siguientes parámetros (utilizando el sistema experimental 1 mostrado en la Figura 2):  $E_{in} = 60$  mJ, una frecuencia de 10 Hz y un número de pulsos de: 1, 11, 21, 31, 41, 51, 151, 251, 541, 1001, 1501, 2001, 2501 y 3001. Para determinar las concentraciones relativas de los coloides mediante las técnicas de FPIFB y UV-Vis, se utilizó el sistema experimental 2. Adicionalmente, las concentraciones de plata en  $\text{mgL}^{-1}$  fueron determinadas utilizando la técnica de AAS. Esto último permitió verificar la relación lineal

entre los valores de concentración calculados por las tres técnicas. Para realizar los 14 coloides, el generador y el separador del segundo armónico fueron acoplados al láser, esto permitió disponer simultáneamente de las longitudes de onda de 1064 nm y 532 nm. Durante la obtención de cada coloide, se almacenaron en la memoria del osciloscopio 1 las señales fotoacústicas detectadas por el sensor S2. Una vez obtenido un coloide, con un número determinado de pulsos del láser, se procedió a agitar el mismo para lograr la homogenización de los 10 mL del coloide. A continuación se vertió 3 mL tanto en la cubeta C2 como en la cubeta C3, mostradas en la Figura 3. Creemos conveniente distinguir las señales fotoacústicas generadas durante la obtención de los coloides, detectadas por los sensores S1 y S2 mostrados en la Figura 2, con relación a las señales fotoacústicas generadas al irradiar el coloide con radiación láser (532 nm) de baja energía, detectadas por el sensor S3 (Figura 3). Esto es debido a que los mecanismos de generación de las señales fotoacústicas son diferentes. Las señales fotoacústicas detectadas durante la obtención de los coloides se originaron debido a la absorción de la radiación láser enfocada (de 1064 nm) en la superficie del blanco de plata sumergido. Como resultado del enfoque de la radiación se produjeron principalmente la extracción de material, el plasma, ondas de choque y la burbuja de cavitación, tal como se reporta en la literatura [45, 65, 67, 69]. Para el otro caso, la señal fotoacústica se originó al irradiar el coloide contenido en la cubeta C3 (adherida al sensor S3), la cual fue debido a procesos termoelásticos. En este último caso, la energía incidente no enfocada es baja (del orden de 2.6 mJ) y por tanto no se presenta la ablación del coloide, es decir no se genera ondas de choque ni burbuja de cavitación. La solución coloidal se irradió con longitud de onda de 532 nm debido a la absorción significativa de los coloides con Ag-NPs para esta longitud de onda. En este trabajo se refiere como técnica de fotoacústica pulsada inducida por fluencia baja (FPIFB) al procedimiento para obtener la señal fotoacústica de un coloide, al ser irradiado con energía baja que no modifique la misma, representada gráficamente en la Figura 3. Como se muestra en esta figura, al utilizar el atenuador A2 y el diafragma se obtuvo el valor bajo de  $E_{in} = 2.6$  mJ. La sección transversal del haz incidente en la superficie de la cubeta C3 fue de  $0.031$  cm<sup>2</sup>; por tanto, la fluencia utilizada fue de  $0.08$  Jcm<sup>-2</sup> ( $0.8$  mJmm<sup>-2</sup>). Para obtener la señal fotoacústica, se utilizó la señal del fotodiodo como disparador del osciloscopio 2 y se promediaron 100 señales (a 10 Hz). Al encontrar una relación lineal entre las concentraciones de plata de los coloides determinados por la técnica de AAS con los valores RMS de las señales fotoacústicas obtenidas por la técnica de FPIFB, se demuestra que la técnica de FPIFB es útil para determinar la concentración en masa de las Ag-NPs, tal como se publicó en el

artículo [144] (mostrado en la sección 11.2). Al utilizar el equipo UV-Vis, se obtuvieron los espectros de absorción de los coloides contenidos en la cubeta C2. Para la determinación de la concentración relativa de plata, a través de los espectros de absorción, se consideró el valor de la absorbancia a 280 nm. Esta longitud de onda se encuentra en la zona correspondiente a las transiciones entre las bandas 4d y 5sp de la plata. La zona de transiciones entre bandas (energías mayores a 3.8 eV) no cambia significativamente con la forma de las Ag-NPs; no obstante, la intensidad de la misma es sensible a la cantidad de átomos de plata presentes en los coloides [24, 145]. Mafuné *et al* [24], Pyatenko *et al* [46], Tsuji *et al* [55] y Resano-Garcia *et al* [112] son algunos de los autores que han utilizado la absorbancia en la zona de transiciones entre bandas para obtener la concentración relativa de átomos de plata presentes en coloides, obtenidos por la ALPL. El obtener los espectros de absorción de los coloides con Ag-NPs tuvo como finalidades verificar la existencia del plasmon de superficie y calcular la concentración relativa de plata.

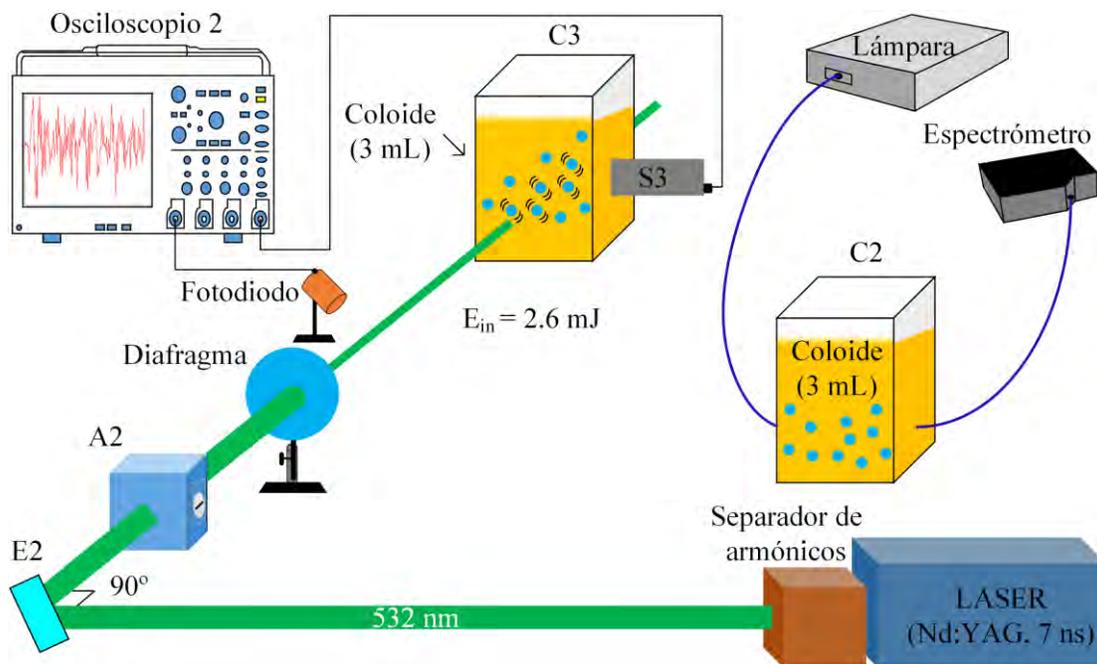


Figura 3. Sistema experimental 2 utilizado para medir las concentraciones relativas de plata mediante las técnicas de FPIFB y UV-Vis. S3 es el sensor piezoeléctrico 3, E2 es el espejo reflejante del segundo armónico del láser (532 nm), C2 y C3 son las cubetas de cuarzo. Se utilizó el atenuador A2 y el diafragma con la finalidad de fijar la energía  $E_{in}$ , sin modificar la duración del pulso láser.

Micrografías por SEM permitieron analizar la morfología del blanco. El análisis de las imágenes de SEM también permitió determinar el diámetro del área de ablación en la superficie del blanco,

después de haber obtenidos los coloides. El tamaño del cráter originado por la extracción de material no es constante durante el proceso de síntesis ya que tampoco lo es la energía real incidente en la superficie del blanco [112].

Las imágenes de las Ag-NPs se obtuvieron por la técnica de TEM en la modalidad de contraste Z. Una vez terminada la síntesis, se depositó 20  $\mu\text{L}$  del coloide sobre una rejilla de cobre recubierta con una película de carbono. La distribución de tamaños se obtuvo contando y midiendo (una por una) el diámetro de las Ag-NPs presentes en las fotografías.

## 7 Resultados y discusión

A continuación se presentan los resultados de este trabajo. A través de la discusión de los mismos se intenta obtener mayor conocimiento de los procesos que permiten la obtención de Ag-NPs por ablación láser en etanol. Los resultados están divididos en 3 subsecciones, donde se muestran efectos que producen parámetros del láser como la energía incidente, el número de pulsos, la frecuencia de los pulsos y las condiciones de enfoque en la producción de las Ag-NPs. Como se verá, la fotoacústica pulsada y la transmitancia pulsada son herramientas útiles para realizar este tipo de estudios.

### 7.1 Efecto de la energía $E_{in}$ y del número de pulsos del láser

En esta sección se presentan los resultados correspondientes al efecto de  $E_{in}$  y del número de pulsos del láser en el tamaño promedio de las Ag-NPs y su distribución de tamaños, en la concentración de plata de los coloides, los valores de RMS de la señal fotoacústica y los valores de la transmitancia pulsada. Los estudios realizados en este trabajo muestran cambios significativos en la eficiencia de la ablación (cantidad de material extraído por pulso del láser) durante la obtención de los coloides. Las técnicas propuestas en este trabajo permitieron identificar cambios en la evolución de la burbuja de cavitación y en la energía real incidente en la superficie del blanco. Resulta notorio que en los trabajos consultados, tanto la fotoacústica pulsada como la transmitancia pulsada no habían sido utilizadas para estos fines o su uso había sido muy limitado. El uso de la técnica de fotoacústica pulsada para estudiar *in situ* los cambios en la eficiencia de la ablación fue lo novedoso de esta sección y permitió la publicación del artículo de investigación, mostrado en la sección 11.2.

El área de ablación en la superficie del blanco se incrementa conforme aumentar la energía  $E_{in}$ . Para las energías  $E_{in}$ : 10, 20, 40, 60, 80 y 100 mJ, los diámetros de las zonas ablacionadas en la superficie del blanco fueron:  $314 \pm 19$ ,  $412 \pm 17$ ,  $459 \pm 15$ ,  $496 \pm 11$ ,  $530 \pm 10$  y  $587 \pm 11$   $\mu\text{m}$ , respectivamente. Estos resultados se obtuvieron del análisis de las imágenes de microscopía electrónica de barrido de las zonas que sufrieron la acción de los pulsos del láser, durante la obtención de los coloides, las cuales se muestran en la Figura 4. Cada traza de ablación mostrada en esta figura se obtuvo al considerar una energía  $E_{in}$ , 3001 pulsos y 10 Hz, tal como se mencionó en la sección experimental.

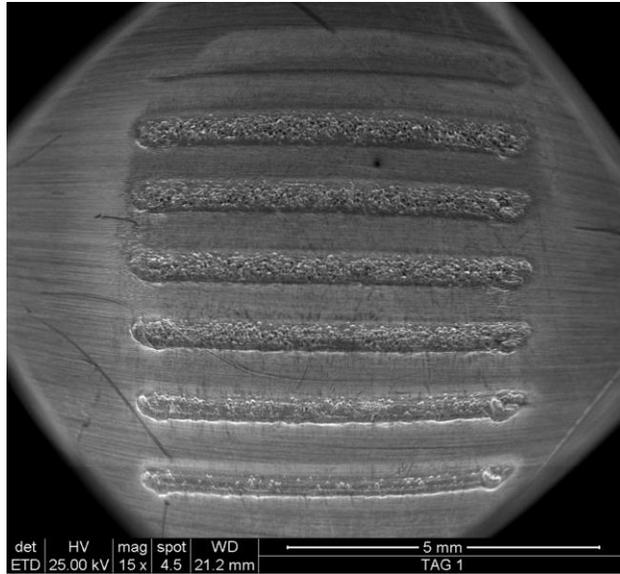


Figura 4. Imagen de SEM de la superficie del blanco utilizado para la síntesis. Las zonas irradiadas, de abajo hacia arriba, corresponden a  $E_{in} = 10, 20, 40, 60, 80$  y  $100$  mJ.

En la Figura 5 se presentan imágenes representativas de la morfología del blanco, después de haber obtenido los coloides. Los cambios observados en la superficie resultan característicos de cuando existe fusión del material, lo cual es una particularidad de la ablación láser con pulsos de nanosegundos [95]. En las superficies de blancos metálicos suelen ser los electrones libres la fuente fundamental de absorción de los pulsos láser con longitud de onda de  $1064$  nm y duración de nanosegundos. La energía absorbida por los electrones es parcialmente transferida a la red cristalina. Este proceso suele ocurrir en escalas de tiempos de picosegundos. Entre otros aspectos, la vaporización del material suele ocasionar una presión de retroceso que favorece la expulsión del material fundido, lo que provoca modificaciones en la superficie. La implosión de la burbuja de cavitación es considerada en la literatura como otro mecanismo de extracción de material del blanco, debido a las altas temperaturas y presiones que permite alcanzar. Durante la compresión e implosión de la burbuja de cavitación, las Ag-NPs pueden ser “arrastradas” a la superficie del blanco, por lo cual es posible observar nanopartículas en la superficie del mismo [85, 110].

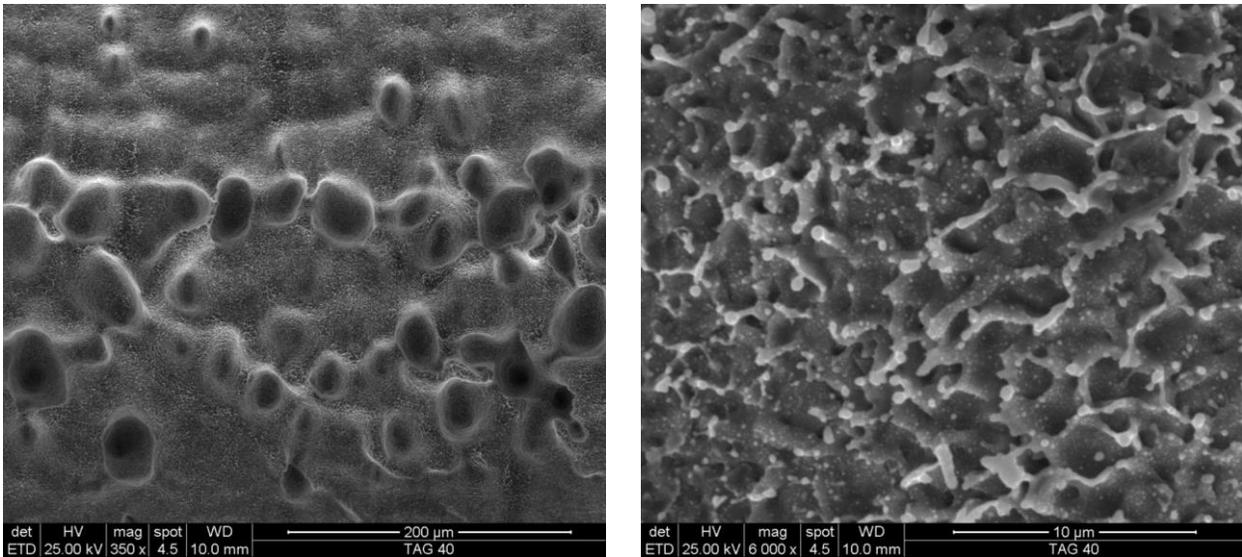


Figura 5. Imágenes representativas de SEM de las zonas del blanco de plata que fueron irradiadas durante la síntesis de los coloides.

La Figura 6 muestra imágenes de TEM de las Ag-NPs sintetizadas con 3001 pulsos del láser, 10 Hz y diferentes energías  $E_{in}$ . En estas imágenes se puede observar que las Ag-NPs presentan geometría esférica, lo cual es usual en la producción de nanopartículas por la ALPL [146]. Los análisis de las imágenes de TEM muestran que el aumento de  $E_{in}$ , entre 10 y 100 mJ, provoca cambios en el diámetro promedio, en la distribución de tamaños y en la concentración de las Ag-NPs. Los diámetros promedios de las Ag-NPs sintetizadas con  $E_{in} = 10$  mJ, 60 mJ y 100 mJ fueron:  $(11.8 \pm 0.3)$  nm,  $(10.8 \pm 0.2)$  nm y  $(8.7 \pm 0.1)$  nm, respectivamente y las desviaciones estándar de las distribuciones fueron: 7.9 nm, 5.4 nm y 4.3 nm, respectivamente. Estos tamaños son mostrados en la Figura 7. Para obtener la distribución de tamaños se utilizó el programa Screen Calliper, el cual permitió medir individualmente el diámetro de cada nanopartícula presente en las series de fotografías. Para las fotografías correspondientes a los coloides sintetizados con  $E_{in} = 10$  mJ, 60 mJ y 100 mJ, fue posible contar: 674, 850 y 1047 Ag-NPs, respectivamente. Estos resultados muestran que el diámetro promedio y la desviación estándar disminuyeron conforme aumentó la energía  $E_{in}$ . Lo anterior puede explicarse al tomar en cuenta que las Ag-NPs formadas por los primeros pulsos del láser y que se encuentran en la trayectoria del haz pueden absorber la energía de los siguientes pulsos, lo cual podría ocasionar la fragmentación de las mismas. Esto último es más probable cuanto mayor es la energía  $E_{in}$  [51].

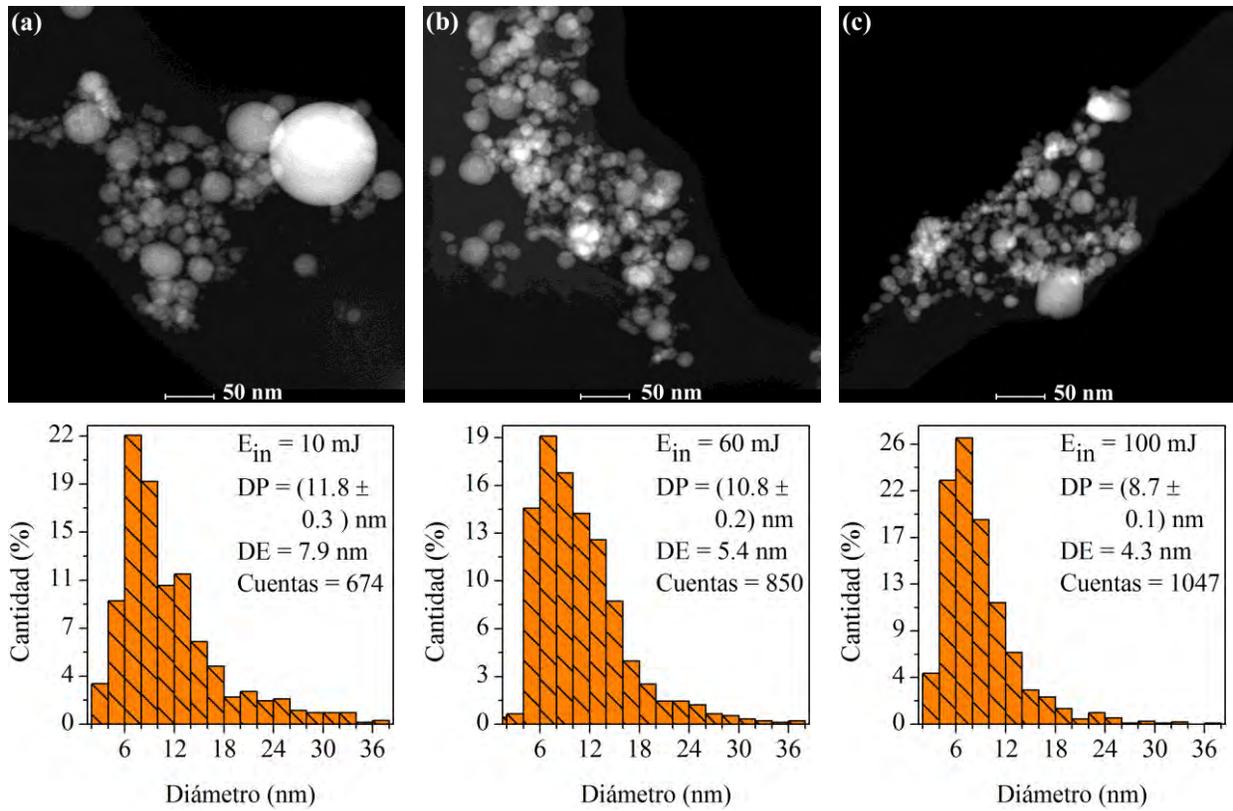


Figura 6. Imágenes de TEM y las respectivas distribuciones de tamaños de las Ag-NPs obtenidas con las energías  $E_{in} = 10$  mJ (a), 60 mJ (b) y 100 mJ (c). En cada figura, “DP” es el diámetro promedio y “DE” es la desviación estándar de la distribución de tamaños de las Ag-NPs.

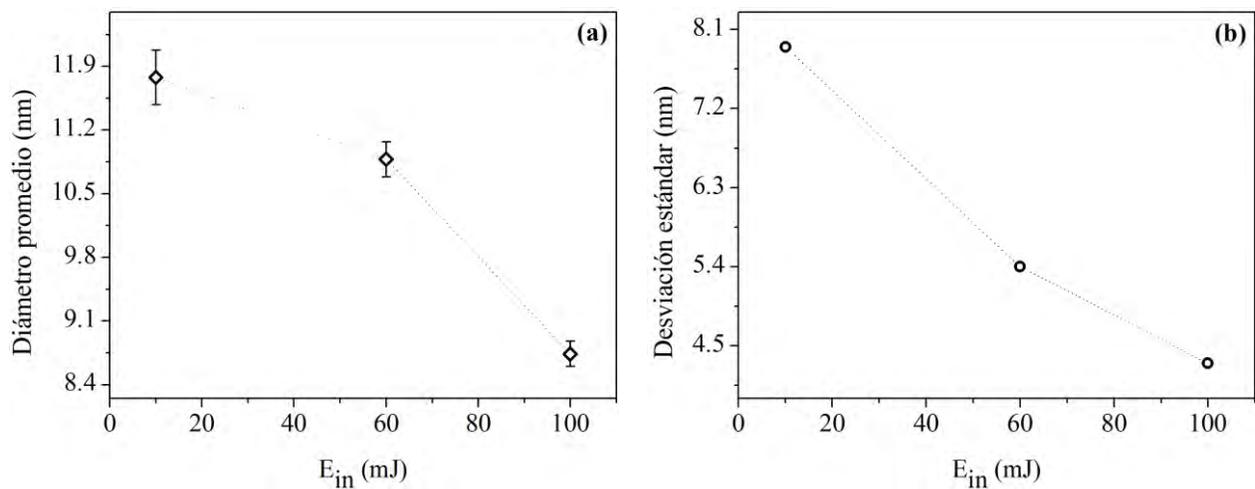


Figura 7. (a) Diámetro promedio como función de  $E_{in}$ . (b) Desviación estándar de la distribución de tamaños de las Ag-NPs como función de  $E_{in}$ .

La geometría esférica y los tamaños promedios de las Ag-NPs reportados en este trabajo dan como resultado propiedades ópticas como el plasmón de superficie, que puede relacionarse con un pico característico en los espectros de absorción de los coloides. Los espectros de absorción de los coloides con Ag-NPs obtenidos con 1200 pulsos y 10 Hz se pueden observar en la Figura 8. En esta figura, para cada espectro se observa un máximo de absorbancia, el cual es característico de Ag-NPs esféricas [22-24, 47]. Los coloides sintetizados con 3001 pulsos y elevadas energías ( $E_{in} = 80$  y 100 mJ) presentaron altas concentraciones de Ag-NPs que no permitieron la detección por parte del equipo UV-Vis utilizado, debido a la saturación del mismo.

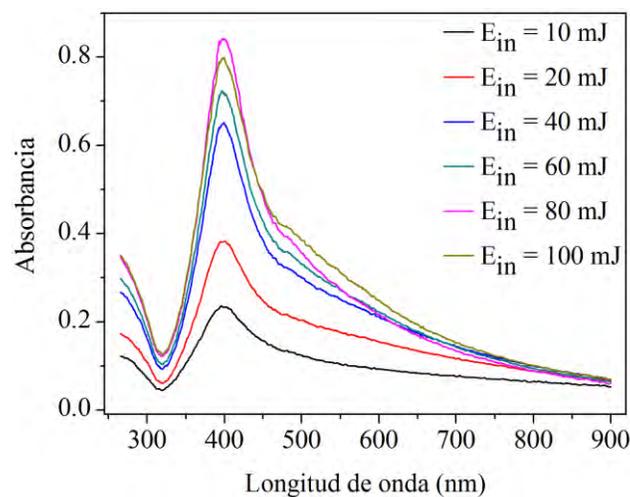


Figura 8. Espectros de absorción de los coloides con Ag-NPs, obtenidos con 1200 pulsos y diferentes energías  $E_{in}$ .

Con frecuencia se han utilizado los valores de absorbancia correspondientes al intervalo de longitudes de onda en donde se presentan las transiciones entre las bandas 4d y 5sp de la plata para relacionarlos con valores relativos a la cantidad de plata presente en un coloide [24, 46, 55, 112]. Esto es debido a que la forma del espectro de absorción en este intervalo de longitudes de onda no cambia significativamente con el tamaño de las Ag-NPs; sin embargo cambios en las concentraciones de Ag-NPs generan cambios proporcionales en los valores de absorbancia [24, 145, 147]. Las transiciones entre las bandas 4d y 5sp de la plata se presentan a partir de la energía umbral de 4 eV ( $\sim 310$  nm) [148, 149]. Esto implica que el área bajo el espectro de absorción, en el intervalo de longitudes de onda desde 280 nm hasta 310 nm (correspondiente a las transiciones interbandas), es una medida relativa de la concentración de plata presente en los coloides. En la

Figura 9a se presenta la dependencia del área como función de  $E_{in}$ . La tendencia observada en esta figura sugiere que la cantidad de plata extraída aumenta progresivamente, lo que coincide con lo reportado en la literatura [24, 150]. Al parecer este incremento tiende a una saturación. Mafune *et al* [24] demostraron que incrementar la energía  $E_{in}$  a valores mayores en comparación con el valor de saturación puede implicar la disminución de plata extraída. En la Figura 9b se presenta la relación lineal que existe entre el valor de absorbancia a 280 nm y el área que corresponde al intervalo donde se presentan las transiciones interbandas. La mejor recta fue  $Y = m \cdot X + b$ ; donde  $m = (0.04 \pm 0.00) \text{ nm}^{-1}$  y  $b = (0.01 \pm 0.00)$  y el coeficiente de correlación de Pearson fue 0.99. Esta relación lineal sugiere que se puede considerar la absorbancia a 280 nm como una medida relativa de la cantidad de plata presente en un coloide, por ello de ahora en adelante se considerará el valor de la absorbancia. Más adelante se verifica la relación lineal entre los valores de absorbancia a 280 nm con los valores reales de concentración, obtenidos mediante la técnica de AAS.

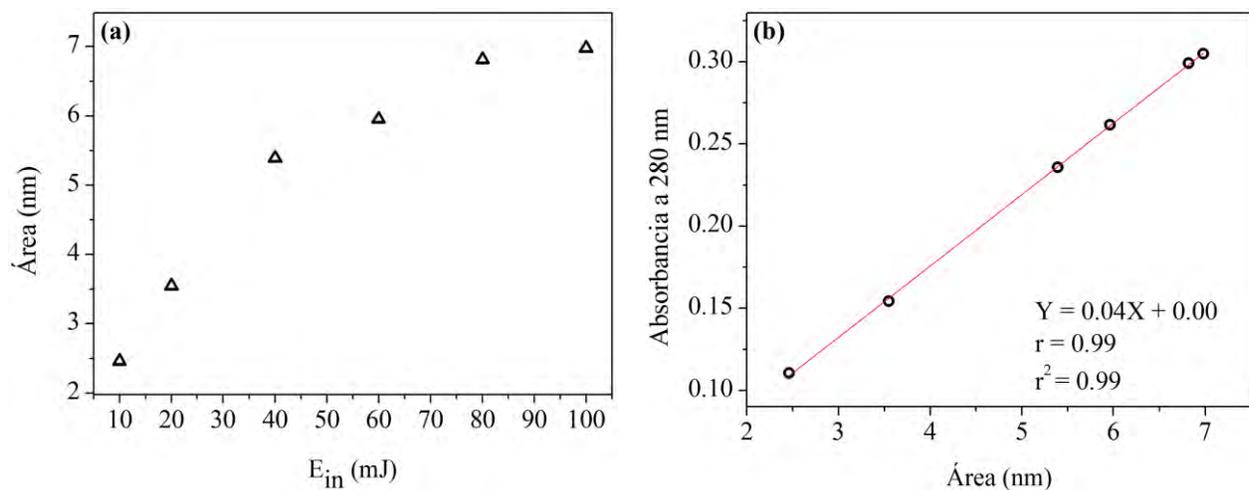


Figura 9. (a) Área del espectro de absorción, en el intervalo de longitudes de ondas desde 280 nm hasta 310 nm (correspondiente a las transiciones interbandas), como función de  $E_{in}$ . (b) Absorbancia a 280 nm vs el área correspondiente a las transiciones interbandas.

En la Figura 10, se presentan los valores de concentración de plata de los coloides después de 3001 pulsos del láser (frecuencia de 10 Hz). Debido a la falta de disponibilidad del equipo de AAS, no se cuenta con los datos correspondientes para  $E_{in} = 80 \text{ mJ}$  y  $100 \text{ mJ}$ . No obstante, por lo expuesto previamente es de esperar que estos valores tengan un comportamiento similar a los presentados en la Figura 9. La dependencia de la concentración como función de  $E_{in}$  no es lineal debido las pérdidas ocasionadas por los procesos de absorción y esparcimiento de la radiación de los pulsos del láser.

Es de esperarse que una mayor concentración de Ag-NPs ocasione mayores pérdidas. Además, aunque  $E_{in}$  mantiene su valor fijo durante la síntesis de los coloides, la energía real incidente sobre la superficie del blanco no es constante.

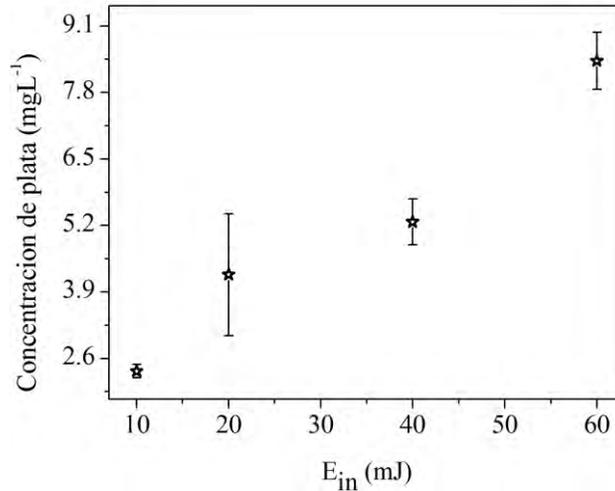


Figura 10. Concentración de los coloides, obtenida por espectroscopia de absorción atómica, como función de  $E_{in}$ . Los coloides fueron obtenidos con 3001 pulsos del láser emitidos a una frecuencia de 10 Hz.

La evolución de la burbuja de cavitación se estudió a través de las técnicas de fotografía rápida de sombras y fotoacústica pulsada. Para este estudio se dirigió un único pulso del láser en la superficie del blanco, tal como se especificó en la sección 6. La evolución de la burbuja de cavitación comprende las siguientes etapas: expansión, máxima expansión (máximo volumen), compresión e implosión [94]. Adicionalmente, la implosión de la burbuja de cavitación puede dar lugar a una segunda burbuja de cavitación, la cual puede experimentar nuevamente las etapas antes mencionadas. Este mecanismo se puede repetir varias veces según las condiciones experimentales [86]. Uno de los primeros trabajos publicados y relacionado con el uso de la técnica de fotoacústica pulsada para el estudio del proceso de ablación de blancos sumergidos en líquidos lo realizaron Rink *et al* [82]. Ellos detectaron 3 máximos de presión en sus señales fotoacústicas, los cuales fueron relacionados con las ondas de presión que se generan como producto del proceso de ablación. El primer máximo fue relacionado con la expansión supersónica del plasma. Los otros máximos fueron relacionados con dos implosiones de la burbuja de cavitación. De manera similar otros autores también han reportado el uso de la señal fotoacústica para determinar el momento de la implosión de la burbuja de cavitación generada por la ALPL [82, 83, 108, 141].

En la Figura 11, se relacionan fotografías obtenidas de la evolución de la burbuja de cavitación generada con una energía  $E_{in} = 60$  mJ, para el primer pulso, con la correspondiente señal fotoacústica. En la Figura 11a y b se puede observar la burbuja de cavitación ya formada y expandiéndose. En la Figura 11c, se presenta la máxima expansión de la burbuja de cavitación. En la Figura 11d se muestra la contracción de la burbuja de cavitación y en la Figura 11e se presenta el momento previo a la implosión. Para el tiempo  $t_5 = 650$   $\mu$ s, correspondiente a la Figura 11e, la presión ejercida sobre el blanco ocasionan un aumento progresivo en la señal fotoacústica (ver Figura 11g). La Figura 11f muestra el momento de la implosión de la burbuja de cavitación. La implosión ocasiona un segundo máximo de presión (o mínimo voltaje) en la señal fotoacústica (ver Figura 11g). La Figura 11g muestra la señal fotoacústica detectada por el sensor S2, en la cual se pueden observar dos mínimos correspondientes a dos momentos con máximos de presión: el primer máximo ocasionado por la expansión supersónica del plasma y el segundo máximo ocasionado por la primera implosión de la burbuja de cavitación. De esta manera se confirma que las señales fotoacústicas permiten identificar claramente el momento de la primera implosión, incluso con mayor precisión que la que se puede obtener con fotografía rápida. Específicamente en este trabajo el resto de las implosiones no pudieron ser detectadas. Quizás resulte interesante mencionar que en el desarrollo de este trabajo primero se obtuvieron estos resultados con sus interpretaciones y solo después se pudo corroborar que ya era un hecho conocido la posibilidad del uso de la señal fotoacústica para determinar el tiempo de implosión de la burbuja de cavitación.

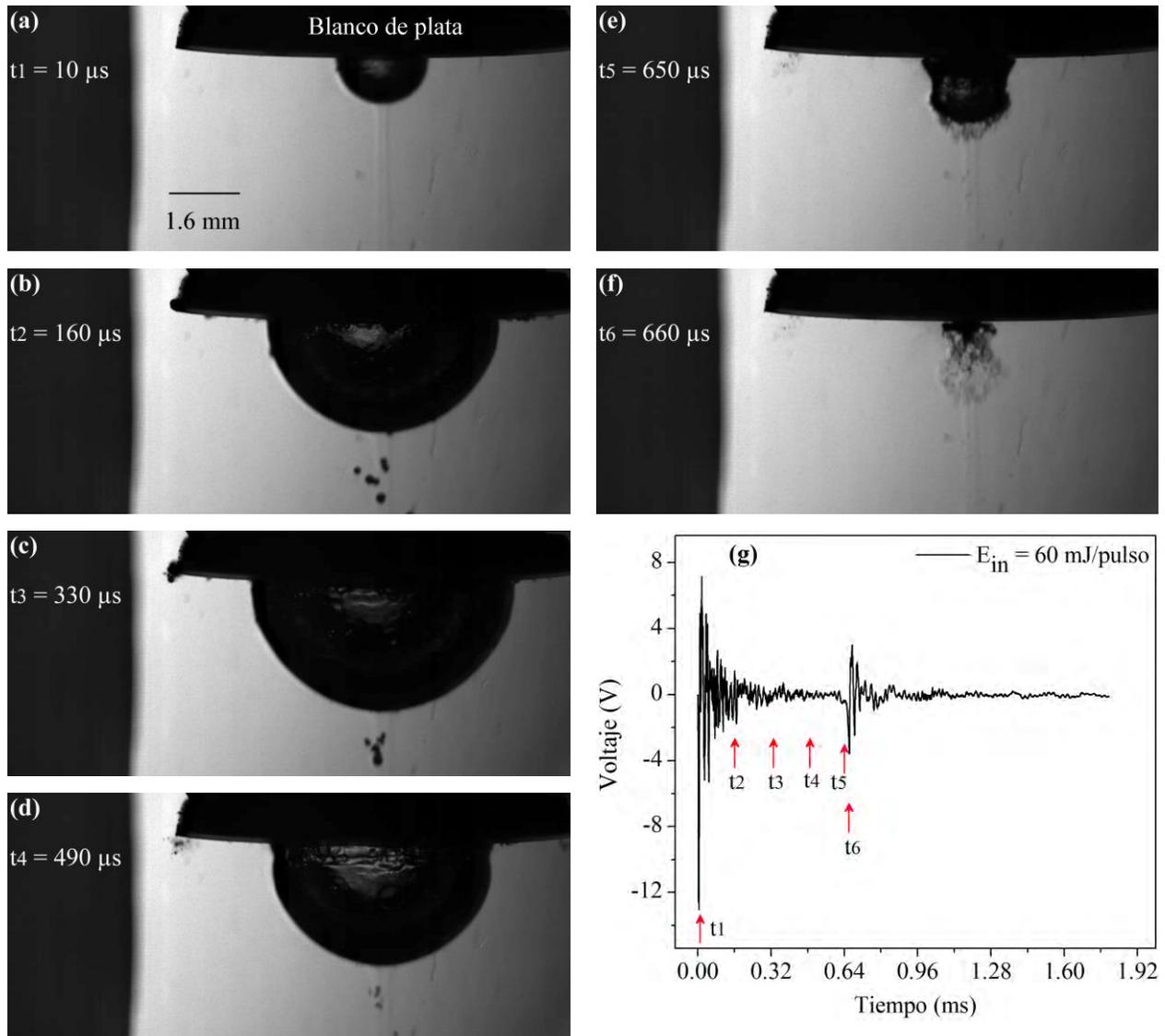


Figura 11. Evolución de la burbuja de cavitación y su relación con la señal fotoacústica (detectada por el sensor S2), ambas correspondientes al primer pulso del láser con  $E_{in} = 60 \text{ mJ}$ . En las imágenes de fotografía rápida se incluye el tiempo correspondiente a la captura, los cuales son identificados en el gráfico correspondiente a la señal fotoacústica.

En la sección de introducción, sección 5, se mencionaron los principales posibles mecanismos que pueden contribuir a la señal fotoacústica. Al tomar en cuenta las condiciones experimentales de este trabajo, consideramos que los siguientes mecanismos: la ablación de material, la vaporización explosiva y los procesos termoelásticos, son los que principalmente contribuyen a la señal fotoacústica. La interacción del láser con el blanco sumergido da lugar a la evaporación de material que al continuar interactuando con el láser permite la formación del plasma, el cual se expande

generando ondas mecánicas. La fluencia alta del láser y las altas temperaturas alcanzadas también pueden provocar la evaporación explosiva del solvente, por lo cual es posible observar un número apreciable de microburbujas durante la síntesis. La implosión de la burbuja de cavitación puede ocasionar nuevamente la extracción de material del blanco y en consecuencia una segunda onda de choque. Lejos del blanco, donde la fluencia del láser es baja, se presentan procesos termoelásticos debido a la absorción de la radiación, ya sea por el solvente o por las Ag-NPs presentes en el coloide. Adicionalmente, después de cientos de pulsos, la radiación láser incidente puede fragmentar a las nanopartículas presentes cerca del blanco, lo cual también puede contribuir a la señal fotoacústica. Por todo lo mencionado es posible notar lo complejo que resulta la interpretación de las señales fotoacústicas generadas durante la obtención de los coloides por la ALPL.

El hecho observado en la Figura 11, de que el tiempo correspondiente a la imagen de la primera implosión de la burbuja de cavitación resulta igual al tiempo correspondiente al segundo mínimo de la señal fotoacústica, se comprobó repetidamente para diferentes energías  $E_{in}$  y diferentes números de pulsos. Si bien es cierto que el tiempo de la primera implosión de la burbuja de cavitación se puede determinar mediante el uso de la técnica de fotografía rápida de sombras, el uso de la señal fotoacústica es más versátil, económico y con mejor resolución temporal. La resolución temporal de la señal fotoacústica fue de 40 ns mientras que las fotografías fueron capturadas con intervalos de 10  $\mu$ s. Por esta razón, en este trabajo, se aprovechó esta ventaja para estudiar los cambios en la evolución de la burbuja de cavitación y por ende las variaciones en el proceso de ablación durante la obtención de los coloides. Demostrada la ventaja que implica utilizar el análisis de la señal fotoacústica, detectada por el sensor S2, para identificar el momento de la primera implosión, ahora se procederá a analizar el efecto de  $E_{in}$  en la evolución de la burbuja de cavitación.

En la Figura 12, se muestran las series de fotografías y la señal fotoacústica correspondientes a la evolución de la burbuja de cavitación originada por el primer pulso para  $E_{in} = 10, 20, 40$  y  $60$  mJ. Cada serie está compuesta por 996 fotografías, las cuales se obtuvieron con tiempos de 1.25  $\mu$ s y con intervalos de 10  $\mu$ s. En las series de fotografías no fue posible identificar las ondas de choque generadas por la expansión supersónica del plasma y la implosión de la burbuja de cavitación, reportado en la literatura [84, 88, 89, 142]. Lo anterior es debido a que estas se propagan a

velocidades supersónicas [76, 85]. Para nuestras condiciones experimentales significa que salen de la zona de análisis en intervalos de tiempos menores a los 10  $\mu\text{s}$ , tiempo fijado entre las fotografías. Para cada energía  $E_{in}$ , se muestran las etapas: expansión, máxima expansión, compresión e implosión de la primera burbuja de cavitación. Al comparar las evoluciones de las burbujas de cavitación y sus respectivas señales fotoacústicas, se puede afirmar que el radio máximo, el tiempo de la primera implosión de la burbuja de cavitación y la intensidad de la señal fotoacústica son mayores conforme aumenta  $E_{in}$ . Más adelante se muestran resultados que soportan estas afirmaciones. Cabe indicar que varias oscilaciones con amplitudes máximas cada vez menores se presentaron después de la primera implosión. Adicionalmente, se observaron microburbujas, principalmente a lo largo de la trayectoria del láser.

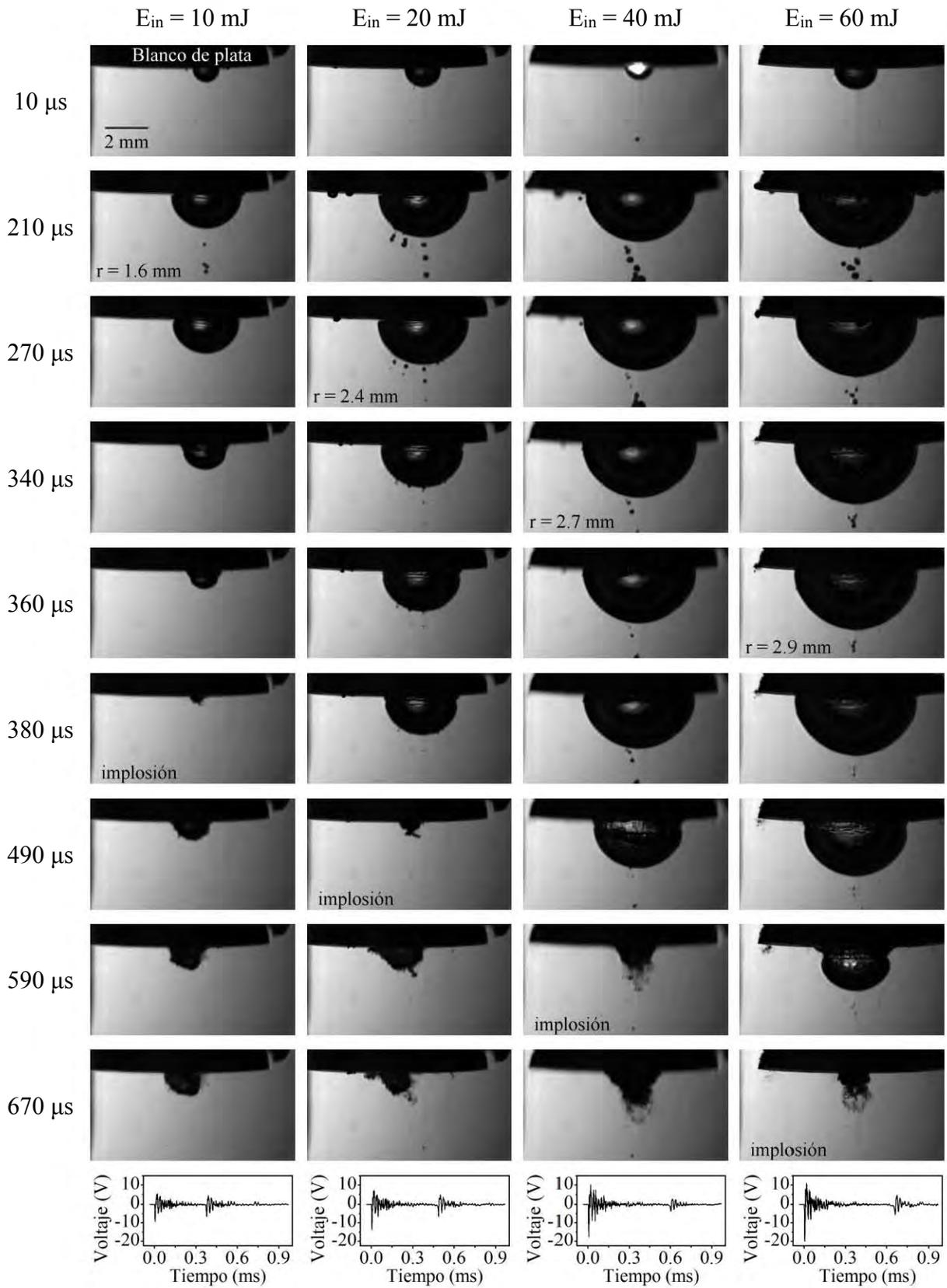


Figura 12. Fotografías y señal fotoacústica correspondientes a la evolución de la burbuja de cavitación generada por el primer pulso del láser, para  $E_{in} = 10, 20, 40$  y  $60 \text{ mJ}$ . Se indican los radios máximos y los tiempos de la primera implosión de las respectivas burbujas.

Durante la obtención de los coloides por la ALPL, la energía que incide en la superficie del blanco disminuye con el incremento del número de pulsos del láser [112, 144]. Esto es una consecuencia de la presencia de las nanopartículas producidas por los pulsos anteriores del láser. Cuya presencia provoca cambios en la evolución de la burbuja de cavitación. En la Figura 13 se presenta la dependencia del radio de la burbuja de cavitación como función del tiempo. Para determinar el radio de la burbuja de cavitación se midió la distancia entre la superficie del blanco y el frente de la burbuja (a lo largo de la trayectoria del haz láser). Después de la primera implosión, la deformación de la burbuja de cavitación dificulta la identificación del frente, por ello se estudió la evolución hasta el momento de la primera implosión. La burbuja de cavitación se expande hasta un radio máximo, momento en el cual la presión en el interior de la misma es igual a la presión estática del líquido [99]. El tiempo en que la burbuja se encuentra en este estado de equilibrio dinámico en la interfase gas (burbuja)-líquido es mayor comparado con los tiempos en que la burbuja se encuentra en las etapas de expansión y compresión [94]. Por ello, en la Figura 13 se aprecia un intervalo de tiempo largo en donde se alcanzó el radio máximo. Cabe mencionar que cuando la burbuja de cavitación alcanza el volumen máximo es cuando se presenta la menor densidad de Ag-NPs en el interior de la misma [94]. En la Figura 13a, b y c, correspondientes a  $E_{in} = 10, 20$  y  $60$  mJ, se pueden observar las disminuciones progresivas del radio máximo y del tiempo de la primera implosión conforme aumenta el número de pulsos del láser. Al considerar que el radio máximo y el tiempo de la implosión están relacionados directamente con la energía real incidente en la superficie del blanco [84], los resultados sugieren que la energía real incidente en la superficie del blanco disminuye significativamente durante la obtención de los coloides. Al comparar la Figura 13d, e y f (correspondientes a los pulsos 1, 104 y 2400, respectivamente), se observa que conforme aumenta el número de pulsos, las evoluciones de las burbujas de cavitación tienden a ser similares, lo cual implicaría que las fluencias tienden a ser similares.

Al utilizar imágenes de fotografía rápida, Tanabe *et al* [86] reportaron la disminución del radio máximo de la burbuja de cavitación como consecuencia del incremento de la concentración de nanopartículas. Ellos argumentan que las nanopartículas presentes en la trayectoria del haz son centros de absorción que pueden dar lugar a procesos de ablación y/o calentamiento formando microburbujas de vapor (observables en los primeros  $10 \mu s$ ). Estos mecanismos ocasionarían la

disminución de la energía incidente en la superficie del blanco, y por tanto, cambios en la evolución de la burbuja de cavitación.

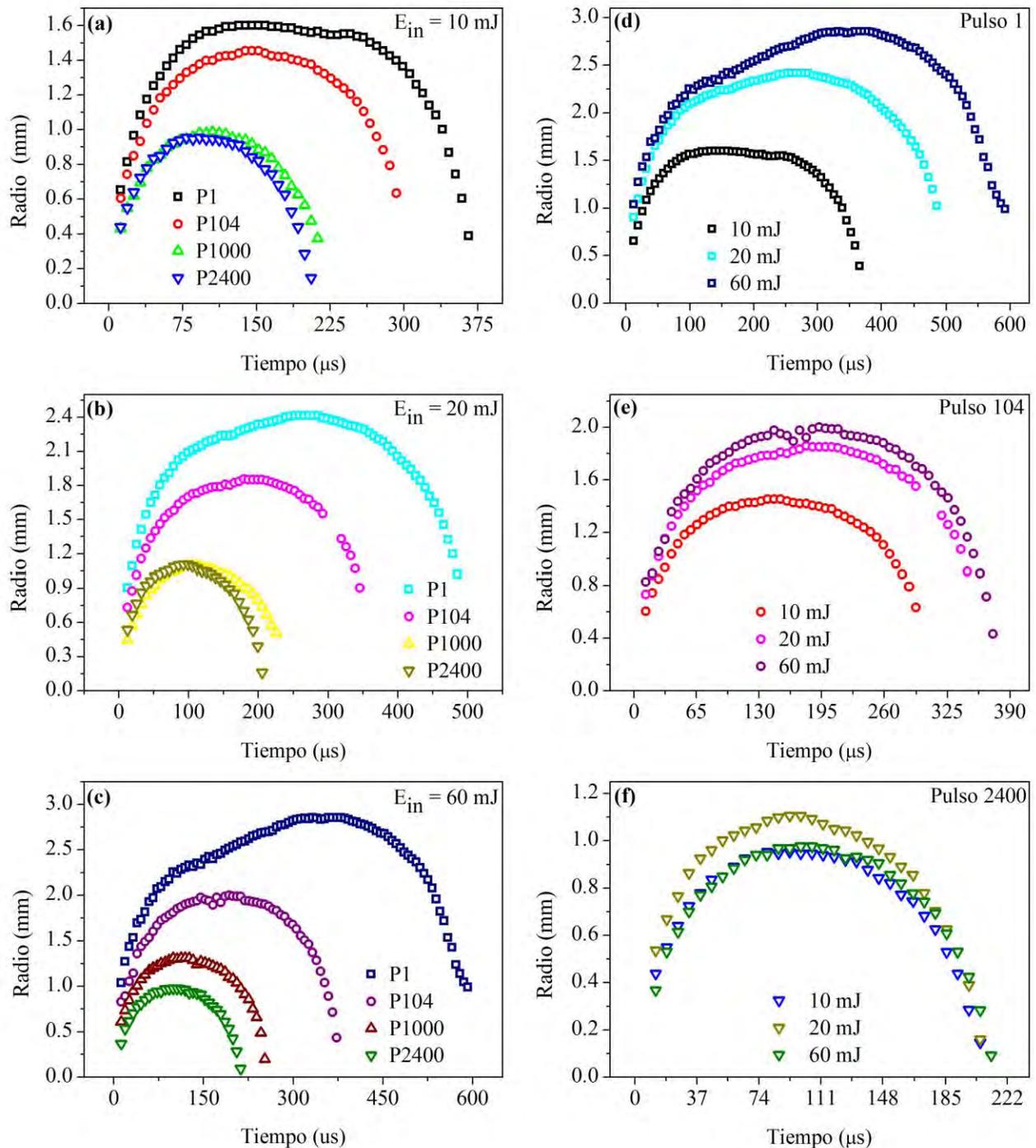


Figura 13. Radio de la burbuja de cavitación como función del tiempo. (a), (b) y (c) muestran la variación de la dependencia con el número de pulsos (P) para  $E_{in} = 10 \text{ mJ}$ ,  $20 \text{ mJ}$  y  $60 \text{ mJ}$ , respectivamente. (d), (e) y (f) muestran la variación de la dependencia con  $E_{in}$  para un número determinado de pulso del láser.

En la Figura 14 se presentan las señales fotoacústicas generadas durante la ablación láser del blanco de plata, correspondientes al primer pulso con  $E_{in} = 100$  mJ, y detectadas por los sensores S1 (a) y S2 (b). Las señales fotoacústicas detectadas por los sensores no son idénticas debido a la posición de cada uno con respecto a la zona de ablación. Como era de esperarse la señal fotoacústica fue detectada primero por el sensor S2, ya que este sensor estaba adherido al blanco. Una diferencia notable en las señales, es la presencia de un segundo máximo de amplitud claramente observable en la señal fotoacústica correspondiente al sensor S2, el cual (como se hizo mención anteriormente) fue originado por la implosión de la burbuja de cavitación.

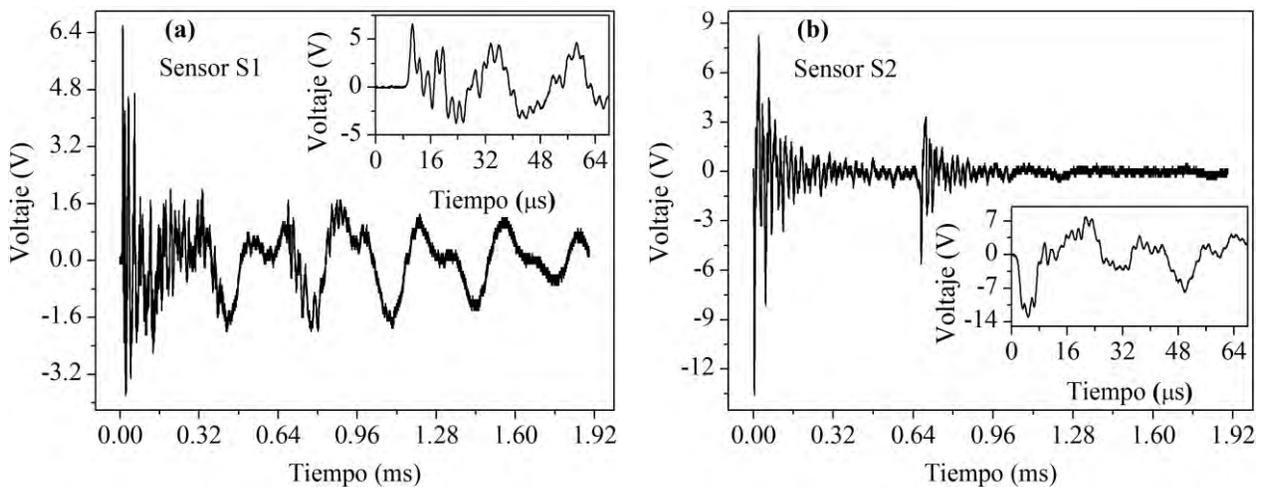


Figura 14. Señales fotoacústicas originadas por el primer pulso con  $E_{in} = 100$  mJ y detectadas por los sensores S1(a) y S2 (b). Cada inserción muestra la evolución temporal de la señal fotoacústica hasta un tiempo de 64  $\mu$ s.

La amplitud RMS de la señal fotoacústica es un valor representativo de las distintas contribuciones de las oscilaciones acústicas a la señal fotoacústica. Para los primeros pulsos del láser es de esperarse que el proceso de extracción de material constituya la mayor contribución a la señal fotoacústica. La extracción de material se produce durante la interacción del pulso láser con el blanco y durante cada implosión de la burbuja de cavitación, razón por la cual es conveniente considerar toda la señal fotoacústica. En la Figura 15 se presenta el RMS de la señales fotoacústica correspondientes a los sensores S1 (a) y S2 (b) como función del número de pulsos, para  $E_{in} = 10$  mJ y 60 mJ. Independientemente de la energía  $E_{in}$  utilizada, los valores de RMS decaen rápidamente durante los primeros cientos de pulsos, luego de los cuales no se observan cambios significativos.

Al comparar las curvas de los valores de RMS correspondientes a los dos sensores, se puede apreciar un comportamiento similar.

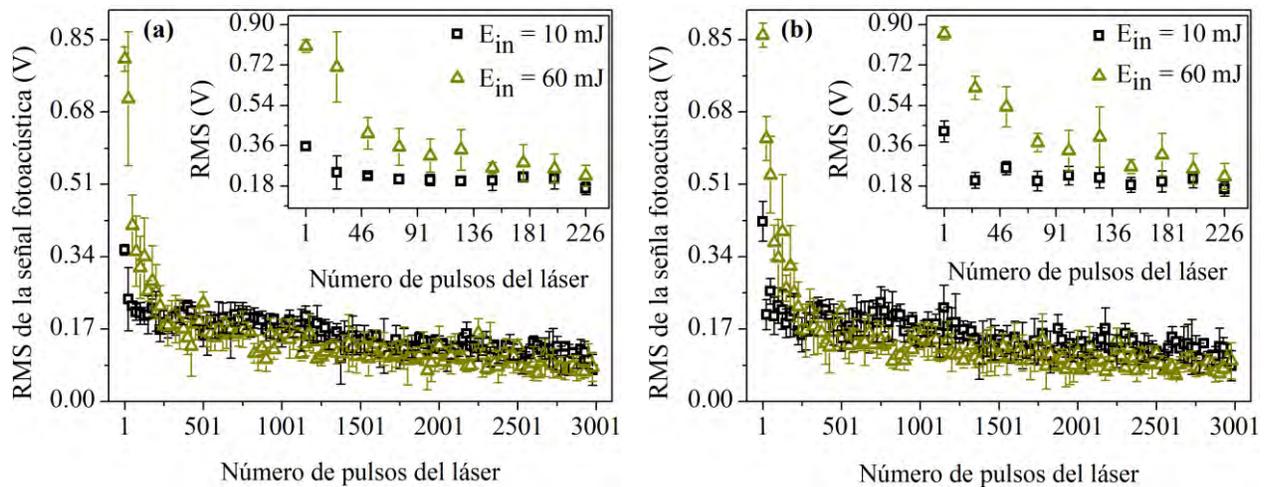


Figura 15. RMS de la señal fotoacústica, correspondiente a los sensores S1 (a) y S2 (b), como función del número de pulsos. Para cada sensor solo se muestran dos curvas para evitar la saturación en las imágenes. Las inserciones muestran la variación de los valores de RMS hasta el pulso 226.

En la Figura 16, se presentan las dependencias de los valores de RMS de las señales fotoacústicas correspondientes a los sensores S1 (a) y S2 (b) con la energía  $E_{in}$ , para diferentes números de pulsos. De manera similar a lo observado en la Figura 15, los cambios drásticos se presentan durante los primeros cientos de pulsos, luego de los cuales no se aprecian variaciones significativas. Es de esperar que para el pulso 1, cuando no hay Ag-NPs presentes en la trayectoria del haz, conforme aumenta  $E_{in}$  se incremente la probabilidad de que una fracción de la energía del pulso del láser origine el rompimiento óptico del etanol. El rompimiento óptico del etanol ocasiona una disminución significativa de la energía incidente en la superficie del blanco. Esto ayuda a explicar el comportamiento de incremento no lineal de los valores de RMS de la señal fotoacústica como función de  $E_{in}$  para el primer pulso, como se puede ver en los resultados obtenidos para ambos sensores.

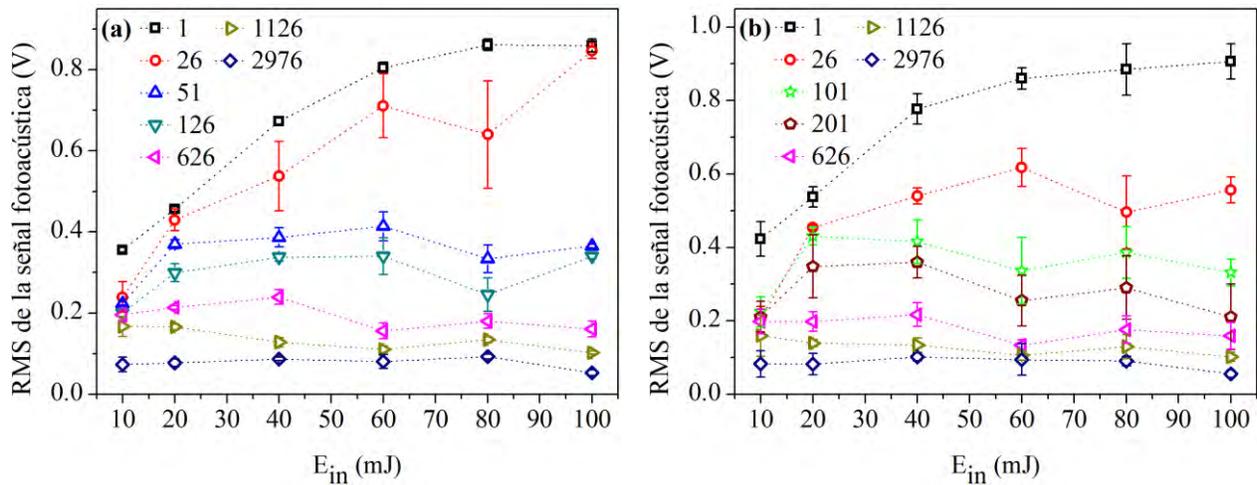


Figura 16. RMS de la se\u00f1ala fotoac\u00fastica, correspondientes a los sensores S1 (a) y S2 (b), como funci\u00f3n de  $E_{in}$  para diferentes n\u00fameros de pulsos del l\u00e1ser.

Durante la s\u00edntesis de nanop\u00e1rculas por la ALPL, la interacci\u00f3n de la radiaci\u00f3n l\u00e1ser incidente con las nanop\u00e1rculas, creadas por los pulsos anteriores, puede dar lugar a mecanismos como la absorpci\u00f3n y el esparcimiento de la radiaci\u00f3n, as\u00ed como la fragmentaci\u00f3n de las nanop\u00e1rculas [55]. Adicionalmente, el material extra\u00eddo por la primera parte del pulso del l\u00e1ser puede absorber la otra parte de la radiaci\u00f3n incidente, provocando la formaci\u00f3n de plasma [125]. Todos estos mecanismos deben ocasionar variaciones en la energ\u00eda incidente sobre la superficie del blanco. Los r\u00e1pidos decaimientos de los valores de RMS de las se\u00f1ales fotoac\u00fasticas que se observan en la Figura 15 sugieren una dependencia de la energ\u00eda absorbida por el blanco como funci\u00f3n del n\u00famero de pulsos. Con la finalidad de adquirir una noci\u00f3n de los cambios en la energ\u00eda real incidente sobre la superficie del blanco durante la obtenci\u00f3n de los coloides, se realiz\u00f3 el estudio de transmitancia pulsada a trav\u00e9s de los coloides. La Figura 17 muestra gr\u00e1ficamente el procedimiento realizado para obtener los valores de transmitancia pulsada, al utilizar el sistema experimental 1 mostrado en la Figura 2. Para facilitar la explicaci\u00f3n de este estudio, la energ\u00eda incidente utilizada para irradiar los coloides se denomina energ\u00eda de an\u00e1lisis y se representa como  $E_{an}$ . Cada coloide obtenido fue irradiado con 33 energ\u00edas  $E_{an}$ , la cual vari\u00f3 en el intervalo desde 10 mJ hasta 100 mJ. Esto significa que la energ\u00eda  $E_{an}$  tambi\u00e9n fue igual a 10 y 60 mJ, en esos casos  $E_{an}$  coincidi\u00f3 num\u00e9ricamente con las energ\u00edas  $E_{in}$  utilizadas para obtener los coloides (s\u00edntesis) considerados para este estudio. La energ\u00eda transmitida a trav\u00e9s de un coloide se representa como  $E_{out}$  y es detectada y medida por el

sensor piroeléctrico, tal como se mencionó en la sección experimental (sección 6). La transmitancia pulsada es el cociente entre la energía transmitida  $E_{out}$  y la energía de análisis  $E_{an}$ .

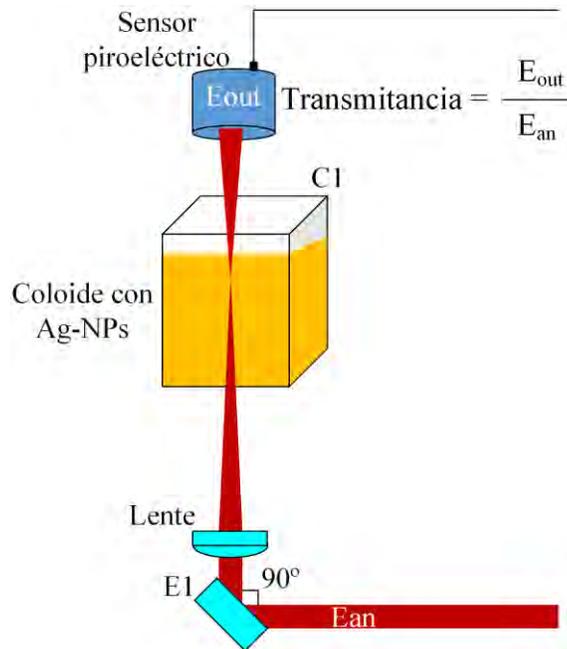


Figura 17. Representación gráfica de la metodología a seguir para estudiar la transmitancia pulsada a través de los coloides (utilizando el sistema experimental 1). La energía utilizada para irradiar el coloide se denomina  $E_{an}$ . La radiación de 1064 nm es redirigida por el espejo E1 y enfocada por la lente en el coloide con Ag-NPs. La energía transmitida a través del coloide  $E_{out}$  (después del rompimiento óptico) es detectada por el sensor piroeléctrico. Sólo se muestra los componentes del sistema experimental 1 necesarios para explicar cómo se obtuvo los valores de transmitancia y  $E_{out}$ . La cubeta C1 contiene 10 mL de coloide con Ag-NPs.

La Figura 18 muestra la transmitancia pulsada y  $E_{out}$  (a través de los coloides) como funciones de la energía de análisis  $E_{an}$ . Para obtener los valores de transmitancia y  $E_{out}$ , se obtuvieron varios coloides con el sistema experimental 1 (Figura 2). Cada coloide se obtuvo con una energía de síntesis ( $E_{in}$ ) fija y con un determinado número de pulsos del láser. Las energías de síntesis  $E_{in}$  consideradas fueron: 10 mJ (Figura 18a y b) y 60 mJ (Figura 18c y d). Estos valores de energía son señalados por flechas en la escala horizontal de las gráficas. Terminada la síntesis, cada coloide fue irradiado con diferentes energías de análisis  $E_{an}$ , tal como se representa en la Figura 17. En la Figura 18 también se presentan los valores de transmitancia del etanol, sin enfoque (sin la presencia de la lente en la Figura 17) y con enfoque (con la presencia de la lente en la Figura 17). Las curvas correspondientes al etanol se presentan en todas las partes que conforman la Figura 18 con la finalidad de que sirvan de comparación. En la condición de no enfoque, no se aprecian cambios

significativos en los valores de transmitancia del etanol. Por esta razón existe una dependencia lineal de  $E_{out}$  como función de  $E_{an}$ . Esta situación cambia drásticamente para la condición de enfoque. En este caso se puede ver una reducción de los valores de transmitancia del etanol con el incremento de los valores de  $E_{an}$ . Estos resultados indican que con el incremento de los valores de  $E_{an}$  una mayor parte de esta energía incidente se va en el proceso de rompimiento óptico. Por esta razón se pierde la linealidad en el comportamiento de  $E_{out}$ . Este comportamiento se hace menos notable a medida que se incrementa la concentración de las nanopartículas en los coloides. Por otra parte si se comparan las curvas: 60 pulsos en la Figura 18a y 8 pulsos en la Figura 18c; se puede observar que estas curvas presentan valores muy similares de transmitancia. Esto indica que las concentraciones de estos coloides son similares, lo que su vez indica que a medida que se incrementa la energía de síntesis  $E_{in}$ , de 10 mJ a 60 mJ, se necesita un menor número de pulsos del láser para alcanzar la misma concentración de Ag-NPs en los coloides.

Si en la Figura 18 se trazan líneas verticales a partir de las abscisas señaladas por las flechas en los ejes horizontales (correspondientes a 10 mJ y 60 mJ), las intersecciones de estas líneas con las curvas representarían los valores de transmitancia y  $E_{out}$  como funciones del número de pulsos considerados para la síntesis de los coloides. En la Figura 19 se presentan las dependencias de estos valores, correspondientes a los coloides sintetizados con  $E_{in} = 10$  y 60 mJ. En estas últimas dependencias se excluyen los valores correspondientes al estudio del etanol sin enfocar la radiación del láser. Las curvas mostradas en la Figura 19 muestran decaimiento acelerado durante los primeros cientos de pulsos, después de los cuales no se observan cambios significativos. La energía  $E_{out}$  decae  $6.15 \pm 1.73$  veces para  $E_{in} = 60$  mJ y  $3.49 \pm 0.88$  para  $E_{in} = 10$  mJ. Estos resultados soportan aún más las interpretaciones antes mencionadas. Si bien es cierto que estas curvas se obtuvieron para los coloides obtenidos con diferentes números de pulsos, el decaimiento es similar al observado para los valores de RMS de las señales fotoacústicas generadas durante la obtención de los coloides (ver Figura 15). Al considerar que la señal fotoacústica generada durante la síntesis es debida principalmente a la ablación del blanco sumergido (como se verifica en el análisis de la Figura 21a, correspondiente a los primeros 121 pulsos) y que la misma es proporcional a la energía absorbida, es muy probable que las energías reales incidentes en la superficie del blanco (durante la síntesis) como funciones del número de pulsos presenten comportamientos similares a las curvas presentadas para  $E_{out}$ . Debe tenerse en cuenta que determinar de manera directa los valores reales

de energía que inciden sobre el blanco no es tarea fácil, sobre todo por los valores de densidad de energía que se logran alcanzar. Por otra parte, del análisis de la Figura 13d-f, se concluyó que la evolución de la burbuja de cavitación (generada como producto de la ablación del blanco sumergido) tiende a ser similar en la etapa final de la síntesis. Entonces, de los diferentes resultados se observa que independientemente del valor de  $E_{in}$  utilizado en este trabajo, la energía real incidente en la superficie del blanco tiende a ser similar o del mismo orden después de algunos cientos de pulsos de láser.

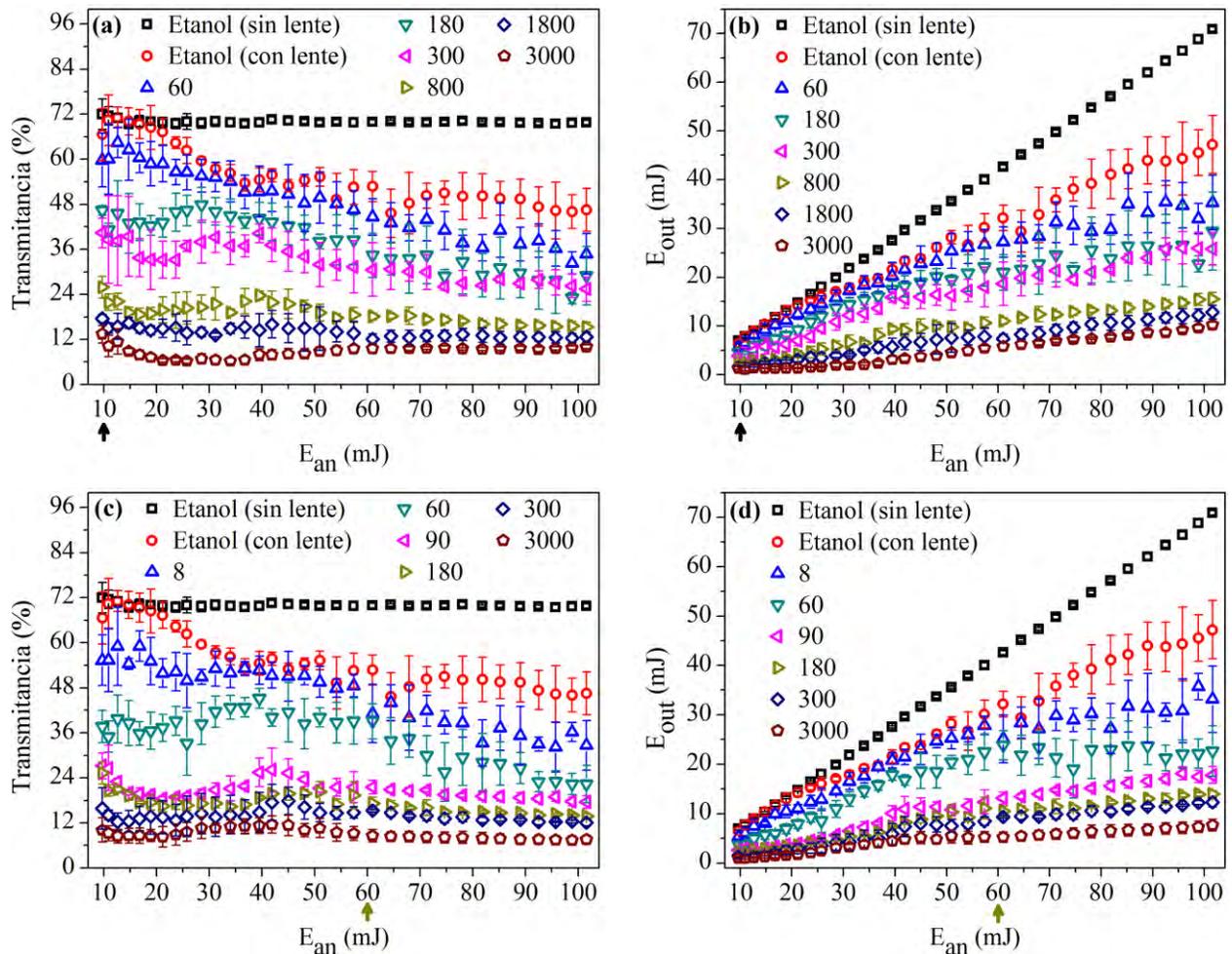


Figura 18. Transmittancia pulsada de los coloides (a), (c) y  $E_{out}$  (b), (d) como función de la energía de análisis  $E_{an}$ , para diferentes números de pulsos. En todas las gráficas se presentan los valores correspondientes al análisis del etanol, para que sirvan de referencia. También se presentan los números de pulsos del láser utilizados para la síntesis de los coloides. En cada eje horizontal se indica con una flecha la energía  $E_{in}$  utilizada para la síntesis.

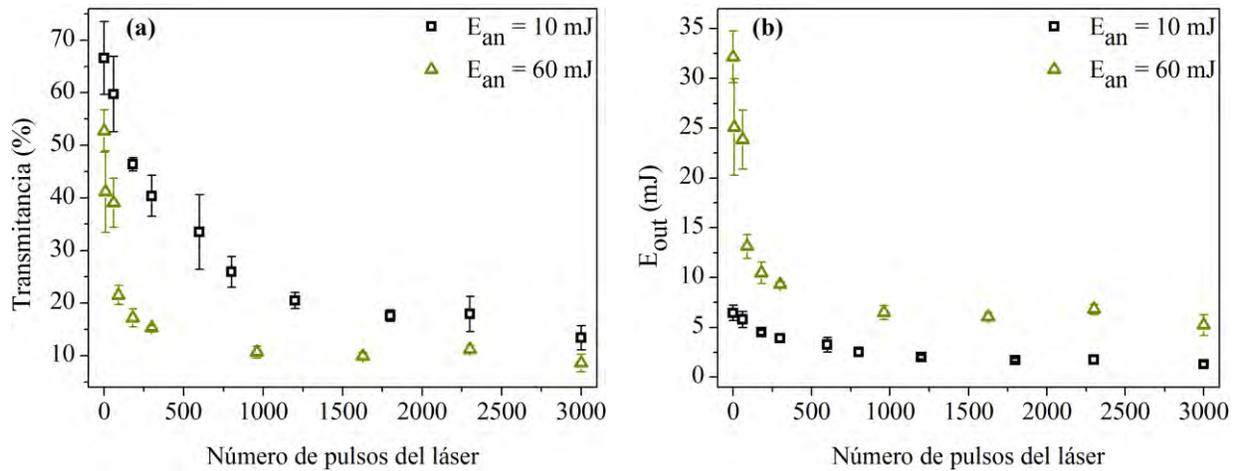


Figura 19. Transmitancia (a) y  $E_{out}$  (b) como función del número de pulso láser considerados para realizar la síntesis de los coloides. En cada gráfica, las ordenadas de la abscisa cero son los datos correspondientes al etanol.

Al considerar los resultados presentados, desde la Figura 15 a la Figura 19, es posible concluir que los valores reales de energía que inciden sobre la superficie del blanco (durante la obtención de un coloide) presentan un decaimiento rápido durante los primeros cientos de pulsos. Existen diferentes posibles causas que pueden provocar y favorecer este comportamiento. En principio se debe tener en cuenta la presencia de las nanopartículas producidas por los pulsos anteriores, las cuales absorben y esparcen la radiación de los pulsos siguientes [55]. Se ha reportado que los procesos de difusión (debido al gradiente de concentración) y convección (debido al gradiente de temperaturas) ocasionan el desplazamiento de las Ag-NPs principalmente en dirección de la trayectoria del haz láser. Por consiguiente, las Ag-NPs presentes en esta trayectoria absorben y esparcen la radiación incidente especialmente durante la etapa final de la síntesis [112]. También se ha reportado que las Ag-NPs alejadas del blanco pueden absorber la energía necesaria para que se produzca la coalescencia de las mismas y por consiguiente aumentar significativamente la extinción de la radiación incidente [112]. Adicionalmente se ha argumentado que puede existir un efecto de retroalimentación negativa [113]. En este último caso es posible que se genere un sistema de microburbujas debido a la ebullición del solvente, que resulta en centros de esparcimiento de la radiación láser [113, 134].

Anteriormente se mencionó que los resultados mostrados en la Figura 15 y en la Figura 19 evidencian disminuciones de los valores de RMS de la señal fotoacústica y de los valores  $E_{out}$

durante los primeros cientos de pulsos del láser. Estos estudios se realizaron con una frecuencia de 10 Hz. Para esta frecuencia, el tiempo de respuesta del osciloscopio no permitió obtener una cantidad elevada de datos experimentales para los primeros cientos de pulsos del láser. Los resultados presentados en esta tesis sugieren que justamente durante la etapa temprana de la síntesis, es decir durante estos cientos de pulsos del láser, es donde se producen los fenómenos de cambio más relevantes que afectan a la producción de las Ag-NPs. Con la finalidad de realizar un estudio más detallado de los cambios en los valores de RMS de la señal fotoacústica, en la transmitancia a través del coloide y en la energía  $E_{out}$ , durante los primeros 121 pulsos del láser, se realizó un estudio adicional considerando el modo de disparo único del láser (un solo pulso). El modo de disparo único del láser consiste en manipular el láser de tal manera que el pulso se emite cada vez que el usuario activa el obturador de ganancia Q (Q-Switch), lo cual significa que los pulsos no fueron emitidos periódicamente. A pesar de que en la sección 7.2 se demostrará que los valores de RMS y  $E_{out}$  son dependientes de la frecuencia de los pulsos del láser, creemos conveniente presentar el estudio realizado en el modo de disparo único. La Figura 20 muestra gráficamente el procedimiento que se realizó para relacionar los valores RMS de las señales fotoacústicas generadas durante la obtención de un coloide (y detectadas por el sensor S1) con la transmitancia y valores RMS de las señales fotoacústicas generadas durante la irradiación de los coloides. Se realizó el análisis fotoacústico utilizando el sensor S1. Se consideraron las energías de síntesis  $E_{in} = 10$  mJ y 60 mJ. Para cada energía de síntesis  $E_{in}$ , se obtuvieron 14 coloides con los siguientes números de pulsos: 1, 3, 5, 7, 10, 13, 17, 21, 26, 32, 39, 47, 56, 66, 77, 91 y 121. Para la síntesis de cada coloide, se obtuvo la señal fotoacústica generada por el último pulso del láser. Después de terminar la síntesis de cada coloide, se retiró el blanco y se procedió a irradiar el coloide con una energía de análisis  $E_{an}$ . Por conveniencia se continúa utilizando los símbolos  $E_{in}$  y  $E_{an}$ .  $E_{in}$  es la energía utilizada para obtener los coloides (realizar la síntesis) y  $E_{an}$  es la energía utilizada para irradiar los coloides. En este estudio particular  $E_{in}$  coincide numéricamente con  $E_{an}$ . Esto último significa que cada coloide obtenido con una energía de síntesis  $E_{in} = 10$  mJ fue irradiado con una energía de análisis  $E_{an} = 10$  mJ, lo mismo se cumple para 60 mJ. Al irradiar los coloides es posible obtener los valores de transmitancia y RMS de las señales fotoacústicas, tal como se representa en la Figura 20.

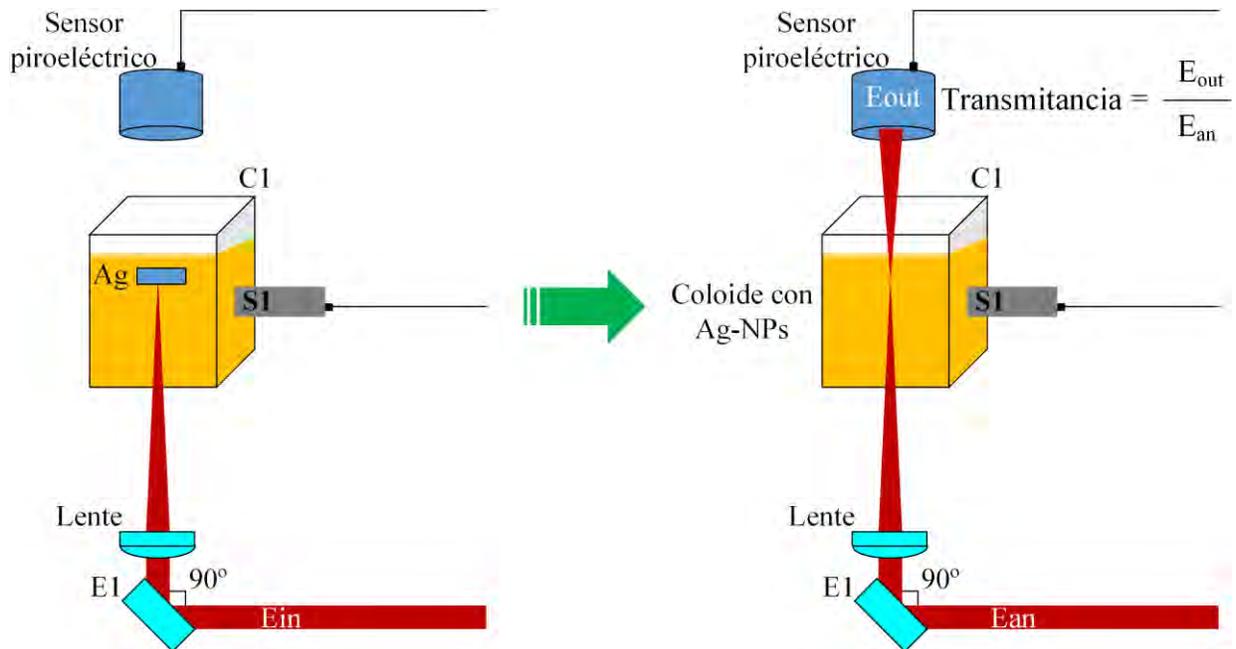


Figura 20. Representación gráfica de la metodología a seguir para relacionar los valores RMS de las señales fotoacústicas generadas durante la síntesis (izquierda) con los valores de transmitancia pulsada y RMS de las señales fotoacústicas obtenidos durante la irradiación de los coloides (derecha). Por conveniencia, la energía fijada para obtener un coloide se representa como  $E_{in}$  y la energía utilizada para irradiar un coloide se denomina energía de análisis y se presenta como  $E_{an}$ . En este caso, de manera similar a la figura anterior,  $E_{in}$  coincide numéricamente con  $E_{an}$ . S1 es el sensor piezoeléctrico 1 y C1 es la cubeta que inicialmente (antes de la síntesis) contiene 10 mL de etanol. En esta figura (que es una parte del sistema experimental 1) sólo se muestran los elementos necesarios que permiten explicar la metodología.

En la Figura 21a se presentan los valores de RMS de las señales fotoacústicas generadas durante la síntesis de los coloides con  $E_{in} = 10$  mJ y 60 mJ y durante la irradiación de los coloides con  $E_{an} = 10$  mJ y 60 mJ como funciones del número de pulsos del láser considerados para la síntesis (emitidos en la modalidad de disparo único).

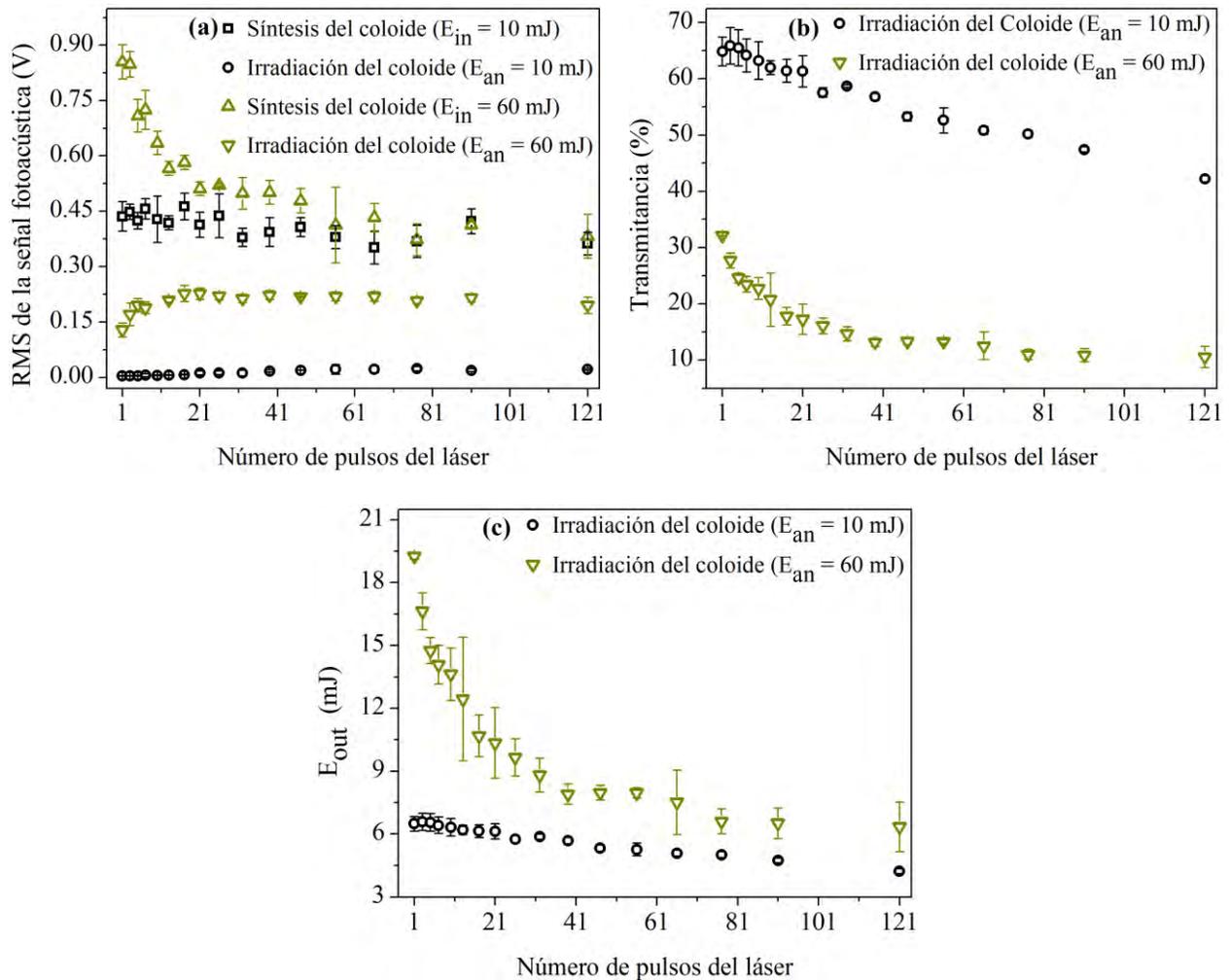


Figura 21. RMS de la señal fotoacústica (a), transmitancia (b) y  $E_{out}$  (c) como funciones del número de pulsos del láser. El láser fue operado en la modalidad de disparo único. Se utilizó el sensor S1 para detectar las señales fotoacústicas. Para obtener los valores de transmitancia,  $E_{out}$  y RMS de las señales fotoacústicas generadas durante la irradiación de los coloides se promediaron 20 señales en el osciloscopio 1, mostrado en el sistema experimental 1 (Figura 2).

En esta figura se observa que los valores RMS de las señales fotoacústicas generadas durante la irradiación de los coloides son significativamente menores en comparación con los valores RMS de las señales fotoacústicas generadas durante la síntesis de los mismos. Esto sugiere que para los primeros pulsos del láser la contribución a la señal fotoacústica es debido principalmente a la ablación en la superficie del blanco. Como era de esperarse los cambios son más evidentes para 60 mJ. Para esta energía, se observa que mientras el valor RMS de las señales fotoacústicas generadas durante la síntesis disminuye inicialmente de manera rápida para luego no presentar cambios significativos, el valor RMS de la señal fotoacústica generada durante la irradiación de los coloides

aumenta para luego no presentar cambios significativos. La Figura 21b y la Figura 21c muestran respectivamente las curvas de transmitancia y  $E_{out}$  a través de los coloides (obtenidos con  $E_{an} = 10$  mJ y 60 mJ) como funciones del número de pulsos del láser considerados para la síntesis. Independientemente de la energía  $E_{in}$  utilizada para la síntesis, la transmitancia y  $E_{out}$  disminuyen con el incremento del número de pulsos del láser y tienden a un valor de saturación.

La Figura 22a muestra la similitud que existe entre las curvas de RMS de la señal fotoacústica generadas durante la síntesis y la energía  $E_{out}$ , ambas como funciones del número de pulsos del láser considerados para la síntesis, para 60 mJ. La Figura 22b muestra la energía  $E_{out}$  (Y) como función del RMS de la señal fotoacústica generada durante la síntesis (X). Es posible ver que existe una dependencia lineal entre estos parámetros, con un ajuste de  $Y = m \cdot X + b$ ; donde  $m = (24.77 \pm 1.49)$  mJV<sup>-1</sup>,  $b = (-3.10 \pm 0.85)$  mJ. El coeficiente de correlación de Pearson fue de 0.97.

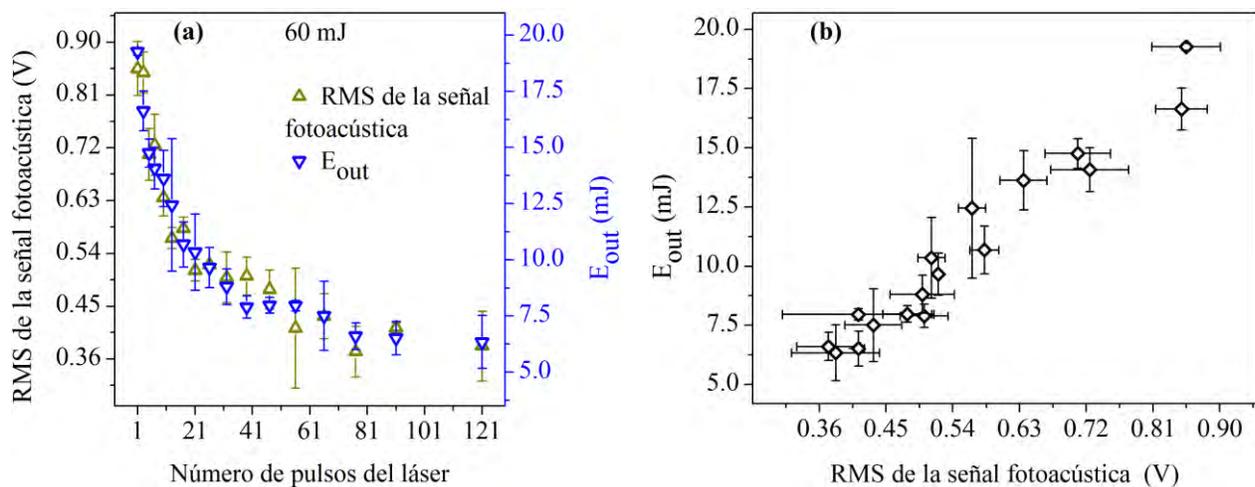


Figura 22. (a) RMS de la señal fotoacústica generada durante la síntesis con  $E_{in} = 60$  mJ ( $\Delta$ ) y  $E_{out}$  ( $\nabla$ ) (obtenido durante al irradiación de los coloides con  $E_{an} = 60$  mJ) como funciones del número de pulsos del láser considerados para la síntesis. (b) RMS de la señal fotoacústica generada durante la síntesis como función de  $E_{out}$ , para 60 mJ. Se utilizó el sensor S1.

A continuación se presentan los resultados correspondientes al estudio de la cantidad de plata extraída como funciones del número de pulsos del láser. Para realizar este estudio se obtuvieron 14 coloides utilizando el sistema experimental 1 (Figura 2), y al considerar una frecuencia de 10 Hz y diferentes números de pulsos del láser: 1, 11, 21, 31, 41, 51, 151, 251, 541, 1001, 1501, 2001, 2501 y 3001, tal como se explicó en la sección experimental (sección 6). Estos coloides fueron analizados mediante las técnicas UV-Vis, FPIFB y AAS. Los objetivos del análisis de estos resultados fueron:

(1) mostrar que el análisis del RMS de la señal de FPIFB puede ser utilizado para obtener relación de concentración de plata en los coloides (con Ag-NPs), obtenidos por la ALPL, (2) demostrar la utilidad de la señal fotoacústica producida durante la síntesis de las Ag-NPs para monitorear en tiempo real e *in situ* los cambios en la eficiencia de la ablación (material extraído por pulso del láser), así como en la concentración de plata en los coloides.

La Figura 23 muestra el ascenso progresivo de los valores de absorbancia de los espectros de absorción de los coloides con Ag-NPs como función del número de pulsos del láser. Mediante el equipo UV-Vis y al considerar la sensibilidad del mismo fue posible observar los espectros de absorción de los coloides sintetizados con un número de pulsos láser mayor o igual a 251.

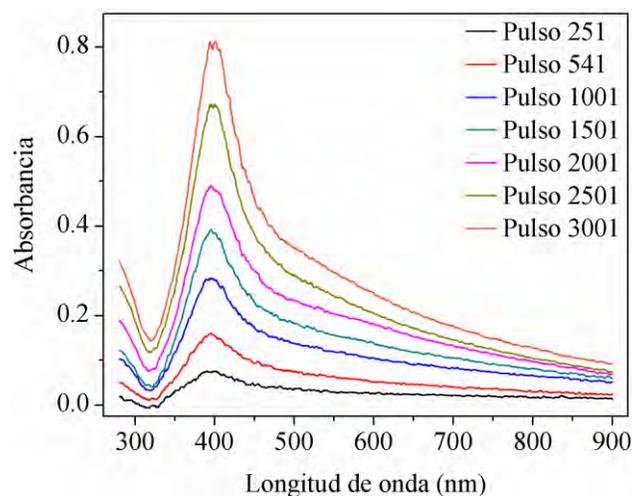


Figura 23. Espectro de absorción de los coloides con Ag-NPs como función del número de pulsos del láser.

La Figura 24a, muestra el gran parecido entre las curvas correspondientes a la absorbancia a 280 nm ( $\square$ ) y a la absorbancia máxima debido al plasmón de superficie ( $\Delta$ ) como funciones del número de pulsos del láser. La absorbancia máxima es considerada por varios autores como una medida relativa de la concentración de nanopartículas [46, 91, 151, 152]. En la Figura 24b se presenta la relación lineal entre la absorbancia máxima (relacionada a la concentración de Ag-NPs) (Y) y la absorbancia a 280 nm (relacionado con la cantidad de plata). El ajuste lineal de estos datos permitió obtener la recta  $Y = m \cdot X + b$ ; donde  $m = 2.58 \pm 0.09$ ,  $b = 0.04 \pm 0.02$  y el coeficiente de correlación de Pearson fue de 0.99. La dependencia lineal hallada y el alto valor de correlación sugieren que la

masa extraída de plata debido a la ablación láser se encontró fundamentalmente en forma de Ag-NPs.

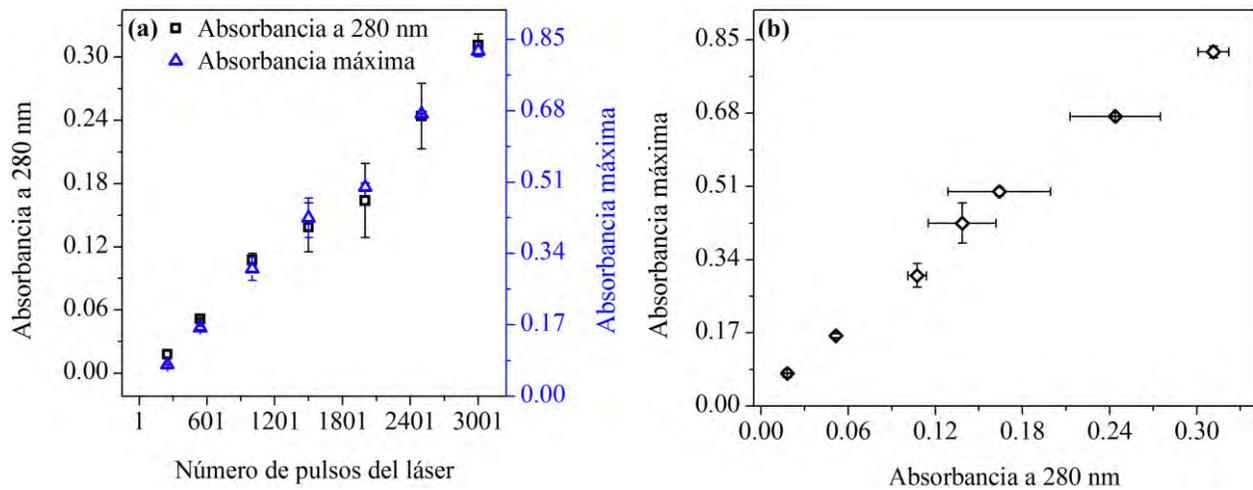


Figura 24. (a) Absorbancia a 280 nm (□) y absorbancia máxima debido al plasmón de superficie (△) como funciones del número de pulsos del láser. (b) Absorbancia máxima como función de la absorbancia a 280 nm.

La Figura 25 muestra las señales fotoacústicas (inducidas por fluencia baja de  $0.08 \text{ Jcm}^{-2}$ , FPIFB) correspondientes al etanol (a) y a los coloides sintetizados con 541 pulsos (b), 1501 pulsos (c) y 3001 pulsos (d). Las señales fotoacústicas se presentan en la misma escala con la finalidad de facilitar la comparación entre ellas. En esta figura se puede apreciar el aumento progresivo de la amplitud de la señal fotoacústica conforme aumenta el número de pulsos del láser. Al usar la técnica de FPIFB fue posible obtener las señales fotoacústicas de todos los coloides.

Además de los estudios de absorbancia (UV-Vis) y de FPIFB, los coloides se analizaron por la técnica de AAS. Esto permitió conocer la cantidad absoluta de masa de plata presente en los coloides. La concentración mínima detectada por la técnica de AAS fue de  $0.2 \text{ mgL}^{-1}$ , la cual corresponde a 11 pulsos del láser. La Tabla 2 muestra las masas obtenidas por la técnica de espectroscopia de absorción atómica (AAS), las absorbancias a 280 nm y los valores RMS de las señales fotoacústicas (FPIFB) para diferentes coloides.

Tabla 2. Variación de la masa extraída de plata, en unidades absolutas y relativas, conforme aumenta el número de pulsos del láser considerados para la síntesis de un coloide con energía  $E_{in} = 60$  mJ y una frecuencia de 10 Hz. El volumen de etanol fue de 10 mL.

Número de pulsos del láser	Masa extraída de plata (AAS) ( $\mu\text{g}$ )	Absorbancia a 280 nm (UV-Vis)	RMS de la señal fotoacústica (FPIFB) (mV)
1			$0.04 \pm 0.00$
11	2		$0.07 \pm 0.00$
21	4		$0.09 \pm 0.01$
31	6		$0.11 \pm 0.01$
41	8		$0.12 \pm 0.01$
51	8		$0.13 \pm 0.01$
151	14		$0.22 \pm 0.01$
251	17	$0.02 \pm 0.00$	$0.28 \pm 0.01$
541		$0.05 \pm 0.00$	$0.39 \pm 0.02$
1001	40	$0.11 \pm 0.01$	$0.58 \pm 0.04$
1501	56	$0.14 \pm 0.02$	$0.73 \pm 0.05$
2001		$0.16 \pm 0.04$	$0.89 \pm 0.04$
2501		$0.24 \pm 0.03$	$1.12 \pm 0.03$
3001	91	$0.31 \pm 0.01$	$1.36 \pm 0.10$

En la Figura 26a, se presenta la relación lineal que existe entre los valores absolutos de masa hallados al utilizar la técnica de AAS (Y) y los valores RMS de las señales FPIFB (X). El ajuste lineal permitió obtener la recta  $Y = mX + b$ ; donde  $m = (69.98 \pm 2.01) \mu\text{gmV}^{-1}$ ,  $b = (-1.24 \pm 1.08) \mu\text{g}$  y el coeficiente de correlación de Pearson fue de 0.99. La Figura 26b muestra la relación lineal entre los valores relativos de masa hallados por la técnicas de UV-Vis-absorbancia a 280 nm (Y) con los valores RMS de las señales de FPIFB (X). El ajuste lineal permitió obtener la recta  $Y = mX + b$ ; donde  $m = (0.27 \pm 0.01) \text{mV}^{-1}$  y  $b = (-0.06 \pm 0.01)$ , y el coeficiente de correlación de Pearson fue de 0.99. Los resultados de la Figura 26 muestran la utilidad de la técnica de FPIFB para determinar las concentraciones de plata en este tipo de coloides. La Figura 27 muestra las curvas

obtenidas por las 3 técnicas, las cuales están relacionadas con la masa extraída de plata. Las escalas de las 3 curvas se ajustaron para permitir compararlas. En la escala vertical sólo se muestran los valores correspondientes a la masa obtenida por AAS. Las 3 curvas mostraron un comportamiento muy similar. También es posible ver la dependencia no lineal de la cantidad de plata extraída en función del número de pulsos del láser, comportamiento que coincide con lo reportado por Tsuji *et al* [55].

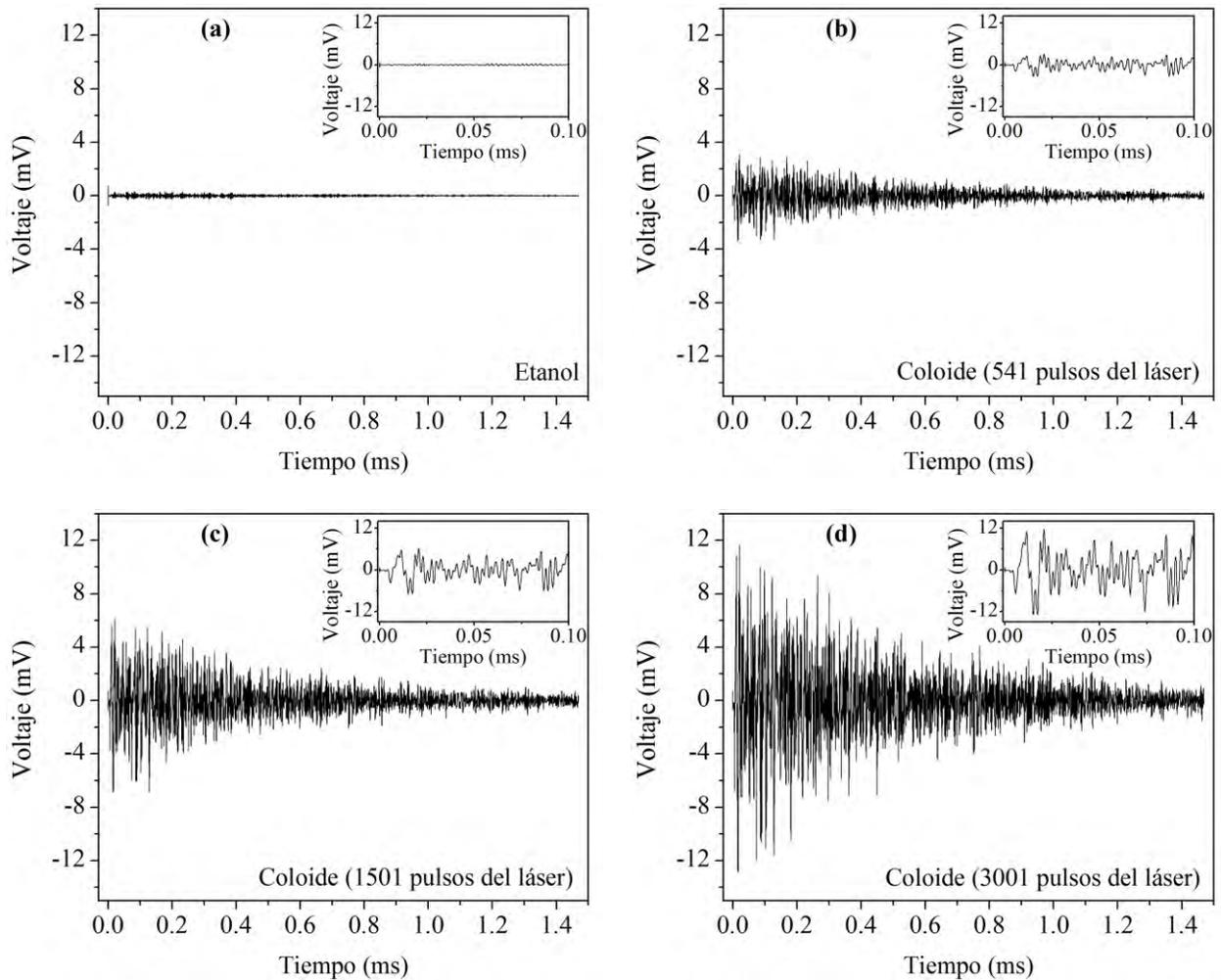


Figura 25. Señales fotoacústicas, inducidas por fluencia baja de  $0.08 \text{ Jcm}^{-2}$ , correspondientes al etanol (a) y a los coloides sintetizados con 541 pulsos (b), 1501 pulsos (c) y 3001 pulsos (d). Las inserciones muestran la evoluciones temporales de las señales fotoacústicas hasta 0.10 ms.

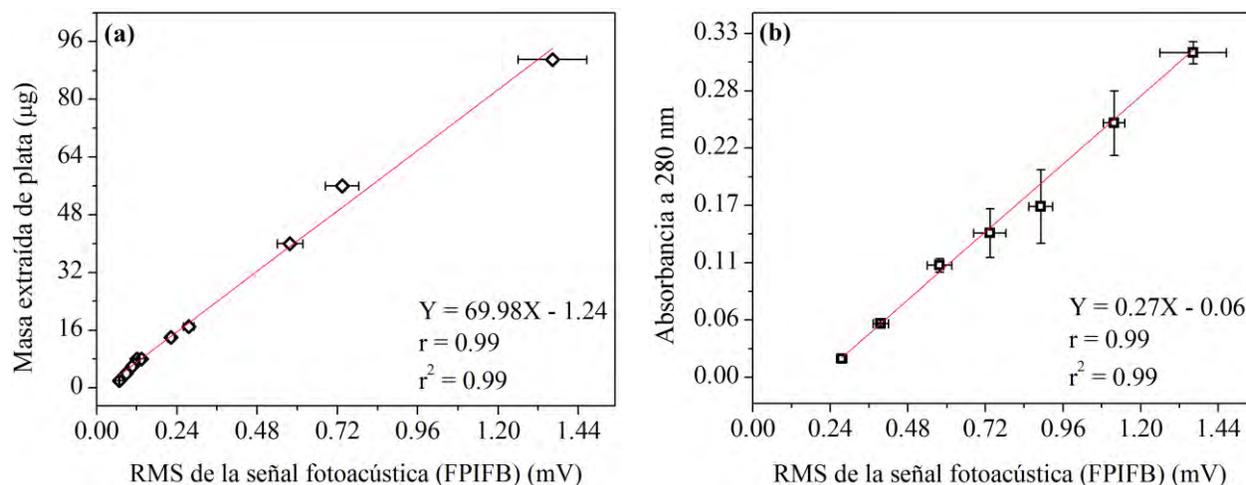


Figura 26. (a) Masa extraída de plata, determinada por AAS, como función del RMS de la señal FPIFB. (b) Absorbancia a 280 nm como función del RMS de la señal FPIFB. La síntesis de los coloides se realizó considerando:  $E_{in} = 60$  mJ, longitud de onda de 1064 nm y usando el sistema experimental 1 (Figura 2). El análisis de las concentraciones relativas se efectuó utilizando el sistema experimental 2 (Figura 3).

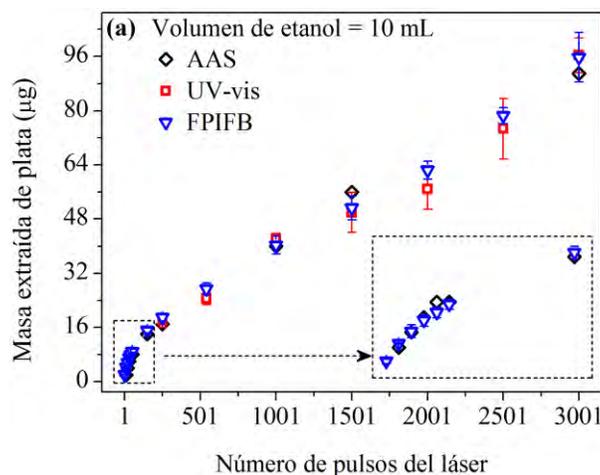


Figura 27. Masa extraída de plata como función del número de pulsos del láser determinada por tres técnicas: espectroscopia de absorción atómica (AAS) ( $\diamond$ ), espectroscopia ultravioleta visible-absorbancia a 280 nm (UV-Vis) ( $\square$ ) y FPIFB de  $0.08 \text{ Jcm}^{-2}$  (con longitud de onda de 532 nm) ( $\nabla$ ). En la escala vertical sólo se muestran los valores correspondientes a la masa obtenida por AAS. Las otras dos curvas se desplazaron verticalmente de manera de que las tres se superponen.

Con la finalidad de conocer los cambios en la eficiencia de la ablación (masa extraída por pulso de láser), se obtuvo la derivada de la curva correspondiente a la masa extraída de plata como función del número de pulsos del láser obtenida utilizando la técnica de FPIFB ( $\nabla$ ) (mostrada en la Figura 27a). Las curvas correspondientes a esta derivada y al RMS de la señal fotoacústica originada

durante la síntesis de los coloides como funciones del número de pulsos del láser se presentan en la Figura 28a. En esta figura es posible observar la similitud entre estas curvas. Así mismo, es posible cuantificar el decaimiento en los valores RMS y la eficiencia de la ablación, que fueron de  $5.96 \pm 2.03$  y  $7.57 \pm 2.06$ , respectivamente. La Figura 28b muestra la dependencia de la eficiencia de la ablación (Y) como función del RMS de la señal fotoacústica generada durante la síntesis (X). Un ajuste lineal de los datos presentados en esta figura permitió obtener la recta  $Y = m \cdot X + b$ ; donde  $m = (0.23 \pm 0.02) \mu\text{gPulso}^{-1}\text{V}^{-1}$ ,  $b = (-0.02 \pm 0.01) \mu\text{gPulso}^{-1}$  y el coeficiente de correlación de Pearson fue de 0.97. La Figura 28a y Figura 28b sugieren que el valor RMS de la señal fotoacústica (generada durante la síntesis) es proporcional a la eficiencia de la ablación. Si los valores de RMS de la señal fotoacústica resultan proporcionales a la cantidad de material extraído por pulso del láser (eficiencia de la ablación), entonces al realizar el proceso de integración de estos valores, es posible obtener los valores de masa de plata que se encuentra en el coloide para los diferentes números de pulsos del láser. La Figura 28c muestra la curva de la integral del RMS de la señal fotoacústica obtenida durante la síntesis de los coloides, así como la curva de la masa extraída de plata como funciones del número de pulsos del láser. Se puede observar que ambas curvas muestran similitud. La Figura 28d muestra la dependencia entre los valores de ambas magnitudes. El ajuste lineal de los datos presentados en esta última figura permitió obtener la dependencia entre la masa de plata extraída (Y) con la integral del RMS de la señal fotoacústica generada durante la síntesis (X), la cual fue  $Y = m \cdot X + b$ ; donde  $m = (0.15 \pm 0.01) \mu\text{gV}^{-1}\text{Pulso}^{-1}$ ,  $b = (1.79 \pm 1.42) \mu\text{g}$  y el coeficiente de correlación de Pearson fue de 0.99.

Como resumen de esta sección es posible expresar que hay suficiente evidencia experimental para afirmar que la técnica de FPIFB puede ser utilizada para determinar la concentración relativa de plata en coloides con Ag-NPs, e incluso se puede calibrar para determinar valores absolutos de masa de estos coloides. Adicionalmente, se obtuvo una relación lineal entre los valores de energía  $E_{\text{out}}$  y los valores del RMS de la señal fotoacústica generada durante la síntesis. Esto ayuda a entender la relación lineal que se encontró entre la cantidad de masa de plata extraída por pulso (eficiencia de la ablación) y los valores de RMS de la señal fotoacústica generada durante la síntesis. Entonces, al integrar la dependencia de RMS de la señal fotoacústica es posible determinar la cantidad de masa de plata presente en el coloide. Así, sería posible utilizar los valores de RMS de la señal fotoacústica para monitorear la eficiencia de la ablación y la cantidad de plata durante la

síntesis de las Ag-NPs, *in situ* y en tiempo real. Habrá que realizar estudios adicionales para mostrar si es posible extender estas conclusiones a otras condiciones y materiales.

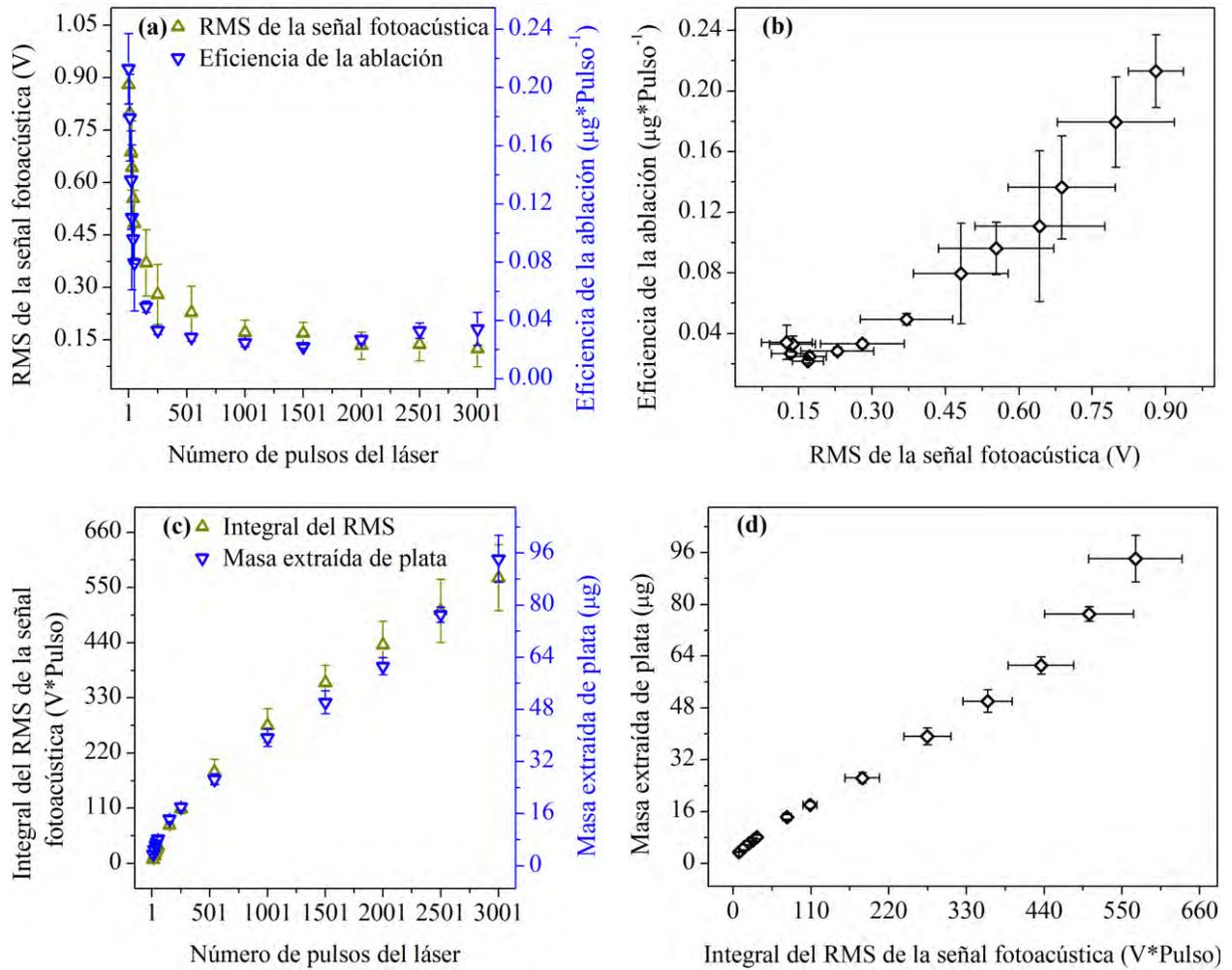


Figura 28. (a) RMS de la señal fotoacústica generada durante la síntesis y la eficiencia de la ablación (obtenida mediante la técnica de FPIFB) como funciones del número de pulsos del láser. (b) Eficiencia de la ablación (obtenida mediante la técnica de FPIFB) como función del RMS de la señal fotoacústica generada durante la síntesis. (c) Integral del RMS de la señal fotoacústica (generada durante la síntesis) y la masa extraída de plata (obtenida utilizando la técnica de FPIFB) como funciones del número de pulsos del láser. (d) Masa extraída de plata como función de la integral del RMS de la señal fotoacústica.

## 7.2 Efecto de la frecuencia de los pulsos del láser

En esta sección se presentan los resultados correspondientes al efecto de la frecuencia de los pulsos del láser en la concentración de las Ag-NPs, eficiencia promedio de la ablación (masa extraída entre el número de pulsos considerados para la síntesis), productividad y proceso de ablación. En la literatura se ha afirmado que la eficiencia de la ablación, entendida como la cantidad en masa de nanopartículas extraída por un pulso de láser durante el proceso de ablación [120, 121], no es afectada por la frecuencia siempre que no exista interacción entre la burbuja de cavitación producida por un pulso de láser y el siguiente pulso [60, 115, 118, 120]. En esta sección mostraremos que la interpretación de esta afirmación debe tomarse con precaución, pues existen condiciones bajo las cuales no es completamente cierta.

El tiempo de existencia de la burbuja de cavitación depende de las condiciones experimentales y es del orden de  $10^{-4}$  s a  $10^{-3}$  s [86, 91, 109], por ello pulsos láser emitidos con frecuencias del orden de KHz suelen interactuar con la burbuja de cavitación [118]. La interacción de los pulsos de láser con la burbuja de cavitación ocasiona una disminución significativa en la eficiencia de la ablación, debido a que las nanopartículas presentes en el interior de la burbuja de cavitación absorben y esparcen de la radiación incidente [60, 118]. Otro concepto utilizado en la literatura es la productividad, entendida aquí como la cantidad de material extraído por unidad de tiempo [118, 120]. Según varios autores la productividad como función de la frecuencia es lineal, siempre y cuando los pulsos de láser eviten temporal y espacialmente a la burbuja de cavitación [118, 120, 121]. Según lo que se presenta en estos trabajos, esta dependencia lineal se debe a que la eficiencia de la ablación no es afectada por la frecuencia. Entonces la linealidad significa que para un intervalo de tiempo, si se duplica la frecuencia también se duplica la cantidad de material extraído en forma de nanopartículas. En nuestro trabajo utilizamos cuatro frecuencias: 1, 2.5, 5 y 10 Hz, las cuales implican las siguientes separaciones temporales entre los pulsos: 1, 0.4, 0.2 y 0.1 s. Es importante mencionar que para nuestras condiciones experimentales, el tiempo de la primera implosión de la burbuja de cavitación es del orden de cientos de microsegundos, tal como se presentó en la Figura 12. Esto significa que en las condiciones experimentales de este trabajo, no es posible una interacción entre la burbuja de cavitación y los pulsos del láser [60, 115, 120, 153]. No obstante aquí demostraremos que la eficiencia de la ablación puede ser dependiente de la frecuencia, en el intervalo de 1 Hz a 10 Hz. Nuestros resultados experimentales sugieren que los cambios en la

eficiencia de la ablación son debidos a la dependencia de la energía transmitida ( $E_{out}$ ) con la frecuencia. Los resultados presentados en esta sección corresponden a coloides obtenidos con 3001 pulsos del láser y con una energía de síntesis  $E_{in} = 60$  mJ, tal como se especificó en la sección experimental (sección 6). Esto significa que en nuestro caso para todos los valores de frecuencia se mantuvo fijo el número de pulsos del láser.

En la Figura 29, se presentan los espectros de absorción de los coloides con Ag-NPs como funciones de la frecuencia. En esta figura se observa el máximo típico correspondiente al plasmón de superficie de nanopartículas esféricas (cerca de 400 nm). Así mismo, se aprecia un aumento en los valores de la absorbancia conforme aumenta la frecuencia, lo que está relacionado con mayores concentraciones de las Ag-NPs.

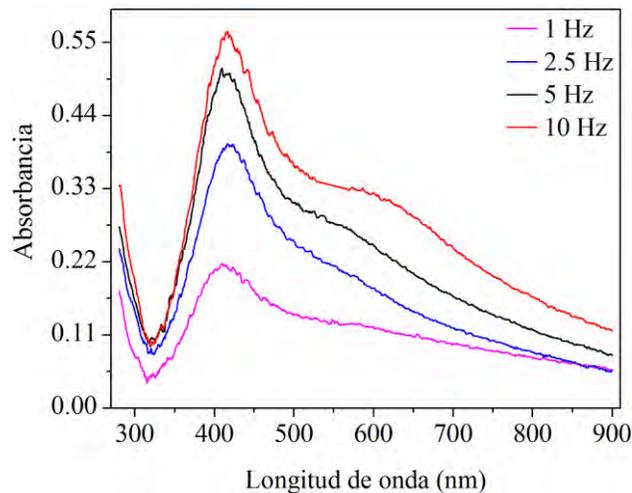


Figura 29. Espectro de absorción del coloide con Ag-NPs como función de la frecuencia. Cada coloide se obtuvo con 3001 pulsos del láser.

La Figura 30 muestra la absorbancia a 280 nm como función de la frecuencia. La absorbancia a 280 nm se encuentra en la región de transiciones entre las bandas 4d y 5sp y por tanto es proporcional a la cantidad de plata presente en los coloides [24, 154]. La Figura 30 sugiere un incremento no lineal de la cantidad de plata extraída y por tanto de la cantidad de Ag-NPs conforme aumenta la frecuencia, desde 1 Hz hasta 10 Hz.

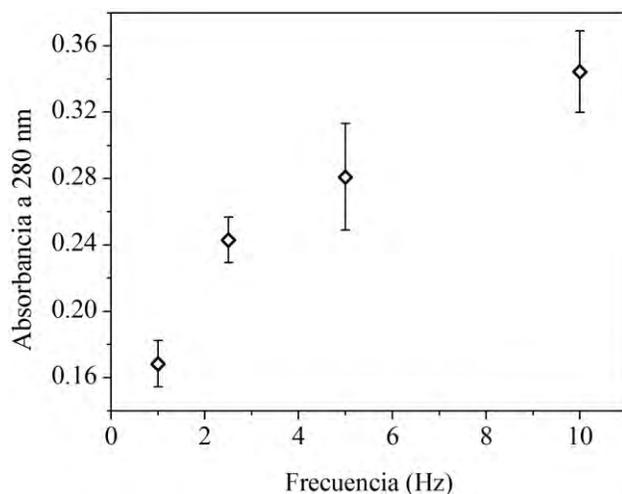


Figura 30. Absorbancia a 280 nm, relacionada con la cantidad de plata presente en los coloides, como función de la frecuencia.

El efecto de la frecuencia en el proceso de la ablación se estudió a través del análisis de la señal fotoacústica, generada durante la obtención de los coloides y detectada por el sensor S2. Particularmente, el estudio del tiempo de la primera implosión de la burbuja de cavitación como función del número de pulsos del láser permitió conocer cambios en el proceso de ablación durante la obtención de los coloides. La Figura 13a, b y c (de la sección 7.1), mostraron la variación de la evolución de la burbuja de cavitación como función del número de pulsos del láser, para las energías  $E_{in} = 10, 20$  y  $60$  mJ, respectivamente. En cada una de estas figuras, para una energía  $E_{in}$ , se evidenció la disminución progresiva del tiempo de la primera implosión de la burbuja de cavitación conforme aumentó el número de pulsos del láser. Así mismo, se mostró que los radios de las burbujas de cavitación tendieron a ser similares conforme aumentó el número de pulsos del láser. Si bien es cierto que el análisis de las fotografías de sombras permite obtener resultados como los presentados en la Figura 13, el análisis de la señal fotoacústica obtenida durante la obtención de los coloides permite conocer de manera más eficiente y con mejor resolución los cambios en el tiempo de implosión de la burbuja de cavitación como función del número de pulsos del láser. Adicionalmente, el análisis de la Figura 11 demostró la ventaja de utilizar las señales fotoacústicas detectadas por el sensor S2 para identificar el tiempo de la primera implosión de la burbuja de cavitación. Por ello, en esta sección se utilizan estas señales para estudiar efectos de la frecuencia en el proceso de la ablación.

En la Figura 31a y b se presentan respectivamente las curvas correspondientes al RMS de la señal fotoacústica y al tiempo de la primera implosión de la burbuja de cavitación como funciones del número de pulsos del láser, para los coloides sintetizados con frecuencias de 1 Hz y 10 Hz. Comparando estas figuras, es evidente que independientemente de la frecuencia considerada para obtener los coloides, tanto el RMS de la señal fotoacústica como el tiempo de la primera implosión de la burbuja de cavitación decaen rápidamente durante los primeros cientos de pulsos del láser y luego no presentan variaciones significativas. Como ejemplo y con el objetivo de visualizar este hecho, la Figura 31c muestra las curvas del RMS de la señal fotoacústica y del tiempo de la primera implosión de la burbuja de cavitación como funciones del número de pulsos del láser, correspondientes a la frecuencia de 10 Hz. En esta figura se puede apreciar el gran parecido entre las curvas. La Figura 31d muestra la relación lineal que existe entre el tiempo de la primera implosión de la burbuja de cavitación (Y) y el RMS de la señal fotoacústica (X). Un ajuste lineal de los datos presentados en esta figura permitió obtener la recta  $Y = m \cdot X + b$ ; donde  $m = (542.43 \pm 11.23) \mu\text{V}^{-1}$ ,  $b = (131.11 \pm 4.28) \mu\text{s}$  y el coeficiente de correlación de Pearson fue 0.992. Resultados similares se obtuvieron al obtener las relaciones lineales entre el tiempo de la primera implosión de la burbuja de cavitación y el RMS de la señal fotoacústica correspondientes a las frecuencias de 1 Hz, 2.5 Hz y 5 Hz. Los coeficientes de correlación de Pearson correspondientes a 1 Hz, 2.5 Hz y 5 Hz fueron respectivamente 0.995, 0.995 y 0.987. La relación lineal mostrada en la Figura 31d sugiere que el valor de RMS de la señal fotoacústica generada durante la obtención de los coloides es proporcional al tiempo de la primera implosión de la burbuja de cavitación. Algunos análisis teóricos como por ejemplo los realizados por Siano *et al* [84] sugieren que existe una dependencia entre el tiempo de implosión de la burbuja de cavitación y la energía absorbida por el blanco sumergido. Es importante mencionar que los análisis en el trabajo de Siano *et al* [84] se hicieron para un único pulso del láser, y no consideraron el efecto de la presencia de nanopartículas en el líquido. Es de esperarse que exista un relación entre el tiempo de implosión de la burbuja de cavitación y la energía absorbida por el blanco durante la ablación, por ello los resultados mostrados aquí, sugieren que la señal fotoacústica generada durante la obtención de los coloides podría ser útil para determinar *in situ*, y en tiempo real los cambios en la energía real incidente sobre la superficie del blanco.

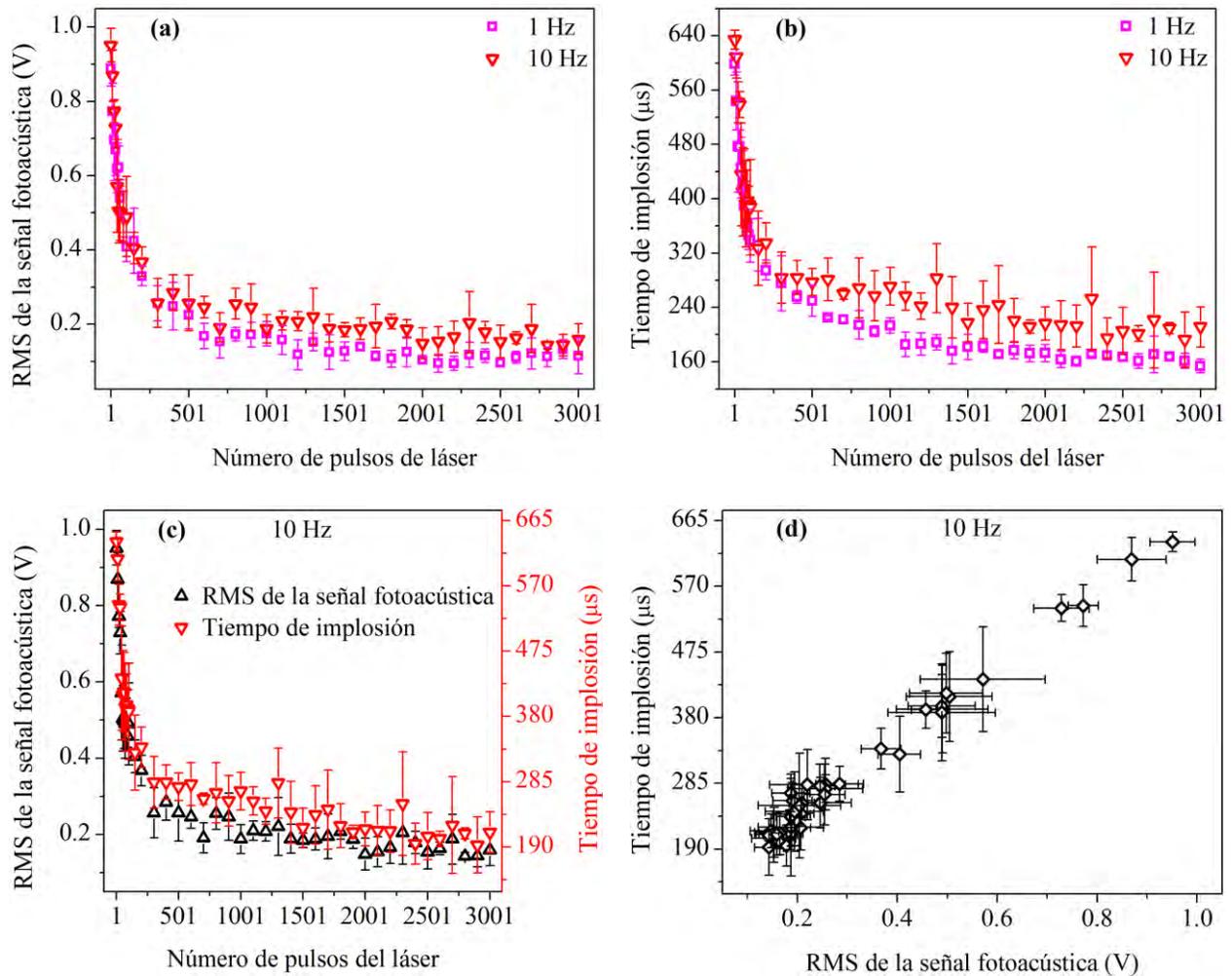


Figura 31. (a) RMS de la señal fotoacústica detectada por el sensor S2 como función del número de pulsos del láser, correspondiente a la frecuencia de 1 Hz (□) y 10 Hz (▽). (b) Tiempo de la primera implosión de la burbuja de cavitación como función del número de pulsos del láser, correspondiente a la frecuencia de 1 Hz (□) y 10 Hz (▽). (c) RMS de la señal fotoacústica (Δ) y tiempo de la primera implosión de la burbuja de cavitación (▽) como funciones del número de pulsos del láser, correspondiente a la frecuencia de 10 Hz. (d) Tiempo de la primera implosión de la burbuja de cavitación vs el RMS de la señal fotoacústica, correspondiente a la frecuencia de 10 Hz.

El tiempo de implosión está relacionado con las dimensiones de la burbuja de cavitación y ésta a su vez con la energía absorbida por el blanco [84, 141]. Por esta razón no resulta sorprendente el encontrar una relación lineal entre los valores de RMS de la señal fotoacústica y los respectivos tiempos de implosión. Mayores energías incidentes sobre el blanco producen la extracción de mayor cantidad de material y burbujas de cavitación con mayores dimensiones, lo que a su vez provoca que aumente el tiempo de la implosión de la burbuja de cavitación. La Figura 31b muestra que en promedio el tiempo de la primera implosión es mayor para 10 Hz que para 1 Hz. Siguiendo la

misma lógica, entonces es de esperar que para 10 Hz se haya tenido burbujas con mayores radios, consecuencia de mayores energías incidentes y por tanto mayores valores de eficiencia de la ablación y de productividad de las Ag-NPs.

La Figura 32a muestra la integral del tiempo de la primera implosión de la burbuja de cavitación como función del número de pulsos del láser, correspondiente a cada una de las cuatro frecuencias: 1, 2.5, 5 y 10 Hz.

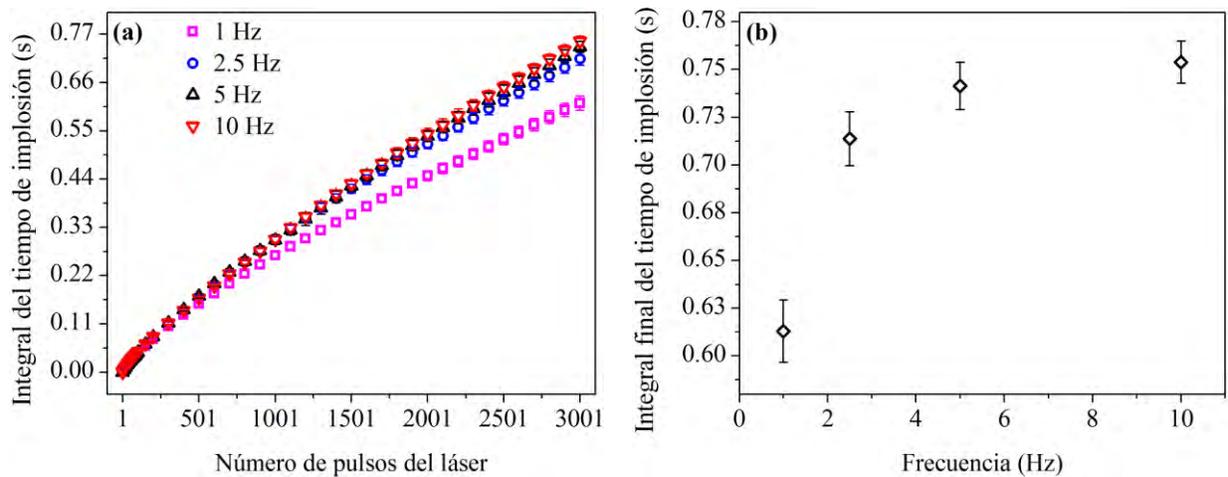


Figura 32. (a) Integral del tiempo de la primera implosión de la burbuja de cavitación como función del número de pulsos del láser. (b) Integral final, considerando los 3001 pulsos del láser, como función de la frecuencia.

Como era de esperarse esta integral aumenta progresivamente, pero este incremento tiene una mayor pendiente para los primeros pulsos del láser. Este comportamiento resulta similar al que se obtuvo en la Figura 27 para las dependencias de la concentración de las Ag-NPs en función del número de pulsos del láser, que fueron obtenidas previamente por las técnicas de AAS, FPIFB y UV-Vis-absorbancia a 280 nm. El análisis de la misma Figura 32a también muestra que para un determinado número de pulsos del láser, la integral del tiempo de implosión es mayor conforme aumenta la frecuencia. La Figura 32b muestra los valores de la integral correspondientes a 3001 pulsos del láser para las distintas frecuencias. En esta figura se observa un incremento no lineal de los valores de la integral con el aumento de la frecuencia, incremento que tiende a un nivel de saturación. Se hace notar la similitud entre las curvas de la Figura 30 y la Figura 32b. La integral del tiempo de implosión representa el tiempo acumulativo conforme aumenta el número de pulsos del láser, que a su vez está relacionado con la suma de las energías absorbidas por el blanco durante

la irradiación con diferentes pulsos del láser y por tanto con la cantidad de material extraído. Estos resultados soportan el hecho de que la eficiencia de la ablación y la concentración de las Ag-NPs no resultan igual para todas las frecuencias.

Las concentraciones de plata de los coloides fueron obtenidas utilizando la técnica de AAS. La Figura 33 muestra estos resultados para las distintas frecuencias, para coloides obtenidos con 3001 pulsos del láser y volúmenes de 10 mL. Esta figura, que también representa la eficiencia promedio de la ablación (masa de plata extraída durante la obtención del coloide dividida por los 3001 pulsos) presenta el mismo comportamiento de la Figura 30 y la Figura 32b.

$$\text{Eficiencia promedio de la ablación} = \frac{\text{Concentración} * \text{Volumen}}{\text{Número de pulsos del láser}}$$

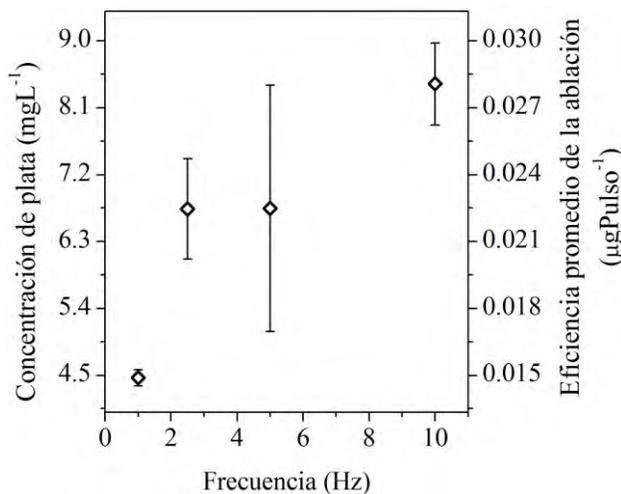


Figura 33. Concentración de plata extraída y eficiencia promedio de la ablación como funciones de la frecuencia.

Con la intención de encontrar causas que explicaran la variación de la eficiencia promedio de la ablación con la frecuencia, se realizó un estudio de transmitancia pulsada a través de coloides con diferentes concentraciones. Para este fin, se obtuvieron 5 coloides considerando el sistema experimental 1 (Figura 2), una energía de síntesis  $E_{in} = 60$  mJ y una frecuencia de 10 Hz. La concentración de  $(8.42 \pm 0.55)$  mgL<sup>-1</sup>, obtenida por AAS fue considerada como el 100 % de la cantidad de plata extraída. Concentraciones de 70 % y 30 % fueron obtenidas diluyendo el coloide. La concentración de 0% corresponde al etanol puro. Los coloides y el etanol fueron irradiados como

se indica en la Figura 17, con la misma longitud de onda utilizada para la síntesis (1064 nm) y con una energía de análisis  $E_{an} = 60$  mJ. De esta manera es posible tener noción del comportamiento de la energía real que debe llegar a la superficie del blanco en función de la frecuencia. Los resultados de este estudio se muestran en la Figura 34. Para una determinada concentración de plata en el coloide, se observó un aumento progresivo de la transmitancia con el aumento de la frecuencia. Este aumento de la transmitancia se hace más notable para menores concentraciones de Ag-NPs. Incluso el caso más notable resulta el del etanol, cuando no hay Ag-NPs. También es posible observar que para un valor de frecuencia fijo la transmitancia disminuyó progresivamente con el aumento de la concentración de Ag-NPs.

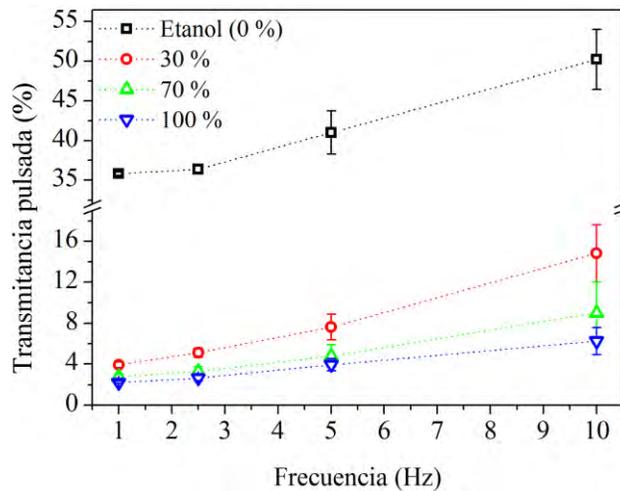


Figura 34. Transmitancia pulsada como función de la frecuencia para diferentes concentraciones de Ag-NPs. La concentración de  $(8.42 \pm 0.55)$  mgL<sup>-1</sup> representa al 100 % y se obtuvo después de irradiar el blanco de plata con 3001 pulsos (con una frecuencia de 10 Hz). Los valores de 30 % y 70 % se obtuvieron diluyendo la concentración inicial. También se presenta la curva correspondiente al etanol.

Consideramos que los resultados de la Figura 34 apoyan nuestra conclusión de que la eficiencia de la ablación es afectada por la frecuencia. Un mayor valor de transmitancia significa un incremento de la energía que se deposita en la superficie del blanco, por tanto una mayor cantidad de material que es extraída del mismo y en consecuencia se obtiene una mayor eficiencia de la ablación. De esta manera para un número determinado de pulsos del láser, la concentración de los coloides aumenta conforme se incrementa la frecuencia, al menos para las condiciones experimentales estudiadas.

Es conocido que durante la ALPL se originan microburbujas de vapor debido a la ebullición del solvente [134]. Por sus características las microburbujas pueden resultar para la radiación láser como pequeñas lentes divergentes. Las microburbujas que se encuentran en la trayectoria del haz pueden ocasionar el esparcimiento de la radiación incidente y su efecto puede ser mayor conforme mayor sea la cantidad de las mismas. Es de esperar que cuando la frecuencia es más elevada, en nuestro caso 10 Hz, las microburbujas que interactúan con los pulsos del láser deben existir en mayor cantidad que en el caso de una frecuencia más baja, por ejemplo 1 Hz en nuestro caso. Es posible que para frecuencias más elevadas que las que aquí utilizamos, estas diferencias no sean tan notables. Se sabe que a medida que se reduce el área de enfoque de un pulso de láser, con valores de energía del orden del que aquí se utiliza ( $E_{in} = 60$  mJ), se incrementa la posibilidad de generar plasma. Así, la presencia de las microburbujas puede ampliar el área de enfoque del pulso del láser, entonces pueden reducirse las pérdidas de energía en la formación de plasma, por tanto mayor cantidad de energía puede llegar a la superficie del blanco y consecuentemente mayor cantidad del material puede ser extraído del blanco. Esta hipótesis coincide con los resultados presentados en la sección 7.1, especialmente con los de la Figura 18, donde los valores de transmitancia aumentan a medida que disminuye el valor de la energía  $E_{an}$  (cuando disminuye la fluencia), especialmente para los primeros pulsos del láser. Esta hipótesis también coincide con los resultados obtenidos en la sección 7.3 (la sección siguiente), donde al mantener fijo el valor de la energía de síntesis  $E_{in} = 60$  mJ, el incremento del área de ablación (que significa una reducción de la fluencia del pulso del láser) permite la extracción de mayor cantidad de material del blanco.

Resumiendo, nuestros resultados muestran que la eficiencia promedio de la ablación y la concentración de las Ag-NPs no resultaron iguales para las distintas frecuencias (entre 1 Hz y 10 Hz), para 3001 pulsos del láser y energía de síntesis  $E_{in} = 60$  mJ. Esta afirmación contradice la afirmación generalizada en la literatura consultada de que la eficiencia promedio de la ablación no sufre cambios con la variación de la frecuencia, cuando esta corresponde a tiempos entre pulsos del láser mayores al tiempo de vida de la burbuja de cavitación (como es nuestro caso). Consideramos que esta diferencia es consecuencia de que en nuestro estudio se realizó un análisis en intervalos de parámetros que los otros autores no estudiaron y que estos autores extendieron o extrapolaron sus resultados y generalizaron sus conclusiones. A continuación se trata de presentar algunas de las diferencias entre los trabajos de estos autores y el nuestro. La primera diferencia es que varios de

estos trabajos se realizaron con valores de la frecuencia en un intervalo entre 100 Hz y cientos de KHz [60, 115, 118, 120], que resultan superiores a los valores de frecuencia que nosotros utilizamos. Nuestros resultados presentados en la Figura 30, la Figura 32b y en la Figura 33, indican que la variación en la eficiencia de la ablación es mayor cerca de 1 Hz y que esta variación se reduce apreciablemente a medida que se incrementa el valor de la frecuencia hacia 10 Hz. Esto puede indicar que para valores de la frecuencia mayores a 10 Hz la eficiencia de la ablación puede no presentar variaciones apreciables, como las observadas en nuestro intervalo de estudio. Otro aspecto que pudo determinar que estos autores no observaran los cambios que nosotros detectamos, es el hecho de que parte de estos trabajos se realizaron con valores de energía de síntesis inferiores a 8 mJ [60, 115, 118, 120]. En la Figura 18 es posible ver que para  $E_{an} = 10$  mJ, que es la menor energía que se utilizó en este trabajo, es mínima la diferencia entre los valores de transmitancia de los análisis realizados enfocando y sin enfocar el haz del láser en el etanol. Esto puede indicar que para  $E_{an} = 10$  mJ, la pérdida en energía debido al rompimiento óptico del etanol (formación de plasma) es mínima, contrario a lo que se observa para  $E_{an} = 60$  donde se ve que los valores de transmitancia se reducen apreciablemente cuando se enfoca la radiación del láser en el etanol. De igual forma en la Figura 19b y la Figura 21c se puede ver que para  $E_{an} = 10$  mJ, la variación de los valores de  $E_{out}$  son pequeños conforme se incrementa el número de pulsos del láser considerados para la síntesis, sobre todo si se compara con los cambios observados para  $E_{an} = 60$  mJ. Esto significa que cuando el coloide se realiza con una energía de síntesis de 10 mJ, la eficiencia de la ablación sufre menor variación en comparación con la energía de síntesis de 60 mJ. Otro aspecto es que obteniendo la curva de productividad vs la frecuencia puede llevar a la conclusión de que la eficiencia de la ablación es una constante [121]. Si a cada valor de eficiencia mostrado en la Figura 33 se le multiplica por 3001 (el número de pulsos del láser considerado para la obtención de cada coloide) se obtiene la masa de plata en forma de Ag-NPs y si luego se divide la masa entre el tiempo de síntesis, se obtiene el valor de la productividad. Nótese que el tiempo de síntesis para los coloides realizados con las frecuencias: 1, 2.5, 5 y 10 Hz fueron: 3001, 1200.4, 600.2 y 300.1 s, respectivamente.

$$Productividad = \frac{Concentración * Volumen}{tiempo de síntesis} =$$

$$= \text{Eficiencia promedio de la ablación} * \frac{\text{Número de pulsos del láser}}{\text{tiempo de síntesis}}$$

$$\text{Productividad} = \text{Eficiencia promedio de la ablación} * \text{frecuencia}$$

La Figura 35 muestra nuestros resultados de la productividad (Y) en función de la frecuencia (X). En esta figura se observa un comportamiento lineal, similar al que refieren los autores antes mencionados. El ajuste lineal de estos datos permitió obtener la recta  $Y = m * X + b$ ; donde  $m = (0.029 \pm 0.002) \mu\text{gPulso}^{-1}$ ,  $b = (-0.020 \pm 0.010) \mu\text{gs}^{-1}$  y el coeficiente de correlación de Pearson fue 0.996. Nótese, que la pendiente de esta recta corresponde a la eficiencia promedio de la ablación. De este análisis se pudiera suponer que esta eficiencia promedio de ablación es la misma para todos los valores de la frecuencia, pero los resultados anteriormente analizados en esta sección indican que no es así.

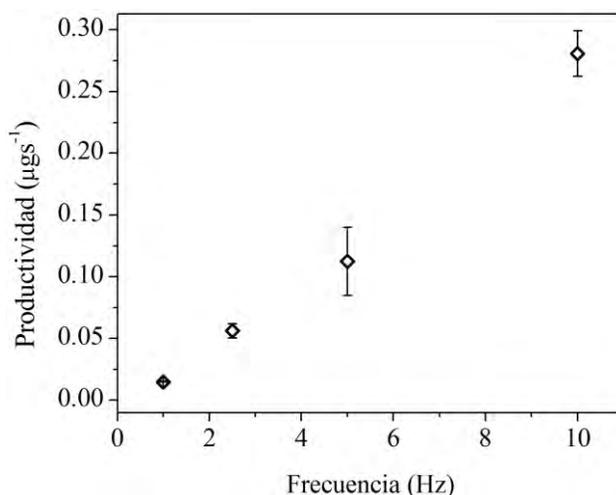


Figura 35 Productividad, extracción de material por unidad de tiempo, como función de la frecuencia.

Por otra parte consideramos que para realizar una adecuada comparación de la eficiencia de la ablación para distintos valores de frecuencia se debe tomar el mismo número de pulsos del láser y no el mismo tiempo, como en fue el caso de algunos de los trabajos citados [50, 60, 115]. Presentamos un ejemplo hipotético que quizá pueda ayudar clarificar nuestra afirmación. Supongamos que obtenemos dos coloides considerando un mismo tiempo de síntesis pero con dos frecuencias diferentes, 1 Hz y 10 Hz. Esto significa que en la síntesis con 10 Hz se utilizaron 10 veces más pulsos que en la síntesis con 1 Hz. Como hemos visto en la sección anterior de este

trabajo (sección 7.1) la eficiencia de la ablación puede ser afectada significativamente por la presencia de las nanopartículas producidas por los pulsos anteriores. De esta forma, aunque para la frecuencia de 10 Hz se tuvieran valores mayores de la eficiencia de la ablación (durante la etapa temprana de la síntesis), por tener un número superior de pulsos, y por tanto una mayor concentración de nanopartículas presentes en el coloide, los valores de eficiencia final del mismo podría ser inferior al correspondiente en el tiempo para la síntesis con una frecuencia de 1 Hz.

### 7.3 Efecto de la condición de enfoque

En esta sección se presentan los resultados correspondientes al efecto de la condición de enfoque de la radiación láser en el tamaño promedio y distribución de tamaños de las Ag-NPs, en la cantidad de material extraído y en el proceso de ablación. Es importante recordar que para obtener los coloides con Ag-NPs se utilizó el sistema experimental 1 (Figura 2) y que las concentraciones relativas de las Ag-NPs se determinaron al aplicar las técnicas de UV-Vis y FPIFB, instaladas en el sistema experimental 2 (Figura 3). Para la obtención de los coloides se consideraron las siguientes condiciones: una energía  $E_{in} = 60$  mJ, 3001 pulsos del láser y condiciones de enfoque  $Z$  (mm) = 1, 0, -1, -2 y -3. Para obtener estas condiciones de enfoque se desplazó el blanco con relación al foco de la lente, tal como se muestra gráficamente en la Figura 36.

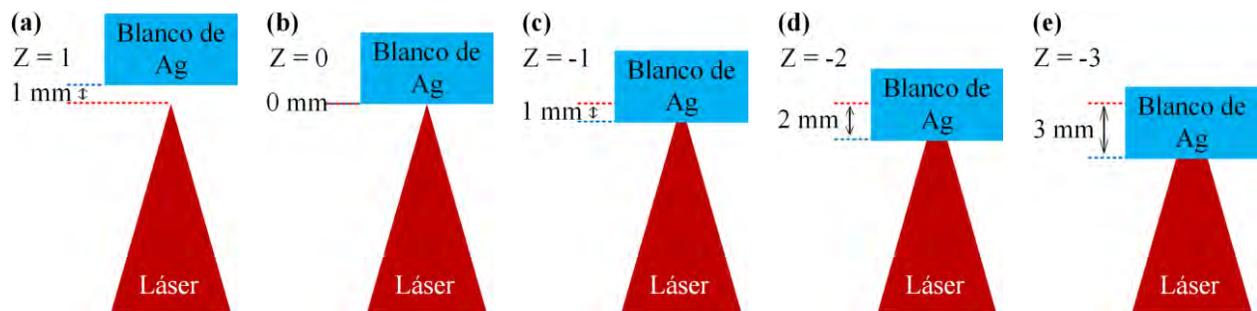


Figura 36. Condiciones de enfoque. De izquierda a derecha se muestran gráficamente las cinco condiciones de enfoque consideradas para esta sección:  $Z = 1$ ,  $Z = 0$ ,  $Z = -1$ ,  $Z = -2$  y  $Z = -3$ . Las líneas punteadas rojas representan la posición invariable del foco de la lente y las líneas punteadas azules representan la posición variable de la superficie del blanco de plata.

Durante la síntesis de las Ag-NPs, la interacción del pulso del láser con el blanco y con el etanol ocasiona el rompimiento óptico y por consiguiente la formación del plasma. Dependiendo de las condiciones de enfoque, el rompimiento óptico puede ocurrir en la interfase blanco-líquido o en el líquido [155]. El plasma formado por el rompimiento óptico puede reflejar y absorber la radiación láser incidente [125] y por ello el plasma puede afectar la producción de las nanopartículas [124].

En la Figura 37 se presentan las imágenes de TEM y las respectivas distribuciones de tamaño de las Ag-NPs, obtenidas al considerar las diferentes condiciones de enfoque.

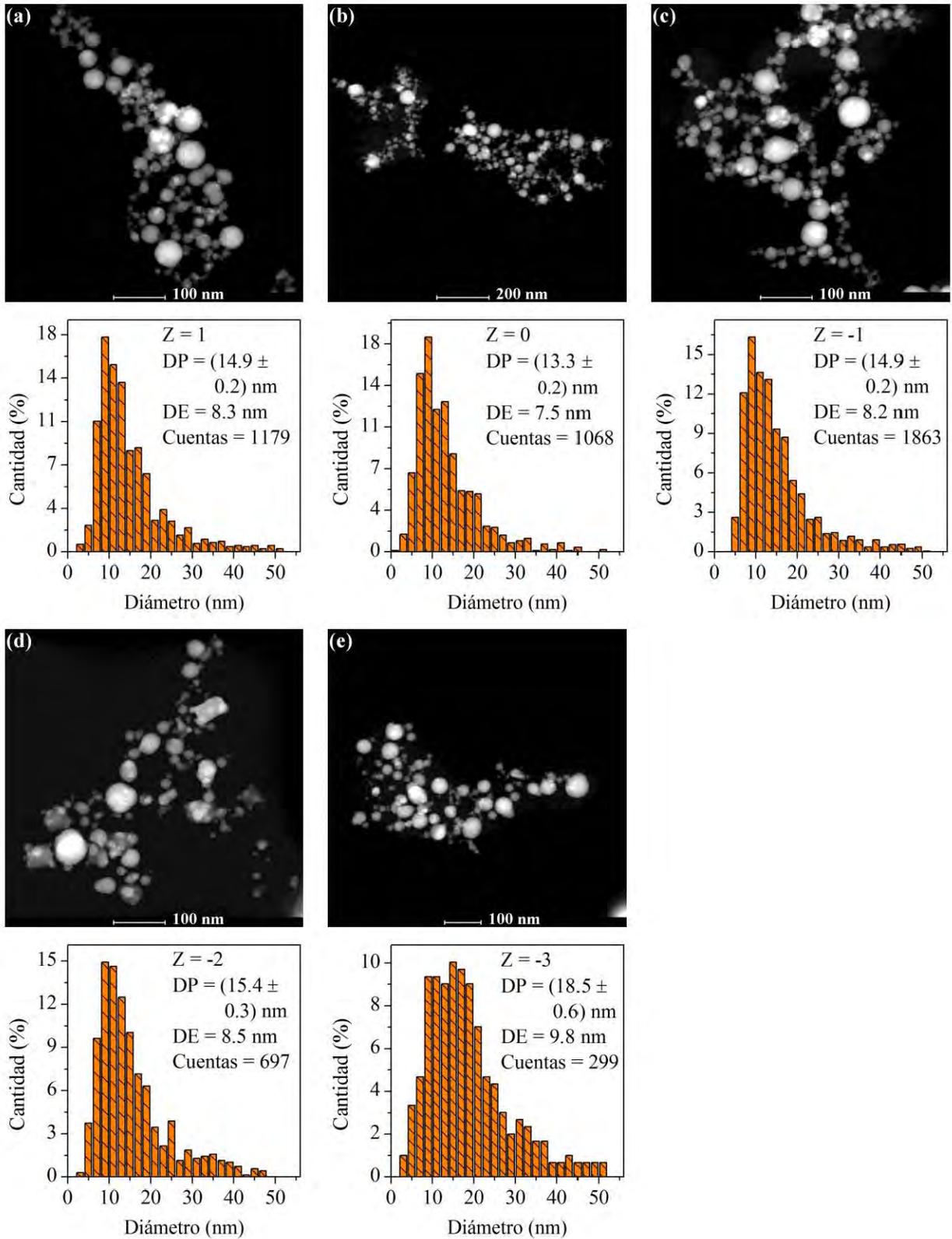


Figura 37. Imágenes de TEM y las respectivas distribuciones de tamaño de las Ag-NPs correspondientes a las diferentes condiciones de enfoque Z. DP es el diámetro promedio y DE es la desviación estándar.

En estas imágenes se puede apreciar que las Ag-NPs obtenidas presentan las típicas formas esféricas que suelen obtenerse por la ALPL [146]. Al utilizar la metodología de conteo descrita previamente para las condiciones correspondientes a  $Z$  (mm) = 1, 0, -1, -2 y -3 mm, se realizaron conteos de: 1179, 1068, 1863, 697 y 299 Ag-NPs, respectivamente. De estos análisis se obtuvieron los correspondientes diámetros promedios:  $(14.9 \pm 0.2)$  nm,  $(13.3 \pm 0.2)$  nm,  $(14.9 \pm 0.2)$  nm,  $(15.4 \pm 0.3)$  nm y  $(18.5 \pm 0.6)$  nm y las desviaciones estándar de las distribuciones de tamaños: 8.3, 7.5, 8.2, 8.5 y 9.8 nm. La Figura 38 muestra las dependencias del diámetro promedio y de la desviación estándar de las distribuciones de tamaños de las Ag-NPs como funciones de la condición de enfoque  $Z$ .

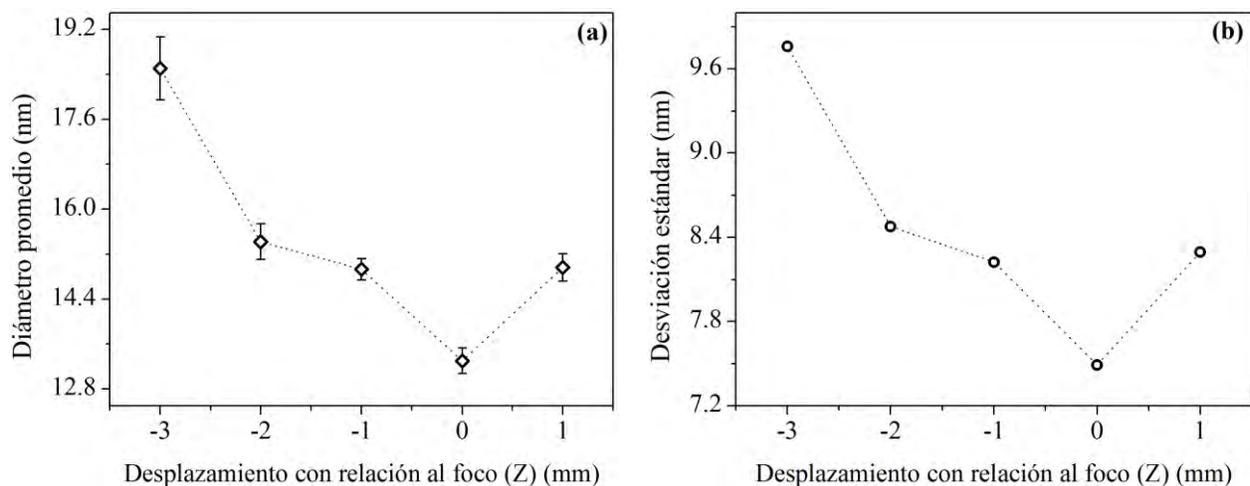


Figura 38. (a) Diámetro promedio de las Ag-NPs como función de la condición de enfoque. (b) Desviación estándar de la distribución de tamaños de las Ag-NPs como función de la condición de enfoque.

El menor diámetro promedio y la mínima desviación estándar se obtuvieron cuando se consideró la condición de enfoque que correspondió a la ubicación del foco de la lente ( $Z = 0$ ). El diámetro promedio y la desviación estándar aumentaron conforme se desplazó el blanco desde la posición del foco hacia la lente, desde 1 a 3 mm ( $Z = -1, -2$  y  $-3$ ), así también cuando se desplazó el blanco 1 mm ( $Z = 1$ ) por encima de la posición del foco (Figura 36a). Nguyen *et al* [142] mostraron que cuando se desplaza unos pocos milímetros el blanco desde la posición del foco hacia la lente, el volumen del plasma disminuye. Esto puede entenderse si se considera que realizar este tipo de desplazamiento significa también reducir la fluencia de los pulsos del láser. Por otra parte la fragmentación de las Ag-NPs es más probable cuando la fluencia de los pulsos del láser es mayor [51, 114]. Esto ayuda a explicar nuestros resultados, donde al aumentar la fluencia se obtienen

menores diámetros promedio de las Ag-NPs y reducidos anchos de las distribuciones de tamaños. Estos resultados son congruentes con lo obtenido en la sección 7.1, donde el incremento de la fluencia también provocó la reducción del diámetro promedio de las Ag-NPs y un estrechamiento de la distribución de tamaños de las mismas. En la sección 7.1, el aumento de la fluencia se logró incrementando el valor de  $E_{in}$  y al mantener fija la condición de foco  $Z = 0$ . En cambio, en esta sección el incremento de la fluencia se logró al variar la condición de enfoque, desde  $Z = -3$  hasta  $Z = 0$  y desde  $Z = 1$  hasta  $Z = 0$ , es decir reduciendo el área de enfoque, y manteniendo fijo el valor de  $E_{in}$ .

En la Figura 39, se muestran los espectros de absorción de los coloides con Ag-NPs. En ella se observan los máximos de absorción relacionados con el plasmón de superficie, correspondientes a Ag-NPs esféricas [22, 24]. También es evidente que conforme se varió la condición de enfoque en el siguiente orden  $Z$  (mm) = 1, 0, -1, -2 y -3 mm, los valores de absorbancia de las curvas aumentaron.

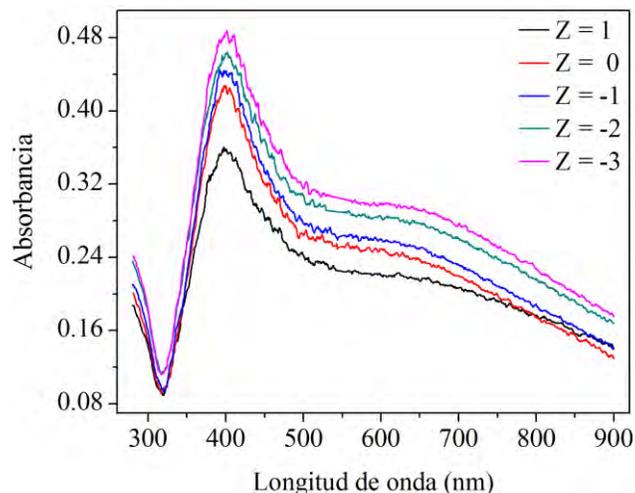


Figura 39. Espectros de absorción de los coloides con Ag-NPs, como función de la condición de enfoque.  $Z$  es el desplazamiento (en milímetros) de la superficie del blanco con relación a la posición del foco.

En la Figura 40, se muestra el aumento progresivo de la absorbancia a 280 nm conforme la condición de enfoque varía en el siguiente orden  $Z$  (mm) = 1, 0, -1, -2 y -3. Este aumento progresivo sugiere que la cantidad de plata extraída aumentó conforme se disminuyó la distancia entre la lente y el blanco.

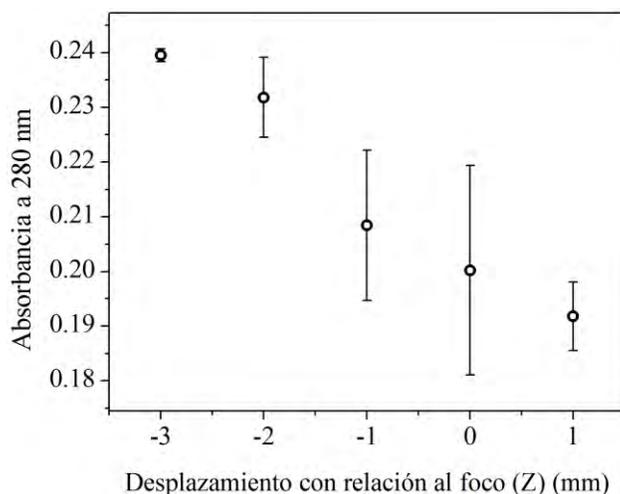


Figura 40. Absorbancia a 280 nm, correspondiente a transiciones entre las bandas 4d y 5sp en la plata como función de la condición de enfoque Z.

La Figura 41 muestra las señales fotoacústicas, inducidas por fluencia baja de  $0.10 \text{ Jcm}^{-2}$ , correspondientes al etanol (a) y a los coloides obtenidos considerando las cinco condiciones de enfoque:  $Z = 1$  (b),  $Z = 0$  (c),  $Z = -1$  (d),  $Z = -2$  (e) y  $Z = -3$  (f). Cada señal fotoacústica presentada en esta figura se obtuvo al promediar 100 señales (utilizando el osciloscopio 2), originadas debido a 100 pulsos del láser (con longitud de onda de 532 nm) emitidos a una frecuencia de 10 Hz. En esta figura, es posible ver el efecto de las Ag-NPs en la amplitud de la señal fotoacústica. Después de comparar todas las señales fotoacústicas se evidenció que los valores de amplitud de las mismas aumentaron conforme varió la condición de enfoque de la siguiente manera:  $Z$  (mm) = 1, 0, -1, -2 y -3. Este aumento progresivo dio como resultado un incremento progresivo de los valores de RMS de las señales fotoacústicas como función de la condición de enfoque Z, el cual es mostrado en la Figura 42.

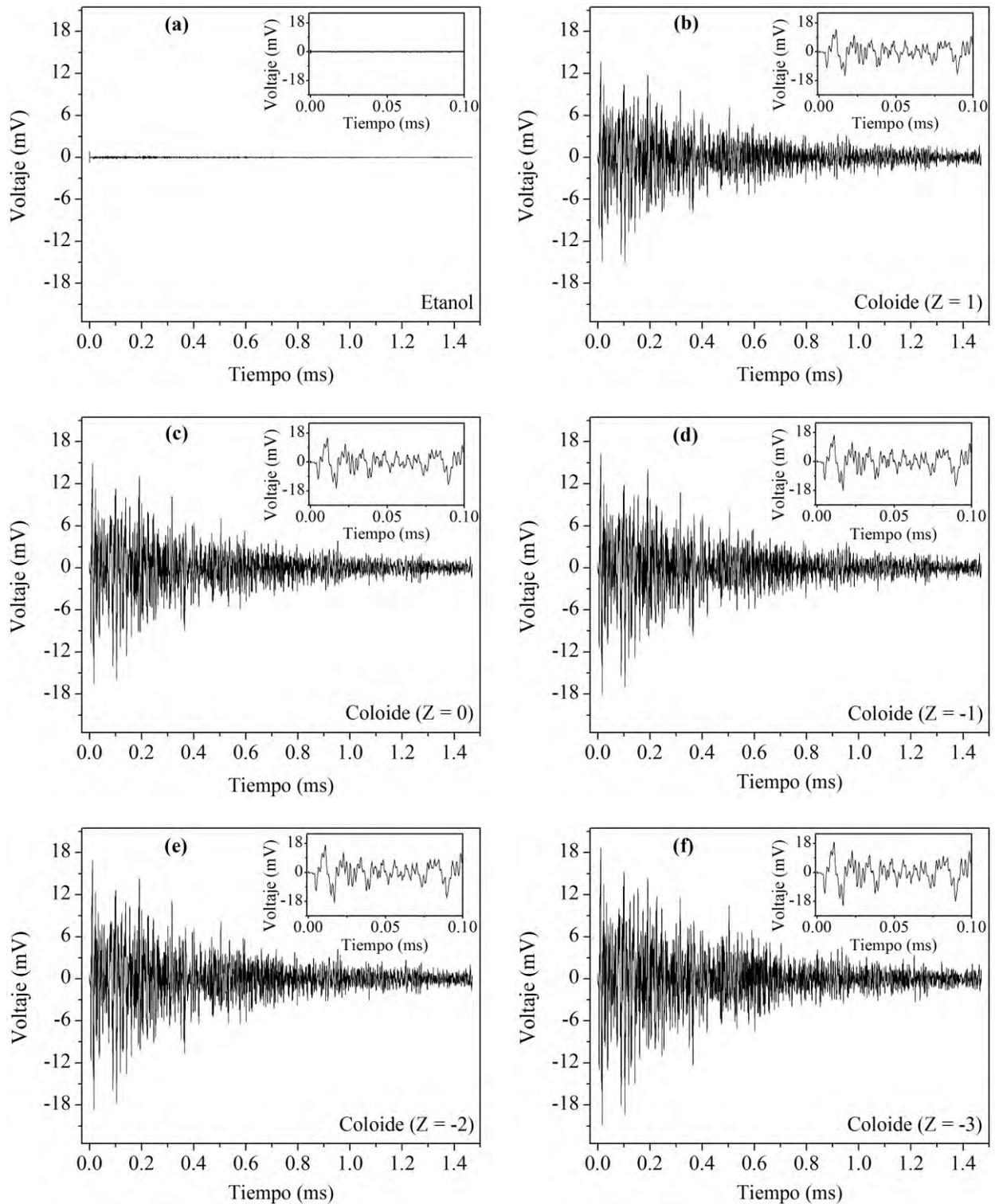


Figura 41. Señales fotoacústicas inducidas por fluencia baja (FPIFB) de  $0.10 \text{ Jcm}^{-2}$ , correspondientes al etanol (a) y a los coloides obtenidos al considerar cinco condiciones de enfoque:  $Z = 1$  (b),  $Z = 0$  (c),  $Z = -1$  (d),  $Z = -2$  (e) y  $Z = -3$  (f). Las inserciones muestran las evoluciones temporales de las señales fotoacústicas hasta 0.10 ms.

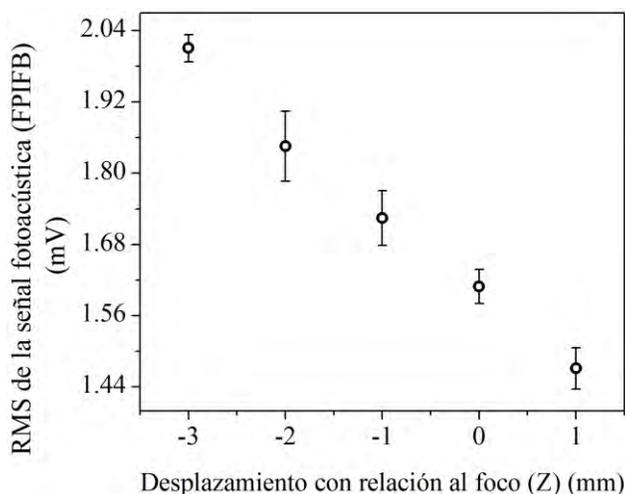


Figura 42. RMS de la señal de FPIFB como función de la condición de enfoque.

Para estos experimentos ya no fueron realizadas las pruebas para obtener los valores de concentración en  $\text{mgL}^{-1}$ , ya que en experimentos previos (cuando se realizó el análisis de la Figura 27b de la sección 7.1) quedó demostrada la relación lineal que existe entre los valores de RMS de la señal de FPIFB y los valores de concentración obtenidos por la técnica de AAS (en  $\text{mgL}^{-1}$ ). El análisis de la Figura 27b se demostró que la ordenada al origen de dicha recta era aproximadamente cero. Al considerar que la fluencia baja utilizada para obtener la señal fotoacústica de estos coloides ( $0.10 \text{ Jcm}^{-2}$ ) fue diferente a la utilizada en el análisis de la Figura 27b ( $0.08 \text{ Jcm}^{-2}$ ), es necesario obtener un nuevo valor de proporcionalidad (pendiente). Se sabe que la concentración del coloide sintetizado para la condición de enfoque  $Z = 0$  fue  $(8.42 \pm 0.55) \text{ mgL}^{-1}$  y que el respectivo valor RMS de la señal de FPIFB de  $0.10 \text{ Jcm}^{-2}$  fue  $1.61 \text{ mV}$ , es factible obtener la nueva constante de proporcionalidad  $5.23 \text{ mgL}^{-1}\text{mV}^{-1}$ . Al multiplicar este factor de proporcionalidad con los valores de RMS de la señal de FPIFB correspondientes a los coloides obtenidos con las condiciones de enfoque  $Z (\text{mm}) = 1, 0, -1, -2$  y  $-3$  (mostrados en la Figura 42), se obtuvieron respectivamente los siguientes valores de concentración:  $7.69, 8.42, 8.99, 9.68$  y  $10.51 \text{ mgL}^{-1}$ .

Nuestros resultados indican que desplazar el blanco desde la posición  $Z = 1$  hasta  $Z = -3$  implica aumentar la cantidad de plata extraída. Nótese que para la condición de enfoque  $Z = 1$ , el rompimiento óptico tiene lugar principalmente en el líquido. En este caso una parte de la energía del pulso del láser debe ser utilizada en el proceso de formación de plasma en el líquido, lo cual debe originar una disminución significativa de la energía que incide en la superficie del blanco. Por

consiguiente, es coherente que los coloides obtenidos considerando esta condición de enfoque presenten menor concentración de plata. Es importante enfatizar que conforme se desplaza el blanco desde la posición  $Z = 0$  hasta la posición  $Z = -3$ , aumenta el área de extracción en la superficie del blanco.

La Figura 43 muestra las señales fotoacústicas detectadas durante la síntesis de las Ag-NPs por el sensor S2 (adherido al blanco) y correspondientes al pulso 1 del láser, para las diferentes condiciones de enfoque. En esta figura se observa, de arriba hacia abajo, que conforme el blanco se desplazó desde la posición  $Z = 1$  hasta  $Z = -3$ , los valores de voltaje de la señal fotoacústica (por tanto los valores RMS de la señal fotoacústica) y del tiempo de la primera implosión de la burbuja de cavitación aumentaron.

La Figura 44 muestra la similitud entre el RMS de la señal fotoacústica y el tiempo de la primera implosión de la burbuja de cavitación, correspondientes al primer pulso, como funciones de la condición de enfoque. Al tomar en cuenta la similitud entre estas curvas y que el tiempo de implosión es proporcional a la energía absorbida por el blanco [84], los resultados de la Figura 44 sugieren que el aumento en los valores de RMS de la señal fotoacústica (conforme se cambió la posición del blanco desde  $Z = 1$  hasta  $Z = -3$ ) se debieron al aumento en la energía absorbida por el blanco. La energía absorbida por el blanco a la vez es proporcional a la cantidad de material extraído. De esta manera, el aumento progresivo del tiempo de implosión como función de la condición de enfoque mostrado para el primer pulso, sugiere que desde el comienzo de la síntesis la cantidad de material extraído fue mayor conforme la condición de enfoque vario desde  $Z = 1$  hasta  $Z = -3$ . Cabe indicar que independientemente de la condición de enfoque (consideradas en esta sección) siempre fue posible identificar el tiempo de implosión de la burbuja de cavitación en las señales fotoacústicas correspondientes a todos los pulsos del láser.

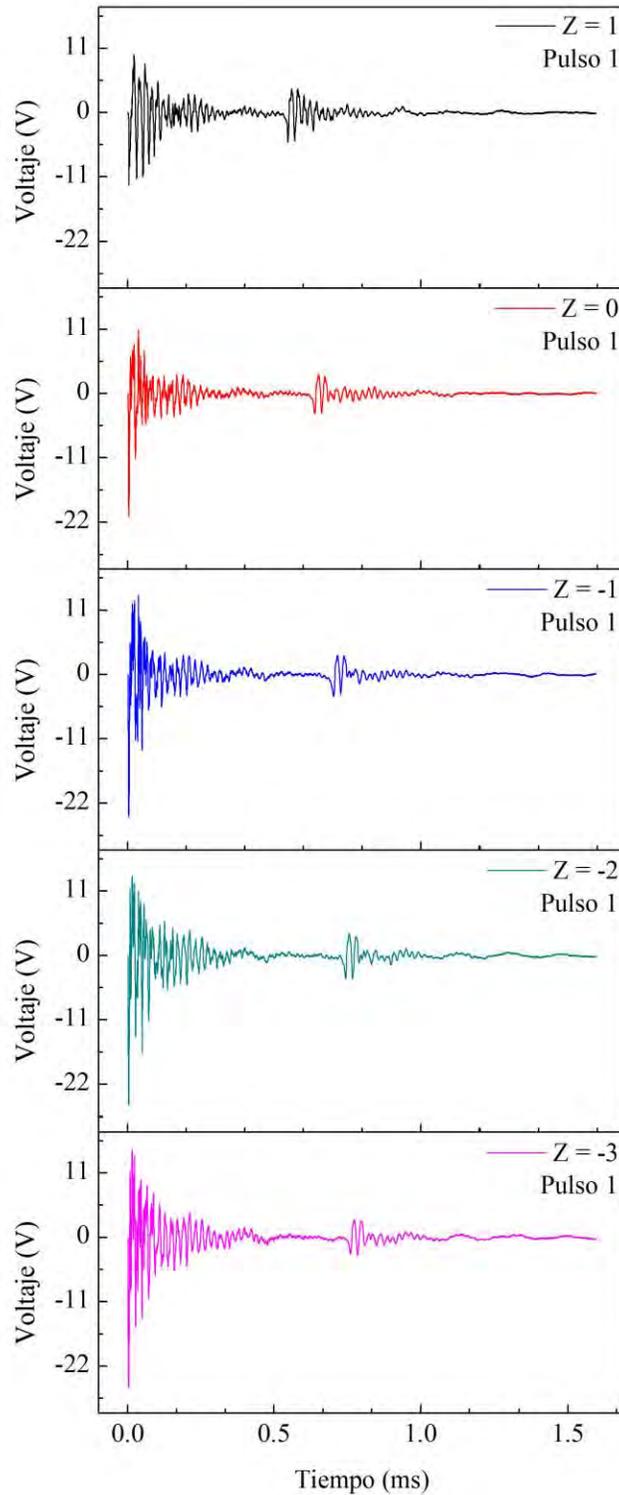


Figura 43. Señales fotoacústicas detectadas durante la síntesis de las Ag-NPs. correspondientes al primer pulso del láser como función del tiempo. De arriba hacia abajo se presentan las señales correspondientes a las cinco condiciones de enfoque:  $Z = 1$ ,  $Z = 0$ ,  $Z = -1$ ,  $Z = -2$  y  $Z = -3$ .

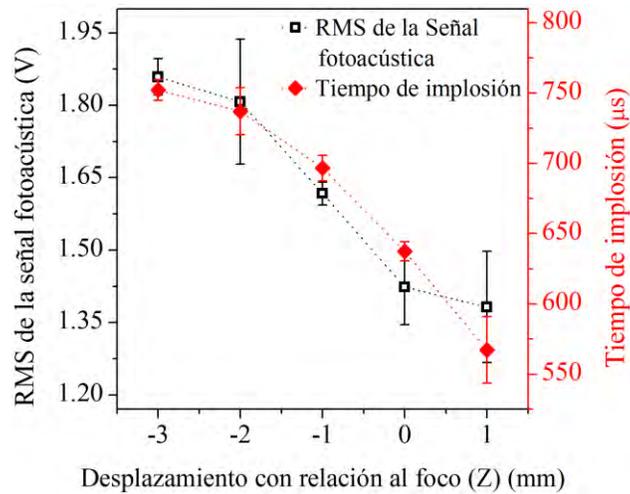


Figura 44. RMS de la señal fotoacústica ( $\square$ ) y tiempo de implosión ( $\blacklozenge$ ), correspondientes al primer pulso del láser, como funciones de la condición de enfoque ( $Z$ ).

La Figura 45a muestra los valores de RMS de la señal fotoacústica generada durante la síntesis como función del número de pulsos del láser para dos condiciones de enfoque:  $Z = 0$  y  $Z = -3$ . En esta figura se observa que independientemente de la condición de enfoque, los valores de RMS de la señal fotoacústica decaen rápidamente durante los primeros cientos de pulsos, luego de los cuales no se observan cambios significativos. En la sección 7.1, cuando se realizó los análisis de la Figura 15 y de la Figura 19, se llegó a la conclusión de que el comportamiento de la curva correspondiente al RMS de la señal fotoacústica como función del número de pulsos es proporcional a la energía del pulso del láser que llega a la superficie del blanco (y que debe ser absorbida) durante la síntesis de las Ag-NPs. Con anterioridad Resano-García *et al* [112] reportaron una disminución exponencial del área de ablación en la superficie de un blanco de plata sumergido en agua como función del número de pulsos (hasta 3000 pulsos). Por tanto, se puede concluir de manera general que para todos los valores de  $Z$  la fluencia disminuye durante los primeros cientos de pulsos, luego de los cuales no se presentan cambios significativos. La Figura 45b muestra la dependencia del RMS de la señal fotoacústica como función de la condición de enfoque para diferentes números de pulsos del láser. En esta figura, para el pulso 1, se observa que conforme la condición de enfoque varió desde  $Z = 1$  a  $Z = -3$ , incrementó el valor RMS de la señal fotoacústica (tal como se mostró en la Figura 44). A diferencia del estudio que se realizó al modificar la energía del pulso del láser y variar la frecuencia (en las dos secciones anteriores), aquí no es posible realizar el estudio de transmitancia variando la condición de enfoque ( $Z$ ), por cuanto la modificación de la condición de enfoque ocurre

exactamente con relación a la posición real de la superficie del blanco. No obstante, los estudios de transmitancia antes mencionados pueden ayudar a entender lo que ocurre en el caso de la variación de la condición de enfoque ( $Z$ ). Por una parte, la Figura 18 muestra que los valores de transmitancia en el etanol (equivalente al primer pulso del láser) se incrementan al reducir la energía incidente  $E_{in}$ , es decir que la transmitancia aumenta cuando disminuye la fluencia de los pulsos del láser. Por otra parte la Figura 34 muestra que con el incremento de 1 a 10 Hz de la frecuencia, los valores de transmitancia promedio en el etanol (equivalente al primer pulso del láser) también se incrementan, lo que debe ser consecuencia de una disminución de la fluencia de los pulsos del láser por la presencia de microburbujas y turbulencias en el líquido que deben ocasionar el esparcimiento de la radiación del láser. En ambos casos los valores de transmitancia del etanol se incrementan con la reducción de la fluencia de los pulsos del láser pues hay menos probabilidad de pérdidas por la formación de plasma. Similar fenómeno puede ocurrir en el caso del incremento de los valores de  $Z$ , cuando varía de  $Z = 0$  a  $Z = -3$ . Para un mismo valor de energía  $E_{in}$ , el ensanchamiento del haz del láser sobre la superficie del blanco produce una reducción de la fluencia, y por tanto una reducción de la probabilidad de pérdida de energía por la formación de plasma. De esta manera con el cambio de la condición de enfoque de  $Z = 0$  a  $Z = -3$  una mayor cantidad de energía del pulso del láser debe llegar a la superficie del blanco. Si la densidad de energía se mantiene por encima del umbral de ablación entonces es posible extraer mayor cantidad de material. Es de esperarse que al continuar variando los valores de  $Z$  más allá de  $Z = -3$  llevará a la condición cuando la fluencia se reduzca al punto que baje la eficiencia de la ablación. Esto significa que debe existir un valor de  $Z$  para el cual la eficiencia de la ablación sea máxima. Ese valor de  $Z$  debe depender, entre otros parámetros, de la energía incidente  $E_{in}$ . Nuestros resultados muestran que para  $E_{in} = 60$  mJ el valor de  $Z$  donde se obtiene mayor eficiencia de la ablación no es la de  $Z = 0$  (mejor enfoque).

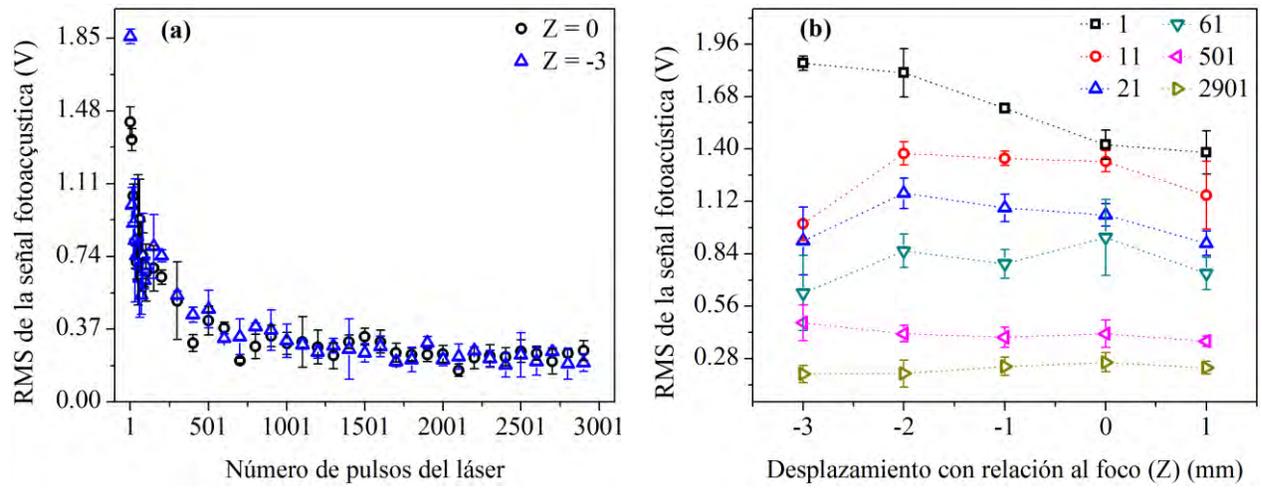


Figura 45. (a) RMS de la señal fotoacústica como función del número de pulsos del láser para las condiciones de enfoque  $Z = 0$  ( $\circ$ ) y  $Z = -3$  ( $\Delta$ ). (b) RMS de la señal fotoacústica como función de la condición de enfoque para diferentes números de pulsos del láser.

## 7.4 Tabla de resultados

A continuación se presenta una tabla de los resultados. En esta tabla el símbolo “↑” representa aumento y “↓” significa disminución.

Tabla 3. Tabla resumen de los resultados.

Parámetros del láser	Área de ablación en la superficie del blanco	Concentración de plata, presente en los coloides	Distribución de tamaños de las Ag-NPs	RMS de la Señal fotoacústica generada durante la síntesis	Tiempo de implosión y volumen de la burbuja de cavitación	Transmitancia de la radiación láser, enfocada en el interior de un coloide	$E_{out}$
<p style="text-align: center;">↑</p> <p><b>Variable:</b> <b>Energía incidente, en el intervalo entre 10 mJ y 100 mJ.</b></p> <p><b>Fijos:</b> <b>Número de pulsos = 3001.</b> <b>Frecuencia = 10 Hz.</b> <b>Condición de enfoque Z = 0.</b></p>	<p style="text-align: center;">↑</p> <p>Conforme se incrementó la energía de síntesis <math>E_{in}</math>, aumentó el área de ablación en la superficie del blanco (Figura 4).</p>	<p style="text-align: center;">↑</p> <p>Aumentos en los valores de <math>E_{in}</math> implicaron mayores concentraciones de plata (Figura 10).</p>	<p style="text-align: center;">↓</p> <p>Aumentar las energías <math>E_{in}</math> conllevó a que tanto el diámetro promedio como el ancho de la distribución de tamaños de las Ag-NPs disminuyeran (Figura 6 y Figura 7).</p>	<p style="text-align: center;">↑</p> <p>Para las primeras decenas de pulsos, un aumento de <math>E_{in}</math> ocasionó un incremento en los valores RMS; sin embargo, después de estas decenas de pulsos no se apreciaron cambios significativos (Figura 15 y Figura 16).</p>	<p style="text-align: center;">↑</p> <p>Para los primeros cientos de pulsos, aumentar <math>E_{in}</math> originó un mayor tiempo de implosión y volumen de la burbuja de cavitación (Figura 13).</p>	<p style="text-align: center;">↓</p> <p>Para una concentración fija, conforme se incrementó la energía incidente <math>E_{an}</math> (energía utilizada para irradiar un coloide), la transmitancia disminuyó (Figura 18).</p>	<p style="text-align: center;">↑</p> <p>A pesar que la transmitancia disminuye con el incremento de <math>E_{an}</math>, la energía transmitida a través del coloide (<math>E_{out}</math>) aumenta (Figura 18).</p>

Parámetros del láser	Área de ablación en la superficie del blanco	Concentración de plata, presente en los coloides	Distribución de tamaños de las Ag-NPs	RMS de la Señal fotoacústica generada durante la síntesis	Tiempo de implosión y volumen de la burbuja de cavitación	Transmitancia de la radiación láser, enfocada en el interior de un coloide	$E_{out}$
<p style="text-align: center;">↑</p> <p><b>Variable:</b> Número de pulsos del láser, en el intervalo desde 1 hasta 3001.</p> <p><b>Fijos:</b> Energía incidente = 60 mJ. Frecuencia = 10 Hz. Condición de enfoque <math>Z = 0</math>.</p>		<p style="text-align: center;">↑</p> <p>Se reportó un incremento no lineal de la concentración como función del número de pulsos (Figura 27).</p>		<p style="text-align: center;">↓</p> <p>Los valores RMS de las señales fotoacústicas decrecieron rápidamente durante los primeros cientos de pulsos. Luego de estos cientos de pulsos, no se presentaron cambios significativos (Figura 28a, Figura 31c).</p>	<p style="text-align: center;">↓</p> <p>El tiempo de implosión y volumen de la burbuja de cavitación disminuyeron durante los primeros cientos de pulsos. Después de estos cientos de pulsos, no se evidenciaron cambios significativos (Figura 31c).</p>	<p style="text-align: center;">↓</p> <p>Se obtuvo los valores de transmitancia de varios coloides, obtenidos con diferentes números de pulsos del láser, y se verificó que la transmitancia disminuye rápidamente conforme aumenta el número de pulsos considerados para la síntesis (Figura 19a y Figura 21b).</p>	<p style="text-align: center;">↓</p> <p>Se obtuvo los valores de <math>E_{out}</math> de varios coloides, obtenidos con diferentes números de pulsos, y se comprobó que la energía <math>E_{out}</math> disminuye rápidamente conforme incrementa la concentración (es decir el número de pulsos utilizados para la síntesis) (Figura 19b y Figura 21c).</p>

Parámetros del láser	Área de ablación en la superficie del blanco	Concentración de plata, presente en los coloides	Distribución de tamaños de las Ag-NPs	RMS de la Señal fotoacústica generada durante la síntesis	Tiempo de implosión y volumen de la burbuja de cavitación	Transmitancia de la radiación láser, enfocada en el interior de un coloide	$E_{out}$
<p style="text-align: center;">↑</p> <p><b>Variable:</b> Frecuencia de los pulsos, en el intervalo entre 1 Hz y 10 Hz.</p> <p><b>Fijos:</b> Energía incidente = 60 mJ. Número de pulsos = 3001. Condición de enfoque <math>Z = 0</math>.</p>		<p style="text-align: center;">↑</p> <p>La concentración de plata aumentó conforme la frecuencia incrementó. (Figura 33).</p>		<p style="text-align: center;">↑</p> <p>Para un determinado número de los pulsos iniciales del láser, aumentar la frecuencia conllevó a acrecentar el valor RMS (Figura 31a).</p>	<p style="text-align: center;">↑</p> <p>Aumentar la frecuencia dio como resultado incrementar el tiempo de implosión, por ello también a aumentar el volumen de la burbuja de cavitación (Figura 31b).</p>	<p style="text-align: center;">↑</p> <p>Se verificó que la transmitancia a través de los coloides aumentó conforme incrementó la frecuencia (Figura 34)</p>	

Parámetros del láser	Área de ablación en la superficie del blanco	Concentración de plata, presente en los coloides	Distribución de tamaños de las Ag-NPs	RMS de la Señal fotoacústica generada durante la síntesis	Tiempo de implosión y volumen de la burbuja de cavitación	Transmitancia de la radiación láser, enfocada en el interior de un coloide	$E_{out}$		
<p style="text-align: center;">↓</p> <p><b>Variable:</b>  <b>Condición de enfoque</b>  <b>(desplazamiento de la superficie del blanco con relación al foco de la lente).</b>  <b>El foco se representó como <math>Z = 0</math>.</b></p> <p><b>Condiciones de enfoque <math>Z</math> (mm) = 1, 0, -1, -2 y -3.</b></p> <p><b>Fijos:</b>  <b>Energía incidente = 60 mJ.</b>  <b>Número de pulsos = 3001.</b>  <b>Frecuencia = 10 Hz.</b></p>		↑	<p>Conforme la condición de enfoque varió de la siguiente manera: <math>Z = 1, 0, -1, -2</math> y <math>-3</math> (es decir conforme se disminuyó la distancia entre el blanco y la lente), la concentración de plata extraída fue mayor (Figura 42).</p>	<p>Cuando la condición de enfoque cambió desde <math>Z = -3</math> a <math>Z = 0</math> y desde <math>Z = 1</math> a <math>Z = 0</math>, el diámetro promedio y el ancho de la distribución de tamaños disminuyeron (Figura 37 y Figura 38).</p>	↑	<p>Para el primer pulso se verificó que cambios en la condición de enfoque desde <math>Z = 1</math> hasta <math>Z = -3</math> implicaron aumentos en los valores RMS (Figura 45b).</p>	↑	<p>Para el primer pulso, conforme la condición de enfoque varió desde <math>Z = 1</math> hasta <math>Z = -3</math>, tanto el tiempo de implosión como el volumen de la burbuja de cavitación aumentaron (Figura 44).</p>	

## 8 Conclusiones

A continuación se presentan las conclusiones de este trabajo, las cuales están dirigidas a las condiciones experimentales específicas que fueron utilizadas para la producción de Ag-NPs por ablación láser en etanol. No obstante, algunas de estas conclusiones pudieran trasladarse a otras condiciones.

- Fue posible mostrar la utilidad del uso de las técnicas de fotoacústica pulsada y de transmitancia pulsada para el estudio del proceso de obtención de Ag-NPs por la ALPL. En las referencias consultadas no se encontró reportado el uso previo de estas técnicas para estos fines. Ambas técnicas permitieron obtener resultados novedosos.
- El valor RMS de la señal fotoacústica generada durante la síntesis con  $E_{in} = 60$  mJ fue proporcional a la respectiva energía transmitida a través del coloide (después de la síntesis se retiró el blanco), la cual debe ser proporcional a la energía real incidente en la superficie del blanco sumergido y por tanto también proporcional a la eficiencia de la ablación. La proporcionalidad entre el valor de RMS de la señal fotoacústica y la eficiencia de la ablación resultó ser lineal. Aunque este resultado se obtuvo específicamente para  $E_{in} = 60$  mJ, es posible que esta interpretación se pueda extender a otros casos.
- Durante el proceso de síntesis, la concentración en masa de las Ag-NPs en los coloides resultó proporcional a la integral de la curva de los valores de RMS de la señal fotoacústica en función del número de pulsos del láser, lo cual es coherente con la conclusión anterior.
- Por cuanto el estudio de los valores de RMS de la señal fotoacústica es posible realizarlo *in situ* y en tiempo real para cada pulso del láser, entonces es posible conocer durante el proceso de obtención de las Ag-NPs por la ALPL como es la eficiencia de la ablación y la concentración de plata del coloide que se está produciendo.
- Con el incremento del número de pulsos del láser, la presencia de las Ag-NPs en los coloides provocó la reducción significativa de la energía real que incide sobre la superficie del blanco, y por tanto también ocasionó la reducción de la eficiencia de la ablación. Esta reducción llegó a ser de hasta 7 veces y se presenta para los primeros cientos de pulsos del láser (especialmente para los coloides obtenidos con mayores energías incidentes de los

pulsos del láser, por ejemplo para  $E_{in} = 60$  y  $100$  mJ). Para los siguientes pulsos del láser la variación de la energía que llega al blanco no es perceptible de pulso a pulso. Aunque es conocido que las nanopartículas que previamente se han producido en el coloide afectan a los próximos pulsos del láser, no conocemos de otro estudio que haya determinado este efecto en tiempo real. Se mostró que a pesar de las diferencias en los valores iniciales de energía  $E_{in}$  (entre  $10$  mJ y  $100$  mJ), los valores de energía real incidentes sobre la superficie del blanco resultan similares después unos cientos de pulsos.

- La señal fotoacústica puede ser utilizada para determinar con alta precisión los tiempos de implosión de las burbujas de cavitación. Por cuanto existe una relación directa entre el tiempo de implosión de la burbuja de cavitación y el radio de la burbuja, y de este último con la energía que produce la burbuja de cavitación, entonces el estudio de la señal fotoacústica también puede servir para conocer el comportamiento de la energía que produce las Ag-NPs.
- Nuestros resultados muestran que la eficiencia promedio de la ablación es afectada por la frecuencia, al menos en el rango entre  $1$  Hz y  $10$  Hz. En nuestro caso esta afectación ocurre cuando el valor de la frecuencia es muy inferior al que correspondería para que exista la interacción entre un nuevo pulso del láser y la burbuja de cavitación. Este resultado contradice lo expresado en la literatura consultada, donde se afirma que en tales casos la eficiencia de la ablación no debería ser afectada por la frecuencia. Específicamente, para un mismo número de pulsos del láser se obtuvieron coloides con mayores concentraciones de Ag-NPs a medida que se incrementó la frecuencia (manteniendo los demás parámetros fijos). Este incremento no fue lineal con el incremento de la frecuencia y tiende asintóticamente a un nivel de saturación. La reducción de la eficiencia de la ablación a menor frecuencia se atribuye a la menor energía del pulso del láser que llega a la superficie del blanco, que a su vez se considera consecuencia de un menor número de microburbujas y/o turbulencia en el coloide, lo que permite un mejor enfoque de la radiación y por tanto una mayor pérdida de energía del pulso del láser en la formación del plasma. La diferencia en la eficiencia de la ablación para las distintas frecuencias se hace más notable para los primeros pulsos del láser, cuando el número de Ag-NPs en el líquido es bajo.

- El aumento de la energía incidente  $E_{in}$ , al mantener fijo el resto de los parámetros durante el proceso de ablación, conlleva a la disminución del ancho de la distribución de tamaños e incremento de la concentración de las Ag-NPs.
- En el estudio donde se variaron las condiciones de enfoque de los pulsos del láser se obtuvo que conforme se desplazó el blanco hacia la posición del foco de la lente, el diámetro promedio y la desviación estándar de la distribución de tamaños de las Ag-NPs disminuyeron. Así mismo, la concentración de los coloides aumentó conforme la condición de enfoque varió en el siguiente orden:  $Z$  (mm) = 1, 0, -1, -2 y -3.
- Nuestros resultados indican que si se quiere incrementar la producción de nanopartículas aprovechando las potencialidades de los parámetros de los pulsos del láser en los intervalos de trabajo aquí utilizados, conviene utilizar los valores más elevados de  $E_{in}$  y frecuencias, evitando que se acumulen Ag-NPs en el camino de los pulsos del láser. También conviene elegir fluencias que permitan la mayor extracción de material del blanco, evitando las pérdidas en la formación de plasma.

## 9 Apéndices

### 9.1 Propiedades ópticas de metales

Los metales presentan una alta densidad de electrones de conducción (electrones libres) y una distribución fija y ordenada de cargas positivas, lo cual asegura la neutralidad electrónica. Las propiedades electrónicas de los metales se deben principalmente a los electrones de conducción. Cuando se presenta un cambio en la distribución de cargas dentro de un metal, las fuerzas de Coulomb ocasionan que los electrones libres oscilen a una frecuencia característica llamada frecuencia del plasma ( $\omega_p$ ). La frecuencia del plasma puede ser calculada mediante la fórmula:

$$\omega_p = \sqrt{\frac{\rho e^2}{m_e \epsilon_0}}$$

Donde,  $\rho$  es el número de electrones por unidad de volumen (aproximadamente  $5 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ ),  $e$  es la carga del electrón,  $m_e$  es la masa del electrón y  $\epsilon_0$  es la permitividad dieléctrica del vacío. Esta oscilación se realiza con la finalidad de recuperar la distribución de cargas inicial y es amortiguada debido a interacciones con impurezas, fonones y la superficie. Este amortiguamiento es representado por la constante de fricción o razón de colisión  $\gamma$ . Para la plata, los valores de  $\omega_p$  y  $\gamma$  son respectivamente  $1.4 \times 10^{16} \text{ Hz}$  y  $4.2 \times 10^{13} \text{ Hz}$ .

La manera como los metales interactúan con la luz es determinada principalmente por la estructura de bandas electrónicas. Para describir la distribución de los electrones en los metales, se suelen utilizar los diagramas de densidad de estados. A diferencia de los semiconductores, en los cuales se presenta un ancho de banda prohibida (band gap), los metales nobles como por ejemplo la plata, oro y cobre presentan un traslape entre las estados ocupados y no ocupados. La Figura 46 muestra una vista esquemática simplificada de la estructura de bandas de la plata [149]. Los electrones de conducción están deslocalizados en la banda híbrida s-p. La última banda de valencia d se superpone con la banda s-p y se encuentra cerca del nivel de Fermi. La diferencia de energía entre el borde de la banda 4d y el nivel de Fermi, representado en la figura por  $\hbar\Omega_{ib}$ , es el umbral que se necesita alcanzar para que se presenten las transiciones entre las bandas 4d y 5s-p (transiciones interbandas). Para el caso de la plata, este umbral es aproximadamente 4 eV ( $\sim 310 \text{ nm}$ ). En la

figura, la flecha gris representa las posibles transiciones interbandas. Así mismo, las transiciones dentro de la banda s-p (hacia los estados disponibles) son referidas como transiciones intrabanda.

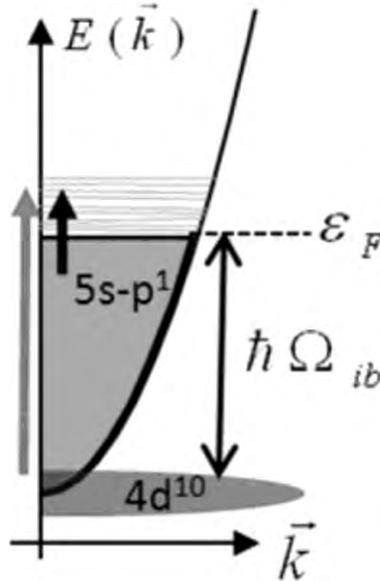


Figura 46. Vista esquemática de la densidad de estados para las bandas 4d y 5s-p de la plata [149].  $\hbar\Omega_{ib}$  es la energía umbral ( $\sim 4$  eV) necesaria para que se presenten las transiciones interbandas. Las flechas gris y negra representan a las transiciones interbandas e intrabanda, respectivamente.  $\epsilon_F$  es el nivel de Fermi.

Cuando un campo eléctrico  $\vec{E}$  de frecuencia angular  $\omega$  interacciona con un metal, la polarización es  $\vec{P} = \epsilon_0 \chi(\omega) \vec{E}$ ; donde  $\chi(\omega)$  es la susceptibilidad dieléctrica y  $\epsilon_0$  es la permitividad del vacío. El vector de desplazamiento puede ser escrito como  $\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} = \epsilon_0 \epsilon(\omega) \vec{E}$ ; donde  $\epsilon(\omega) = 1 + \chi(\omega)$  es la función dieléctrica del metal. La función dieléctrica del metal  $\epsilon(\omega)$  está relacionada con la estructura de bandas electrónicas y por tanto con la respuesta óptica del metal.

Una aproximación simple de las propiedades ópticas de los metales se basa en el modelo de Drude. Según este modelo, la respuesta de un metal puede ser aproximada considerando primero la influencia de un campo electromagnético sobre un único electrón, luego la respuesta del metal será el efecto producido para un electrón multiplicado por el número de electrones. Como resultado de este modelo, la función dieléctrica compleja del metal puede ser expresada como:

$$\epsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \gamma^2} + i \frac{\omega_p^2 \gamma}{\omega(\omega^2 + \gamma^2)} = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$$

Donde  $\omega_p$  es la frecuencia angular del plasma y  $\gamma$  es la razón de colisión. La Figura 47 muestra la comparación entre el modelo de Drude y los valores experimentales para la parte real y compleja de la función dieléctrica de la plata.

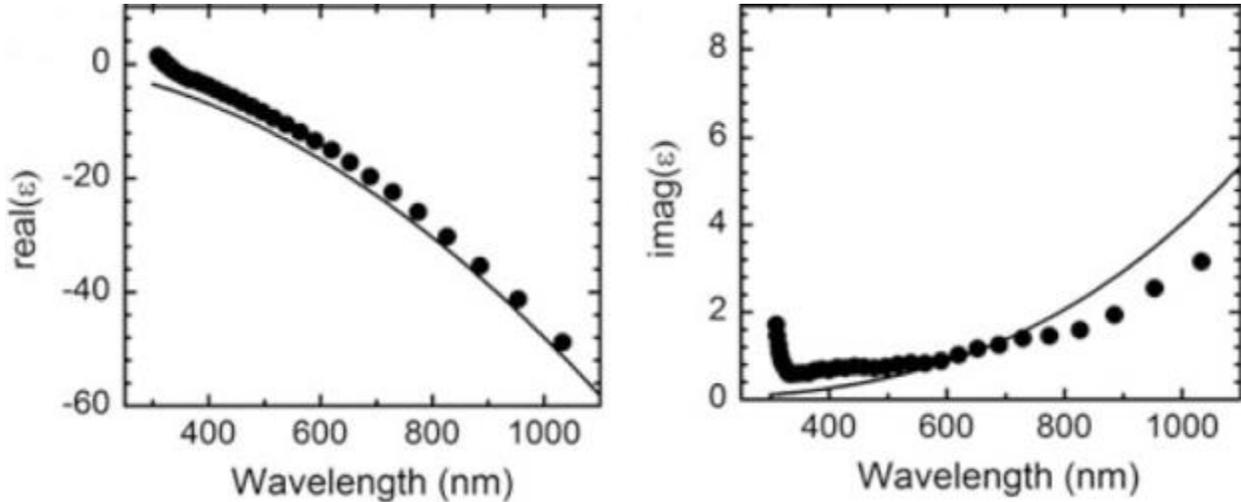


Figura 47. Parte real (izquierda) e imaginaria (derecha) de la función dieléctrica de la plata. La línea continua representa la aproximación (considerando sólo los electrones libres) según el modelo de Drude. Los círculos corresponden a los datos experimentales (incluyendo el efecto de las transiciones interbandas) reportados por Johnson y Christy [156].

Una aproximación más exacta de la función dieléctrica en los metales se logra al tomar en cuenta las posibles transiciones interbandas. La función dieléctrica puede ser considerada como:  $\epsilon(\omega) = 1 + \chi^D + \chi^{IB} = \epsilon^D + \epsilon^{IB} - 1$ ; donde  $\epsilon^D$  es la contribución debido a las transiciones electrónicas dentro de la banda s-p (transiciones intrabanda) y  $\epsilon^{IB}$  esta correlacionado con las transiciones entre las bandas d y sp (transiciones interbandas)

Desde un punto de vista teórico, Gustav Mie (1868-1957) fue el primero en interpretar las propiedades ópticas de partículas metálicas. Mie resolvió las ecuaciones de Maxwell para el caso de una esfera con volumen  $V$ , con función dieléctrica  $\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2$ , embebida en un medio homogéneo de permitividad dieléctrica  $\epsilon_m$  e interactuando con un campo electromagnético externo. Cabe resaltar que la función dieléctrica de una nanopartícula metálica con diámetro mayor a 10 nm no presenta cambios significativos con relación a los valores en bulto (no hay dependencia con el tamaño) [157]. Como consecuencia de la interacción de la radiación electromagnética incidente y la esfera, una parte de la radiación es absorbida y otra es esparcida. La solución de Mie permite

conocer el campo interno y externo a la esfera. El campo eléctrico interno es:  $\vec{E}_{int} = \frac{3\varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} \vec{E}_{inc}$  y el campo externo es la suma del campo incidente ( $\vec{E}_{inc}$ ) y el campo creado por el dipolo formado debido a la separación de cargas en el interior de la esfera. Dentro de este cálculo se incluye el concepto de sección eficaz. La sección eficaz de absorción de una partícula se define como el cociente entre la potencia absorbida y la densidad de potencia incidente ( $\sigma_{abs} = \frac{W_{abs}}{I_{inc}}$ ; [ $\sigma_{abs}$ ] =  $\frac{Js^{-1}}{Js^{-1}m^{-2}} = m^2$ ). De manera similar la sección eficaz de esparcimiento  $\sigma_{esp}$  se define como el cociente entre la potencia esparcida y la densidad de potencia incidente. La sección eficaz de extinción es la suma de las dos secciones eficaces anteriores ( $\sigma_{ext} = \sigma_{abs} + \sigma_{esp}$ ). En la aproximación dipolar utilizada por Mie, estas secciones eficaces se pueden calcular de la siguiente manera [149]:

$$\sigma_{abs} = \frac{18\pi V}{\lambda} \varepsilon_m^{3/2} \frac{\varepsilon_2(\omega)}{(\varepsilon_1(\omega) + 2\varepsilon_m)^2 + \varepsilon_2^2(\omega)}$$

$$\sigma_{esp} = \frac{24\pi^3 V^2}{\lambda^4} \varepsilon_m^2 \frac{\varepsilon_2(\omega)}{(\varepsilon_1(\omega) + 2\varepsilon_m)^2 + \varepsilon_2^2(\omega)}$$

En estas ecuaciones, el término  $\varepsilon_1(\omega) + 2\varepsilon_m$  puede anularse debido a que la parte real de la función dieléctrica es negativa. Esta cancelación origina grandes valores para las secciones eficaces (efecto de resonancia). Este efecto de resonancia corresponde a la oscilación colectiva de los electrones de conducción relativo a los iones (cargas positivas). Dicha oscilación depende del medio circundante, de la forma de la nanopartícula y de la densidad electrónica del metal. Esta oscilación colectiva es referida en la literatura como “plasmón de superficie”.

La excitación del plasmón (oscilación colectiva de los electrones de conducción) se lleva a cabo dentro de la banda s-p. Adicionalmente, debido a la cercanía de la banda d al nivel de Fermi, se presentan (a partir de cierto umbral) las transiciones entre las bandas d y s-p. Para el caso de la plata, las transiciones electrónicas entre las bandas d y s-p ocurren a energías mayores en comparación con la excitación del plasmón. En un espectro de absorción de un coloide con nanopartículas de plata, en la región visible-ultravioleta cercano, el máximo de absorción relacionado con el plasmón de superficie se encuentra distante del intervalo de longitudes de onda

en las cuales se presenta las transiciones interbandas [158]. Esto último no se cumple para el oro y cobre. Para nanopartículas esféricas pequeñas en comparación con la longitud de onda de la radiación incidente, las expresiones para las secciones eficaces se pueden deducir considerando la aproximación dipolar. También se puede definir la eficiencia absorción ( $n_{abs}$ ), esparcimiento ( $n_{abs}$ ) y extinción ( $n_{ext}$ ) como el cociente entre la sección eficaz respectiva (absorción, esparcimiento o extinción) y la sección geométrica. Las eficiencias de extinción son mayores a 1 [22] debido al efecto del plasmón de superficie. Estas cantidades son una forma de cuantificar la interacción de una nanopartícula con la luz y pueden ser deducidas de la solución de Mie. En la Tabla 4 se lista algunos valores para las secciones eficaces.

Tabla 4. Algunos datos experimentales reportados por Evanoff *et al* [22] para las máximas secciones eficaces debido al plasmón de superficie y las respectivas eficiencias, correspondientes a nanopartículas esféricas de plata.

Diámetro promedio (nm)	Sección geométrica ( $10^{-11}$ cm <sup>2</sup> )	$\sigma_{ext}$ ( $10^{-11}$ cm <sup>2</sup> )	$n_{ext}$	$\sigma_{abs}$ ( $10^{-11}$ cm <sup>2</sup> )	$n_{abs}$	$\sigma_{esp}$ ( $10^{-11}$ cm <sup>2</sup> )	$n_{esp}$
29 ± 3	0.65 ± 0.00	3.13 ± 0.46	4.8 ± 1.2	2.91 ± 0.47	4.5 ± 0.7	0.29 ± 0.05	0.5 ± 0.1
34 ± 3	0.90 ± 0.00	3.77 ± 0.24	4.2 ± 0.7	3.00 ± 0.27	3.3 ± 0.3	0.73 ± 0.07	0.8 ± 0.1
36 ± 3	1.04 ± 0.01	5.53 ± 0.60	5.3 ± 1.1	4.81 ± 0.60	4.6 ± 0.6	0.68 ± 0.09	0.7 ± 0.1
44 ± 3	1.50 ± 0.01	8.47 ± 0.48	5.7 ± 0.9	6.28 ± 0.53	4.2 ± 0.4	2.42 ± 0.20	1.6 ± 0.1
48 ± 3	1.82 ± 0.01	17.23 ± 0.37	9.5 ± 1.2	11.79 ± 0.78	6.5 ± 0.4	5.85 ± 0.39	3.2 ± 0.2
52 ± 3	2.12 ± 0.01	17.43 ± 0.47	8.2 ± 1.0	8.12 ± 0.56	3.8 ± 0.3	8.18 ± 0.56	3.9 ± 0.3
59 ± 3	2.70 ± 0.07	22.54 ± 2.55	8.4 ± 1.3	10.52 ± 1.36	3.9 ± 0.5	12.82 ± 1.66	4.8 ± 0.6
61 ± 3	2.96 ± 0.04	30.94 ± 1.44	10.5 ± 1.2	13.17 ± 1.03	4.5 ± 0.4	18.70 ± 1.46	6.3 ± 0.5

La aproximación dipolar ha generado resultados coherentes con los datos experimentales para nanopartículas menores a 50 nm. Para nanopartículas mayores es necesario considerar contribuciones adicionales, como los cuadrupolos que pueden dar lugar a un segundo máximo en un espectro de absorción y ocasionar el ensanchamiento del espectro.

La sección eficaz de extinción suele ser utilizada en la ley de Beer Lambert. Esta ley establece que para un sistema de partículas como por ejemplo un coloide con nanopartículas de plata, la transmitancia de la muestra puede expresarse como:  $T = e^{-\sigma_{ext}Nl}$ ; donde  $T$  es la transmitancia,  $N$

el número de partículas por unidad de volumen y  $l$  es el camino óptico. Así mismo, la absorbancia se suele definir como  $-\log_{10} T$ , es decir que  $A = -\log_{10} T = 0.43\sigma_{ext}Nl$ .

En un espectro de absorción con nanopartículas metálicas por lo general se cumple que conforme el tamaño de las nanopartículas aumenta por encima de 10 nm, la posición y en ancho del pico relacionado con el plasmón de superficie de nanopartículas esféricas aumentan.

## 9.2 Espectroscopia de absorción atómica

La espectroscopia de absorción atómica es un método para determinación de concentración de elementos químicos. Las muestras cuya composición y concentración se quiere conocer, tienen que ser descompuestas hasta obtener los átomos de las mismas [159]. Esto se logra por pulverización del material en una llama de alta temperatura. Hay 5 componentes básicos que están presentes en un equipo de espectroscopia de absorción atómica, los cuales son [160]: la fuente de radiación (por ejemplo una lámpara de cátodo hueco), una “celda de absorción” en la cual se producen los átomos de la muestra (llama), un espectrómetro, un detector que mide la intensidad de la luz y amplifica la señal y un aparato de lectura que indica la medida obtenida después de procesar la señal. Estos componentes son mostrados en la Figura 48, el arreglo presentado en esta figura es llamado configuración de un solo haz.

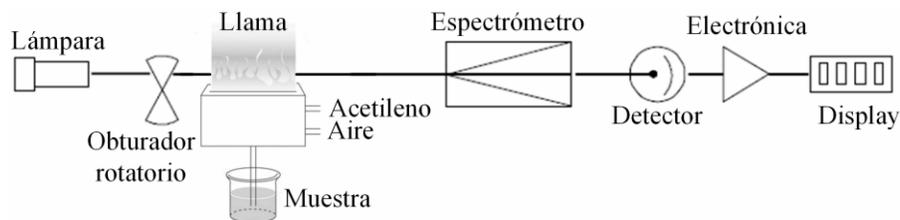


Figura 48. Componentes básicos de un equipo de espectroscopia de absorción atómica [160]. Se considera una lámpara de cátodo hueco como fuente de irradiación y una llama ( $\sim 2300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) obtenida por la combustión de acetileno y aire comprimido. La muestra es un coloide.

Un haz de cierta longitud de onda, proveniente de una lámpara de cátodo hueco, es dirigido hacia la llama y posteriormente hacia un espectrómetro. Simultáneamente, la muestra es aspirada hacia el interior de la llama. Antes de entrar en esta, la muestra (por ejemplo un coloide con Ag-NPs) es dispersada formando una niebla de gotitas muy finas que se evaporan en la llama quedando inicialmente el sólido, el cual se evapora y disocia en átomos [159].

Como fuente de irradiación se suelen utilizar lámparas de cátodo hueco. El cátodo y el ánodo se encuentran en el interior de un tubo de vidrio, el cual posee un extremo de cuarzo. El tubo de vidrio se encuentra lleno de argón o neón a presión reducida. Al aplicar una diferencia de potencial (aproximadamente 400 V), los átomos del gas noble se ionizan y son acelerados hacia el cátodo. El impacto ocasiona que ciertos átomos del cátodo sean extraídos. Estos átomos son excitados debido a la colisión con los iones del gas noble. La desexcitación de los átomos del cátodo ocasiona la

emisión de luz característica. Esto implica, por ejemplo si lo que se quiere analizar es la concentración de átomos de plata presente en un coloide, se debe utilizar una lámpara de cátodo hueco de plata. Para el caso de la plata se suele seleccionar con el espectrómetro la longitud de onda de 328.1 nm como línea característica (línea de resonancia) para estudiar la absorción de la muestra.

Entre la lámpara de cátodo hueco y la llama se halla un obturador giratorio, el cual origina un rayo incidente pulsante. Este mecanismo da lugar a que se genere una corriente eléctrica, constituida por una serie de impulsos sucesivos, en el detector. La luz proveniente de la llama también origina una corriente (continua), pero sólo la corriente pulsada es amplificada y procesada. De esta manera se puede medir la absorción de la luz proveniente de la lámpara de cátodo hueco sin la interferencia de la luz emitida por la llama.

El vapor atómico se obtiene atomizando la muestra en una llama. La llama volatiliza el solvente y, en el último término, provoca la disociación en átomos (en estado fundamental) de las diminutas partículas sólidas que quedan. Estos átomos absorben la radiación incidente. Las transiciones electrónicas corresponden a saltos desde el nivel fundamental (transiciones de resonancia). Se puede considerar que la llama cumple el mismo papel que una cubeta para muestras en otros tipos de espectroscopia de absorción. Es de esperar que la absorción por la llama de la radiación característica emitida por la lámpara dependa de la longitud de recorrido de absorción (camino óptico) y de la concentración de la especie absorbente presente. Las condiciones necesarias en la llama para que se produzcan los átomos de los diferentes elementos son muy diversas; por lo tanto, es necesario tener un buen control del flujo de los gases en el sistema quemador. Se pueden utilizar diferentes combinaciones de gases como por ejemplo: hidrogeno-aire, acetileno-aire y acetileno-oxígeno. Existen mecheros especiales para cada par de gases elegidos, y se ha determinado para cada elemento cuál es el sistema de combustión preferible, y la razón óptima de combustible a oxidante. El cabezal del mechero define la dimensión de la llama y por ello la longitud del camino óptico.

Las líneas espectrales cuya absorción se estudia suelen tener longitudes de onda en la región ultravioleta-visible, y la intensidad de las mismas suelen ser débiles. En consecuencia, los detectores más usados suelen ser tubos fotomultiplicadores, conectados a sistemas amplificadores apropiados, y estos, a su vez, a aparatos de lectura.

El procedimiento para obtener una medida se puede resumir de la siguiente manera [161]: se aspira a la llama el disolvente puro y se ajusta el aparato de lectura hasta que señale una desviación igual al total de la escala. Luego se introduce la muestra (por ejemplo coloide con Ag-NPs) en la llama aspirándola hacia el mechero, y se obtiene un valor de absorción, el cual se correlaciona con el de una solución patrón.

## 10 Referencias

- [1] G.M. Uribe, J.L. Rodríguez-López, La nanociencia y la nanotecnología: Una revolución en curso, *Perfiles latinoamericanos: revista de la Facultad Latinoamericana de Ciencias Sociales, Sede México* (2007) 161-186.
- [2] D. Guo, G. Xie, J. Luo, Mechanical properties of nanoparticles: basics and applications, *Journal of Physics D: Applied Physics* 47 (2014) 1-25.
- [3] D.L. Kaiser, S. Standridge, L. Friedersdorf, C.L. Geraci, F. Kronz, M. Meador, B.D. Pate, R.G. Rudnitsky, L.E. Slotter, D.M. Stepp, 2014 National Nanotechnology Initiative Strategic Plan, in, *The National Science and Technology Council, United States of America*, 2014.
- [4] E. Commission, Commission Recommendation of 18 October 2011 on the definition of nanomaterial, *Official Journal of the European Union* 50 (2011) 38-40.
- [5] C. de Mello Donegá, The Nanoscience Paradigm: “Size Matters!”, in: *Nanoparticles*, Springer, 2014, pp. 1-12.
- [6] M.E. Vance, T. Kuiken, E.P. Vejerano, S.P. McGinnis, M.F. Hochella Jr, D. Rejeski, M.S. Hull, *Nanotechnology in the real world: Redeveloping the nanomaterial consumer products inventory*, *Beilstein Journal of Nanotechnology* 6 (2015) 1769-1780.
- [7] J. Munayco, P. Munayco, N. Ale, Propiedades Magnéticas de Hematita nanoestructurada, *Revista Peruana de Química e Ingeniería Química* 13 (2010) 67-70.
- [8] H. Rojas-Chávez, F. Reyes-Carmona, M. Mondragón-Sánchez, D. Jaramillo-Vigueras, Aspectos físicos-químicos inherentes al ciclo de molienda del PbTe, *Revista Colombiana de Materiales* 5 (2014) 225-232.
- [9] Z.R. Dai, Z.W. Pan, Z.L. Wang, Novel nanostructures of functional oxides synthesized by thermal evaporation, *Advanced Functional Materials* 13 (2003) 9-24.
- [10] G. Shen, Y. Bando, C.-J. Lee, Synthesis and evolution of novel hollow ZnO urchins by a simple thermal evaporation process, *The Journal of Physical Chemistry B* 109 (2005) 10578-10583.
- [11] M. Roldán, A. Frattini, O. Sanctis, N. Pellegrini, Nanopartículas metálicas con formas diversas, *Anales AFA* 17 (2005) 212-217.
- [12] H. Wang, X. Qiao, J. Chen, S. Ding, Preparation of silver nanoparticles by chemical reduction method, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 256 (2005) 111-115.
- [13] C.E. Gutiérrez Wing, Las nanopartículas: pequeñas estructuras con gran potencial ¿por qué el interés en estos materiales? ¿qué aplicaciones tienen?, *El Inin Hoy, Contacto Nuclear* 39 (2005) 24-29.
- [14] E. Abbasi, M. Milani, S. Fekri Aval, M. Kouhi, A. Akbarzadeh, H. Tayefi Nasrabadi, P. Nikasa, S.W. Joo, Y. Hanifehpour, K. Nejati-Koshki, Silver nanoparticles: synthesis methods, bio-applications and properties, *Critical Reviews in Microbiology* 0 (2014) 1-8.
- [15] M. Rai, A. Yadav, A. Gade, Silver nanoparticles as a new generation of antimicrobials, *Biotechnology advances* 27 (2009) 76-83.

- [16] M. Monge, Nanopartículas de plata: métodos de síntesis en disolución y propiedades bactericidas, *Anales de Química* 105 (2014) 33-41.
- [17] T. Castro, R. Reifenger, E. Choi, R. Andres, Size-dependent melting temperature of individual nanometer-sized metallic clusters, *Physical review B* 42 (1990) 8548-8556.
- [18] J. Mock, M. Barbic, D. Smith, D. Schultz, S. Schultz, Shape effects in plasmon resonance of individual colloidal silver nanoparticles, *The Journal of Chemical Physics* 116 (2002) 6755-6759.
- [19] D.A. Cruz, M.C. Rodríguez, Nanopartículas metálicas y plasmones de superficie: Una relación profunda, *Avances en Ciencias e Ingeniería* 3 (2012) 67-78.
- [20] C. Noguez, Física a la escala nanométrica, in: O. Miramontes, K. Volke (Eds.) *Fronteras de la Física en el Siglo XXI*, CopIt ArXives, 2013, pp. 161-176.
- [21] K. Šišková, B. Vlckova, P. Turpin, C. Fayet, Ion-specific effects on laser ablation of silver in aqueous electrolyte solutions, *The Journal of Physical Chemistry C* 112 (2008) 4435-4443.
- [22] D.D. Evanoff, G. Chumanov, Size-controlled synthesis of nanoparticles. 2. Measurement of extinction, scattering, and absorption cross sections, *The Journal of Physical Chemistry B* 108 (2004) 13957-13962.
- [23] A. Pyatenko, M. Yamaguchi, M. Suzuki, Synthesis of spherical silver nanoparticles with controllable sizes in aqueous solutions, *The Journal of Physical Chemistry C* 111 (2007) 7910-7917.
- [24] F. Mafuné, J. Kohno, Y. Takeda, T. Kondow, H. Sawabe, Formation and size control of silver nanoparticles by laser ablation in aqueous solution, *The Journal of Physical Chemistry B* 104 (2000) 9111-9117.
- [25] H. Imam, K. Elsayed, M.A. Ahmed, R. Ramdan, Effect of experimental parameters on the fabrication of gold nanoparticles via laser ablation, *Optics and Photonics Journal* 2 (2012) 73-84.
- [26] H. Muto, K. Miyajima, F. Mafune, Mechanism of laser-induced size reduction of gold nanoparticles as studied by single and double laser pulse excitation, *The Journal of Physical Chemistry C* 112 (2008) 5810-5815.
- [27] M. Muniz-Miranda, C. Gellini, A. Simonelli, M. Tiberi, F. Giammanco, E. Giorgetti, Characterization of copper nanoparticles obtained by laser ablation in liquids, *Applied Physics A* 110 (2013) 829-833.
- [28] C. Noguez, Optical properties of isolated and supported metal nanoparticles, *Optical Materials* 27 (2005) 1204-1211.
- [29] A. Talukder, P. Sultana, A. Haider, M. Wahadoszamen, K. Abedin, S. Farhad, Power dependence of size of laser ablated colloidal silver nanoparticles, *The European Physical Journal D* 60 (2010) 295-300.
- [30] J.S. Sekhon, S. Verma, Refractive index sensitivity analysis of Ag, Au, and Cu nanoparticles, *Plasmonics* 6 (2011) 311-317.
- [31] T.B. Nguyen, T.K.T. Vu, Q.D. Nguyen, T.D. Nguyen, T.H. Trinh, Preparation of metal nanoparticles for surface enhanced Raman scattering by laser ablation method, *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology* 3 (2012) 025016.

- [32] G.M. Herrera, A.C. Padilla, S.P. Hernandez-Rivera, Surface enhanced Raman scattering (SERS) studies of gold and silver nanoparticles prepared by laser ablation, *Nanomaterials* 3 (2013) 158-172.
- [33] J. Neddersen, G. Chumanov, T.M. Cotton, Laser ablation of metals: a new method for preparing SERS active colloids, *Applied Spectroscopy* 47 (1993) 1959-1964.
- [34] X. Chen, H. Schluesener, Nanosilver: a nanoproduct in medical application, *Toxicology letters* 176 (2008) 1-12.
- [35] P.L. Drake, K.J. Hazelwood, Exposure-related health effects of silver and silver compounds: a review, *Annals of Occupational Hygiene* 49 (2005) 575-585.
- [36] A. Wadhera, M. Fung, Systemic argyria associated with ingestion of colloidal silver, *Dermatology Online Journal* 11 (2005) 1-8.
- [37] J. Liu, J. Guibin, *Silver Nanoparticles in the Environment*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2015.
- [38] Z.-J. Jiang, C.-Y. Liu, L.-W. Sun, Catalytic properties of silver nanoparticles supported on silica spheres, *The Journal of Physical Chemistry B* 109 (2005) 1730-1735.
- [39] S. Pal, Y.K. Tak, J.M. Song, Does the antibacterial activity of silver nanoparticles depend on the shape of the nanoparticle? A study of the gram-negative bacterium *Escherichia coli*, *Applied and environmental microbiology* 73 (2007) 1712-1720.
- [40] D. Chen, X. Qiao, X. Qiu, J. Chen, Synthesis and electrical properties of uniform silver nanoparticles for electronic applications, *Journal of materials science* 44 (2009) 1076-1081.
- [41] A.D. McFarland, R.P. Van Duyne, Single silver nanoparticles as real-time optical sensors with zeptomole sensitivity, *Nano letters* 3 (2003) 1057-1062.
- [42] C. Caro, A.P. Zaderenko, D. Pozo, P.M. Castillo, R. Klippstein, Silver nanoparticles: sensing and imaging applications, in: D.P. Perez (Ed.) *Silver Nanoparticles*, INTECH Open Access Publisher, 2010, pp. 201-224.
- [43] Y. Iida, A. Tsuge, Y. Uwamino, H. Morikawa, T. Ishizuka, Laser ablation in a liquid medium as a technique for solid sampling, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 6 (1991) 541-544.
- [44] V. Amendola, M. Meneghetti, Laser ablation synthesis in solution and size manipulation of noble metal nanoparticles, *Physical Chemistry Chemical Physics* 11 (2009) 3805-3821.
- [45] S.V. Rao, G.K. Podagatlapalli, S. Hamad, Ultrafast laser ablation in liquids for nanomaterials and applications, *Journal of nanoscience and nanotechnology* 14 (2014) 1364-1388.
- [46] A. Pyatenko, K. Shimokawa, M. Yamaguchi, O. Nishimura, M. Suzuki, Synthesis of silver nanoparticles by laser ablation in pure water, *Applied Physics A* 79 (2004) 803-806.
- [47] D. Oseguera-Galindo, A. Martinez-Benitez, A. Chávez-Chávez, G. Gómez-Rosas, A. Pérez-Centeno, M. Santana-Aranda, Effects of the confining solvent on the size distribution of silver NPs by laser ablation, *Journal of Nanoparticle Research* 14 (2012) 1-6.
- [48] R. Tilaki, S. Mahdavi, Stability, size and optical properties of silver nanoparticles prepared by laser ablation in different carrier media, *Applied Physics A* 84 (2006) 215-219.

- [49] R. Brause, H. Moeltgen, K. Kleinermanns, Characterization of laser-ablated and chemically reduced silver colloids in aqueous solution by UV/VIS spectroscopy and STM/SEM microscopy, *Applied Physics B* 75 (2002) 711-716.
- [50] R. Zamiri, A. Zakaria, H.A. Ahangar, M. Darroudi, G. Zamiri, Z. Rizwan, G.P. Drummen, The effect of laser repetition rate on the LASiS synthesis of biocompatible silver nanoparticles in aqueous starch solution, *International journal of nanomedicine* 8 (2013) 233.
- [51] D. Dorranean, S. Tajmir, F. Khazanehfar, Effect of laser fluence on the characteristics of Ag nanoparticles produced by laser ablation, *Soft Nanoscience Letters* 2013 (2013).
- [52] E. Solati, M. Mashayekh, D. Dorranean, Effects of laser pulse wavelength and laser fluence on the characteristics of silver nanoparticle generated by laser ablation, *Applied Physics A* 112 (2013) 689-694.
- [53] A. Nikolov, N. Nedyalkov, R. Nikov, P. Atanasov, M. Alexandrov, D. Karashanova, Investigation of Ag nanoparticles produced by nanosecond pulsed laser ablation in water, *Applied Physics A* 109 (2012) 315-322.
- [54] A. Nikolov, N. Nedyalkov, R. Nikov, P. Atanasov, M. Alexandrov, Characterization of Ag and Au nanoparticles created by nanosecond pulsed laser ablation in double distilled water, *Applied Surface Science* 257 (2011) 5278-5282.
- [55] T. Tsuji, K. Iryo, Y. Nishimura, M. Tsuji, Preparation of metal colloids by a laser ablation technique in solution: influence of laser wavelength on the ablation efficiency (II), *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 145 (2001) 201-207.
- [56] N. Tarasenko, A. Butsen, E. Nevar, N. Savastenko, Synthesis of nanosized particles during laser ablation of gold in water, *Applied Surface Science* 252 (2006) 4439-4444.
- [57] V. Damian, I. Apostol, D. Apostol, M. Bojan, I. Iordache, S. Manoiu, A. Militaru, C. Udrea, Correlation between irradiation conditions and nanoparticles obtained in case of laser ablation of aluminum targets in liquids, *Optics & Laser Technology* 59 (2014) 93-98.
- [58] K. Abderrafi, R.I. García Calzada, M.B. Gongalsky, I. Suárez, R. Abarques, V.S. Chirvony, V.Y. Timoshenko, R. Ibáñez, J.P. Martínez-Pastor, Silicon nanocrystals produced by nanosecond laser ablation in an organic liquid, *The Journal of Physical Chemistry C* 115 (2011) 5147-5151.
- [59] H. Usui, Y. Shimizu, T. Sasaki, N. Koshizaki, Photoluminescence of ZnO nanoparticles prepared by laser ablation in different surfactant solutions, *The Journal of Physical Chemistry B* 109 (2005) 120-124.
- [60] C.L. Sajti, R. Sattari, B.N. Chichkov, S. Barcikowski, Gram scale synthesis of pure ceramic nanoparticles by laser ablation in liquid, *The Journal of Physical Chemistry C* 114 (2010) 2421-2427.
- [61] D. Tan, G. Lin, Y. Liu, Y. Teng, Y. Zhuang, B. Zhu, Q. Zhao, J. Qiu, Synthesis of nanocrystalline cubic zirconia using femtosecond laser ablation, *Journal of Nanoparticle Research* 13 (2011) 1183-1190.
- [62] V. Amendola, P. Riello, M. Meneghetti, Magnetic nanoparticles of iron carbide, iron oxide, iron@iron oxide, and metal iron synthesized by laser ablation in organic solvents, *The Journal of Physical Chemistry C* 115 (2010) 5140-5146.

- [63] S.Z. Mortazavi, P. Parvin, A. Reyhani, A.N. Golikand, S. Mirershadi, Effect of laser wavelength at IR (1064 nm) and UV (193 nm) on the structural formation of palladium nanoparticles in deionized water, *The Journal of Physical Chemistry C* 115 (2011) 5049-5057.
- [64] V. Amendola, M. Meneghetti, What controls the composition and the structure of nanomaterials generated by laser ablation in liquid solution?, *Physical Chemistry Chemical Physics* 15 (2013) 3027-3046.
- [65] P. Liu, H. Cui, C. Wang, G. Yang, From nanocrystal synthesis to functional nanostructure fabrication: laser ablation in liquid, *Physical Chemistry Chemical Physics* 12 (2010) 3942-3952.
- [66] N. Semaltianos, Nanoparticles by laser ablation, *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* 35 (2010) 105-124.
- [67] G. Yang, Laser ablation in liquids: applications in the synthesis of nanocrystals, *Progress in Materials Science* 52 (2007) 648-698.
- [68] H. Zeng, X.W. Du, S.C. Singh, S.A. Kulinich, S. Yang, J. He, W. Cai, Nanomaterials via laser ablation/irradiation in liquid: a review, *Advanced Functional Materials* 22 (2012) 1333-1353.
- [69] Z. Yan, D.B. Chrisey, Pulsed laser ablation in liquid for micro-/nanostructure generation, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 13 (2012) 204-223.
- [70] S. Barcikowski, F. Devesa, K. Moldenhauer, Impact and structure of literature on nanoparticle generation by laser ablation in liquids, *Journal of Nanoparticle Research* 11 (2009) 1883-1893.
- [71] S. Barcikowski, G. Compagnini, Advanced nanoparticle generation and excitation by lasers in liquids, *Physical Chemistry Chemical Physics* 15 (2013) 3022-3026.
- [72] R. Intartaglia, K. Bagga, F. Brandi, Study on the productivity of silicon nanoparticles by picosecond laser ablation in water: towards gram per hour yield, *Optics express* 22 (2014) 3117-3127.
- [73] J. Lam, D. Amans, F. Chaput, M. Diouf, G. Ledoux, N. Mary, K. Masenelli-Varlot, V. Motto-Ros, C. Dujardin,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles synthesised by pulsed laser ablation in liquids: a plasma analysis, *Physical Chemistry Chemical Physics* 16 (2014) 963-973.
- [74] Q. Liu, C. Wang, W. Zhang, G. Wang, Immiscible silver–nickel alloying nanorods growth upon pulsed-laser induced liquid/solid interfacial reaction, *Chemical physics letters* 382 (2003) 1-5.
- [75] X. Lin, P. Liu, J. Yu, G. Yang, Synthesis of CuO nanocrystals and sequential assembly of nanostructures with shape-dependent optical absorption upon laser ablation in liquid, *The Journal of Physical Chemistry C* 113 (2009) 17543-17547.
- [76] T. Tsuji, Y. Okazaki, Y. Tsuboi, M. Tsuji, Nanosecond time-resolved observations of laser ablation of silver in water, *Japanese journal of applied physics* 46 (2007) 1533–1535.
- [77] B. Kumar, R.K. Thareja, Synthesis of nanoparticles in laser ablation of aluminum in liquid, *Journal of applied physics* 108 (2010) 064906.
- [78] B. Kumar, D. Yadav, R.K. Thareja, Growth dynamics of nanoparticles in laser produced plasma in liquid ambient, *Journal of applied physics* 110 (2011) 074903.

- [79] B. Kumar, R.K. Thareja, Growth of titanium nanoparticles in confined plasma, *Physics of Plasmas* 19 (2012) 033516.
- [80] K. Saito, K. Takatani, T. Sakka, Y.H. Ogata, Observation of the light emitting region produced by pulsed laser irradiation to a solid–liquid interface, *Applied Surface Science* 197 (2002) 56-60.
- [81] T. Sakka, S. Masai, K. Fukami, Y.H. Ogata, Spectral profile of atomic emission lines and effects of pulse duration on laser ablation in liquid, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 64 (2009) 981-985.
- [82] K. Rink, G. Delacretaz, R. Salathe, Fragmentation process induced by nanosecond laser pulses, *Applied physics letters* 61 (1992) 2644-2646.
- [83] S.J. Shaw, W.P. Schiffers, T.P. Gentry, D.C. Emmony, A study of the interaction of a laser-generated cavity with a nearby solid boundary, *Journal of Physics D* 32 (1999) 1612-1617.
- [84] S. Siano, R. Pini, R. Salimbeni, M. Vannini, Imaging and analysis of photomechanical effects induced in water by high-power laser-target interaction, *Applied Physics B* 62 (1996) 503-510.
- [85] A. De Giacomo, M. Dell'Aglio, A. Santagata, R. Gaudiuso, O. De Pascale, P. Wagener, G. Messina, G. Compagnini, S. Barcikowski, Cavitation dynamics of laser ablation of bulk and wire-shaped metals in water during nanoparticles production, *Physical Chemistry Chemical Physics* 15 (2013) 3083-3092.
- [86] R. Tanabe, T.T. Nguyen, T. Sugiura, Y. Ito, Bubble dynamics in metal nanoparticle formation by laser ablation in liquid studied through high-speed laser stroboscopic videography, *Applied Surface Science* 351 (2015) 327–331.
- [87] X. Chen, R.-Q. Xu, J.-P. Chen, Z.-H. Shen, L. Jian, X.-W. Ni, Shock-wave propagation and cavitation bubble oscillation by Nd: YAG laser ablation of a metal in water, *Appl. Opt.* 43 (2004) 3251-3257.
- [88] X. Chen, R. Xu, Z. Shen, J. Lu, X. Ni, Optical investigation of cavitation erosion by laser-induced bubble collapse, *Optics & Laser Technology* 36 (2004) 197-203.
- [89] K. Sasaki, N. Takada, Liquid-phase laser ablation, *Pure and Applied Chemistry* 82 (2010) 1317-1327.
- [90] W. Soliman, N. Takada, K. Sasaki, Growth processes of nanoparticles in liquid-phase laser ablation studied by laser-light scattering, *Applied physics express* 3 (2010) 035201.
- [91] M. Dell'Aglio, R. Gaudiuso, R. ElRashedy, O. De Pascale, G. Palazzo, A. De Giacomo, Collinear double pulse laser ablation in water for the production of silver nanoparticles, *Physical Chemistry Chemical Physics* 15 (2013) 20868-20875.
- [92] S. Ibrahimkutty, P. Wagener, A. Menzel, A. Plech, S. Barcikowski, Nanoparticle formation in a cavitation bubble after pulsed laser ablation in liquid studied with high time resolution small angle x-ray scattering, *Applied physics letters* 101 (2012) 103104.
- [93] P. Wagener, S. Ibrahimkutty, A. Menzel, A. Plech, S. Barcikowski, Dynamics of silver nanoparticle formation and agglomeration inside the cavitation bubble after pulsed laser ablation in liquid, *Physical Chemistry Chemical Physics* 15 (2013) 3068-3074.

- [94] M. Dell'Aglio, R. Gaudioso, O. De Pascale, A. De Giacomo, Mechanisms and processes of pulsed laser ablation in liquids during nanoparticle production, *Applied Surface Science* 348 (2015) 4-9.
- [95] B. Chichkov, C. Momma, S. Nolte, F. Von Alvensleben, A. Tünnermann, Femtosecond, picosecond and nanosecond laser ablation of solids, *Applied Physics A* 63 (1996) 109-115.
- [96] N.G. Semaltianos, Nanoparticles by laser ablation of bulk target materials in liquids, in: M. Aliofkhazraei (Ed.) *Handbook of Nanoparticles*, Springer International Publishing, Switzerland, 2016, pp. 67-92.
- [97] S. Zhu, Y. Lu, M. Hong, X. Chen, Laser ablation of solid substrates in water and ambient air, *Journal of applied physics* 89 (2001) 2400-2403.
- [98] S. Zhu, Y. Lu, M. Hong, Laser ablation of solid substrates in a water-confined environment, *Applied physics letters* 79 (2001) 1396-1398.
- [99] V. Lazic, J. Laserna, S. Jovicevic, Insights in the laser-induced breakdown spectroscopy signal generation underwater using dual pulse excitation—Part I: Vapor bubble, shockwaves and plasma, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 82 (2013) 42-49.
- [100] T. Tsuji, Y. Tsuboi, N. Kitamura, M. Tsuji, Microsecond-resolved imaging of laser ablation at solid–liquid interface: investigation of formation process of nano-size metal colloids, *Applied Surface Science* 229 (2004) 365-371.
- [101] J.-P. Sylvestre, A. Kabashin, E. Sacher, M. Meunier, Femtosecond laser ablation of gold in water: influence of the laser-produced plasma on the nanoparticle size distribution, *Applied Physics A* 80 (2005) 753-758.
- [102] N. Takada, A. Fujikawa, N. Koshizaki, K. Sasaki, Effect of ultrasonic wave on the syntheses of Au and ZnO nanoparticles by laser ablation in water, *Applied Physics A* 110 (2013) 835-839.
- [103] A. Menéndez-Manjón, B.N. Chichkov, S. Barcikowski, Influence of water temperature on the hydrodynamic diameter of gold nanoparticles from laser ablation, *The Journal of Physical Chemistry C* 114 (2010) 2499-2504.
- [104] K. Sasaki, Dynamics of Liquid-Phase Laser Ablation, in: G. Yang (Ed.) *Laser Ablation in Liquids: Principles and Applications in the Preparation of Nanomaterials*, 2012, pp. 269-297.
- [105] K. Sasaki, T. Nakano, W. Soliman, N. Takada, Effect of pressurization on the dynamics of a cavitation bubble induced by liquid-phase laser ablation, *Applied physics express* 2 (2009) 046501.
- [106] T. Tsuji, D.-H. Thang, Y. Okazaki, M. Nakanishi, Y. Tsuboi, M. Tsuji, Preparation of silver nanoparticles by laser ablation in polyvinylpyrrolidone solutions, *Applied Surface Science* 254 (2008) 5224-5230.
- [107] H. Shangguan, L.W. Casperson, A. Shearin, D.L. Paisley, S.A. Prahl, Effects of material properties on laser-induced bubble formation in absorbing liquids and on submerged targets, in: *22nd Int'l Congress on High-Speed Photography and Photonics*, International Society for Optics and Photonics, 1997, pp. 783-791.
- [108] A. Sasoh, K. Watanabe, Y. Sano, N. Mukai, Behavior of bubbles induced by the interaction of a laser pulse with a metal plate in water, *Applied Physics A* 80 (2005) 1497-1500.

- [109] N. Takada, A. Fujikawa, K. Sasaki, Control of plasma and cavitation bubble in liquid-phase laser ablation using supersonic waves, *Japanese journal of applied physics* 50 (2011) 126201.
- [110] F. Luo, Y. Guan, W. Ong, Z. Du, G. Ho, F. Li, S. Sun, G. Lim, M. Hong, Enhancement of pulsed laser ablation in environmentally friendly liquid, *Optics express* 22 (2014) 23875-23882.
- [111] T. Tsuji, K. Iryo, N. Watanabe, M. Tsuji, Preparation of silver nanoparticles by laser ablation in solution: influence of laser wavelength on particle size, *Applied Surface Science* 202 (2002) 80-85.
- [112] A. Resano-Garcia, Y. Battie, A. Koch, A.E. Naciri, N. Chaoui, Influence of the laser light absorption by the colloid on the properties of silver nanoparticles produced by laser ablation in stirred and stationary liquid, *Journal of applied physics* 117 (2015) 113103.
- [113] O. Van Overschelde, J. Dervaux, L. Yonge, D. Thiry, R. Snyders, Screening effect in gold nanoparticles generated in liquid by KrF ablation, *Laser Physics* 23 (2013) 055901.
- [114] D. Dorrnian, S.A.A. Afshar, N. Tahmasebi, A.F. Eskandari, Effect of laser pulse energy on the characteristics of Cu nanoparticles produced by laser ablation method in acetone, *Journal of Cluster Science* 25 (2014) 1147-1156.
- [115] C.L. Sajti, R. Sattari, B. Chichkov, S. Barcikowski, Ablation efficiency of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in liquid phase and ambient air by nanosecond laser irradiation, *Applied Physics A* 100 (2010) 203-206.
- [116] B. Xu, R.G. Song, C. Wang, W.Z. He, Effect of laser repetition rate on silver nanoparticles colloid, *Advanced Materials Research* 538-541 (2012) 1888-1891.
- [117] M.A. Sobhan, M. Ams, M.J. Withford, E.M. Goldys, Ultrafast laser ablative generation of gold nanoparticles: the influence of pulse energy, repetition frequency and spot size, *Journal of Nanoparticle Research* 12 (2010) 2831-2842.
- [118] P. Wagener, A. Schwenke, B.N. Chichkov, S. Barcikowski, Pulsed laser ablation of zinc in tetrahydrofuran: bypassing the cavitation bubble, *The Journal of Physical Chemistry C* 114 (2010) 7618-7625.
- [119] M. Darroudi, M.B. Ahmad, R. Zamiri, A.H. Abdullah, N.A. Ibrahim, K. Shameli, M.S. Husin, Preparation and characterization of gelatin mediated silver nanoparticles by laser ablation, *Journal of Alloys and Compounds* 509 (2011) 1301-1304.
- [120] A. Menéndez-Manjón, S. Barcikowski, Hydrodynamic size distribution of gold nanoparticles controlled by repetition rate during pulsed laser ablation in water, *Applied Surface Science* 257 (2011) 4285-4290.
- [121] G.C. Messina, P. Wagener, R. Streubel, A. De Giacomo, A. Santagata, G. Compagnini, S. Barcikowski, Pulsed laser ablation of a continuously-fed wire in liquid flow for high-yield production of silver nanoparticles, *Physical Chemistry Chemical Physics* 15 (2013) 3093-3098.
- [122] A. Nath, S. Laha, A. Khare, Effect of focusing conditions on synthesis of titanium oxide nanoparticles via laser ablation in titanium–water interface, *Applied Surface Science* 257 (2011) 3118-3122.
- [123] W.T. Nichols, T. Sasaki, N. Koshizaki, Laser ablation of a platinum target in water. I. Ablation mechanisms, *Journal of applied physics* 100 (2006) 114911.

- [124] W.T. Nichols, T. Sasaki, N. Koshizaki, Laser ablation of a platinum target in water. III. Laser-induced reactions, *Journal of applied physics* 100 (2006) 114913.
- [125] A. Vogel, J. Noack, K. Nahen, D. Theisen, S. Busch, U. Parlitz, D. Hammer, G. Noojin, B. Rockwell, R. Birngruber, Energy balance of optical breakdown in water at nanosecond to femtosecond time scales, *Applied Physics B: Lasers and Optics* 68 (1999) 271-280.
- [126] A. Vogel, S. Busch, U. Parlitz, Shock wave emission and cavitation bubble generation by picosecond and nanosecond optical breakdown in water, *The Journal of the Acoustical Society of America* 100 (1996) 148-165.
- [127] A.G. Bell, On the production and reproduction of sound by light, *American Journal of Science* 20 (1880) 305-324.
- [128] A.G. Bell, LXVIII. Upon the production of sound by radiant energy, *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* 11 (1881) 510-528.
- [129] A. Rosencwaig, *Photoacoustics and photoacoustic spectroscopy*, Wiley, New York, 1980.
- [130] C. Patel, A. Tam, Pulsed optoacoustic spectroscopy of condensed matter, *Reviews of Modern Physics* 53 (1981) 517.
- [131] A.C. Tam, Applications of photoacoustic sensing techniques, *Reviews of Modern Physics* 58 (1986) 381.
- [132] M.W. Sigrist, Laser generation of acoustic waves in liquids and gases, *Journal of applied physics* 60 (1986) R83-R122.
- [133] D. Kim, M. Ye, C. Grigoropoulos, Pulsed laser-induced ablation of absorbing liquids and acoustic-transient generation, *Applied Physics A* 67 (1998) 169-181.
- [134] S.I. Kudryashov, K. Lyon, S.D. Allen, Photoacoustic study of relaxation dynamics in multibubble systems in laser-superheated water, *Physical Review E* 73 (2006) 055301.
- [135] Y. Lu, M. Hong, S. Chua, B. Teo, T. Low, Audible acoustic wave emission in excimer laser interaction with materials, *Journal of applied physics* 79 (1996) 2186-2191.
- [136] T. Fukasawa, H. Shinto, H. Aoki, S. Ito, M. Ohshima, Size-dependent effect of gold nanospheres on the acoustic pressure pulses from laser-irradiated suspensions, *Advanced Powder Technology* 25 (2014) 733-738.
- [137] M.G. González, X. Liu, R. Niessner, C. Haisch, Strong size-dependent photoacoustic effect on gold nanoparticles by laser-induced nanobubbles, *Applied physics letters* 96 (2010) 174104.
- [138] Y.S. Chen, W. Frey, S. Aglyamov, S. Emelianov, Environment-dependent generation of photoacoustic waves from plasmonic nanoparticles, *Small* 8 (2012) 47-52.
- [139] C.L. Bayer, S.Y. Nam, Y.-S. Chen, S.Y. Emelianov, Photoacoustic signal amplification through plasmonic nanoparticle aggregation, *Journal of biomedical optics* 18 (2013) 016001-016001.
- [140] A. Feis, C. Gellini, P.R. Salvi, M. Becucci, Photoacoustic excitation profiles of gold nanoparticles, *Photoacoustics* 2 (2014) 47-53.

- [141] A. Vogel, W. Lauterborn, Acoustic transient generation by laser-produced cavitation bubbles near solid boundaries, *The Journal of the Acoustical Society of America* 84 (1988) 719-731.
- [142] T.T.P. Nguyen, R. Tanabe, Y. Ito, Influences of focusing conditions on dynamics of laser ablation at a solid–liquid interface, *Applied physics express* 6 (2013) 122701.
- [143] T. Nguyen, R. Tanabe, Y. Ito, Laser-induced shock process in under-liquid regime studied by time-resolved photoelasticity imaging technique, *Applied physics letters* 102 (2013) 124103.
- [144] M.A. Valverde-Alva, T. García-Fernández, M. Villagrán-Muniz, C. Sánchez-Aké, R. Castañeda-Guzmán, E. Esparza-Alegría, C.F. Sánchez Valdés, J.L. Sánchez Llamazares, C.E. Márquez Herrera, Synthesis of silver nanoparticles by laser ablation in ethanol: A pulsed photoacoustic study, *Applied Surface Science* 355 (2015) 341-349.
- [145] C. Petit, P. Lixon, M.P. Pileni, In situ synthesis of silver nanocluster in AOT reverse micelles, *The Journal of Physical Chemistry* 97 (1993) 12974-12983.
- [146] G. Yang, *Laser ablation in liquids: principles and applications in the preparation of nanomaterials*, CRC Press, 2012.
- [147] A. Menéndez-Manjón, A. Schwenke, T. Steinke, M. Meyer, U. Giese, P. Wagener, S. Barcikowski, Ligand-free gold–silver nanoparticle alloy polymer composites generated by picosecond laser ablation in liquid monomer, *Applied Physics A* 110 (2013) 343-350.
- [148] A. Henglein, Physicochemical properties of small metal particles in solution: "microelectrode" reactions, chemisorption, composite metal particles, and the atom-to-metal transition, *The Journal of Physical Chemistry* 97 (1993) 5457-5471.
- [149] E. Cottancin, M. Pellarin, F. Calvo, Optical Probes of the Chemical Structure in Metallic Nanoalloys, in: F. Calvo (Ed.) *Nanoalloys: From Fundamentals to Emergent Applications*, Elsevier Amsterdam, 2013, pp. 203-245.
- [150] P. Smejkal, J. Pflieger, B. Vlcková, O. Dammer, Laser ablation of silver in aqueous ambient: effect of laser pulse wavelength and energy on efficiency of the process, in: W.P. Hess, P.R. Herman, D. Bäuerle, H. Koinuma (Eds.) *Proceedings of the Eighth International Conference on Laser Ablation 2005*, IOP Publishing, *Journal of Physics: Conference Series* 59, 2005, pp. 185-188.
- [151] Z. Yan, G. Compagnini, D.B. Chrisey, Generation of AgCl cubes by excimer laser ablation of bulk Ag in aqueous NaCl solutions, *The Journal of Physical Chemistry C* 115 (2010) 5058-5062.
- [152] D.O.O. Galindo, I.C. Andrade, A.M. Benítez, G.G. Rosas, A. Chávez-Chávez, A.P. Centeno, M.Á.S. Aranda, Overlapping of laser pulses and its effect on the yield of silver nanoparticles in water, *Journal of Materials Science and Engineering B* 4 (2014).
- [153] A. Casavola, A. De Giacomo, M. Dell'Aglio, F. Taccogna, G. Colonna, O. De Pascale, S. Longo, Experimental investigation and modelling of double pulse laser induced plasma spectroscopy under water, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 60 (2005) 975-985.
- [154] M.A. Al-Azawi, N. Bidin, A.K. Ali, K.I. Hassoon, M. Abdullah, Effect of liquid layer thickness on the ablation efficiency and the size-control of silver colloids prepared by pulsed laser ablation, *Modern Applied Science* 9 (2015) 20-26.

- [155] A. Nath, A. Khare, Effect of focusing conditions on laser-induced shock waves at titanium–water interface, *Appl. Opt.* 50 (2011) 3275-3281.
- [156] P.B. Johnson, R.-W. Christy, Optical constants of the noble metals, *Physical review B* 6 (1972) 4370.
- [157] U. Kreibig, M. Vollmer, *Optical properties of metal clusters*, Springer, 1995.
- [158] E.I. Alarcon, M. Griffith, K.I. Udekwu, *Silver Nanoparticle Applications: In the Fabrication and Design of Medical and Biosensing Devices*, Springer, 2015.
- [159] H.F. Walton, J. Reyes, *Análisis químico e instrumental moderno*, Reverté, 1983.
- [160] *Analytical Methods for Atomic Absorption Spectroscopy*, in, Perkin Elmer, 1996.
- [161] W.F. Pickering, *Química analítica moderna*, Reverté, 1980.

## 11 Difusión de los resultados

Los resultados obtenidos fueron difundidos en congresos nacionales e internacionales. De igual forma se publicó un artículo de investigación.

### 11.1 Congresos

A continuación se presenta el listado de los congresos en los que se presentaron parte de los resultados presentados de esta tesis. Se subraya el nombre del investigador que realizó la presentación.

- Enrique Esparza Alegría, **M.A. Valverde-Alva**, T. García-Fernández, C. Sánchez-Aké R. Castañeda-Guzmán M. Villagrán-Muniz, J.L. Sánchez-Llamazares, C.F. Sánchez-Valdés, M.B. de la Mora, Jean Yves Tovar Sánchez, Ciro Eliseo Márquez Herrera, "Pulsed photoacoustic study of Ag and Au nanoparticles obtained by laser ablation in ethanol", VIII International Conference on Surfaces, Materials and Vacuum, September 21-25, 2015. Puebla, Puebla, México. Congreso internacional-presentación oral.
- **M.A. Valverde Alva**, T. García Fernández, E. Esparza Alegría, C. Sánchez Aké, Rosalba Castañeda Guzmán, M. Villagrán Muniz, J. L. Sánchez Llamazares, C.F. Sánchez Valdés, C.E. Márquez Herrera, "A pulsed photoacoustic study of the laser ablation synthesis of Ag nanoparticles in ethanol", International conference on laser ablation, 31 August- 4 September, 2015. Cairns, Australia. Congreso internacional-presentación de póster.
- M. Villagrán Muniz, **M.A. Valverde Alva**, T. García Fernández, E. Esparza Alegría, C. Sánchez Aké, R. Castañeda Guzmán, J.L. Sánchez Llamazares, C.F. Sánchez Valdés, C.E. Márquez Herrera, "A pulsed photoacoustic study of the laser ablation synthesis of Ag nanoparticles in etanol", 18th International Conference on Photoacoustic and Photothermal Phenomena (ICPPP18), September 6-10, 2015. Novi Sad, Serbia. Congreso internacional-presentación de póster.
- **M.A. Valverde-Alva**, T. García-Fernández, E. Esparza-Alegría, C. Sánchez-Aké, R. Castañeda-Guzmán, M. Villagrán-Muniz, J.L. Sánchez-Llamazares, C.F. Sánchez-Valdés, C.E. Márquez-Herrera, M.B. de la Mora, S.J. Pérez-Ruiz, "Photoacoustic and Tranmittance Study of the Synthesis of Silver Nanoparticles by Laser Ablation in Ethanol", TechConnect

World Innovation Conference & Expo, “Nanotech Conference & Expo”, June 14-17, 2015. Washington, DC, EEUU. Congreso internacional-presentación de póster.

- **Miguel Angel Valverde Alva**, Tupak García Fernández, Enrique Esparza Alegría, Citlali Sánchez Aké, Rosalba Castañeda Guzmán, Mayo Villagrán Muniz, José Luis Sánchez Llamazares, Cesar Sánchez Valdés, Ciro Eliseo Márquez Herrera, “Estudio fotoacústico de la ablación láser de un blanco de plata sumergido en etanol durante la síntesis de nanopartículas”, Quinto congreso de alumnos de posgrado de la Universidad Nacional Autónoma de México, del 23 al 25 de marzo del 2015. Ciudad Universitaria, México. Congreso nacional-presentación de póster.
- Mayo Villagrán Muniz, Citlali Sánchez Aké, Tupak García Fernández, Crescencio García Segundo, **M.A. Valverde-Alva**, Francisco Tenopala, Adriana Canales, Jimena Martínez de León, Beatriz de la Mora, Francisco Álvarez del Castillo Manzanos, “Laser Processing and Photoacoustic Characterization of Nanomaterials and Thin Films”, Pacific Rim Symposium on Surfaces, Coatings and Interfaces (PacSurf 2014), December 7-11, 2014. Big Island of Hawaii, EEUU. Congreso internacional-charla invitada.
- Mayo Villagrán Muniz, Citlali Sánchez Aké, Crescencio García Segundo, **Miguel Angel Valverde Alva**, Tupak García Fernández, Francisco Tenopala, Ariana Canales, Jimena Martínez de León, Beatriz de la Mora, Francisco Álvarez del Castillo Manzanos, “Pulsed laser techniques to produce nanoparticles and photoacoustic characterization”, International Conference on Optics, Photonics and Photosciences, October 14-17, 2014. Havana, Cuba. Congreso internacional-charla invitada.
- **M.A. Valverde-Alva**, T. Garcia-Fernandez, M. Villagran-Muniz, C. Sanchez-Aké, R. Castañeda-Guzmán, C.F. Sánchez-Valdés, J.L. Sánchez-Llamazares, "Photoacoustic Study of Silver Nanoparticles produced by Laser Ablation in Ethanol". VII International Conference on Surfaces, Materials and Vacuum, October 6-10, 2014. Ensenada, Baja California, México. Congreso internacional-presentación oral.
- Enrique Esparza Alegría, **Miguel Angel Valverde Alva**, Tupak García Fernández, Citlali Sánchez Aké, José Luis Sánchez Llamazares, Cesar Sánchez Valdes, Mayo Villagrán Muniz, “Obtención y caracterización de nanopartículas de plata por ablación láser en

etanol”, LVII Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana de Física XXIX Encuentro Nacional de Divulgación Científica, del 6 al 10 de octubre, 2014. Mazatlán, Sinaloa, México. Congreso nacional-presentación oral.



Contents lists available at ScienceDirect

Applied Surface Science

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/apsusc](http://www.elsevier.com/locate/apsusc)

## Synthesis of silver nanoparticles by laser ablation in ethanol: A pulsed photoacoustic study



M.A. Valverde-Alva<sup>a,\*</sup>, T. García-Fernández<sup>b</sup>, M. Villagrán-Muniz<sup>c</sup>, C. Sánchez-Aké<sup>c</sup>,  
R. Castañeda-Guzmán<sup>e</sup>, E. Esparza-Alegría<sup>d</sup>, C.F. Sánchez-Valdés<sup>e</sup>,  
J.L. Sánchez Llamazares<sup>e</sup>, C.E. Márquez Herrera<sup>f</sup>

<sup>a</sup> Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), México D.F., C.P. 04510, México

<sup>b</sup> Universidad Autónoma de la Ciudad de México (UACM), Prolongación San Isidro 151, Col. San Lorenzo Tezonco, México D.F., C.P. 09790, México

<sup>c</sup> CCADET Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), México D.F., C.P. 04510, México

<sup>d</sup> Facultad de Ciencias, Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), México D.F., C.P. 04510, México

<sup>e</sup> Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica A.C., Camino a la Presa San José 2055, Col. Lomas 4<sup>a</sup> sección, San Luis Potosí, S.L.P., C.P. 78216, México

<sup>f</sup> Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), México D.F., C.P. 04510, México

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 9 March 2015

Received in revised form 11 July 2015

Accepted 18 July 2015

Available online 21 July 2015

#### Keywords:

Pulsed photoacoustic analysis

Laser ablation in liquid

Synthesis of silver nanoparticles

### ABSTRACT

The pulsed photoacoustic (PA) technique was used to study the synthesis by laser ablation of silver nanoparticles (Ag-NPs) in ethanol. PA technique allowed to determine the production rate per laser pulse and concentration of synthesized Ag-NPs. The samples were produced by using a pulsed Nd:YAG laser with 1064 nm of wavelength and 7 ns of pulse duration. The laser pulse energy varied from 10 to 100 mJ. Transmission electron microscopy micrographs demonstrated that the obtained nanoparticles were spherical with an average size close to 10 nm. The absorption spectra of the colloids showed a plasmon absorption peak around 400 nm. The PA analyses showed a significant reduction of the production rate of Ag-NPs during the first hundreds of laser pulses. For a higher number of pulses this rate was kept almost constant. Finally, we found that the root mean square (RMS) value of the PA signal was proportional to the laser pulse fluence on the target surface. Thus PA technique was useful to monitor the ablation process.

© 2015 Published by Elsevier B.V.

### 1. Introduction

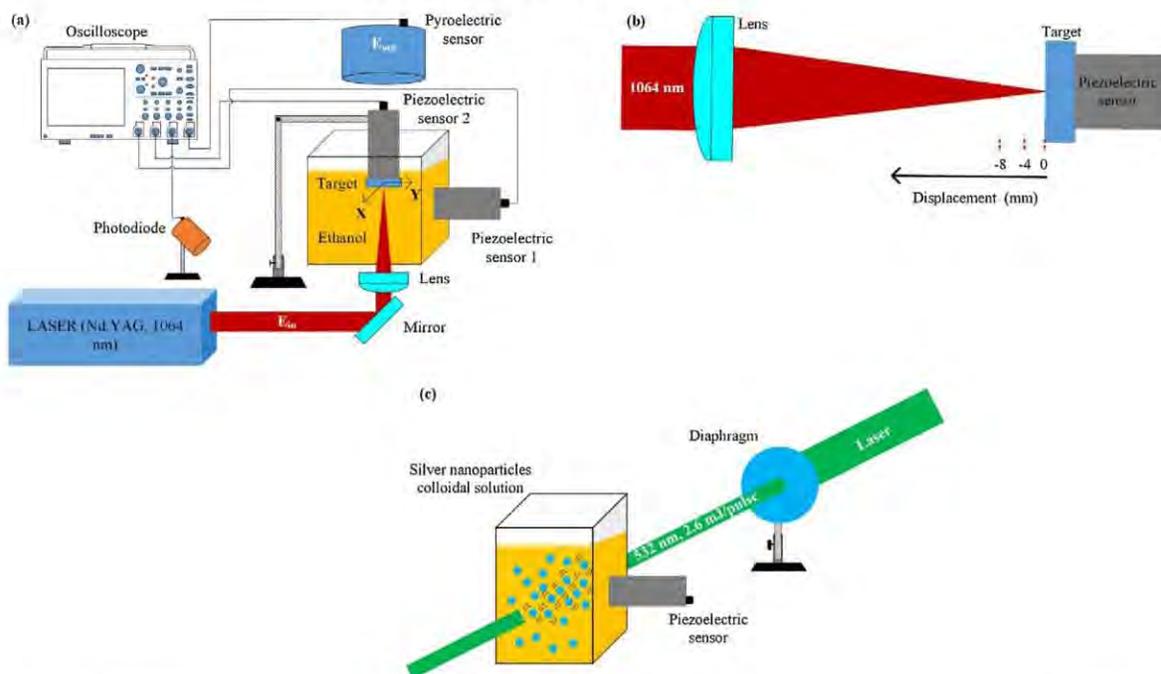
The synthesis of nanoparticles (NPs) by chemical and physical methods is nowadays an important subject of study due to their wide range of applications. In contrast to larger-scale particles, NPs typically exhibit different properties as a result of their increased surface area to volume ratio and the quantum confinement effect [1]. In particular, NPs of several pure metals present unusual properties and within them silver (hereafter referred as Ag-NPs) have gained interest for their optical, electrical and magnetic properties [2–6]. In addition, Ag-NPs may exhibit an antibacterial activity as well as surface plasmon resonance [7]. These properties can be used in a wide field range such as: medical imaging, drug delivery, hyperthermia therapy, integrated circuits, optical biosensors, chemosensors, electrochemical sensors, bio labeling, filters,

cell electrodes, low-cost paper batteries, catalysis, antimicrobial agents in health industry, food storage and textile coatings [8–11]. Until now, different methods, such as evaporation/condensation techniques, chemical and photochemical reduction, tollens and biological synthesis and laser ablation in liquids, have been used to fabricate Ag-NPs [12–14]. Among them, the latter stands out for its simplicity and effectiveness, which is an easy, fast and direct method that does not involve several steps or long processing times. At the same time, it is an adaptable and environmentally friendly method that allows the synthesis of different types of NPs without the use of toxic or hazardous substances [1,14–16]. To improve the fundamental understanding in this field, researchers have studied mechanisms and processes as plasma formation, the dynamics of the cavitation bubble [17,18] and also the influence of laser parameters and solvents on nanoparticles [19–22].

In laser ablation in liquids, the laser beam induces pressure waves. These waves can be detected outwardly as acoustic waves by using, for example, a piezoelectric transducer. This is the basis of the PA technique that relies on the analysis of acoustic waves

\* Corresponding author.

E-mail address: [azbmiguel@gmail.com](mailto:azbmiguel@gmail.com) (M.A. Valverde-Alva).



**Fig. 1.** Schematic representation of the experimental setups used to study: (a) the synthesis of Ag-NPs by laser ablation in ethanol, as well as to perform PA and transmittance measurements, (b) the effect of both the laser spot area and laser pulse energy on the PA signal during the ablation of the silver target in air and (c) the effect the silver colloids concentration on PA signal at low laser fluence.

generated in a sample due to the absorption of laser pulses [23,24]. In colloidal systems, such as the ones obtained during the laser ablation in liquids, the photoacoustic signal can depend on various parameters as:

- Laser pulses parameters: wavelength [25], number of pulses [26] and fluence [27–29].
- Colloid parameters: nanoparticles material [30], nanoparticles concentration [29,31], nanoparticles size [10,29,31], colloid temperature [10,31,32] and the properties of the liquids [31,32].
- Other parameters: the cavitation bubble [33] and other microbubbles [28,34].

Among the most used photoacoustic signal parameters, the magnitude of the first peak [35], the frequency spectrum [34,36] and the flight time [35] can be mentioned. The PA technique has been used to study different laser-matter interactions processes in liquids, such as: ablation of solids immersed in liquids [27], the formation of organic nanocrystals during the irradiation of microcrystals [26], the microbubbles systems dynamics [34,36], the formation and evolution of nanobubbles around nanoparticles [29], shock waves generated by the implosion of the cavitation bubble [33,37], the measurement of acoustic speed and thermal-acoustic transformation coefficient of an absorbing liquid [35].

It is known that the interaction of a laser pulse within a weakly absorbing liquid containing a suspension of strongly absorbing NPs gives rise to a PA conversion within the irradiated volume. At low laser fluences, the PA signal results from the thermoacoustic response of the heated host liquid and NPs. For fluences just above a certain threshold, the temperature of the NPs can exceed the boiling temperature of the surrounding host liquid. Thus, a vapor layer appears on the surface of the NP, which rapidly expands

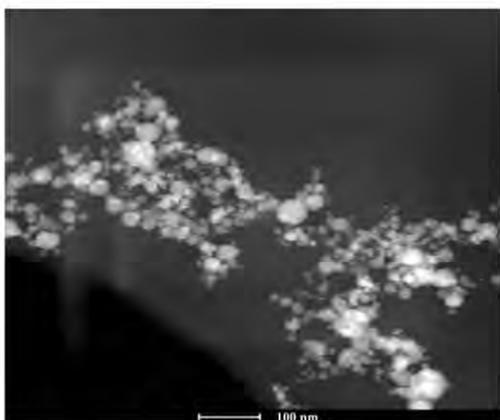
generating PA signals [10,26,28–31,38]. In the case of NPs fabrication the ablation process originates the PA effect.

Although the technique of laser ablation in liquid is not new, several aspects of the process are yet not well understood. Additionally, along with its advantages, this technique has some important drawbacks due to the dynamic nature of a process in which the concentration and size of the NPs change over time as the number of ablation laser pulses increases. With the raise of the number of laser shots, the density of the NPs in the solution grows. Thus, the intensity of the laser pulse that reaches on the target and the production of nanoparticles over the time are reduced [39–41]. Some authors have shown that higher laser pulse energy leads to the creation of craters, on the target surface, with higher widths causing the extraction of a greater amount of material [39].

In the present work, the pulsed PA technique and transmittance analysis of the silver colloidal solutions are used to study the synthesis process of Ag-NPs by laser ablation in ethanol. In which, the laser ablation pulses that are used to fabricate the Ag-NPs are also the source of the analyzed PA and transmittance signals. We study the effect of the energy and the number of laser pulses on PA signals and transmittance values. In order to be able to study the final colloids, the pulsed PA technique was also used at low laser fluence. We try to prove that it is possible to use the pulsed PA technique for determining in situ the productivity per pulse and concentration of the Ag-NPs produced by laser ablation in ethanol.

## 2. Experimental

Fig. 1a shows a schematic representation of the experimental setup employed for the synthesis of Ag-NPs and for the analyses of PA signals during the ablation processes. The system uses a pulsed Nd:YAG laser model Surelite III from Continuum with 7 ns of pulse duration and 1064 nm of wavelength. As a target,



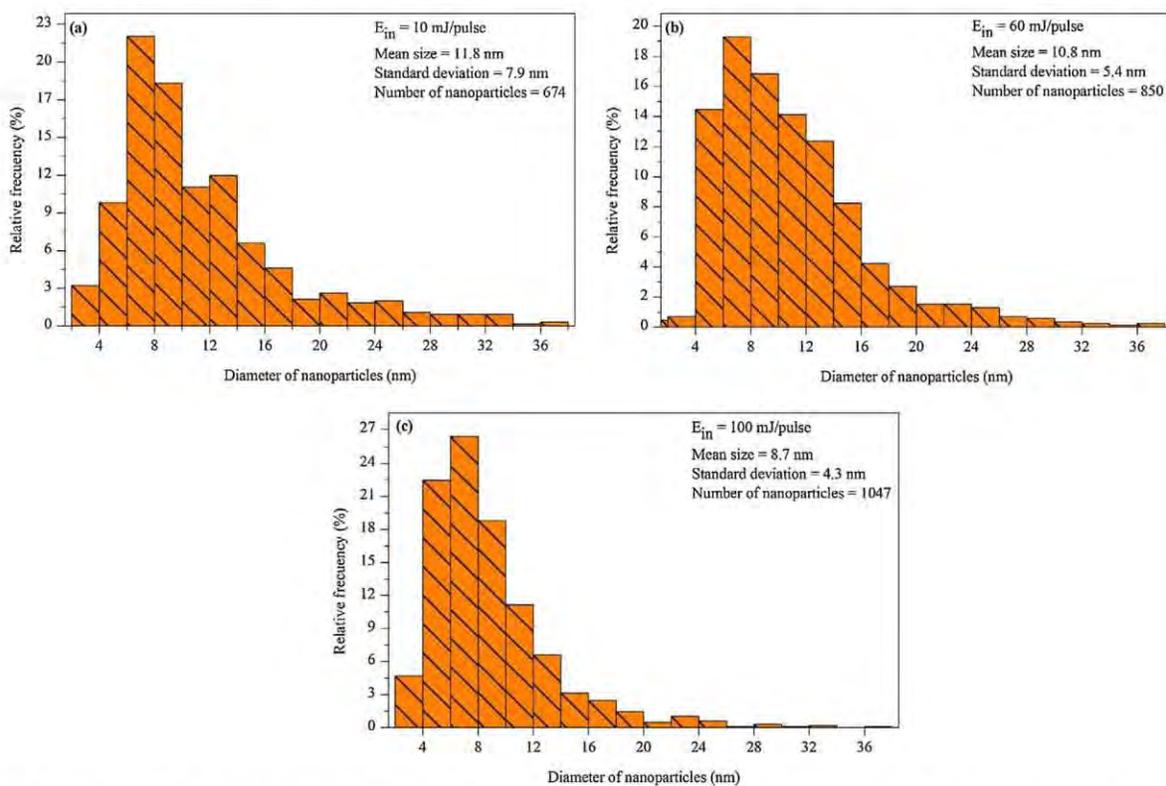
**Fig. 2.** STEM image of Ag-NPs synthesized after 3000 laser pulses with  $E_{in} = 100$  mJ.

we used a 10 mm × 10 mm and 2 mm in thickness silver foil piece 99% pure from Sigma–Aldrich. Ag-NPs were synthesized in a glass cuvette filled with 10 mL of ethanol having the following dimensions: 32 mm in height, 18 mm in width and 19 mm in length. A mirror and a spherical convex lens with a focal length of 75 mm were used to direct and focalize the laser beam on the surface of the silver target. The target was placed 19 mm far from the base of the glass cuvette. During the ablation process, the target was moved in an X–Y plane parallel to the base of the cuvette to reduce

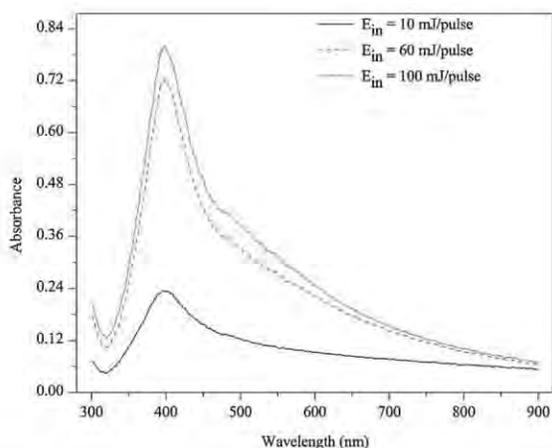
the number of laser pulses irradiating the same spot area. For the PA analyses, two piezoelectric sensors with a frequency response up to 600 kHz, referred to as 1 and 2 in Fig. 1a, were glued with epoxy resin to the cuvette and target, respectively. The PA signals measured by both piezoelectric sensors were captured using an oscilloscope of Tektronix model 5054B. The signal of a photodiode that detects the reflected laser radiation was used as a trigger for the oscilloscope. The laser pulses firing and the PA signals acquisition by the oscilloscope were automated by using MATLAB2013b. The RMS values of the pulsed PA signals were calculated as the square root of the arithmetic mean of their squared amplitudes. The RMS values were analyzed as function of both number and  $E_{in}$  of the laser pulses.

The energy and laser pulse spot area were varied in order to determine the effect of the laser pulses fluence on in the PA signals RMS values. To be able to study this behavior in a proper manner it was necessary to conduct this study in the air (i.e., not in ethanol) using a wavelength of 1064 nm. Fig. 1b shows a schematic representation of how the silver target was displaced along the direction of the lens to change the laser spot area. The “0” position corresponds to the positioning in which the target surface coincides with the focal length of the lens.

The transmittance of the laser pulse was measured by moving away the target and the piezoelectric sensor number 2 (see Fig. 1a). This allows the transmission of the laser pulse through the colloid. The transmitted energy ( $E_{out}$ ) was measured by means of a calibrated pyroelectric head Vector PHD50 of Scientech, which was connected to the oscilloscope. Hereafter we shall refer to the pulse energy emitted by the laser as “input energy”  $E_{in}$  while the “output energy”  $E_{out}$  will be the transmitted energy measured by the



**Fig. 3.** Histograms of Ag-NPs diameters, in percentage, obtained with  $E_{in} = 10$  mJ (a), 60 mJ (b) and 100 mJ (c). For each histogram the mean nanoparticle size, the standard deviation and the total number of nanoparticles considered is given.



**Fig. 4.** Plasmon absorption spectra of colloidal Ag-NPs obtained in ethanol applying 1200 laser pulses for  $E_{in} = 10$  mJ, 60 mJ and 100 mJ.

pyroelectric sensor. The transmittance of the colloidal solutions was determined for different  $E_{in}$  values and the number of laser pulses.

Six different ablation track lines on the target were analyzed by scanning electron microscopy (SEM) to obtain the diameter of the spot. Each track was formed after 3000 laser shots with a given  $E_{in}$ , on the surface of the silver target during the synthesis of each colloid. SEM analyses were performed using a ESEM FEI-Quanta 200 microscope. From these SEM images it was determined that  $E_{in}$  of 10, 20, 40, 60, 80 and 100 mJ, produced spots diameters of  $314 \pm 19$ ,  $412 \pm 17$ ,  $459 \pm 15$ ,  $496 \pm 11$ ,  $530 \pm 10$  and  $587 \pm 11$   $\mu\text{m}$ , respectively.

The absorption spectra of colloidal solutions were acquired by an experimental array composed by a quartz cuvette, an Ocean Optics DT-mini lamp and an Ocean Optics HR4000CG-UV-NIR spectrometer.

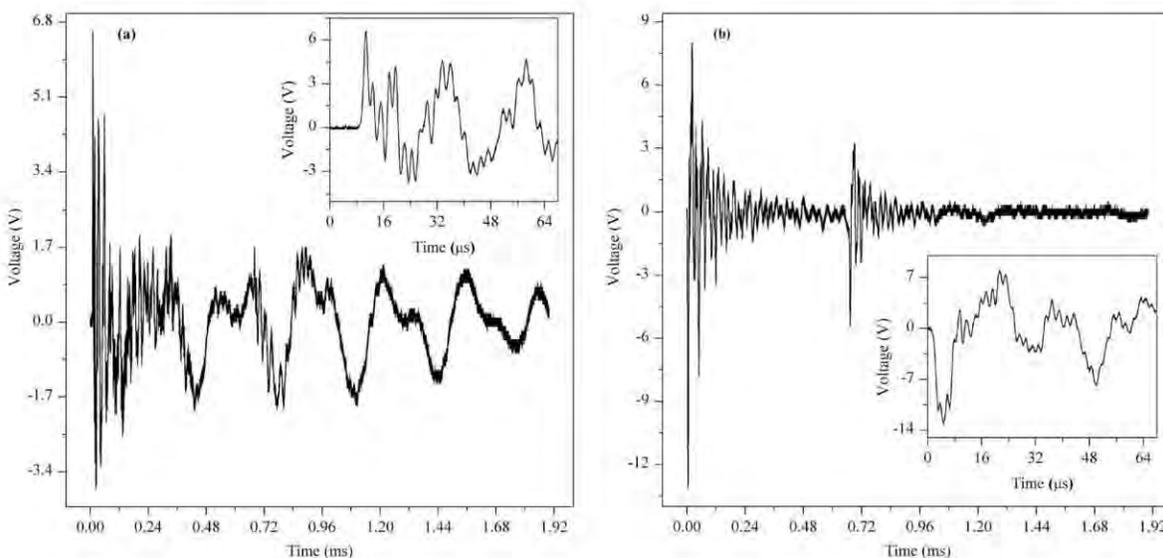
For the transmission electron microscopy (TEM) studies, droplets of the colloidal solutions were deposited onto TEM Lacey F/C 300 mesh Cu grids. The shape and size distribution of Ag-NPs were determined from several Z-contrast scanning transmission electron (STEM) microscopy images that were obtained by using a HR-TEM FEI Tecnai F-30 (300 keV) microscope.

The silver concentration in the colloids was determined by using a Perkin Elmer atomic absorption spectrometer, model 3100, equipped with a silver hollow cathode lamp and a current intensity of 15 mA. The instrument was set at 328.1 nm with an air-acetylene flame.

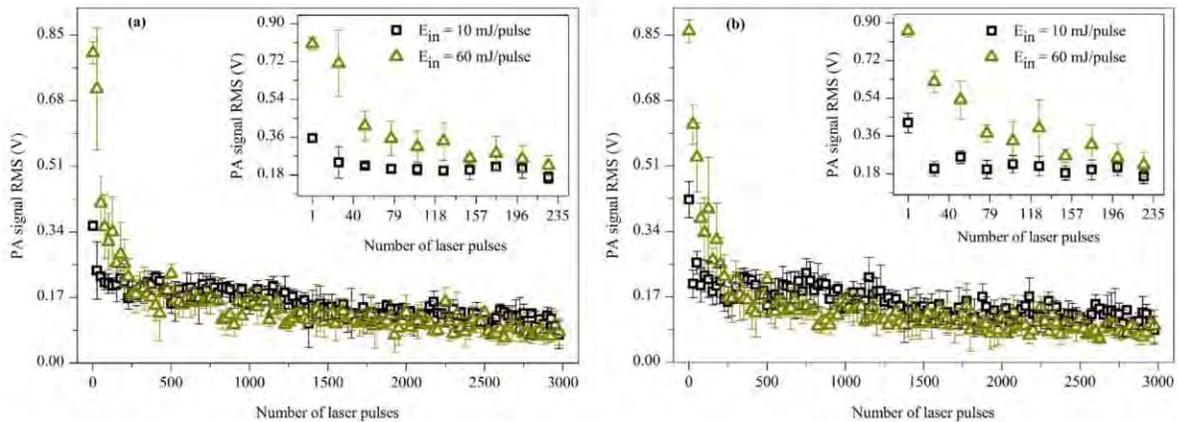
The silver concentration in the colloidal solution was also estimated by using an independent experimental setup of the pulsed PA technique. Fig. 1c shows a schematic representation of this setup. The same laser that was employed for ablation was used for these measurements but with a pulse energy of  $2.6 \pm 0.3$  mJ and a wavelength of 532 nm. This wavelength was used because of its better absorption by the Ag-NPs compared to the 1064 nm. In this case, the laser beam was not focused and its diameter was reduced to 2 mm using a diaphragm. Here, another similar piezoelectric sensor was glued with epoxy resin to the UV Fused Quartz Cuvette.

### 3. Results and discussion

Fig. 2 shows a representative STEM image of the Ag-NPs synthesized; that were obtained after 3000 laser pulses with  $E_{in}$  of 100 mJ. As we can observe, most of them are spherical. The size distribution, in percentage, for samples obtained with 3000 laser pulses and  $E_{in} = 10$  mJ, 60 mJ and 100 mJ, are shown in Fig. 3a–c, respectively. The determined average nanoparticle sizes were 11.8 nm, 10.9 nm and 8.7 nm, respectively (with standard deviation values of 7.9 nm, 5.4 nm and 4.4 nm, respectively). These statistical values have been obtained of counting 674, 850 and 1047 nanoparticles, respectively. A few larger particles in size, i.e., higher than 40 nm, were observed but as they are atypical they were not considered in the histogram construction. The average nanoparticle size obtained seems to indicate that the increase in  $E_{in}$  leads to a slight reduction in the average Ag-NPs size. In addition, we can detect a slight narrowing of the size distribution that could result from the



**Fig. 5.** PA signals as functions of time corresponding to the first laser pulse with  $E_{in} = 100$  mJ detected using piezoelectric sensors 1 (a) and 2 (b).



**Fig. 6.** RMS value of PA signals, measured by the piezoelectric sensors 1 (a) and 2 (b) during the synthesis of Ag-NPs, as functions of the number of laser pulses for  $E_{in}$  of 10 mJ ( $\square$ ) and 60 mJ ( $\triangle$ ). Each point in the graphs corresponds to a single laser pulse. Inserted graph in each figure: RMS value of PA signals during the first 235 laser pulses.

fragmentation of the Ag-NPs by the action of the laser pulses during the process [14]. It must be specified that in the conditions of our experiments there has not been observed any appreciable increase in colloid temperature during and after the synthesis of the Ag-NPs.

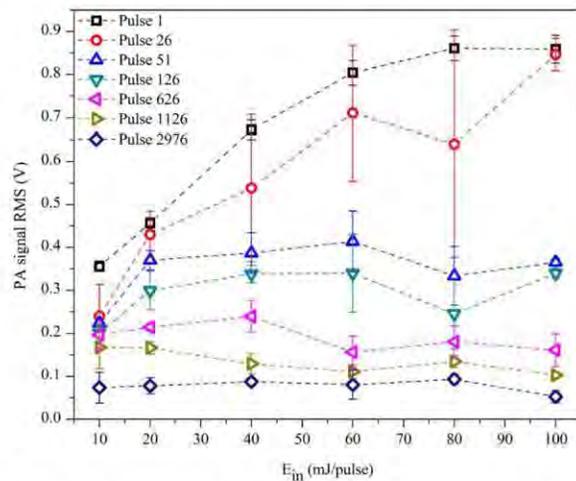
Fig. 4 shows the typical plasmon absorption spectra of the synthesized Ag-NPs. These spectra correspond to colloidal solutions obtained after 1200 laser pulses because the spectra obtained after 3000 laser pulses were saturated. The spectra maximum is located around 400 nm, which is a characteristic of spherical Ag-NPs [42,43]. Absorption value increments are observed when the laser pulses energy is increased. It can be attributed to the fact that higher laser pulse energy produces greater Ag-NPs concentration. Fig. 5a and b show the time evolution of the PA signals that were detected by using the piezoelectric sensors 1 and 2, respectively. They correspond to the interaction of the first laser pulse ( $E_{in} = 100$  mJ) with the silver target immersed in ethanol. The insets in these figures zoom into the initial moments of the signals. In which we can observe a different behavior that is related to both signals. As expected, the PA disturbance first arrives to the piezoelectric sensor 2, which is in direct contact with the silver target. There is also a frequency difference. In the case of the signal that was detected by sensor 1, there are high and low frequency components; in contrast, the signal detected by sensor 2 is mainly composed by high frequency components. In addition, the PA signal measured by sensor 2 shows a higher amplitude around 700  $\mu$ s that can be attributed to the implosion of the cavitation bubble as previously reported [33,37]. This was confirmed through the analysis of high-speed video images of the cavitation bubbles, which were recorded at 200,000 frames per second (fps) using a Photron camera FASTCAM-SA-Z (these images are not shown).

In order to obtain information of the PA signals as functions of the number of laser pulses, their RMS values were calculated for  $E_{in}$  of 10, 20, 40, 60, 80 and 100 mJ operating the laser at 10 Hz. Fig. 6a and b show the trend of the curves for  $E_{in} = 10$  and 60 mJ, measured with the piezoelectric sensors 1 and 2, respectively. In these two graphs only two curves are plotted to avoid their saturation. The inset in each graph is a magnified image of the signals measured for the first laser pulses. To facilitate the interpretation of the results, in Fig. 7 we plot the RMS values of the PA signals as a function of  $E_{in}$  for the piezoelectric sensor 1. In this figure each curve corresponds to a given number of laser pulses. The RMS value of the PA signal is related to the energy and the fluence of the laser pulse is absorbed during the ablation process that is converted into mechanical energy, which in turns is transferred to the piezoelectric sensors. This absorption may occur in both the target and in

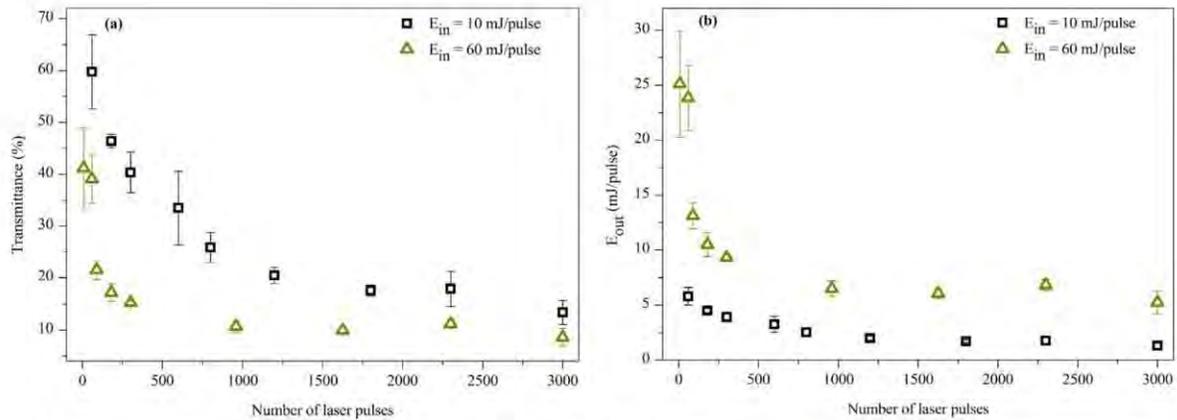
the colloidal solution. Fig. 6 reveals the sizable decrease of the RMS values of PA signals during the early stages of the ablation process that in turns suggests that the laser energy that reaches the target dramatically decreases during the first dozens of pulses. As Fig. 7 shows, for the first laser pulses the RMS values of the PA signals increase with the increasing of  $E_{in}$ . However, despite the different  $E_{in}$  values used for the generation of Ag-NPs, the RMS values of all PA signals were quite similar after the first hundreds of laser pulses.

Fig. 8a and b show the dependence of the transmittance and  $E_{out}$  on the number of laser pulses for colloidal solutions obtained with  $E_{in} = 10$  mJ and 60 mJ, respectively. In all the cases, the increasing in the number of laser pulses leads to a decline in both the transmittance of the solution and therefore the  $E_{out}$  of the laser beam. This effect is more emphatic in the first laser pulses and for the colloids obtained with higher  $E_{in}$ . These results can explain the rapid decline of RMS values of PA signal observed for the first pulses. Thus, the RMS value of the PA signal is proportional to  $E_{out}$ . Although the transmittance decreases more rapidly for laser pulses with higher  $E_{in}$ , their  $E_{out}$  values could be higher, as seen in Fig. 8a and b.

The analyses described above have been performed at 10 Hz laser frequency. At this frequency, it was only possible to acquire



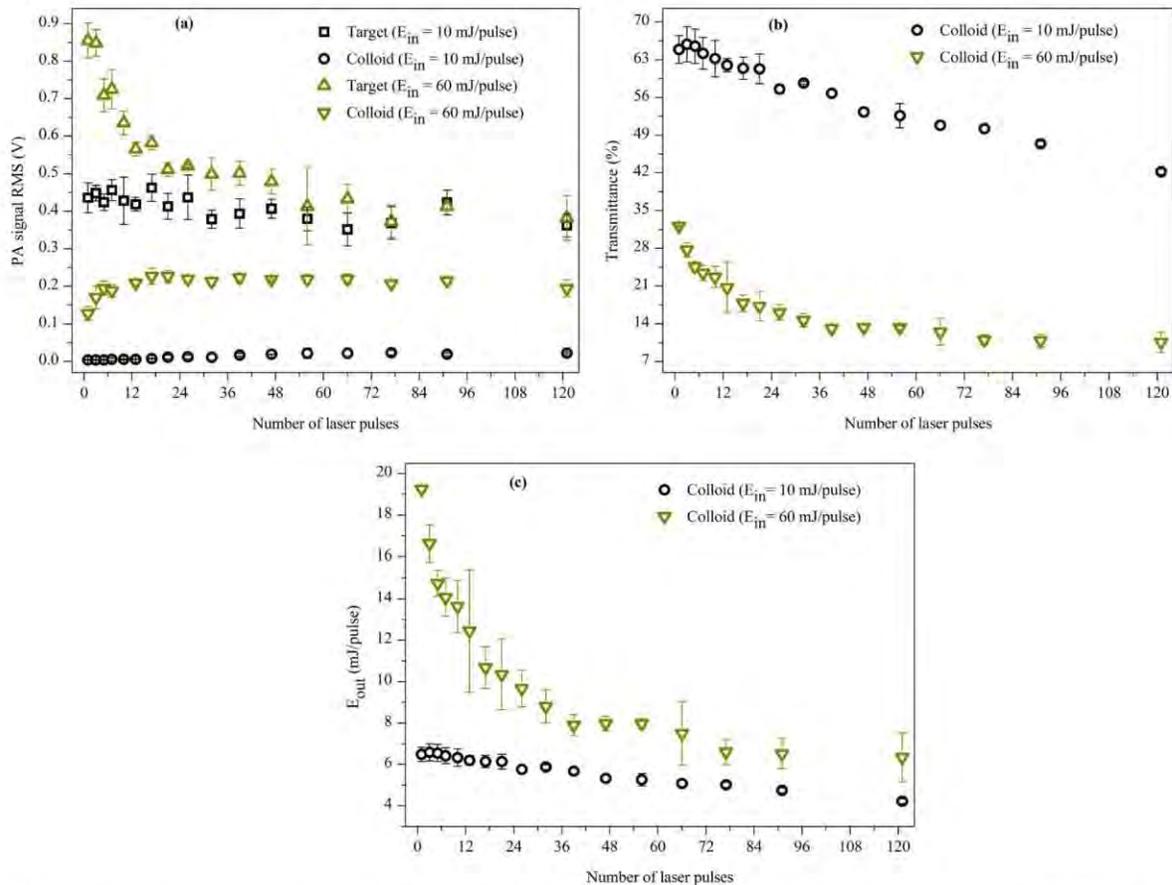
**Fig. 7.** RMS values of the PA signals as functions of  $E_{in}$ , detected by the piezoelectric sensor 1. Each curve corresponds to a specific number of laser pulses.



**Fig. 8.** Transmittance (a) and  $E_{out}$  (b) as a function of the number of laser pulses for  $E_{in}$  of 10 mJ ( $\square$ ) and 60 mJ ( $\triangle$ ). The laser was operated at a frequency of 10 Hz.

a single PA signal from the oscilloscope every 2.5 s (i.e., every 25 laser pulses). Fig. 6 shows that the most significant changes in the RMS value of the PA signals occur during the first hundreds of laser pulses. For this number of pulses very few PA signals were acquired

at the frequency of 10 Hz. Although from the experimental point of view we have observed that the transmittance value and the  $E_{out}$  are smaller in a single shot mode than when the laser is operating at a fix frequency of 10 Hz, we carried out a more detailed analysis



**Fig. 9.** RMS values of PA signals (a), transmittance (b) and  $E_{out}$  (c) as a function of the number of laser pulses for colloidal solutions produced with  $E_{in}$  of 10 mJ and 60 mJ. PA signals have been acquired by using the piezoelectric sensor 1. The laser has been operated in a single-shot mode. The analyses were performed with ( $\square$  and  $\triangle$ ) and without ( $\circ$  and  $\nabla$ ) the Ag target.

of the first 121 laser pulses using the laser in a single-shot mode. These results are shown in Fig. 9. The Fig. 9a shows the RMS values of PA signals with and without the silver target as a function of the number of laser pulses. Using the piezoelectric sensor 1 the acquisition of these PA signals was performed. From Fig. 6 follows that the RMS value of the PA signals rapidly falls with the increase in the number of laser pulses. This is consistent with the observed reduction in both transmittance and  $E_{out}$  with the number of laser pulses, as Fig. 9b and c shows. Besides, it is consequent with the increasing concentration of Ag-NPs over the time [44,45]. The increase is more significant for colloids obtained with higher  $E_{in}$  [44], thus reducing the transmittance and the energy of the successive laser pulses reaching the target. This phenomenon may explain why different colloidal solutions show a similar shape grain size distribution even when Ag-NPs were obtained with different  $E_{in}$  values. From Fig. 9b it should be noted that in spite of the transmittance values of the colloidal solutions obtained with 60 mJ/pulse are lower than those obtained with 10 mJ/pulse, the  $E_{out}$  values of the laser pulses are superior for the colloidal solutions obtained with 60 mJ, as seen in Fig. 9c. Fig. 6 shows that when the number of laser pulses is above 1000, the RMS value of the PA signals for the colloidal solutions obtained with 60 mJ are lower than those with 10 mJ. This should be a consequence of the effect of the laser pulses fluence. In order to achieve an explanation to these results it was decided to study in air the RMS values of the PA signals of the silver target (sensor number 2) as function of the fluence of the laser pulses, as seen in Fig. 10. The fluence variation was achieved by changing  $E_{in}$  and the distance between the lens and the target surface, as seen in Fig. 1b. These analyses were performed for laser pulse energies lower than 10 mJ that are in the energy order that impact on the target surface after a few hundreds of the laser pulses during the ablation in liquid, as it is shown in Figs. 8b and 9c. For the same position of the target surface relative to the "0" focus position of the laser pulse (see Fig. 1b), an increase of the incident energy on the target causes an increase of the RMS values of the PA signals. Moreover, for a given value of incident energy, an increase of the area of the laser beam produces a reduction of the RMS value of the PA signals. Thus, although the colloidal solution obtained with  $E_{in} = 60$  mJ/pulse has a greater incident energy on the target, as compared to the one obtained with 10 mJ/pulse, its fluence on the target should be smaller because the colloid has a higher concentration

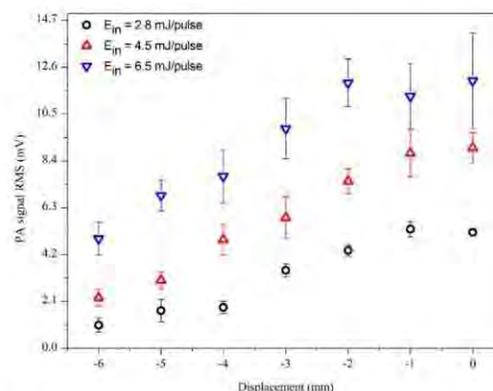


Fig. 10. PA signal RMS values as function of the relative position of the target to the focal point, for  $E_{in} = 2.8$  mJ ( $\circ$ ), 4.5 mJ ( $\Delta$ ) and 6.5 mJ ( $\nabla$ ).

of Ag-NPs that produces higher scattering of the incident radiation [45].

An additional series of colloids was obtained using  $E_{in} = 60$  mJ and different numbers of laser pulses. After the synthesis, these colloids were analyzed by atomic absorption spectroscopy, UV–vis absorption at 250 nm and pulsed PA technique. The results are shown in Fig. 11a. In this case, the PA signal was produced with pulses of 532 nm and energy of 2.6 mJ, as shown in Fig. 1c. The atomic absorption spectroscopy was used to determine the silver concentration as a function of the number of laser pulses. The UV–vis absorption at 250 nm is related to the interband transitions in the Ag-NPs and it has been frequently used for the measurement of the relative Ag concentration in the colloids [45–47]. As Fig. 11a shows, it was possible to adjust the curves obtained by the three techniques, where only the scale corresponding to the values of the atomic absorption spectroscopy is shown. Fig. 11b shows the values of the results of the atomic absorption spectroscopy (Y1) and the UV–vis absorption at 250 nm (Y2) as functions of the RMS values of the PA signals (X). There are linear dependences  $Y1 = m1 * X + b1$  and  $Y2 = m2 * X + b2$ ,

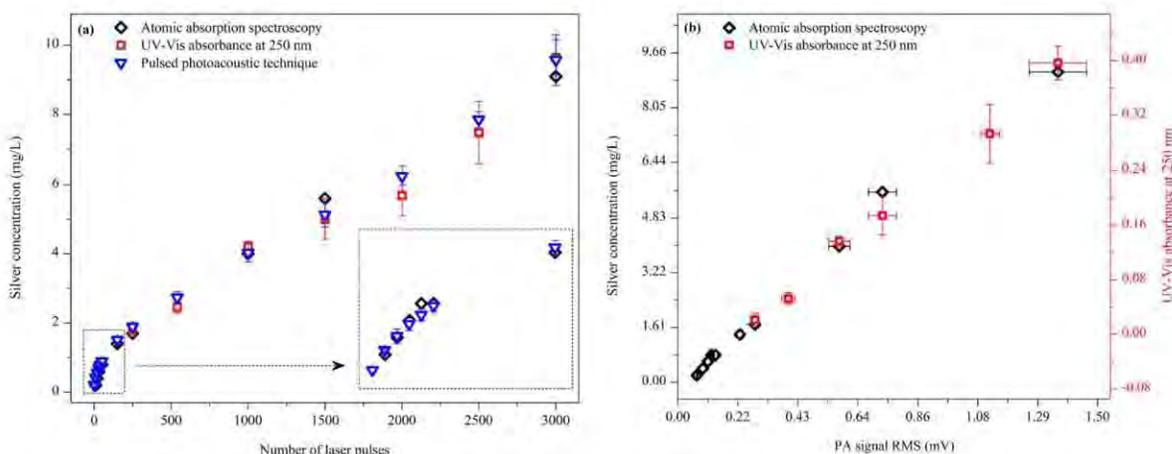
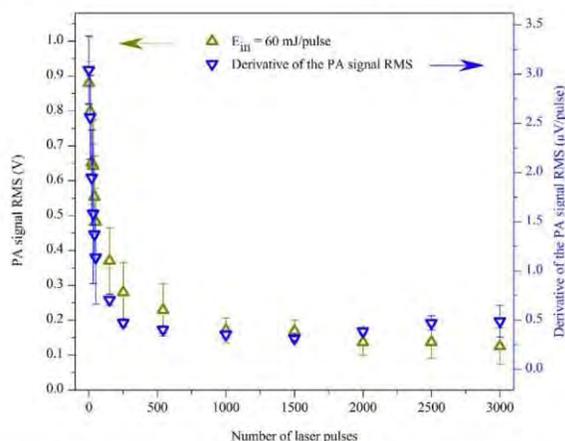


Fig. 11. For a series of colloids obtained using  $E_{in} = 60$  mJ, the graphs show: (a) the silver concentration as function of the number of the laser pulses analyzed by atomic absorption spectroscopy ( $\diamond$ ), UV–vis absorbance at 250 nm ( $\square$ ) and pulsed PA technique ( $\nabla$ ). These curves were adjusted to show their similar behaviors. Only the scale corresponding to the values of the atomic absorption spectroscopy has been shown. (b) The atomic absorption spectroscopy values ( $\diamond$ ) and the values of the UV–vis absorbance at 250 nm ( $\square$ ) as functions of the values of the pulsed PA. For (b), it is possible to observe linear dependences. For the PA technique laser pulses with energy of  $2.6 \pm 0.3$  mJ and a wavelength of 532 nm were used.



**Fig. 12.** The PA signal RMS values of a colloid ( $\Delta$ ) and the derivative of the curve obtained with the PA signal RMS values of a series of colloids ( $\nabla$ ) both as functions of the number of the laser pulses. All the colloids were synthesized with  $E_{in} = 60$  mJ and 1064 nm of wavelength. The PA analysis of the first colloid ( $\Delta$ ) was done during its synthesis. The PA analyses of the series of colloids ( $\nabla$ ) were done after their synthesis and using a laser pulse energy of  $2.6 \pm 0.3$  mJ and a wavelength of 532 nm.

where  $m_1 = (7549.3 \pm 492.1) \text{ mgL}^{-1} \text{ V}^{-1}$ ,  $b_1 = (-0.2 \pm 0.3) \text{ mg L}^{-1}$ ,  $m_2 = (348.87 \pm 20.22) \text{ V}^{-1}$  and  $b_2 = (-0.1 \pm 0.0)$ . The respective Pearson correlations coefficients are 0.99 and 0.98. Because the intercept ( $b_1$ ) is zero then it is only necessary to know one silver concentration value to calibrate the pulsed PA technique. These results show that the pulsed PA technique can be used to determine the concentration of Ag-NPs obtained by laser ablation in ethanol.

In our case, by using this technique, it was possible to determine a minimum concentration of silver in the colloid of  $0.2 \text{ mg L}^{-1}$ . We realized that the derivative of the silver concentration in the colloids coincides with the RMS values of the photoacoustic signal obtained during the synthesis of the nanoparticles (with sensors 1 and 2), as functions of the number of the laser pulses. The Fig. 12 shows the coincidence of these functions, which have a correlation value of 0.98 that has been calculated by using the ORIGIN8.0 correlation function. This means that the RMS value of the PA signal during the ablation process is proportional to the production rate of the Ag-NPs per laser pulse. Consequently, by integrating in time the RMS values of the PA signal produced during the synthesis of the Ag-NPs, it is possible to obtain the concentration of silver in the colloid.

#### 4. Conclusions

Finally, our results show that the pulsed PA technique allows determining the concentration and production rate per laser pulse of the synthesized Ag-NPs by laser ablation in ethanol. The PA analyses also showed that, regardless of the laser pulses input energy values, there was a significant reduction of the production rate of the Ag-NPs during the first hundreds of laser pulses. After that, this rate was kept almost constant. The RMS value of the photoacoustic signal resulted proportional to the laser pulse fluence on the target surface.

#### Acknowledgments

The authors acknowledge financial support received from: CONACYT, Mexico, under projects CB 176705, 183770 and 155460; CONACYT, Red de Nanociencias y Nanotecnología and Laboratorio Nacional de Investigaciones en Nanociencias y Nanotecnología

(LINAN, IPICYT) and from DGAPA-UNAM under projects IG100415 and IG100314. The authors appreciate the support received from Hector Gabriel Silva Pereyra and Ana Iris Peña Maldonado during TEM and SEM observation sessions, respectively.

#### References

- [1] N. Semaltianos, Nanoparticles by laser ablation, *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* 35 (2010) 105–124.
- [2] D. Chen, X. Qiao, X. Qiu, J. Chen, Synthesis and electrical properties of uniform silver nanoparticles for electronic applications, *J. Mater. Sci.* 44 (2009) 1076–1081.
- [3] J.S. Garitaonandia, M. Insausti, E. Goikolea, M. Suzuki, J.D. Cashion, N. Kawamura, H. Ohsawa, I. Gil de Muro, K. Suzuki, F. Plazaola, Chemically induced permanent magnetism in Au, Ag, and Cu nanoparticles: localization of the magnetism by element selective techniques, *Nano Lett.* 8 (2008) 661–667.
- [4] E. Hao, G.C. Schatz, Electromagnetic fields around silver nanoparticles and dimers, *J. Chem. Phys.* 120 (2004) 357–366.
- [5] J. Mock, M. Barbic, D. Smith, D. Schultz, S. Schultz, Shape effects in plasmon resonance of individual colloidal silver nanoparticles, *J. Chem. Phys.* 116 (2002) 6755–6759.
- [6] Y. Sun, Y. Xia, Shape-controlled synthesis of gold and silver nanoparticles, *Science* 298 (2002) 2176–2179.
- [7] S. Pal, Y.K. Tak, J.M. Song, Does the antibacterial activity of silver nanoparticles depend on the shape of the nanoparticle? A study of the gram-negative bacterium *Escherichia coli*, *Appl. Environ. Microbiol.* 73 (2007) 1712–1720.
- [8] E. Abbasi, M. Milani, S. Fekri Aval, M. Kouhi, A. Akbarzadeh, H. Tayefi Nasrabadi, P. Nikasa, S.W. Joo, Y. Hanifehpour, K. Nejadi-Koshki, Silver nanoparticles: synthesis methods, bio-applications and properties, *Crit. Rev. Microbiol.* (2014) 1–8.
- [9] V. Amendola, M. Meneghetti, Laser ablation synthesis in solution and size manipulation of noble metal nanoparticles, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 11 (2009) 3805–3821.
- [10] T. Fukasawa, H. Shinto, H. Aoki, S. Ito, M. Ohshima, Size-dependent effect of gold nanospheres on the acoustic pressure pulses from laser-irradiated suspensions, *Adv. Powder Technol.* 25 (2014) 733–738.
- [11] A. Schröfel, G. Kratošová, I. Šafařík, M. Šafaříková, I. Raška, L.M. Shor, Applications of biosynthesized metallic nanoparticles – a review, *Acta Biomater.* 10 (2014) 4023–4042.
- [12] L.C. Courrol, F.R. de Oliveira Silva, L. Gomes, A simple method to synthesize silver nanoparticles by photo-reduction, *Colloids Surf. A* 305 (2007) 54–57.
- [13] R.A. De Matos, L.C. Courrol, Saliva and light as templates for the green synthesis of silver nanoparticles, *Colloids Surf. A* 441 (2014) 539–543.
- [14] Z. Yan, D.B. Chrisey, Pulsed laser ablation in liquid for micro-/nanoscale generation, *J. Photochem. Photobiol. C* 13 (2012) 204–223.
- [15] V. Amendola, M. Meneghetti, What controls the composition and the structure of nanomaterials generated by laser ablation in liquid solution? *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15 (2013) 3027–3046.
- [16] S. Barcikowski, G. Compagnini, Advanced nanoparticle generation and excitation by lasers in liquids, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15 (2013) 3022–3026.
- [17] K. Saito, K. Takatani, T. Sakka, Y.H. Ogata, Observation of the light emitting region produced by pulsed laser irradiation to a solid–liquid interface, *Appl. Surf. Sci.* 197 (2002) 56–60.
- [18] M. Dell’Aglia, R. Gaudioso, O. De Pascale, A. De Giacomo, Mechanisms and processes of pulsed laser ablation in liquids during nanoparticle production, *Appl. Surf. Sci.* 348 (2015) 4–9.
- [19] R. Nikov, A. Nikolov, N. Nedyalkov, P. Atanasov, M. Alexandrov, D. Karashanova, Processing condition influence on the characteristics of gold nanoparticles produced by pulsed laser ablation in liquids, *Appl. Surf. Sci.* 274 (2013) 105–109.
- [20] A. Nikolov, N. Nedyalkov, R. Nikov, P. Atanasov, M. Alexandrov, Characterization of Ag and Au nanoparticles created by nanosecond pulsed laser ablation in double distilled water, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011) 5278–5282.
- [21] A. Baladi, R.S. Mamoozy, Investigation of different liquid media and ablation times on pulsed laser ablation synthesis of aluminum nanoparticles, *Appl. Surf. Sci.* 256 (2010) 7559–7564.
- [22] T. Tsuji, D.-H. Thang, Y. Okazaki, M. Nakanishi, Y. Tsuboi, M. Tsuji, Preparation of silver nanoparticles by laser ablation in polyvinylpyrrolidone solutions, *Appl. Surf. Sci.* 254 (2008) 5224–5230.
- [23] C. Patel, A. Tam, Pulsed photoacoustic spectroscopy of condensed matter, *Rev. Mod. Phys.* 53 (1981) 517.
- [24] A.C. Tam, Applications of photoacoustic sensing techniques, *Rev. Mod. Phys.* 58 (1986) 381.
- [25] A. Feis, C. Gellini, P.R. Salvi, M. Becucci, Photoacoustic excitation profiles of gold nanoparticles, *Photoacoustics* 2 (2014) 47–53.
- [26] J.E. Alba-Rosales, G. Ramos-Ortiz, M. Rodríguez, L. Polo-Parada, G. Gutiérrez-Juárez, In situ characterization of laser ablation by pulsed photoacoustics: the case of organic nanocrystal synthesis, *Int. J. Thermophys.* 34 (2013) 1828–1837.
- [27] J.-P. Sylvestre, A. Kabashin, E. Sacher, M. Meunier, Femtosecond laser ablation of gold in water: influence of the laser-produced plasma on the nanoparticle size distribution, *Appl. Phys. A* 80 (2005) 753–758.

- [28] S. Egerev, S. Ermilov, O. Ovchinnikov, A. Fokin, D. Guzatov, V. Klimov, A. Kanavin, A. Oraevsky, Acoustic signals generated by laser-irradiated metal nanoparticles, *Appl. Opt.* 48 (2009) C38–C45.
- [29] M.G. González, X. Liu, R. Niessner, C. Haisch, Strong size-dependent photoacoustic effect on gold nanoparticles by laser-induced nanobubbles, *Appl. Phys. Lett.* 96 (2010) 174104.
- [30] Z. Zhao, R. Myllylä, Laser-induced microbubbles in gold and oxide nanoparticle suspensions: photoacoustic detection, in: M. Kinnunen, R. Myllylä (Eds.), *Laser Applications in Life Sciences*, Proceedings of SPIE, vol. 7376 SPIE, 2010.
- [31] Y.S. Chen, W. Frey, S. Aglyamov, S. Emelianov, Environment-dependent generation of photoacoustic waves from plasmonic nanoparticles, *Small* 8 (2012) 47–52.
- [32] H. Shinto, T. Fukasawa, H. Aoki, S. Ito, M. Ohshima, Acoustic pressure pulses from laser-irradiated suspensions containing gold nanospheres in water: experimental and theoretical study, *Colloids Surf. A* 430 (2013) 51–57.
- [33] K. Rink, G. Delacretaz, R. Salathe, Fragmentation process induced by nanosecond laser pulses, *Appl. Phys. Lett.* 61 (1992) 2644–2646.
- [34] S.J. Kudryashov, K. Lyon, S.D. Allen, Photoacoustic study of relaxation dynamics in multibubble systems in laser-superheated water, *Phys. Rev. E* 73 (2006) 055301.
- [35] Z. Zhao, R. Myllylä, Multiparameter measurement of absorbing liquid by time-resolved photoacoustics, *Appl. Opt.* 51 (2012) 1061–1066.
- [36] S. Kudryashov, S.D. Allen, Submicrosecond dynamics of water explosive boiling and lift-off from laser-heated silicon surfaces, *J. Appl. Phys.* 100 (2006) 104908.
- [37] S.J. Shaw, W.P. Schiffers, T.P. Gentry, D.C. Emmony, A study of the interaction of a laser-generated cavity with a nearby solid boundary, *J. Phys. D* 32 (1999) 1612–1617.
- [38] X. Liu, M.G. González, R. Niessner, C. Haisch, Strong size-dependent photoacoustic effect on gold nanoparticles: a sensitive tool for aggregation-based colorimetric protein detection, *Anal. Methods* 4 (2012) 309–311.
- [39] M.A. Jafarabadi, M.H. Mahdieh, Evaluation of crater width in nanosecond laser ablation of Ti in liquids and the effect of light absorption by ablated nano-particles, *Int. J. Opt. Photonics* 7 (2013) 105–112.
- [40] A.A. Ruth, J.A. Young, Generation of CdSe and CdTe nanoparticles by laser ablation in liquids, *Colloids Surf. A* 279 (2006) 121–127.
- [41] Z. Yan, R. Bao, Y. Huang, A. Caruso, S.B. Qadri, C.Z. Dinu, D.B. Chrisey, Excimer laser production, assembly, sintering, and fragmentation of novel fullerene-like permalloy particles in liquid, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 3869–3873.
- [42] D. Oseguera-Galindo, A. Martínez-Benítez, A. Chavez-Chavez, G. Gomez-Rosas, A. Perez-Centeno, M. Santana-Aranda, Effects of the confining solvent on the size distribution of silver NPs by laser ablation, *J. Nanopart. Res.* 14 (2012) 1–6.
- [43] A. Pyatenko, M. Yamaguchi, M. Suzuki, Synthesis of spherical silver nanoparticles with controllable sizes in aqueous solutions, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 7910–7917.
- [44] P. Smejkal, J. Pflieger, B. Vlcková, O. Dammer, Laser ablation of silver in aqueous ambient: effect of laser pulse wavelength and energy on efficiency of the process, in: W.P. Hess, P.R. Herman, D. Bäuerle, H. Koinuma (Eds.), *Proceedings of the Eighth International Conference on Laser Ablation 2005*, J. Phys. Conference Series 59, IOP Publishing, 2008.
- [45] T. Tsuji, K. Iryo, Y. Nishimura, M. Tsuji, Preparation of metal colloids by a laser ablation technique in solution: influence of laser wavelength on the ablation efficiency (II), *J. Photochem. Photobiol. A* 145 (2001) 201–207.
- [46] F. Mafuné, J.-y. Kohno, Y. Takeda, T. Kondow, H. Sawabe, Formation and size control of silver nanoparticles by laser ablation in aqueous solution, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 9111–9117.
- [47] A. Henglein, Physicochemical properties of small metal particles in solution: “microelectrode” reactions, chemisorption, composite metal particles, and the atom-to-metal transition, *J. Phys. Chem.* 97 (1993) 5457–5471.