



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

“OBTENCIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE ORO POR
ABLACIÓN LÁSER EN ETANOL”

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
FÍSICO

PRESENTA:
ENRIQUE ESPARZA ALEGRIA

DIRECTOR DE TESIS:
DR. MAYO VILLAGRÁN MUNIZ



CIUDAD UNIVERSITARIA, CD. MX. 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.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS
Secretaría General
División de Estudios Profesionales

Votos Aprobatorios

DR. ISIDRO ÁVILA MARTÍNEZ
Director General
Dirección General de Administración Escolar
Presente

Por este medio hacemos de su conocimiento que hemos revisado el trabajo escrito titulado:

Obtención de Nanopartículas de Oro por Ablación Láser en Etanol

realizado por **Enrique Esparza Alegría** con número de cuenta **307052092** quien ha decidido titularse mediante la opción de tesis en la licenciatura en Física. Dicho trabajo cuenta con nuestro voto aprobatorio.

Propietario	Dr. Stephen Muhl Saunders	29/6/2016	
Propietario	Dr. Juan Carlos Cheang Wong	10/junio/2016	
Propietario Tutor	Dr. Mayo Villagrán Muniz	27/Junio/2016	
Suplente	Dra. Rosalba Castañeda Guzmán	14/06/2016	
Suplente	Dra. Margarita Navarrete Montesinos	10/Junio/2016	

Atentamente
"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"
CIUDAD UNIVERSITARIA, D. F., A 21 DE ABRIL DE 2016

JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS PROFESIONALES

ACT. MAURICIO AGUILAR GONZÁLEZ

Señor sinodal: antes de firmar este documento, solicite al estudiante que le muestre la versión digital de su trabajo y verifique que la misma incluya todas las observaciones y correcciones que usted hizo sobre el mismo.

A mi madre Alegría Cruz María Antonieta.

A mi padre Esparza Cruz Enrique.

A ambos agradezco haberme dado la vida, apoyo, cariño, amor incondicional, enseñanzas y experiencias. Me falta mucho para llegar a ser como ustedes.

A mi hermanita Silvia Antonieta Esparza Alegría quien a pesar de su sorprendente madurez, sigue siendo “Hermany poc”.

El miedo a la sangre tiende a crear el miedo a la carne...

SILENT HILL

Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM). Recinto educativo y de libre pensamiento que ha contribuido a la nación mexicana y a la humanidad entera con la formación de profesionistas que llevan consigo un espíritu crítico.

A la Facultad de Ciencias de la UNAM por haberme permitido estudiar una licenciatura y enseñarme en sus aulas que el conocimiento adquirido no sirve de algo si no es compartido y utilizado en beneficio de quien lo necesite.

A mi asesor el Dr. Mayo Villagrán Muniz por sus enseñanzas, apoyo y por mostrarme que se puede romper la barrera asesor-estudiante con trabajo académico y una sonrisa.

Al Dr. Tupak Ernesto García Fernández por su apoyo, paciencia, enseñanzas y por mostrarme que entre eficacia y eficiencia no existe diferencia cuando está presente la ambición por el saber y un ambiente amistoso de trabajo.

Al Dr. Miguel Ángel Valverde Alva por su apoyo y por compartirme su experiencia y conocimientos sin los cuales el trabajo de esta tesis hubiera llevado más tiempo.

Agradezco a los integrantes del laboratorio de Fotofísica y Películas Delgadas del Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico de la UNAM. Agradezco a la Dra. Rosalba Castañeda Guzmán, a la Dra. Citlalli Sánchez Aké y a la Dra. Maria Beatriz de la Mora por sus enseñanzas, aportes y colaboraciones.

A las personas que he conocido durante mi estancia en el laboratorio de Fotofísica que aparte de apoyo académico me han mostrado que la ciencia forja amistades sin importar doctrinas de pensamiento, religiones, ideologías políticas, sistemas económicos ni pasaportes.

Al Dr. José Luis Sánchez Llamazares y al posdoctorante César F. Sánchez-Valdés por el apoyo con los análisis de microscopía electrónica de transmisión en el Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica.

Al Dr. Ciro Eliseo Márquez Herrera por el apoyo con los análisis de espectroscopía de absorción atómica en la Facultad de Química de la UNAM.

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).

Agradezco a todos lo que no se han mencionado pero de alguna manera contribuyeron a la elaboración de esta tesis.

Índice

Agradecimientos.....	5
Índice	7
1 Resumen	8
1 Objetivos.....	10
2 Tabla de abreviaciones y símbolos	11
3 Introducción	12
4 Desarrollo experimental	24
5 Resultados y discusión	32
5.1 Efecto que produce el etanol en la energía de fabricación de las NPs-Au	32
5.2 Efecto de la afluencia de energía E_{Ent} y λ en las NPs-Au fabricadas.....	34
5.3 Efecto del parámetro número de pulsos del láser en la fabricación de NPs-Au.....	42
5.4 Caracterización de coloides de NPs-Au mediante la técnica fotoacústica pulsada de afluencia baja.	49
6 Conclusiones	60
7 Anexos.....	62
7.1 Configuración del programa “Spectra Suite”	62
7.2 Configuración del generador de retardos Berkeley Nucleonics Corporation Modelo 575 ..	63
7.3 Configuración de la mesa desplazadora XY modelo Z825 de la firma Thorlabs.....	65
7.4 Configuración por canales del osciloscopio modelo TDS5054B de la firma Tektronix.....	66
7.5 Distancias entre elementos experimentales.....	68
7.6 Root Mean Square (RMS).....	69
7.7 Concentraciones.....	69
7.8 Representación de errores en las cantidades presentadas.....	73
8 Referencias	74

1 Resumen

En la presente tesis, la radiación de un láser Nd:YAG se enfocó en la superficie de un blanco de oro (Au) inmerso en etanol para producir nanopartículas de oro (NPs-Au). A esta técnica se le conoce como ablación láser pulsada en líquidos y a la solución de etanol con NPs-Au se le conoce como coloide. Para la producción de NPs-Au se utilizaron pulsos láser de 10 ns de duración, con 1064 y 532 nm de longitud de onda y con afluencias de 10, 20, 40 y 60 mJ por pulso. El trabajo se centró en estudiar la influencia que tienen algunos parámetros de los pulsos del láser como longitud de onda (λ), afluencia de energía por pulso (E_{Ent}) y número de pulsos en algunas propiedades de las NPs-Au como tamaño, forma y cantidad. Los coloides de NPs-Au fueron estudiados por espectroscopía de absorción ultravioleta-visible (espectroscopía UV-Vis), microscopía electrónica de transmisión (MET), fotoacústica pulsada de afluencia baja y espectroscopía de absorción atómica. La fabricación de NPs-Au fue estudiada con ayuda de la técnica fotoacústica pulsada y se utilizó a dicha técnica como una herramienta para el estudio de coloides de NPs-Au. La técnica fotoacústica pulsada se basa en el efecto fotoacústico (que consiste en la producción de ondas mecánicas por parte de una superficie o medio líquido como respuesta a la absorción de radiación electromagnética) y consistió en la detección de fluctuaciones de presión en el etanol durante la fabricación de las NPs-Au. Las fluctuaciones de presión fueron detectadas por sensores piezoeléctricos con rango de respuesta de hasta 600 KHz y registradas en un osciloscopio como variaciones de voltaje en el tiempo que son de entre 0 y 7 Volts y de 1.5 ms de duración. A partir de estas señales (desde ahora se llamarán señales fotoacústicas) se obtuvieron amplitudes RMS (véase la sección 7.6 del anexo) que permitieron estudiar los cambios en la afluencia de energía que incide en el blanco de Au durante la fabricación de NPs-Au. Durante la fabricación de NPs-Au, dichos cambios resultaron más evidentes dentro de los primeros cientos de pulsos del láser y se atribuyen a las pérdidas que sufre la energía de fabricación E_{Ent} al atravesar el etanol con NPs-Au producidas por pulsos anteriores. Para estudiar al etanol en donde las NPs-Au quedan suspendidas durante de su fabricación, se realizaron estudios de transmitancia que consistieron en obtener el cociente $T=E_{Sal}/E_{Ent}$ luego de medir la afluencia de energía antes (E_{Ent}) y después (E_{Sal}) de hacer pasar la radiación a través del etanol. Los resultados mostraron que el etanol sin NPs-Au ocasiona pérdidas de la energía E_{Ent} con que se fabrican las NPs-Au. Estas pérdidas son mayores al utilizar pulsos con $\lambda=532$ nm que las que se producen al utilizar pulsos con $\lambda=1064$ nm.

A partir de los estudios de microscopía electrónica de transmisión se obtuvo que los pulsos del láser con $\lambda = 532$ nm producen NPs-Au con diámetros más homogéneos que los pulsos con $\lambda = 1064$ nm. Los estudios de espectroscopía UV-Vis mostraron que el máximo de absorbancia (asociado a NPs-Au esféricas) y la absorbancia a 330 nm (asociada a la cantidad de Au presente en el etanol) eran mayores para NPs-Au producidas con pulsos de $\lambda = 1064$ nm que para NPs-Au producidas con pulsos de $\lambda = 532$ nm. Esto indica que los pulsos con $\lambda = 1064$ nm permiten obtener mayores cantidades de NPs-Au en el etanol que los pulsos con $\lambda = 532$ nm. El aumento de la afluencia de fabricación E_{Ent} , al igual que el aumento en el número de pulsos del láser, conllevó a la producción de mayores cantidades de NPs en el etanol. Por último, la técnica de fotoacústica pulsada de afluencia baja permitió obtener información sobre la relación de concentración de NPs-Au en coloides que fueron diluidos en etanol y en coloides sintetizados a diferente número de pulsos del láser.

1 Objetivos

Objetivo general: Obtener nanopartículas de oro en etanol por la técnica de ablación láser pulsada en líquidos.

Objetivos específicos:

- Estudiar la influencia que tienen algunos parámetros de los pulsos del láser como longitud de onda (λ), afluencia de energía (E_{Ent}) y número de pulsos, en el proceso de fabricación y en las propiedades de las NPs-Au como forma, cantidad y tamaño. Esto, mediante la caracterización de las NPs-Au fabricadas utilizando las técnicas de espectroscopía de absorción ultravioleta-visible, microscopía electrónica de transmisión, y espectroscopía de absorción atómica.
- Caracterizar a las NPs-Au por la técnica fotoacústica pulsada de afluencia baja. Esto para mostrar que el efecto fotoacústico puede utilizarse para el estudio de NPs-Au sintetizadas en líquidos.

2 Tabla de abreviaciones y símbolos

Para hacer fluida la escritura y lectura de la tesis, en la Tabla 1 se muestran algunas abreviaciones y símbolos que se asignaron a las palabras más frecuentes.

Tabla 1: Tabla de abreviaciones y símbolos

Símbolo	Nombre y/o significado
Absorbancia UV-Vis	Absorbancia Ultravioleta-Visible
Au	Oro
E_{Ent}	Afluencia de energía de entrada para la fabricación de los coloides
E_{Sal}	Afluencia de energía de salida
λ	Longitud de onda de ablación
NPs	Nanopartículas
NPs-Au	Nanopartículas de oro
RMS	Raíz cuadrada media (RMS por las siglas en inglés de Root Mean Square)
MET	Microscopia electrónica de transmisión
t_{imp}	Tiempo de implosión de la burbuja que se produce por el efecto fotoacústico

3 Introducción

En 1974 el profesor Norio Taniguchi de la Universidad de Ciencia en Tokio acuñó la palabra nanotecnología como “Desarrollo a niveles atómicos de estructuras con dimensiones de 1 a 100 nm (nanómetro significa 10^{-9} metros) para proveer entendimiento fundamental de fenómenos y materiales a esta escala, y para la formación y utilización de diseños, estructuras y sistemas que tengan propiedades y funciones novedosas” [1]. Desde entonces, el término nanotecnología se ha relacionado con el estudio, caracterización y fabricación de materiales con tamaños menores a 100 nm y cuyas propiedades especiales tienen aplicaciones en ingeniería y medicina [2-4]. Para tener una idea clara sobre las dimensiones de las que se hablan, el grosor de la hoja de papel en la que está impresa esta tesis, el grosor de un cabello humano y el diámetro del punto de esta “i” son del orden de 100000 nm. A pesar de que el nacimiento del concepto de nanotecnología se atribuye a décadas recientes [1-4], se tiene conocimiento de que artesanos de la antigua Mesopotamia, Egipto y del Imperio Romano manipulaban polvos de oro y plata para dar brillo y color a ollas y vitrales que hoy se sabe están constituidos por nanopartículas [5, 6]. Las propiedades de éstos polvos fueron desconocidas hasta que en el año de 1857 el físico británico Michael Faraday reconoció por primera vez en su artículo *“Experimental relations of gold (and other metals) to light”* que la interacción de las partículas metálicas con la luz era la responsable de la variedad de colores que adoptaban los polvos metálicos [7]. En 1908 Gustav Ludwig Mie descifró el fenómeno del color en los polvos resolviendo las ecuaciones de la teoría de Maxwell para la interacción entre radiación electromagnética y materiales con tamaños menores a la longitud de onda de la radiación [8, 9]. A pesar de esto, el investigar materiales con escalas de nanómetros permaneció sin causar un interés importante en la sociedad científica hasta que en 1957 el físico norteamericano Richard Feynman impartió la conferencia titulada *“There’s plenty of room at the bottom”* [3]. En ella, Richard Feynman aseguraba que a futuras generaciones les correspondería desarrollar la herramienta de precisión para manipular átomos y moléculas individuales en un entorno donde la gravedad es menos significativa que las fuerzas de tensión superficial o de Van der Waals. Para los años 1969 y 1970 se dieron los primeros resultados del uso de nanoestructuras para la administración de fármacos gracias a P. P. Speiser y S.C. Khanna [10, 11]. Para el año 1981 el ingeniero K. Eric Drexler del laboratorio de sistemas espaciales del Instituto Tecnológico de Massachusetts, lanzó un artículo considerado el primero en nanotecnología *“An approach to the development of general capabilities for molecular manipulation”* el cual popularizó los potenciales de la nanotecnología [12]. A partir de entonces se ha incrementado el interés en la

investigación de nanoestructuras debido a que estas han encontrado cabida en diversos campos como ciencias de la vida, medicina e ingeniería industrial [13]. En este ámbito, las nanopartículas (NPs) son idóneas como materia prima para tales fines ya que son estructuras atómicas cuyo tamaño oscila entre 1 y 100 nm, y poseen propiedades ópticas, electrónicas, magnéticas y catalíticas que permiten tener aplicaciones en catálisis [14], detección química [15], biosensores [16], fotónica [17], farmacéutica [18], etc. Las NPs cuentan con un amplia gama de formas que pueden adoptar (pueden obtenerse esféricas [17], en barras [19], cúbicas [20], tetraédricas [21, 22], etc.) y pueden estar constituidas por cerámicas, metales, semiconductores, polímeros e incluso aleaciones [23, 24]. En particular las NPs metálicas resultan de gran interés para la nanotecnología ya que presentan una propiedad óptica importante de la cual derivan sus aplicaciones [25] y que se conoce como efecto de resonancia de plasmón de superficie [6, 26-28].

Los plasmones son oscilaciones colectivas de electrones con respecto a un fondo de núcleos atómicos positivos que usualmente se presentan en plasmas y resultan de la interacción de la radiación electromagnética con las cargas libres [6, 28]. Cuando átomos metálicos se juntan en estructuras sólidas, se tiene una especie de “plasma sólido” en el cual los núcleos atómicos representan la carga neta positiva y la carga negativa son los electrones de la banda de conducción, 6 electrones por átomo para el caso del Au [29], que están esparcidos en la superficie de la estructura [30]. Cuando radiación electromagnética incide, los electrones reaccionan a la radiación perturbándose respecto de sus posiciones de equilibrio [26]. Si la frecuencia de la radiación electromagnética incidente es menor a una frecuencia umbral característica del material, los electrones tienen tiempo de seguir las oscilaciones del campo eléctrico de la radiación y la onda electromagnética se refleja. En cambio si la frecuencia de la radiación incidente es mayor a dicha frecuencia umbral, las cargas son incapaces de seguir la oscilación del campo eléctrico y entonces la onda se transmite. A este fenómeno se le conoce como plasmón [6] y a la frecuencia umbral se le conoce como frecuencia de resonancia de plasmón. Para una de estas estructuras sólidas considerada como un trozo de metal infinito, la frecuencia de resonancia del plasmón, ω_p , está dada por [26, 27, 31]:

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

En dónde n es la densidad de portadores de carga móviles, e es la carga eléctrica del electrón, m_e su masa y ϵ_0 la permitividad en el vacío.

Existe un tipo de plasmones asociados a la superficie de los materiales que son llamados plasmones de superficie. Fueron predichos en 1957 por Rufus Ritchie en su trabajo "*Plasma Losses by Fast Electrons in Thin Films*" [32] y sus energías, junto con sus frecuencias, son menores y aproximadamente del orden de $W_p/\sqrt{2}$ [26]. Este tipo de plasmones son oscilaciones colectivas de electrones restringidos en volúmenes metálicos cuyos tamaños son menores que la longitud de onda de la radiación que los perturba [8]. El efecto se produce cuando la radiación electromagnética llega a la superficie de un volumen metálico y esta ocasiona que los electrones de la banda de conducción se desplacen con respecto al núcleo de carga positiva. Esto origina una fuerza de atracción coulombiana entre las cargas positivas y negativas que da como resultado la oscilación de la nube de electrones con respecto a los núcleos positivos [31, 33]. A esta oscilación colectiva de electrones se le llama resonancia de plasmón de superficie [6, 26-28]. La frecuencia a la que esto ocurre depende de la densidad de electrones, de la masa efectiva del electrón y del tamaño y forma de la distribución de carga [28]. Los plasmones de superficie de NPs metálicas suelen ser detectados por la espectroscopía ultravioleta-visible [34] y algunas características de dichos espectros a veces determinan propiedades aproximadas de las NPs. Por ejemplo la morfología [33, 35, 36], tamaño y concentración [37, 38] de las NPs se ve reflejada en los espectros de absorbancia [33, 35-38]. La absorbancia máxima por efecto de resonancia de plasmón de superficie a longitudes de onda alrededor de 532 nm, 400 nm y 600 nm son utilizadas para detectar respectivamente, la presencia de NPs esféricas de Au [17, 39-45], Ag [23, 46] y Cu [47, 48]. Por otra parte, la absorbancia a la longitud de onda de transiciones de interbanda del Au es proporcional al número de átomos de Au [49] y por ende a la cantidad relativa de este elemento en las disoluciones [40, 43, 50-52]. A pesar de que la literatura indica que la dispersión de la luz no es importante para nanopartículas de tamaño menor a los 10 nm [41], en algunos trabajos se reporta que NPs-Au de dichos tamaños producen espectros de absorbancia angostos gracias a que esparcen menos la luz que nanopartículas mas grandes [30, 41, 52]. Dado que la frecuencia de resonancia del plasmón de superficie W_p esta dada por $\sqrt{ne^2/\epsilon_0 m_e}$, la posición del máximo de absorbancia por efecto de plasmón dependerá de la densidad de electrones que estén presentes en la superficie de las NPs-Au [53, 54]. Se ha reportado que los óxidos que se forman durante la síntesis de NPs pueden privarlas de parte de su densidad de electrones, por

lo que un corrimiento de la longitud de onda del plasmón indica cambios en la constante dieléctrica del medio y por ende en la densidad de electrones presentes en la superficie de las nanopartículas [53, 54]. Éste fenómeno de corrimiento del máximo del plasmón es utilizado para detectar moléculas químicamente enlazadas [54]. Un corrimiento de la longitud de onda del plasmón de NPs-Au hacia el rojo (618 ~780 nm), indica un aumento en la constante dieléctrica del medio y si hay corrimiento hacia el azul (460 ~480 nm) se atribuye a una disminución en la misma [53]. Se ha reportado que el corrimiento al rojo del plasmon de superficie de NPs-Au decrece con el aumento de su tamaño [55]. También este corrimiento hacia el rojo decae con el aumento de la distancia entre las NPs-Au [56] e incrementa el ancho de los espectros de absorbancia [57] gracias a las interacciones entre NPs-Au [58-61]. En cambio un corrimiento de la longitud de onda de absorbancia máxima por efecto del plasmón de superficie de NPs-Ag hacia el azul indica un aumento de concentración de este elemento en soluciones [23] así como un decrecimiento en el tamaño de las NPs-Ag [62]. Dado que, como pudo verse, el ancho de los espectros de absorbancia y el corrimiento del máximo de absorbancia por efecto de plasmon dependen de factores como el esparcimiento de la luz por parte de las NPs [30, 41, 52], de la densidad de electrones de la superficie de las NPs junto con la constante dieléctrica del medio [53, 54] y de la estabilidad e interacción entre las NPs-Au [17, 54, 56-61], entre otros factores, en el presente trabajo sólo se estudiara el máximo de absorbancia sin poner atención al corrimiento y al ancho de los espectros.

Las NPs-Au han recibido atención, entre otras razones, debido a que son biocompatibles [15, 63], lo que permite su uso en aplicaciones médicas. Por ejemplo, NPs-Au pueden ser utilizadas en termografía de coherencia óptica para diferenciar entre tumores y tejido sano [22]. Se ha reportado que el campo eléctrico del efecto de resonancia de plasmón de superficie amplifica de 10^2 a 10^4 órdenes de magnitud campos eléctricos cercanos a las NPs [64]. Por esto, las NPs y los campos que excitan los plasmones de superficie son utilizados para amplificar señales Raman de especies químicas y tejidos biológicos [64, 65]. A esta técnica se le conoce como espectroscopía Raman amplificada por superficie (SERS por sus siglas en inglés Surface-Enhanced Raman Spectroscopy) [25, 27, 66, 67] y fue descubierta por Richard Van Duyne en 1976 [68].

Existe un número diverso de métodos para sintetizar NPs metálicas, por ejemplo: molienda mecánica de polvos [69, 70], producción química [71], fotoquímica [72], evaporación térmica [73], producción electroquímica [74] y reducción por radiación gamma [75]. El método de

fabricación depende de la finalidad que se tenga para las NPs, ya que el método de fabricación determina la cantidad, forma, tamaño y otras propiedades de las NPs. Los métodos de fabricación de NPs pueden clasificarse en 2 tipos [5, 54, 76, 77]:

- Técnicas descendentes (Top-Down): Estas técnicas consisten en el rompimiento de sólidos másicos en porciones más pequeñas mediante métodos químicos y físicos para lograr la producción de NPs.
- Técnicas ascendentes (Bottom-Up): En estas técnicas la fabricación de NPs se da a través del ensamblaje de átomos en fase gaseosa o en solución.

Existe una técnica en particular que combina ambos tipos de fabricación ya que consiste en reducir el tamaño de un sólido para que el material extraído se concentre en NPs dentro de un medio líquido [77]. Dicho método se conoce como ablación láser en líquidos y fue introducido por primera vez por Fojtik *et al.* en 1993 [78].

La ablación láser en líquidos involucra la extracción de material de la superficie de un sólido mediante su irradiación con un pulso láser [17]. Los átomos extraídos se juntan en NPs dentro del volumen líquido [17] formando lo que se denomina coloide [79, 80]. El primer coloide de NPs que se tiene registrado es el que Michael Faraday sintetizó cuando observaba la formación de soluciones de color rojo oscuro en la reducción de cloroaurato AuCl_4 con fósforo blanco (P_4 es su fórmula molecular) en una mezcla de dos fases de sulfuro de carbono CS_2 y agua H_2O [7, 37]. La forma esférica de las NPs se atribuye a que esta es la configuración con menor tensión superficial y por lo tanto termodinámicamente más estable [81]. Se ha reportado que también se obtienen NPs en barras [19] y cúbicas [20] utilizando esta técnica.

Esta técnica ha ganado interés debido a sus ventajas, que incluyen:

- Requerir de un arreglo experimental sencillo [49, 77, 82-85], ya que este sólo necesita de la acción de pulsos de láser que se enfocan sobre la superficie de un blanco inmerso en un líquido, que se encuentra dentro de un contenedor, **Figura 1**.

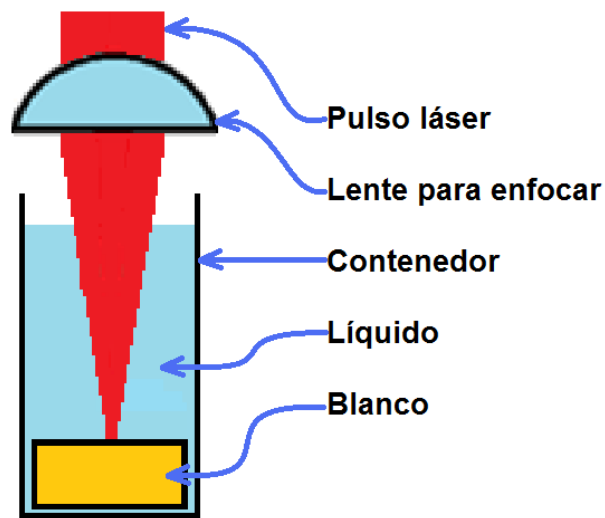


Figura 1: Diagrama experimental básico para la ablación láser en líquidos.

- Debido a las altas densidades de potencia que se alcanzan en la zona donde se enfoca el haz ($\sim 10^6$ a 10^{14} Watt/cm² [77]), se cuenta con varios tipos de materiales para ser irradiados y producir NPs (conductores, semiconductores, no conductores, superconductores de alta temperatura crítica, dieléctricos, muestras orgánicas, etc.) [86].
- Las NPs producidas durante la ablación quedan disueltas en el líquido, lo que no ocurre en vacío o medios gaseosos. Esto reduce la probabilidad de la emisión al ambiente de las NPs, disminuyendo sus efectos nocivos para la salud. Además, esto facilita el que las NPs puedan ser caracterizadas por técnicas como microscopía electrónica de barrido [87], difracción de rayos X [88], espectrometría de fluorescencia [82], microscopía electrónica de transmisión [89], espectroscopía UV-Vis [34], microscopía de fuerza atómica [90], entre otras.
- Se reduce la necesidad del uso de agentes químicos peligrosos durante la formación de las NPs que atenten contra la salud o el medio ambiente [17, 46].
- Se tiene la disponibilidad de una amplia gama de variables que influyen en las características de las NPs sintetizadas [86, 91]. Dichas variables corresponden a los parámetros del solvente y blanco (propiedades ópticas, mecánicas y térmicas del blanco y medio líquido) y a los parámetros del láser (energía, longitud de onda, tiempo de ablación, frecuencia de ablación, duración del pulso láser, área de ablación, forma del pulso, etc.).

- Se puede llevar a cabo en condiciones ambientales de temperatura y presión, sin necesidad de condiciones extremas [92].

Pero a pesar de esto, la técnica también cuenta con desventajas que impiden su aplicación a escala industrial:

- La tasa de producción de NPs por esta técnica es baja en comparación con otros procedimientos [93].
- Hay un difícil control de la geometría que las NPs pueden adoptar [19, 20].
- El control de distribución de tamaños de NPs es baja en comparación con otros métodos químicos [94, 95].

El proceso de ablación láser en líquidos mediante el cual las NPs son sintetizadas hoy en día es estudiado ampliamente. La interacción radiación-materia que ocurre en este proceso todavía no está entendida en su totalidad, ya que está determinada por un amplio número de parámetros del pulso láser, así como las propiedades ópticas, mecánicas y térmicas del blanco y del medio líquido [66]. A pesar de ello, el proceso de ablación láser en líquidos con pulsos de nanosegundos de duración, puede ser descrito a grosso modo como sigue [40, 66, 92, 93, 96-99]:

- Cuando el pulso láser penetra en el medio líquido, aún sin interactuar con el blanco de Au ($t < 0$), dicho pulso es atenuado por absorción y/o esparcimiento debido a la presencia del medio líquido o por NPs previamente generadas.
- Cuando el pulso láser impacta en la superficie del blanco ($t = 0$) y durante toda la duración del pulso, la superficie absorbe la energía de los fotones. Entre 10^{-3} y 10^{-1} ns se produce la absorción de fotones por parte de los electrones libres de los átomos del blanco y éstos transmiten su energía cinética a la red cristalina del material [98, 100]. Este proceso de absorción y de transmisión de la energía cinética se da principalmente por el acoplamiento electrón-fotón y llega a durar alrededor de picosegundos [101]. Si la afluencia de energía supera un umbral que es característico del blanco, se producen efectos como emisión termoiónica, vaporización, ebullición y fusión de material [93] causando que este escape de la red cristalina. El material extraído en forma de vapor metálico [52, 92] continua interactuando con el pulso del láser y se presentan efectos como el incremento de la energía cinética de los electrones por el efecto de Bremsstrahlung inverso [98] y por colisiones contra otras especies extraídas (iones de Au y otros electrones). Todo esto da

lugar a la formación de una pluma de plasma [93, 102] que llega a alcanzar temperaturas de 6500 K y superiores [99]. Estudios reportan que el plasma que se forma también absorbe parte de la energía del pulso láser [84, 92, 103-105].

- De 0.1 ns a tiempos mayores a 100 ns la pluma de plasma intenta expandirse a velocidades supersónicas alcanzando la velocidad del sonido en menos de $2\mu\text{s}$ [106]. Al expandirse la plumilla de plasma, ésta es detenida y enfriada por el medio líquido circundante [92]. El medio líquido se evapora y se originan una onda mecánica y una burbuja semicircular [92, 99] dentro de la cual se encuentra una mezcla de vapor del líquido y del material extraído del blanco [98]. Dentro de la burbuja se alcanzan temperaturas de 3000 K y presiones del orden de $10^7\sim 10^8$ Pa [99], que ésta llega a tener un radio de 1 a 3 mm y que puede llegar a tener un tiempo de existencia que varía desde algunas decenas de microsegundos hasta 1 ms [107]. Durante la expansión de la burbuja y el enfriamiento del plasma se alcanzan temperaturas por debajo de los 1000 K [108] y es en éste proceso de enfriamiento, que ocurre decenas de nanosegundos después de la interacción láser-blanco, cuando comienza la formación de NPs por agregación de átomos y posterior crecimiento de dichos agregados [99, 109].
- De 1 a cientos de μs la burbuja se expande hasta que la presión estática del medio circundante iguala a la presión de vapor de la burbuja. Debido a que la mayoría del material extraído durante la ablación queda confinado dentro de la burbuja, el proceso de formación de NPs está influenciado por la dinámica de esta [109, 110]. Al llegar a su máxima expansión, la burbuja es comprimida por el medio líquido hasta que se presenta el colapso de la misma. Este colapso libera un monto de energía mecánica suficiente como para producir una erosión adicional del blanco [87]. Durante la compresión de la burbuja, las NPs son arrastradas [99] y en el momento del colapso, las condiciones de presión y temperatura que se alcanzan en éste momento pueden favorecer la cristalización de las NPs [62, 111].

A continuación se presenta cómo influyen algunos parámetros experimentales en el proceso de ablación láser en líquidos y en las características de las NPs sintetizadas [112]:

- Solvente: De manera paradójica se deben tener dos procesos opuestos durante la fabricación de NPs por ablación láser en líquidos [30]: Uno es lograr la extracción de material para que se formen enlaces y se fabriquen las NPs. El otro es impedir que las superficies de las NPs interactúen entre si y crezcan consecutivamente hasta formar micropartículas y estructuras de mayor tamaño. Se debe lograr que las fuerzas de repulsión

entre las cargas superficiales de las NPs superen las fuerzas de atracción de van der Waals para que las NPs no se agreguen [85]. Dado que se ha reportado que el índice de agregación de NPs depende de la interacción del medio líquido con los átomos superficiales de las NPs y la interacción entre las mismas NPs [113, 114], es de esperar que el tamaño y agregación de NPs puedan ser controlados cambiando el medio líquido [79, 88, 89]. En cuanto a la cantidad de solvente, se ha reportado que no es recomendable tener NPs sintetizadas en el camino de los pulsos del láser ya que estas pueden absorberlos [115]. Por lo que se recomienda tener un arreglo experimental en donde se remueva a las NPs fabricadas del camino de los pulsos del láser subsecuentes por campos electromagnéticos, sistemas de bombeo del líquido o mediante configuraciones experimentales en donde las NPs se decanten fuera del camino de los pulsos del láser [49, 77, 82-85].

- Afluencia de ablación: La ablación está determinada por la cantidad de radiación por unidad de área que incide en el blanco (afluencia). Así que la cantidad de material extraído por cada pulso del láser y por unidad de tiempo (lo que se conoce en la literatura como eficiencia de producción y eficiencia de ablación [116]) dependerá del área en que es enfocado el haz y de la cantidad de energía que se deposita en ella. Se ha reportado que un incremento en la afluencia de energía ocasiona un incremento en el tamaño promedio de las NPs [49, 87, 117]. Esto ocurre siempre y cuando la radiación de los pulsos del láser no sean absorbidos por NPs sintetizadas por pulsos anteriores ya que esta absorción de radiación provoca la fragmentación de las NPs cuando estas son susceptibles a absorber la longitud de onda de la radiación de los pulsos del láser [115]. El efecto conocido como fotofragmentación es el rompimiento de NPs cuando éstas se calientan por absorción de fotones energéticos [52, 118-122]. Este efecto ocasiona una homogeneidad y disminución de tamaños promedios de las NPs con el incremento de la afluencia de energía del láser [52].
- Longitud de onda: En la ablación láser la longitud de onda de la radiación de los pulsos influye en la cantidad de masa que es extraída durante la ablación [123] y también influye cuando esta es absorbida por las NPs [52, 118, 121, 122, 124-127]. Cuando las NPs absorben la longitud de onda de la radiación de pulsos del láser subsecuentes durante el proceso de fabricación, estas se fragmentan en NPs más pequeñas, por lo cual la absorción puede modificar el tamaño de las NPs [52, 118-122, 127]. La literatura reporta

que una ablación a coloides sintetizados conduce a una reducción en el tamaño y dispersión promedios de diámetros de las NPs, como también una mejora notable en la estabilidad de los coloides [52, 115, 127-130]. Esta registrado que la ablación a 532 nm en acetona, etanol y agua doblemente destilada produce NPs-Au pequeñas en comparación con el uso de longitudes de onda en la región del infrarrojo [117, 122, 124]; también que la eficiencia de ablación se incrementa cuando se utilizan longitudes de onda que no son absorbidas por el material del que están constituidas las NPs [91] y cuando se encuentra lejos de la región de excitación por efecto de resonancia de plasmón de superficie [131]. También se ha registrado que cuando la longitud de onda de ablación se encuentra cerca a la longitud de onda correspondiente a transiciones de interbanda del Au, alrededor de 330 nm [40, 43, 50-52], se produce una fragmentación de NPs-Au mejor que con pulsos cercanos a la longitud de onda de excitación por efecto de resonancia de plasmón de superficie [43, 52].

- Número de pulsos del láser: Se ha reportado que el diámetro promedio de las NPs incrementa con el número de pulsos del láser. Esto se atribuye a que conforme aumenta el número de pulsos del láser, mas NPs son fabricadas y esto incrementa las probabilidades de colisión entre ellas lo que eventualmente lleva a la producción de NPs con mayor tamaño [85, 132]. Sin embargo, cuando la radiación de fabricación interactúa con las NPs, la producción de NPs no presenta cambios notables después de los primeros cientos de pulsos de fabricación [83, 133]. Esto se atribuye a que existe una pérdida de energía por el material extraído que se encuentra en el camino de los pulsos del láser subsecuentes [118]. Este material, que se encuentra fundamentalmente en forma de NPs, provoca la absorción [124-126, 134] y el esparcimiento de la luz del láser [30, 41, 52, 134].
- Factores extras: Durante el proceso de fabricación de NPs existen pérdidas de energía que influyen tanto en el proceso de ablación como en las NPs sintetizadas. Algunas de ellas han sido utilizadas como medio para caracterizar al proceso de fabricación de NPs [83]. Se ha reportado que una de las principales causas de la pérdida de energía es por la formación del plasma cuando se produce el rompimiento óptico del medio líquido [84, 92, 103-105]. También se menciona que existe una pérdida de energía por la generación de burbujas debido a la evaporación del líquido durante el proceso de ablación [118]. La formación de irregularidades en el blanco durante la ablación láser causa cambios en las propiedades geométricas de las NPs, como por ejemplo en su tamaño promedio [80].

El estudio y caracterización de la ablación láser en líquidos para la fabricación de NPs se realiza mediante dos vías [93, 135]: Una de ellas es nombrada “*ex situ*” debido a que se estudian las NPs sintetizadas y los efectos que produce la ablación en blanco. Los estudios llevados a cabo para este caso son microscopía electrónica de barrido [87], difracción de rayos X [88], espectrometría de masas, espectrometría de fluorescencia [82], microscopía electrónica de transmisión [89], espectroscopía UV-Vis [34], microscopía de fuerza atómica [90], etc. La otra vía de caracterización es nombrada “*in situ*” y consiste en estudiar la ablación láser en líquidos durante la fabricación de NPs. Para ello las técnicas que se utilizan son espectroscopía de emisión [135], fotografía rápida [77, 106, 107, 136], fotografía de sombras [99], dispersión de rayos X a ángulo pequeño [109, 110] y la técnica fotoacústica [83, 137-139]. Esta última técnica se basa en el fenómeno fotoacústico y consiste en detectar, usualmente con sensores piezoeléctricos, micrófonos sensibles o métodos ópticos, ondas mecánicas de expansión térmica producto de la absorción de radiación electromagnética por parte del blanco y del medio líquido [140-146].

El fenómeno fotoacústico u optoacústico fue descubierto alrededor de 1880~1881 por Alexander Graham Bell y reportado en sus trabajos “*On the production and reproduction of sound by light*” [147] y “*LXVIII. Upon the production of sound by radiant energy*” [148]. Bell encontró que ondas de sonido eran emitidas al exponer un disco delgado de metal a presión de radiación solar [146-148]. El fenómeno se utilizó hasta 1970 cuando Kreuzer [149] y Rosencwaig [150] desarrollaron los primeros trabajos teóricos para explicar el fenómeno. Existen estudios en donde se modela matemáticamente el efecto fotoacústico partiendo de la interacción radiación-materia [151] y del depósito de calor en un punto de un fluido no viscoso [77, 106, 140]. La mejor manera de observar este fenómeno es confinar un medio gaseoso o líquido dentro de una cámara transparente cerrada con una muestra en una de sus paredes [152]. La muestra es irradiada con radiación electromagnética y como respuesta a la absorción de radiación, la superficie de la muestra incrementa su temperatura provocando al mismo tiempo un flujo de calor hacia el medio circundante [144]. Esto origina fluctuaciones de presión que se detectan por un sensor acústico adherido a una de las paredes del recipiente o incluso al mismo blanco, resultando ventajoso esta última configuración ya que el detector es la misma muestra [152, 153]. Otras ventajas con las que cuenta esta técnica es que puede llevarse a cabo en todas las fases de la materia y no es destructiva [146]. Las técnicas fotoacústicas se dividen en dos tipos, la convencional o de detección indirecta, que usa radiación continua modulada y transductores de audio y la de detección directa que usa pulsos de luz y

transductores piezoeléctricos [154]. El efecto fotoacústico ha sido utilizado para caracterizar reacciones químicas fotoinducidas [155], como técnica de tomografía de tejidos para la detección de angiogénesis (concentraciones de sangre que resultan fundamentales en la formación y crecimiento de tumores) [156], para caracterización y detección química, térmica y estructural [157], para monitorear umbrales y el proceso de ablación láser [83, 145, 158], para monitorear “in situ” y en tiempo real de la masa extraída cada pulso láser durante la ablación láser pulsada llevada a cabo en condiciones en líquidos y en condiciones ambientales [83, 159], etc. Incluso existe la técnica imagenología fotoacústica, la cual consiste en utilizar transductores de banda ancha para visualizar tejidos biológicos midiendo ondas de ultrasonido que se producen por la expansión térmica del tejido cuando este absorbe radiación electromagnética [156, 160, 161]. La técnica fotoacústica también es utilizada para caracterizar materiales ópticamente homogéneos, y esto se logra usando pulsos de radiación con duración menor al tiempo necesario para generar expansión térmica en un área específica de dichos materiales, entonces la amplitud de la señal fotoacústica recibida estará determinada por la absorción óptica del material, por sus propiedades térmicas y por la afluencia de la radiación incidente [161]. En medios líquidos, las señales de la técnica fotoacústica pueden ser amplificadas con NPs [162], ya que en estos casos se tiene un sistema en el que las NPs pueden absorber más radiación que el medio líquido. Cuando coloides de NPs son expuestos a radiación pulsada de afluencia baja, el efecto fotoacústico es el resultado de efectos termoelásticos de las NPs y del solvente [163]. Cuando las NPs absorben la radiación, estas elevan su temperatura y transfieren el calor al medio líquido dando como resultado expansiones térmicas que producen ondas de presión en el líquido [160]. También se ha reportado que la amplitud de las señales fotoacústicas presenta una relación proporcional a la cantidad de NPs presentes en el coloide [164].

Para el caso de la técnica ablación láser en líquidos, con ayuda de las señales fotoacústicas se detectan momentos relevantes durante la fabricación de NPs. Tales momentos son el impacto del haz láser sobre el blanco y las posteriores implosiones de la burbuja [106, 137-139, 165]. Investigaciones indican que el tiempo de implosión de la burbuja está relacionado directamente con su tamaño y con la energía que incide sobre la superficie del blanco [106, 166], por lo que las señales fotoacústicas resultan útiles para el estudio del proceso de ablación láser en líquidos. También se ha reportado que las señales fotoacústicas obtenidas “in situ” y en tiempo real durante la fabricación de coloides por la técnica ablación láser en líquidos aportan información sobre la cantidad de material que es extraído en forma de NPs por cada pulso del

láser (lo que se conoce como eficiencia de ablación [116]) y por tanto de la concentración de NPs [83, 159].

4 Desarrollo experimental

En este capítulo se describen los arreglos experimentales utilizados en el presente trabajo de tesis. Para facilitar la descripción, en los diagramas y en el texto, a algunos de los dispositivos se les asignaron abreviaturas que se muestran en la **Tabla 2**. En ella también se muestran las características de los dispositivos.

Tabla 2: Elementos utilizados en el desarrollo experimental.

Atenuador	Atenuador de energía del pulso del láser (Newport, modelo 935-10).
Expansor	Expansor del haz del láser, consta de una lente divergente L1 y una lente convergente L2. Ambas lentes separadas entre sí una distancia de 5 cm.
Blanco de Au	Blanco cilíndrico de oro, con pureza del 99.99 %, marca Sigma-Aldrich. Dimensiones: 0.5 cm de alto y 6.4 mm de diámetro.
Cubeta de síntesis	Cubeta de vidrio con dimensiones de 1.8 cm de ancho, 1.9 cm de largo, 3.2 cm de alto, y con capacidad para 10 mL. En ella se sintetizaron los coloides.
C2	Cubeta de cuarzo para espectroscopía UV-Vis de 3.5 mL de capacidad y con base cuadrada de 1 cm de lado.
Diafragma1	Diafragma con una abertura circular de 7.5 mm de diámetro.
Diafragma2	Diafragma con una abertura circular de 4 mm de diámetro.
E1 y E2	Espejos 100 % reflejantes de radiación 532 nm.
E3	Espejo 100 % reflejante de radiación de 1064 y 532 nm.
Espectrómetro	Equipo para análisis de espectroscopía UV-Vis compuesto por: Una lámpara DT-Mini y un espectrómetro HR4000CG-UV-NIR. Ambos de la firma Ocean Optics. Además cuenta con un sistema para el montaje de la cubeta de análisis, que incluyó fibras ópticas y un sistema de pequeñas lentes para la colimación de la luz. En la sección 7.1 del anexo se encuentra la información sobre la configuración del programa "Spectra Suite" para la adquisición de espectros.
Etanol	Etanol de alta pureza marca Sigma-Aldrich, número: 277649, CAS 64-17-5.
Generador de retardos	Generador de retardos BNC (Berkeley Nucleonics Corporation) modelo 575. Para ver la configuración utilizada ir a la sección 7.2 del anexo.

GPIB	Cable adaptador GPIB-USB de National Instruments para lograr la comunicación entre la laptop y el osciloscopio.
L1	Lente divergente plano-concava de cuarzo PLCC=25.4-25.8-UV de la firma CVI Melles Griot con distancia focal de -50 mm.
L2	Lente convergente plano-convexa de cuarzo PLCX=25.4-51.5-UV de la firma CVI Melles Griot con distancia focal de 100 mm.
L3	Lente convergente plano-convexa de cuarzo PLCX=25.4-38.6-UV de la firma CVI Melles Griot con distancia focal de 75 mm.
Laptop	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.
Láser	Láser pulsado Nd:YAG modelo Surelite III de la firma Continuum con longitudes de onda de 1064 y 532 nm. Cuenta con separador de armónicos.
Medidor de energía	Medidor de energía, modelo S310 de la firma Scientech Vector.
Mesa desplazadora	Mesa desplazadora modelo Z825 de la firma Thorlabs, controlada por LabVIEW. Este sistema permitió desplazar el blanco en una región de 4 mm X 4 mm durante la fabricación a una rapidez de 357 μms^{-1} . Para ver su configuración ir a la sección 7.3 del anexo.
Osciloscopio	Osciloscopio digital de fósforo modelo TDS5054B de la firma Tektronik. Para ver su configuración ir a la sección 7.4 del anexo.
S1	Sensor piezoeléctrico 1 con frecuencia máxima de respuesta de 600 kHz. Esta adherido al blanco de Au.
S2	Sensor piezoeléctrico 2 con frecuencia máxima de respuesta de 600 kHz. Esta adherido a la cubeta C2.
Separador- λ	Separador de longitudes de onda 1064 y 532 nm de la firma Continuum.
Sensor piroeléctrico	Sensor piroeléctrico modelo PHD50 de la firma Scientech para el medidor de energía.
T1, T2 y T3	Tapas para radiación.

Para la producción de NPs-Au a presión atmosférica y temperatura ambiente, así como para el estudio del proceso de fabricación de las mismas, se utilizó el sistema experimental que se muestra en la **Figura 2** y que puede ser dividido en dos subsistemas:

1-El subsistema controlador del experimento: Compuesto por un generador de retardos encargado de ordenar el disparo de cada pulso láser a una frecuencia de 5 Hz, de controlar el número de pulsos del láser y de generar una señal de disparo para el osciloscopio. Este último

se comunica a una Laptop con un conector GPIB para que esta, con ayuda de un programa en lenguaje MATLAB, ordene al osciloscopio el almacenamiento consecutivo y ordenado de las señales fotoacústicas provenientes del sensor piezoeléctrico S1. Estas señales son el resultado del efecto de piezoelectricidad en el que se basa el funcionamiento del sensor y consisten en variaciones de voltaje en el tiempo que tienen de 0 a 7 Volts de amplitud y son de 1.5 ms de duración.

2-El subsistema de ablación láser: Constituido por un láser Nd:YAG, con un voltaje de alimentación de la lámpara del láser de 1.47 kV y un retraso de 265 μ s entre el disparo de la lámpara y el Q-switch (obturador de ganancia Q). Estas condiciones permitieron pulsos de 10 ns de duración y de energías de 365 mJ y 230 mJ para longitudes de onda (λ) de 1064 y 532 nm, respectivamente. Después del láser se colocó un separador de radiación en 532 y 1064 nm. A continuación se colocó un arreglo de espejos E1 y E2, que permitió que el haz de 532 nm tuviera el mismo recorrido que el haz de 1064 nm de modo que los dos pulsos incidieran en el mismo lugar. De esta manera se alternó con una u otra longitud de onda. También se utilizó un atenuador de energía para controlar la energía de fabricación E_{Ent} , un Diafragma1 y un expansor del haz de ablación que evitaron tener una fluencia alta que dañara la base de la cubeta de síntesis. Por último se colocó un arreglo óptico para dirigir y enfocar el haz del láser hacia el blanco de Au inmerso en 10 mL de etanol dentro de la cubeta de síntesis (la cual fue construida con las dimensiones especificadas en la **Tabla 2** utilizando vidrio Lautrec cortado y pegado con adherente epóxico de la marca POXIPOL®). Detrás del blanco B estaba adherido (nuevamente con adherente epóxico marca POXIPOL®) un sensor piezoeléctrico S1, ambos sostenidos por un soporte sobre una mesa desplazadora. La mesa desplazadora movía el blanco de Au para lograr en su superficie un área de ablación de 4 mm X 4 mm a una rapidez de 357 μ m⁻¹. De esta manera se evitaba que el haz del láser incidiera sobre la misma posición durante un tiempo prolongado para evitar la formación de irregularidades en el blanco que causarían cambios en las propiedades geométricas de las NPs (como por ejemplo en su tamaño promedio [80]), así como un tratamiento a la superficie que modificara su susceptibilidad a la ablación (se ha reportado que la ablación láser puede ser utilizada para modificar la dureza del blanco [167]).

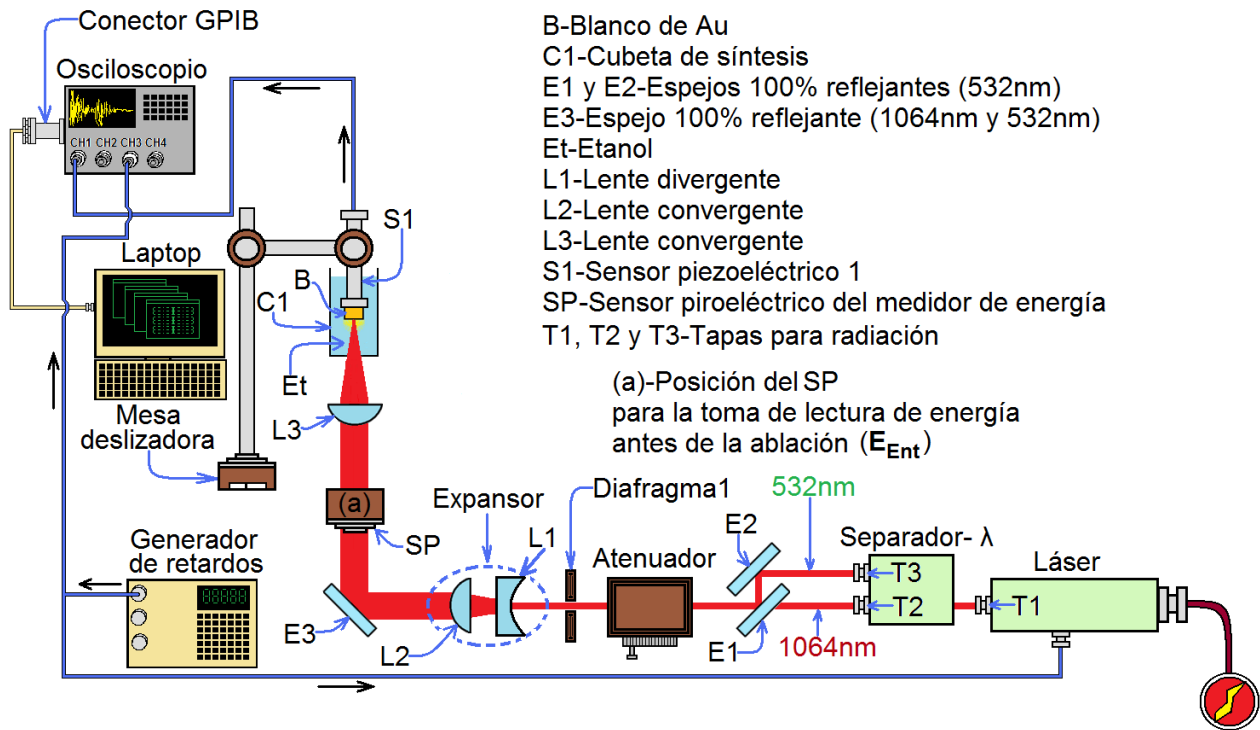


Figura 2: Montaje experimental para la fabricación de coloides. Las distancias entre los elementos experimentales se encuentran en la sección 7.5 del anexo.

Con el sistema experimental de la **Figura 1** montado, se daba inicio a la fabricación de NPs-Au de la siguiente manera:

Primero se fijaba la longitud de onda de fabricación. Si se deseaba usar λ de 532 nm, se colocaba el arreglo de espejos constituidos por E1 y E2, se colocaba la tapa T2 y se retiraba la tapa T3. Para usar λ de 1064 nm se colocaba T3 y se retiraba T2 junto con los espejos E1 y E2. Para determinar los valores de energía E_{Ent} de fabricación de NPs-Au, se colocaba el sensor piroeléctrico del medidor de energía en la posición correspondiente al inciso (a) de la **Figura 2**, se encendía el láser, se retiraba la tapa T1 y se ajustaba el atenuador para lograr la lectura de afluencia deseada en el medidor de energía (10, 20, 40 ó 60 mJ). Con la energía establecida, se configuraba el láser en modo externo para que éste recibiera las señales del generador de retardos para encender su lámpara y Q-switch y comenzara la ablación (para ver la configuración por canales del generador de retardos véase la sección 7.2 del anexo). Con el láser listo, se vertían 10 mL de etanol en la cubeta de síntesis. En la laptop (que esta comunicada al osciloscopio con un GPIB) se ejecutaba el programa en lenguaje MATLAB para ordenar al osciloscopio el almacenamiento de las señales fotoacústicas provenientes del sensor

S1. Por último, se configuraba el generador de retardos de acuerdo a la sección 7.2 para controlar el número de pulsos del láser y se daba inicio a la fabricación de NPs-Au y al registro de señales fotoacústicas. Cuando concluía la fabricación de NPs-Au, los coloides eran sometidos a los siguientes estudios:

-Estudios de espectroscopía UV-Vis: 2.8 mL de cada coloide fabricado era vertido en una cubeta de cuarzo para espectroscopía ultravioleta-visible (de 3.5 mL de capacidad y con base cuadrada de 1cm de lado) y se obtenían espectros de absorbancia de cada coloide con ayuda del montaje de la **Figura 3**.

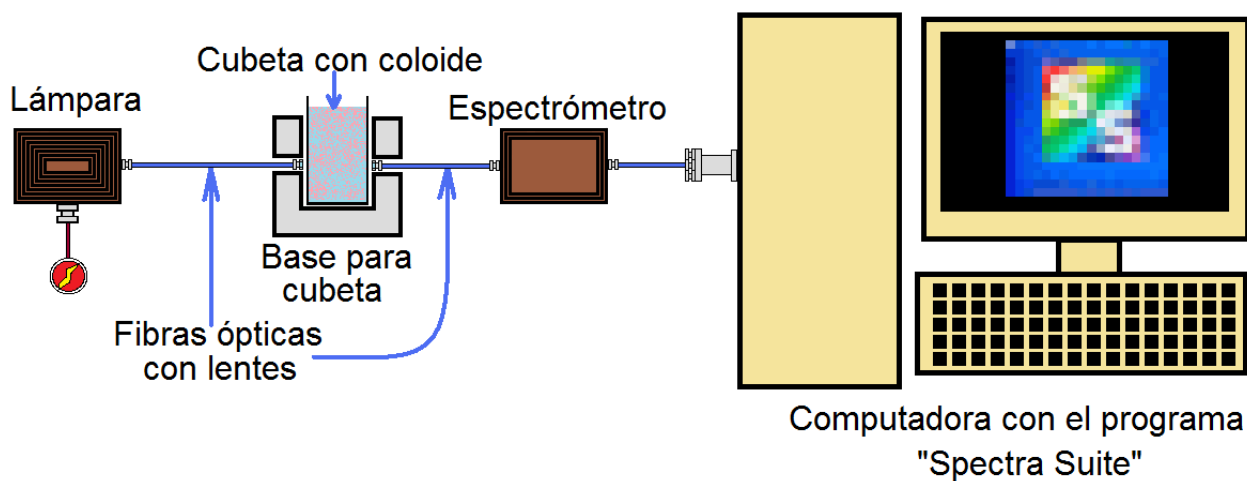


Figura 3: Montaje del espectrómetro.

Éste montaje consiste en una lámpara DT-Mini de la firma Ocean Optics cuya luz blanca es enviada a través de una fibra óptica hacia la cubeta de análisis donde se vierte el coloide. La luz que atraviesa el coloide y llega a la fibra óptica colectora, es registrada por un espectrómetro Ocean Optics HR4000CG-UV-NIR que verifica cambios en la intensidad de la luz con respecto a la intensidad inicial y obtiene la absorbancia del coloide a cada longitud de onda. Esto se logra con ayuda del programa “Spectra Suite” cargado a una PC (para ver la configuración del programa así como los pasos para la adquisición de espectros, véase la sección 7.1 del anexo). Estos análisis se llevaron a cabo con la finalidad de obtener espectros de absorbancia cuya forma indicara la presencia de NPs-Au disueltas en el etanol.

-Estudios de microscopía electrónica de transmisión (MET): A cada coloide fabricado con diferente E_{Ent} y λ se le aplicaron estudios de microscopía electrónica de transmisión siguiendo el siguiente procedimiento: Con una microjeringa, 3 μ L de coloide eran depositados sobre rejillas

de cobre con recubrimiento de carbono para MET, procurando que el coloide no se derramara de ellas. La gota se dejaba secar a temperatura ambiente. Cabe mencionar que estos estudios se mandaron a hacer en el Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica algunos días después de su fabricación. Los estudios fueron hechos con un microscopio electrónico de transmisión HR-TEM FEI Tecnai F30 operando a 300 keV. Desafortunadamente las rejillas que contenían muestras del coloide fabricado con E_{Ent} de 40 mJ y con λ 532 nm se dañaron durante el estudio de MET por lo que no se cuenta con este análisis. Los estudios de MET se realizaron con la finalidad de estudiar la morfología y el tamaño de las NPs-Au producidas.

-Caracterización de las señales fotoacústicas: Por último, de las señales fotoacústicas que se adquirieron con el sensor S1, se obtuvieron sus amplitudes RMS, que se calculan como la raíz cuadrada del promedio aritmético de los cuadrados de los valores de voltaje de las señales fotoacústicas (véase la sección 7.6 del anexo). Esto, para ver como evolucionaban los valores RMS conforme aumentaba el número de pulsos del láser durante la fabricación de NPs-Au. También se obtuvo el tiempo t_{imp} cuando la burbuja de vapor de etanol que se produce por el efecto fotoacústico durante la ablación, golpea la superficie del blanco de Au debido a la compresión del líquido circundante. Esto, con la finalidad de estudiar el comportamiento del tiempo t_{imp} conforme aumenta el número de pulsos del láser durante la fabricación de NPs-Au.

-Caracterización del etanol: Dado que las NPs-Au son fabricadas en 10 mL de etanol, es lógico esperar que éste absorba parte de la energía E_{Ent} y para estudiar dicho efecto se utilizó el sistema experimental de la **Figura 4**, que es similar al sistema experimental de la **Figura 2** con la excepción de que el blanco de Au junto con el sensor S1 se retiró. El objetivo del estudio fue medir las energías E_{Ent} y E_{Sal} , colocando el sensor SP del medidor de energía en las posiciones (a) y (b) de la **Figura 4**, para obtener los valores de transmitancia a partir del cociente $T=E_{Sal}/E_{Ent}$.

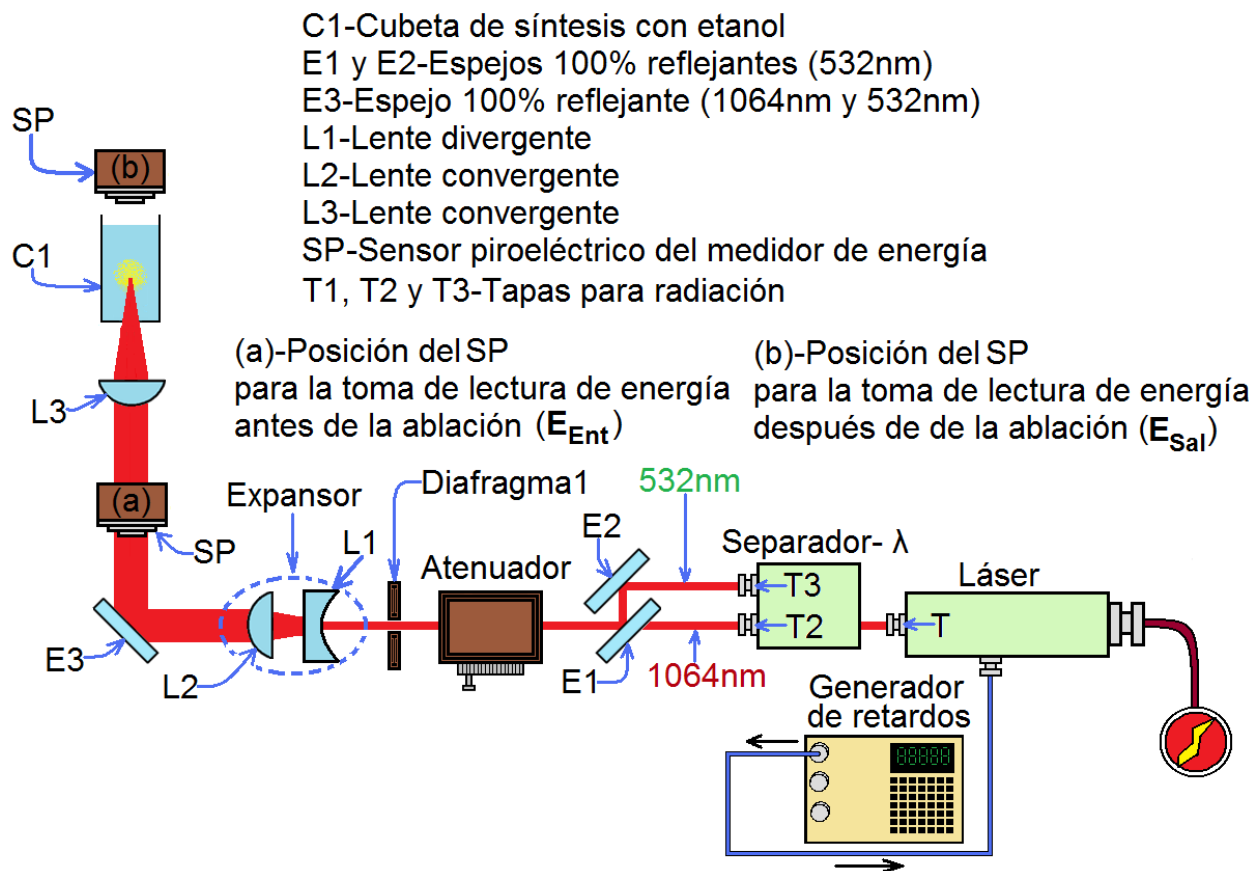


Figura 4: Montaje experimental para el estudio de transmitancia.

Éste estudio se realizó a pulsos del láser que eran enfocados con la lente L3 dentro del etanol cuyas longitudes de onda y afluencias eran las que se utilizaban en la fabricación de NPs-Au (afluencias de 10, 20, 40 y 60 mJ y longitudes de onda de 1064 y 532 nm). También este estudio se realizó a pulsos con mismas E_{Ent} y λ cuando la lente L3 se retiraba (pulsos del láser no enfocados).

-Estudios de fotoacústica pulsada de afluencia baja: Para estos estudios se utilizó el sistema experimental de la **Figura 5** en donde 2.8 mL de coloide eran vertidos en la cubeta C2 que tenía adherido un sensor piezoeléctrico S2. Este sensor registró en el osciloscopio las señales fotoacústicas de los coloides cuando eran irradiados. Estas señales eran el resultado de efectos termoelásticos de las NPs-Au y del solvente [163] ya que cuando las NPs-Au absorben la radiación, estas elevan su temperatura y transfieren el calor al medio líquido dando como resultado expansiones térmicas que producen ondas de presión en el líquido [160]. Los pulsos láser para irradiar el coloide tenían longitud de onda de 532 nm, afluencia de 3.9 mJ y no eran enfocados ya que pulsos láser con estas características no modifican las propiedades del

coloide (en [168] se comprobó que una irradiación post fabricación condujo a una modificación de los coloides sintetizados). Se utilizó la longitud de onda de 532 nm ya que con ella se incrementa la amplitud de las señales fotoacústicas [124-126] debido a que se encuentra en la región de absorción del plasmón de superficie de las NPs-Au.

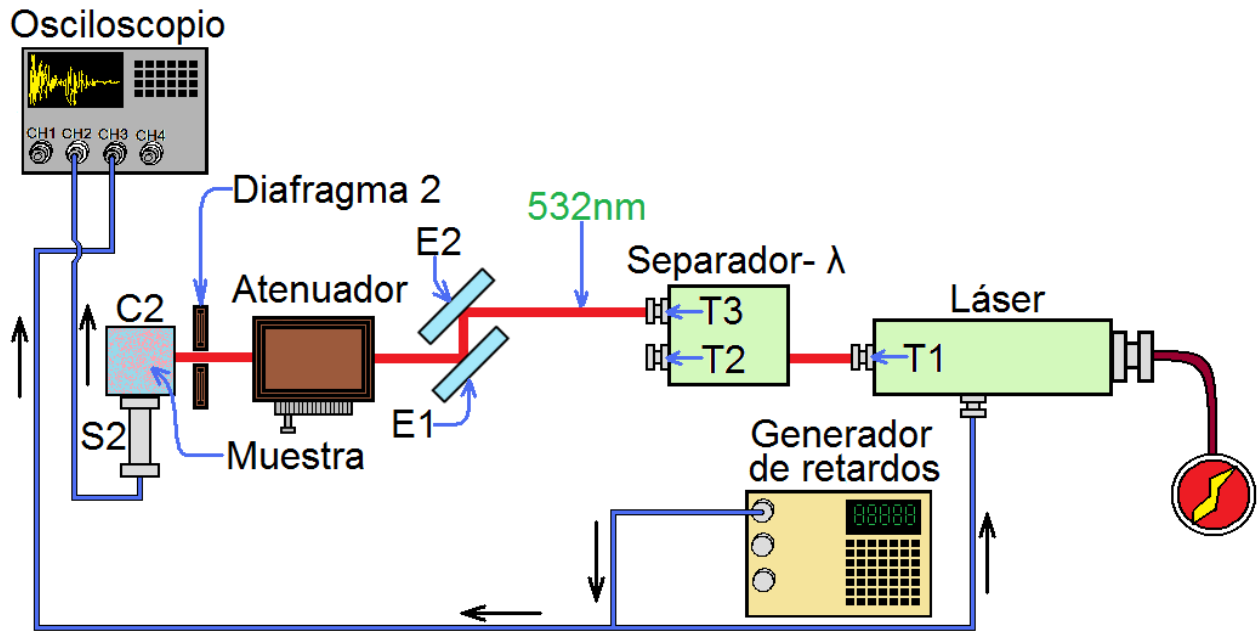


Figura 5: Montaje experimental para el estudio de fotoacústica pulsada de fluencia baja.

Estos análisis se realizaron con la finalidad de estudiar si se presentaba una relación proporcional entre la amplitud RMS de las señales fotoacústicas y a la cantidad de NPs-Au presentes en los coloides [164].

-Estudios de espectroscopía de absorción atómica: Para estudiar la cantidad de Au presente en los coloides, se les realizaron estudios de espectroscopia de absorción atómica en la Facultad de Química de la UNAM días después de su fabricación con un espectrómetro de absorción atómica Perkin Elmer modelo 3100 equipado con una lámpara de cátodo hueco de oro. Los resultados se daban numéricamente en cantidades de miligramos de oro por litro (mgAu/L). Estos estudios se realizaron a coloides fabricados con 2000 pulsos del láser, E_{Ent} de 60 mJ y λ de 1064 y 532 nm, pero que fueron diluidos en etanol a 10 concentraciones distintas (10, 20, ..., 90 y 100% tal y como se describe en la sección 7.7). El objetivo de este estudio era comparar estos resultados con estudios de absorbancia UV-Vis y de fotoacústica pulsada de fluencia baja realizados a los mismos coloides para comprobar si la técnica de ablación laser pulsada de fluencia baja puede detectar NPs-Au en los coloides.

5 Resultados y discusión

A continuación se presentan los resultados experimentales y a través de su discusión se pretende obtener mayor conocimiento sobre cómo influyen los parámetros número de pulsos del láser, fluencia E_{Ent} y λ en el proceso de fabricación de coloides y en las NPs-Au producidas. También se pretende mostrar que el efecto fotoacústico es una herramienta útil para el estudio de la fabricación de NPs-Au. Cabe aclarar que todas las incertidumbres en las cantidades presentadas se obtuvieron tal y como se especifica en la sección 7.8 del anexo.

5.1 Efecto que produce el etanol en la energía de fabricación de las NPs-Au

En esta sección se presentan los resultados del estudio de la absorción por parte del etanol de la fluencia E_{Ent} con que se sintetizan las NPs-Au.

Como ya se mencionó en el desarrollo experimental de la sección 4, pulsos del láser con fluencia E_{Ent} se hicieron pasar a través del etanol donde se fabrican las NPs-Au y se midió la fluencia E_{Sal} en la posición (b) de la **Figura 4** (después del etanol). Luego se realizó el cociente $T=E_{Sal}/E_{Ent}$ para obtener la transmitancia.

Al realizar el estudio sin enfocar los haces con la lente L3 de la **Figura 4**, se obtuvo que, sin importar la energía E_{Ent} , los valores de transmitancia son del 74.3% para pulsos con λ de 1064 nm y del 74% para λ de 532 nm. En cambio, al enfocar la radiación de los pulsos del láser con la lente L3, se obtuvo la gráfica de la **Figura 6** en donde se puede ver que la transmitancia decrece al aumentar la fluencia E_{Ent} para ambas longitudes de onda. Puede apreciarse que la energía que se pierde al enfocar el haz es mayor que aquella que se pierde cuando el haz no se enfoca en el etanol.

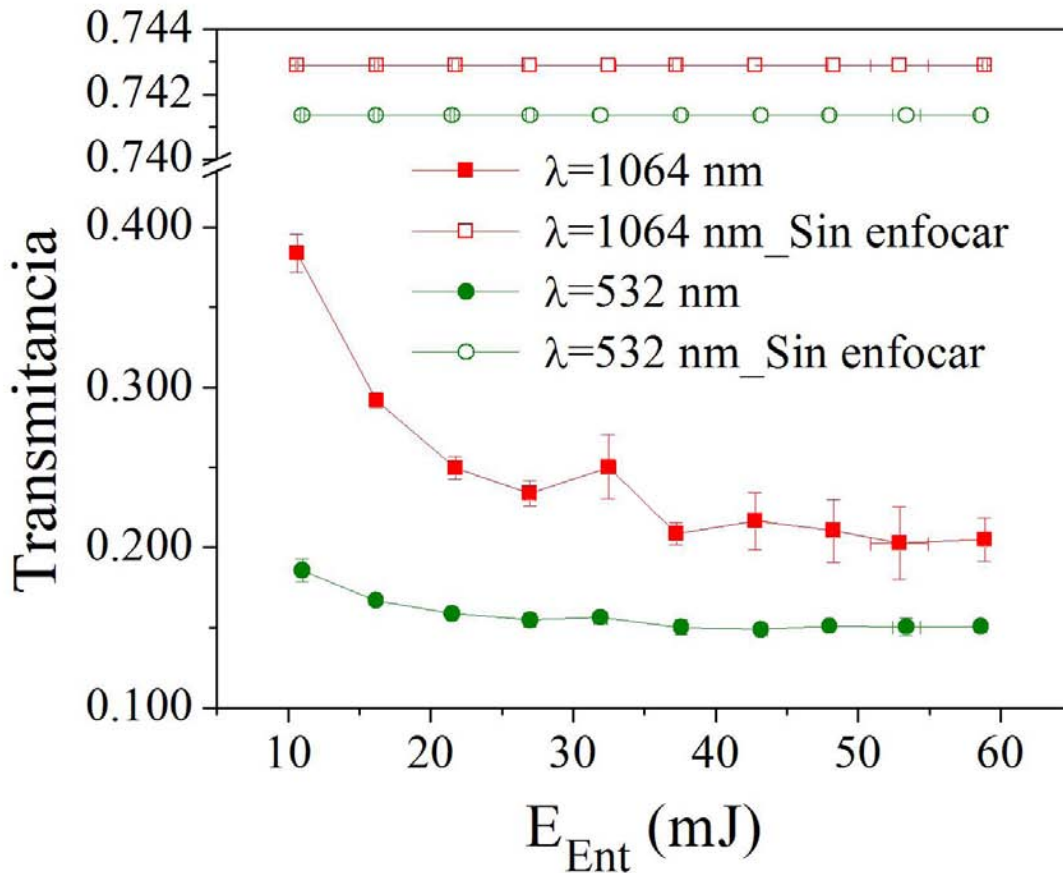


Figura 6: Transmitancia como función de E_{Ent} . Las series de datos con símbolos vacíos ($\square \circ$) representan la transmitancia sin enfocar la radiación con la lente L3 del sistema experimental de la Figura 4. La serie de datos con símbolos rellenos ($\blacksquare \bullet$) representan la transmitancia enfocando la radiación con la lente L3 del sistema experimental de la Figura 4 .

Se ha reportado que, cuando se enfoca radiación en medios líquidos, existe una pérdida de energía por la formación del plasma cuando se produce un rompimiento óptico [84, 92, 103-105] y es probable que ésta sea la explicación del porque se tienen mayores pérdidas de E_{Ent} cuando se enfoca el haz en el etanol.

En conclusión, los resultados muestran que el etanol provoca que llegue al blanco de Au una energía menor que E_{Ent} , y que dichas pérdidas son mayores al utilizar haces con λ de 532 nm.

5.2 Efecto de la afluencia de energía E_{Ent} y λ en las NPs-Au fabricadas.

En esta sección se presentan los resultados correspondientes al efecto que producen E_{Ent} y λ en las NPs-Au fabricadas. La discusión se centrará en torno a los resultados de los estudios de MET y absorbancia UV-Vis realizados a coloides sintetizados con λ de 1064 y 532 nm, con afluencias E_{Ent} de 10, 20, 40 y 60 mJ y con 2000 números de pulsos del laser.

Al realizar estudios de MET, tal y como se describe en la sección 4 del desarrollo experimental, se obtuvieron micrografías como las mostradas en la **Figura 7** y **Figura 8**. Lamentablemente no se cuenta con los estudios correspondientes a NPs-Au sintetizadas con E_{Ent} de 40 mJ y λ de 532 nm debido a que esta muestra se dañó durante su análisis de MET.

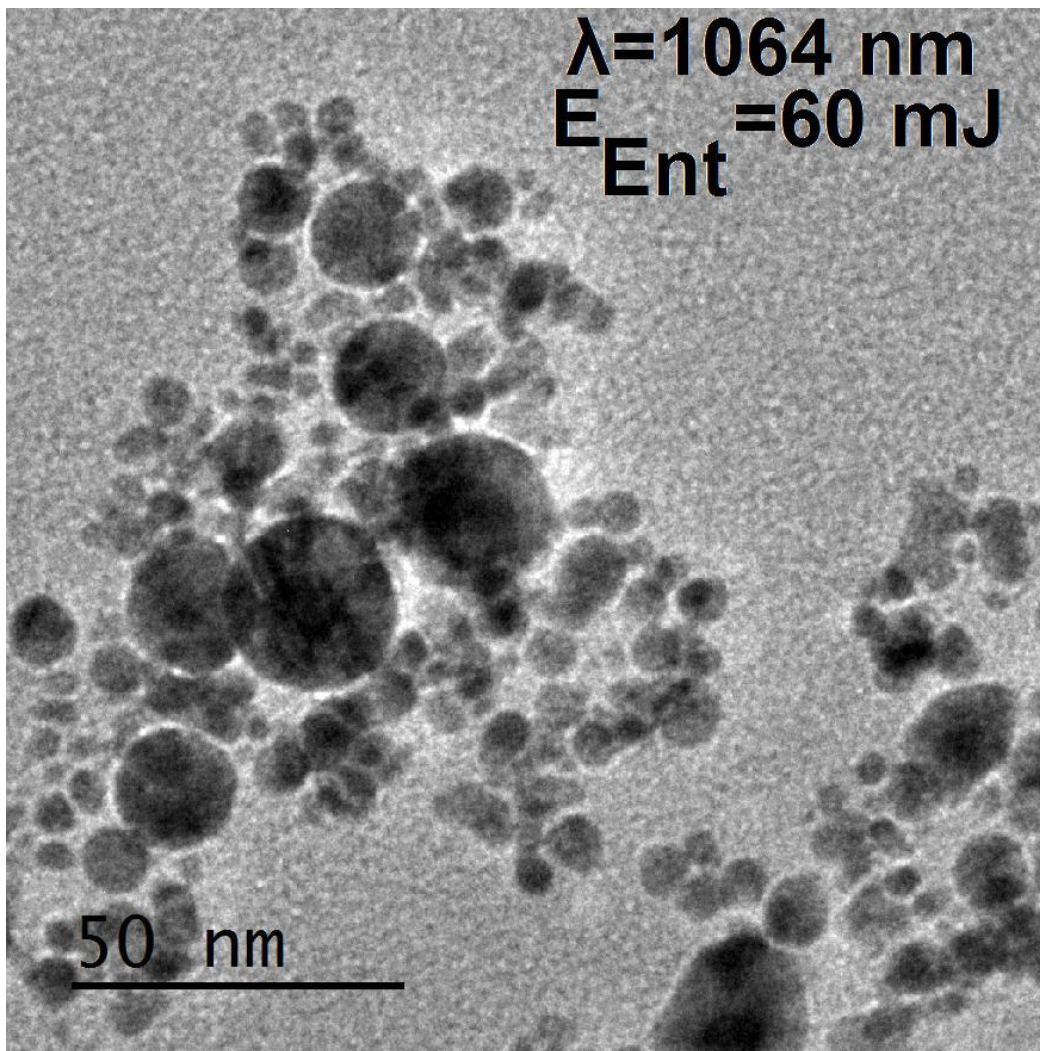


Figura 7: Micrografía MET representativa de NPs-Au sintetizadas con E_{Ent} de 60 mJ y λ de 1064 nm.

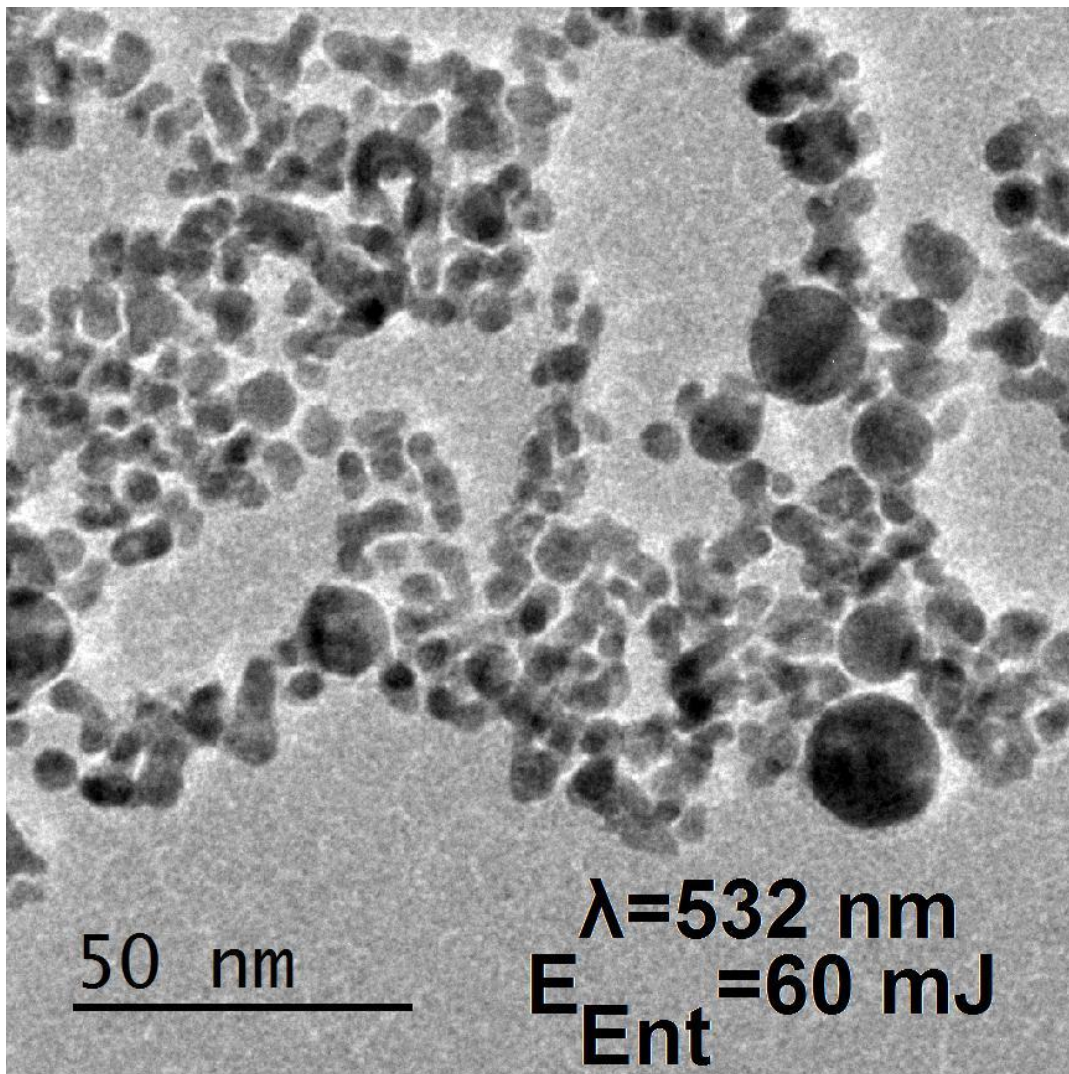


Figura 8: Micrografía MET representativa de NPs-Au sintetizadas con E_{Ent} de 60 mJ y λ de 532 nm.

En total se obtuvieron cerca de 300 micrografías, esto considerando que se tenían 45 micrografías para cada coloide fabricado con 3 valores distintos de E_{Ent} (como ya se dijo, la de 40 mJ y 352 nm se dañó) y con 2 longitudes de onda.

Para analizar las micrografías de MET, se consideró que las sombras aproximadamente circulares eran imágenes bidimensionales de NPs-Au esféricas, que son típicas de la ablación láser en líquidos [17, 112], y se midieron sus diámetros utilizando el programa Screen Calipers.

El programa Screen Calipers desplegaba en pantalla un calibrador vernier que medía en píxeles. Este se calibraba con una referencia dentro de la misma micrografía antes de hacer cualquier medición, **Figura 9**.

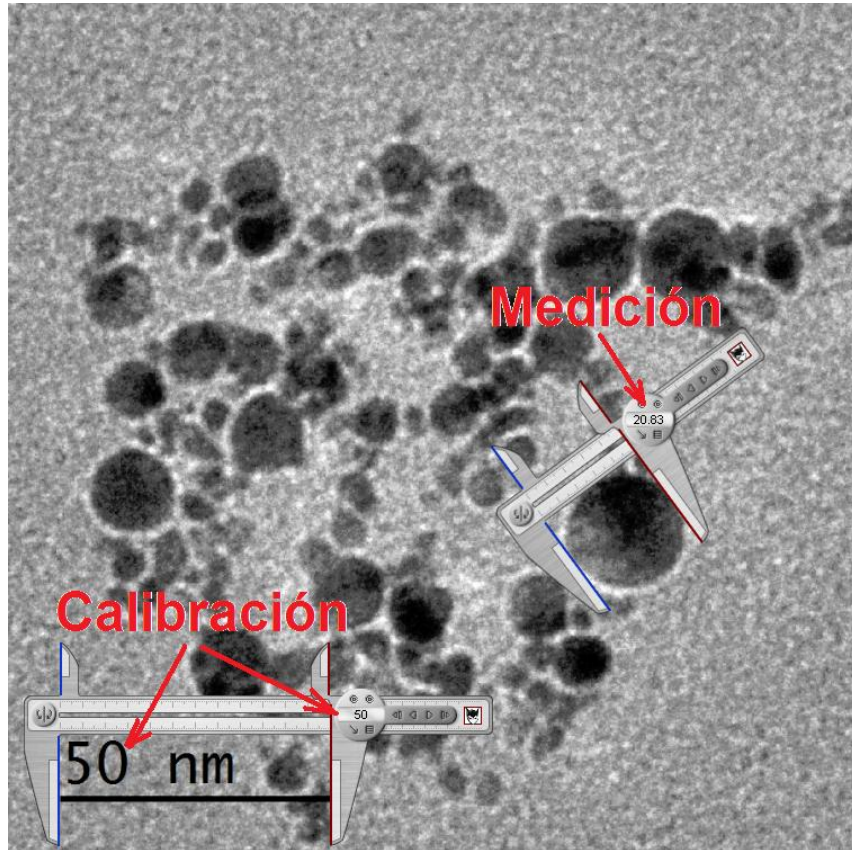


Figura 9: 1 Medición de diámetros de NPs-Au con el programa Screen Calipers. Primero se calibra el vernier con una referencia en la micrografía y luego se miden los diámetros de las NPs-Au. La micrografía utilizada es de NPs-Au sintetizadas con E_{Ent} de 60 mJ y λ de 1064 nm.

A partir de la medición de alrededor de 600 diámetros de NPs-Au para cada coloide fabricado con diferente E_{Ent} y λ , se obtuvieron las distribuciones de la **Figura 10**.

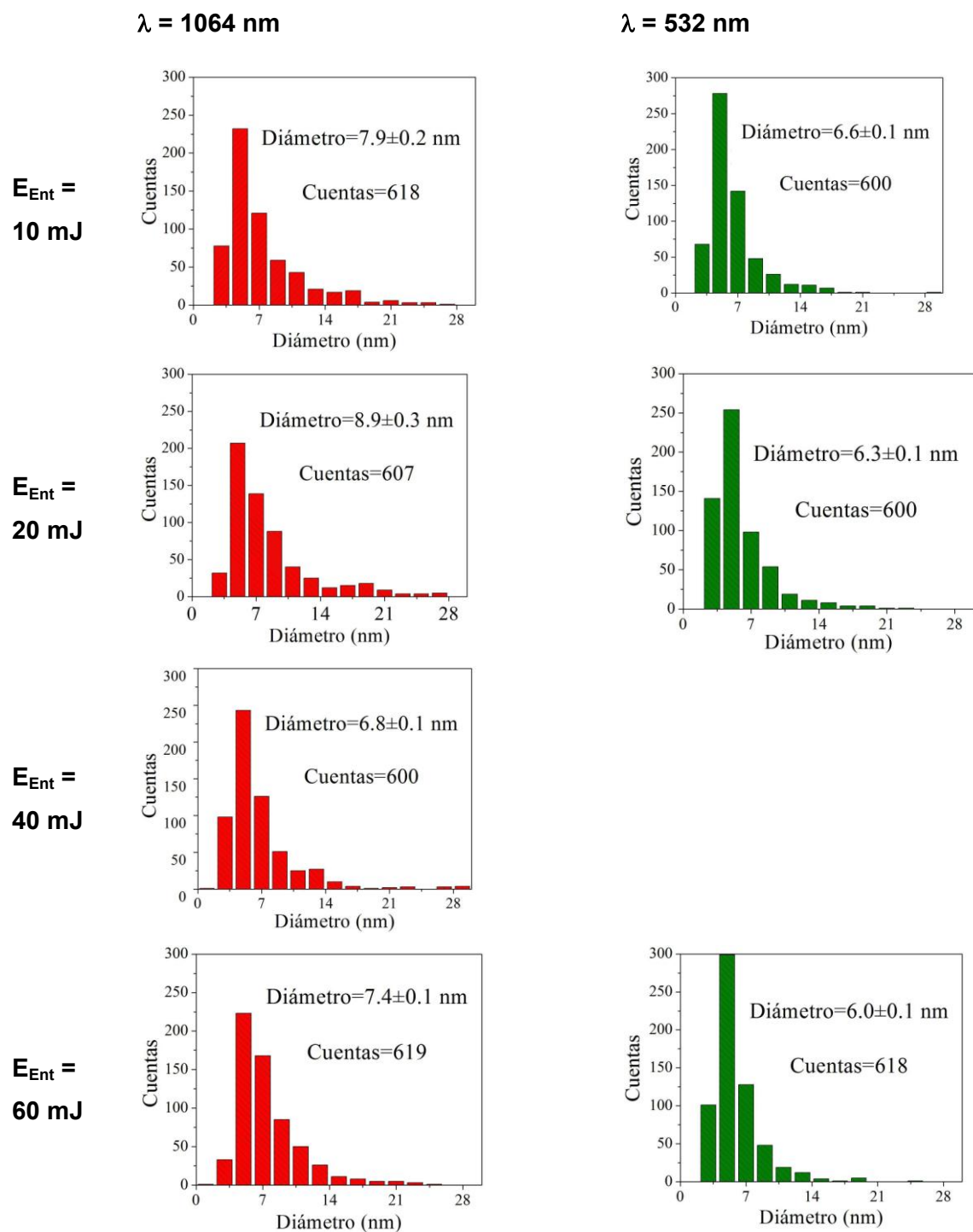


Figura 10: Distribuciones de diámetros de las NPs-Au sintetizadas. El error de los diámetros se obtuvo de acuerdo a lo indicado en la sección 7.8 del anexo. Lamentablemente no se cuenta con los estudios correspondientes a NPs-Au sintetizadas con E_{Ent} de 40 mJ y λ de 532 nm.

Al graficar los diámetros promedio de las NPs-Au en función de E_{Ent} se obtuvo la **Figura 11** donde se aprecia que las NPs-Au sintetizadas con $\lambda = 1064$ nm tienen diámetros mayores que usando $\lambda = 532$ nm. Esto debe ser consecuencia de que las NPs-Au absorben preferentemente la radiación de 532 nm debido a que esta radiación se encuentra en la región de absorción del plasmón de superficie de las NPs-Au, lo que favorece la absorción y posterior fragmentación de las NPs-Au [121, 124-127]. También se aprecia que las NPs-Au sintetizadas con 532 nm cuentan con diámetros menos dispersos que las de 1064 nm lo que indica que la ablación con 532 nm produce NPs-Au con tamaños más homogéneos. Los errores de las distribuciones de la **Figura 10** y las barras de error de la gráfica de la **Figura 11** se obtuvieron tal y como se indica en la sección 7.8 y corresponden a un error estadístico.

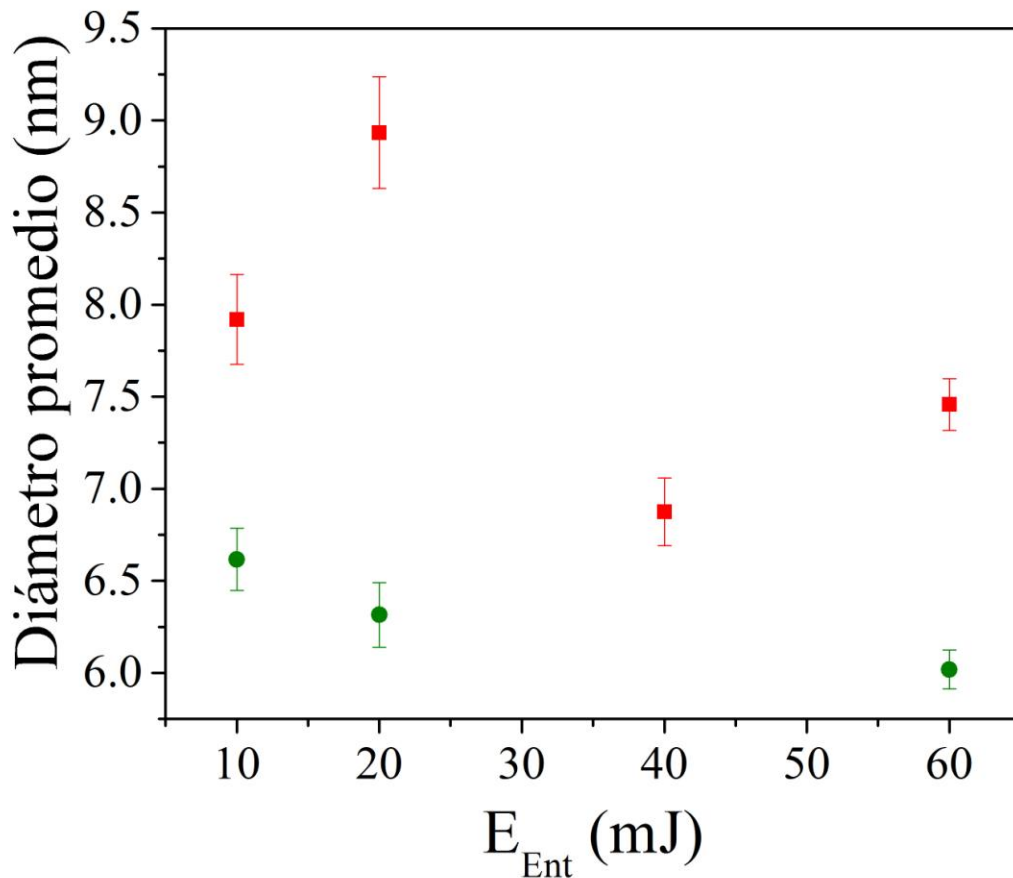


Figura 11: Diámetro promedio en función de E_{Ent} . Las NPs-Au fueron sintetizadas con λ de 1064 (■) y 532 (●) nm.

Al realizar los estudios de absorbancia UV-Vis a los coloides de NPs-Au, se obtuvieron los espectros de absorbancia de las gráficas (a) y (b) de la **Figura 12**, los cuales presentan máximos alrededor de 532 nm. Cuando radiación de esta longitud de onda proveniente del la lámpara del espectrómetro llega a las NPs-Au, se excitan los electrones de sus superficies y colectivamente se produce el efecto de plasmón de superficie que es detectado por el espectrómetro como un máximo de absorbancia alrededor de 532 nm. En la literatura dichos máximos se asocian con la cantidad de Au en forma de NPs-Au [17, 39-45]. Al estudiar la absorbancia máxima por efecto de plasmón de superficie en función de E_{Ent} , gráfica (c) de la **Figura 12**, se observa que aumenta la cantidad de Au en forma de NPs-Au cuando se incrementa la afluencia E_{Ent} . También se observa que el uso de pulsos con $\lambda = 1064$ nm produce una mayor cantidad de material en forma de NPs-Au que pulsos con $\lambda = 532$ nm. Se ha reportado que al incidir radiación electromagnética con longitud de onda de 330 nm sobre átomos de Au, se produce la excitación de sus electrones ocasionando que estos tengan que hacer transiciones de interbanda para librarse de la energía extra que absorbieron. Este fenómeno es aprovechado en espectroscopia así que la absorbancia a 330 nm se utiliza para determinar la concentración relativa de Au en disoluciones [40, 43, 50-52]. En nuestro caso, en la gráfica (d) de la **Figura 12** se muestra un incremento de la concentración de Au en el coloide con el aumento de E_{Ent} y con el uso de $\lambda = 1064$ nm. Dado que el ancho de los espectros de absorbancia y el corrimiento del máximo de absorpancia por efecto de plasmon dependen de factores como el esparcimiento de la luz por parte de las NPs [30, 41, 52], de la densidad de electrones de la superficie de las NPs junto con la constante dieléctrica del medio [53, 54] y de la estabilidad, agregación e interacción entre las NPs-Au [17, 54, 56-61], entre otros factores, no se estudiara el corrimiento del máximo de absorbancia por efecto del plasmón y el ancho de los espectros.

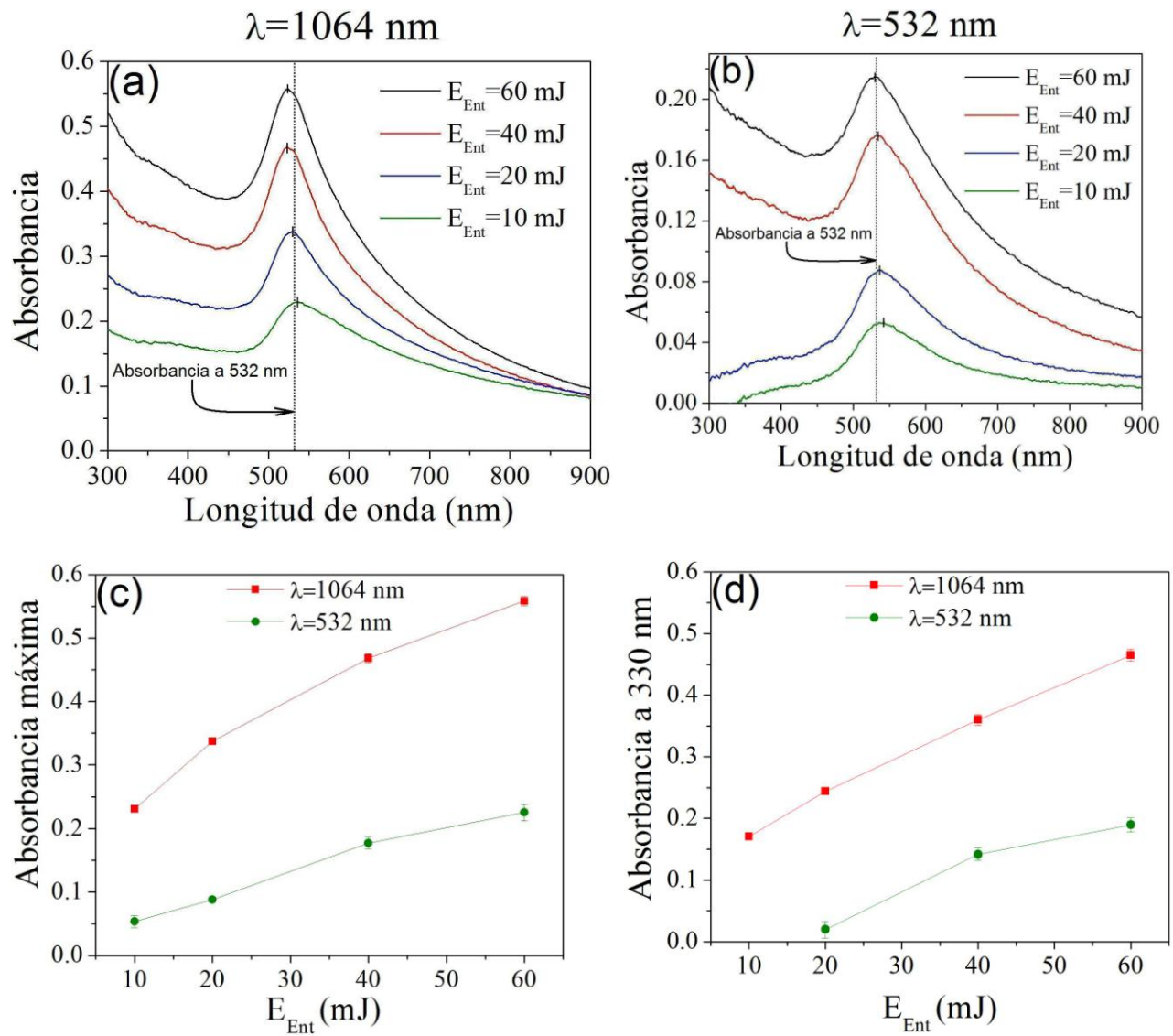


Figura 12: Espectros de absorbancia UV-Vis de los coloides sintetizados con λ de 1064 nm (gráfica (a)) y 532 nm (gráfica (b)). La línea vertical punteada en las gráficas (a) y (b) indica la absorbancia a la longitud de onda de 532 nm. También se muestran las graficas de absorbancia máxima (gráfica (c)) y de absorbancia a 330 nm (gráfica (d)) en función de la energía E_{Ent} .

Al colocar la absorbancia máxima por efecto de plasmón de superficie en función de la absorbancia a 330 nm, se aprecia que existe una correlación lineal $Y = m \cdot X + b$ entre la cantidad de Au extraído y la cantidad de NPs-Au presentes en el etanol, **Figura 13**, por lo podemos considerar que la mayor parte del material extraído durante la ablación se obtuvo en forma de NPs-Au.

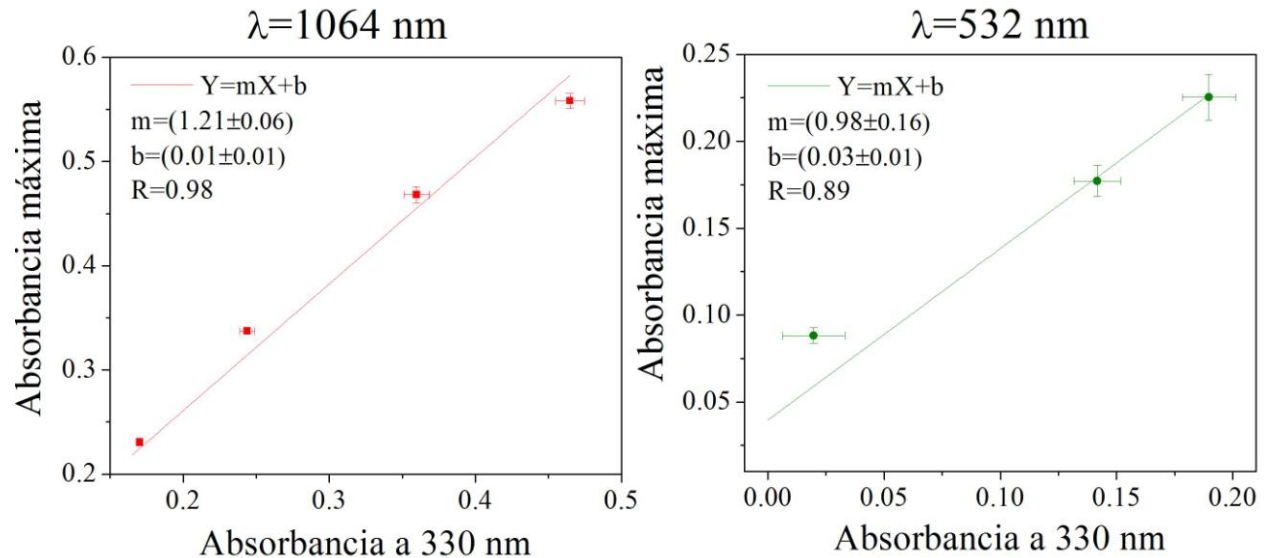


Figura 13: Gráficos de absorbancia máxima (Y) en función de la absorbancia a 330 nm (X) para los coloides sintetizados. Se aprecia mediante un ajuste de $Y = m \cdot X + b$ que existe una dependencia lineal entre estos parámetros, donde $m = (1.21 \pm 0.06)$ y $b = (0.01 \pm 0.01)$ para los coloides sintetizados con 1064 nm y $m = (0.98 \pm 0.16)$ y $b = (0.03 \pm 0.01)$ para los coloides sintetizados con 532 nm. Los coeficientes de correlación de Pearson fueron 0.98 y 0.89 para 1064 y 532 nm respectivamente.

En conclusión, los resultados muestran que el aumento en la afluencia E_{Ent} y el uso de $\lambda = 1064$ nm incrementa la cantidad de Au extraído para la formación de NPs-Au. También se observa que las NPs-Au sintetizadas con $\lambda = 1064$ nm tienen diámetros mayores comparadas con las que se obtienen usando haces con λ de 532 nm. Por último, los estudios de MET mostraron que las NPs-Au sintetizadas con 532 nm son más homogéneas al utilizar haces con λ de 1064 nm.

5.3 Efecto del parámetro número de pulsos del láser en la fabricación de NPs-Au

A continuación se presentan los resultados correspondientes al estudio del efecto que tiene el número de pulsos del láser en la fabricación de NPs-Au y en las características de estas. La discusión se centrará en el análisis de las señales fotoacústicas que se obtuvieron durante la fabricación de NPs-Au y en los resultados de los estudios de espectroscopia UV-Vis realizados a coloides sintetizados a diferente E_{Ent} , λ y número de pulsos del láser.

Mientras se llevó a cabo la fabricación de NPs-Au con distintas E_{Ent} (10, 20, 40 y 60 mJ) y λ (1064 y 532 nm), se obtuvieron señales fotoacústicas con el sensor piezoeléctrico S1 del sistema experimental de la **Figura 2**. Estas señales eran resultado del efecto de piezoelectricidad en el que se basa el funcionamiento del sensor S1 y consistían en variaciones de voltaje en el tiempo que tienen de 0 a 7 Volts de amplitud y son de 1.5 ms de duración. A partir de estas señales se obtuvieron los valores RMS, que se calculan como la raíz cuadrada del promedio aritmético de los cuadrados de los valores de voltaje de las señales fotoacústicas (véase la sección 7.6 del anexo). También se obtuvo el tiempo t_{imp} cuando la burbuja de vapor de etanol que se produce por el efecto fotoacústico durante la ablación golpea la superficie del blanco de Au debido a la compresión del líquido circundante. Esto con la finalidad de estudiar las variaciones de los valores RMS y los tiempos t_{imp} conforme aumentaba el número de pulsos del láser durante la fabricación de NPs-Au. En la **Figura 14** se muestran ejemplos de señales fotoacústicas que se obtuvieron durante la fabricación de NPs-Au con E_{Ent} de 60 mJ, λ de 1064 y 532 nm y con 1 y 2000 números de pulsos del láser. Una primera observación muestra que los valores RMS y t_{imp} varían con respecto a λ y al número de pulsos.

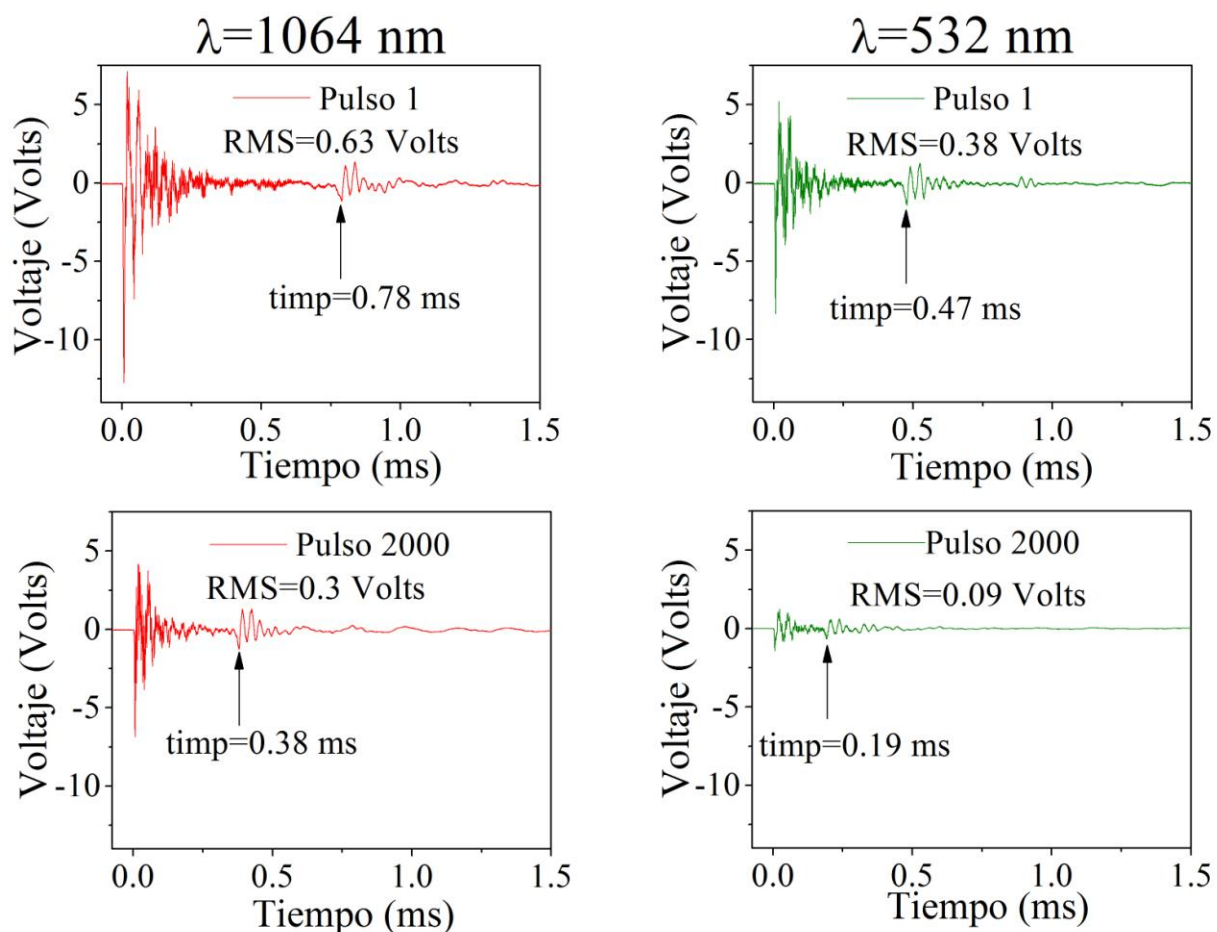


Figura 14: Señales fotoacústicas obtenidas durante fabricación de coloides a E_{Ent} de 60 mJ y con 1 y 2000 pulsos del láser. Los coloides sintetizados con λ de 1064 y 532 nm son de color rojo y verde respectivamente.

Al graficar los valores RMS y t_{imp} en función del número de pulsos del láser, **Figura 15** y **Figura 16**, se observa que ambos decrecen más significativamente en los primeros cientos de pulsos del láser. En dichas gráficas se ha utilizado la misma escala vertical y horizontal para hacer notar cómo cambian los valores RMS y t_{imp} conforme aumenta el número de pulsos del láser y para comparar cuando se utilizan diferentes E_{Ent} y λ durante la fabricación de NPs-Au.

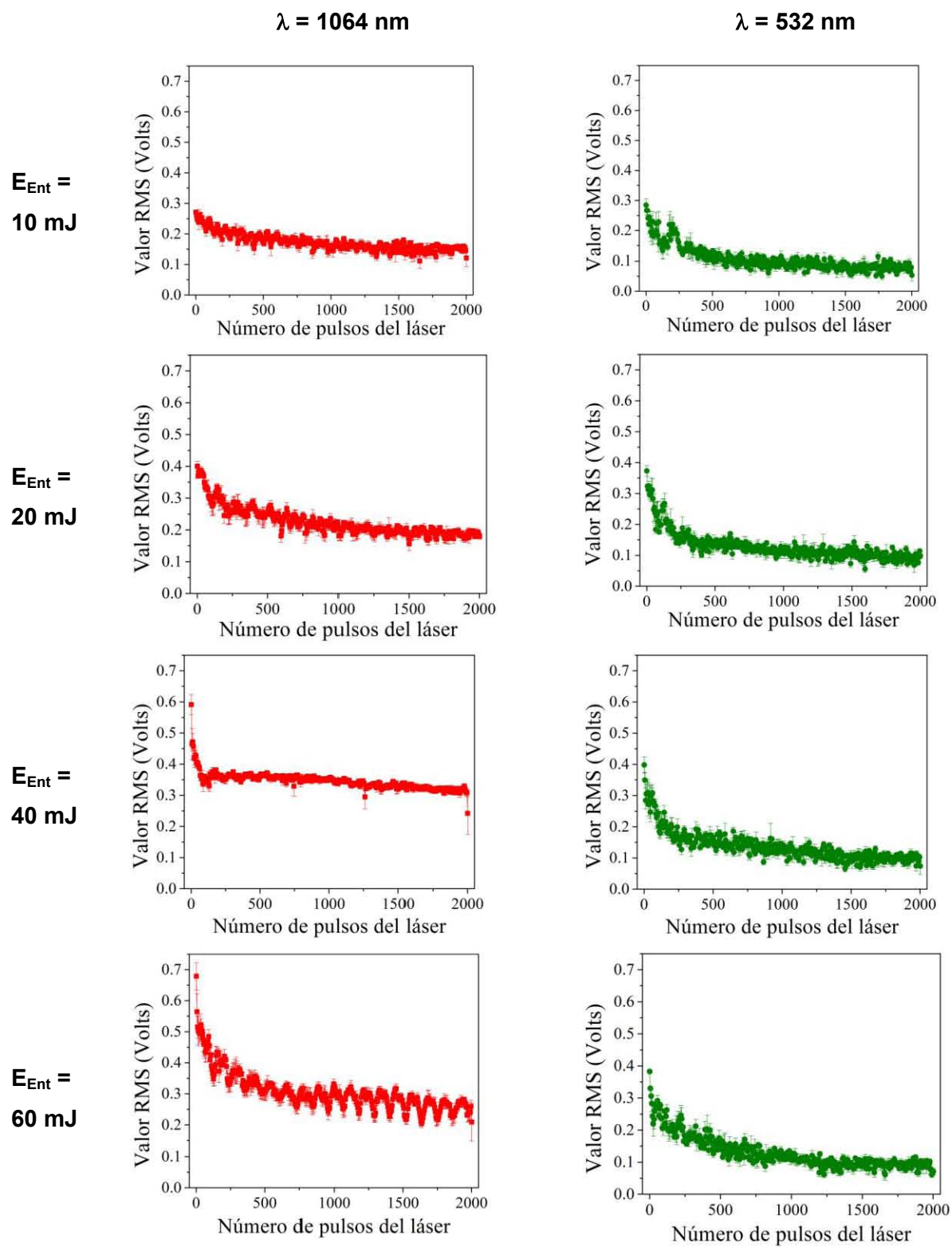


Figura 15: Valores RMS de las señales fotoacústicas en función del número de pulsos del láser para diferente E_{Ent} y λ .

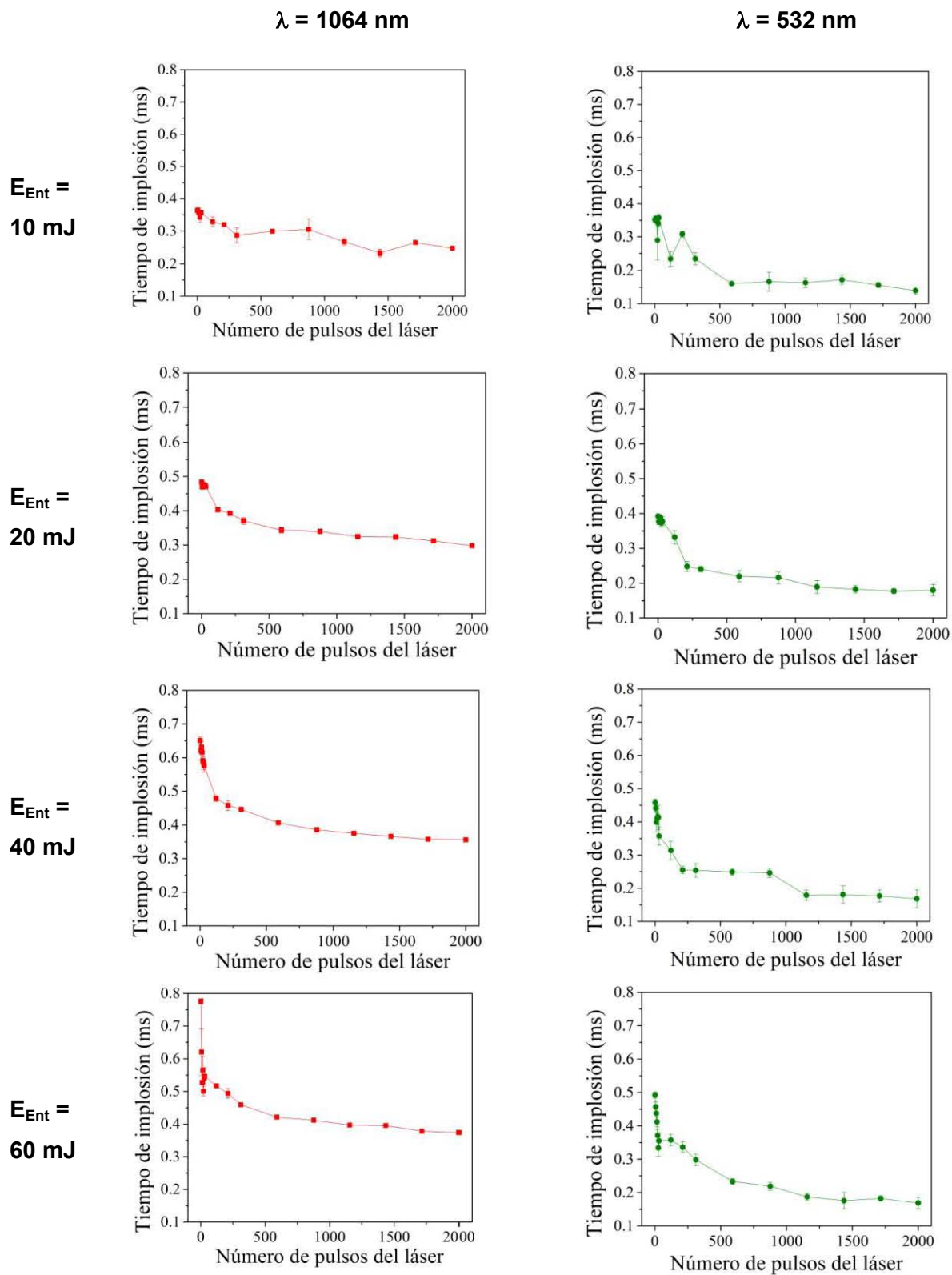


Figura 16: Tiempos t_{imp} en función del número de pulsos del láser para diferente E_{Ent} y λ .

Dado que se ha reportado que el tiempo t_{imp} cuando la burbuja golpea la superficie del blanco debido a la compresión del líquido circundante está relacionado directamente con el tamaño de la burbuja y con la energía que incide sobre la superficie del blanco [106, 166], este comportamiento decreciente de los valores RMS y t_{imp} se atribuye a una disminución de la energía que llega al blanco de Au mientras se incrementa el número de pulsos. Aunque existen efectos extras que pueden provocar la disminución de la afluencia de energía que llega al blanco, se ha reportado que la ablación láser puede ser utilizada para modificar la dureza del blanco [167], se considera que la disminución más significativa durante los primeros cientos de pulsos del láser es causada fundamentalmente por el efecto del material extraído que se encuentra en el camino de los pulsos del láser [118]. Este material, que se encuentra fundamentalmente en forma de NPs-Au, provoca la absorción [124-127] y el esparcimiento de luz del láser [30, 41, 52].

Al graficar para números de pulsos diferentes los valores RMS y t_{imp} en función de la energía de fabricación E_{Ent} , **Figura 17** y **Figura 18**, se observa que estos valores son mayores para $\lambda = 1064$ nm que para $\lambda = 532$ nm. Lo que indica que la cantidad de energía que llega al blanco es mayor para pulsos con $\lambda = 1064$ nm que para pulsos con $\lambda = 532$ nm. Esto está soportado por los resultados obtenidos de los estudios de absorbancia del etanol (**Figura 6**), absorbancia UV-Vis (gráficas **(a)** y **(b)** de la **Figura 12**) y de lo publicado en la literatura especializada [39, 42, 44, 45]. Todos ellos indican que los pulsos láser con longitud de onda de 532 nm presentan mayor absorción, tanto por el etanol como por las NPs-Au, que aquellos pulsos con longitud de onda de 1064 nm. En el caso de $\lambda = 1064$ se puede observar una tendencia general al incremento de los valores de RMS y de t_{imp} con relación a E_{Ent} , tendencia que, como puede verse, se reduce al incrementar el número de pulsos del láser. En el caso de $\lambda = 532$ nm no se observa una tendencia tan clara como en el caso de $\lambda = 1064$ nm para los valores RMS y de t_{imp} en función de E_{Ent} .

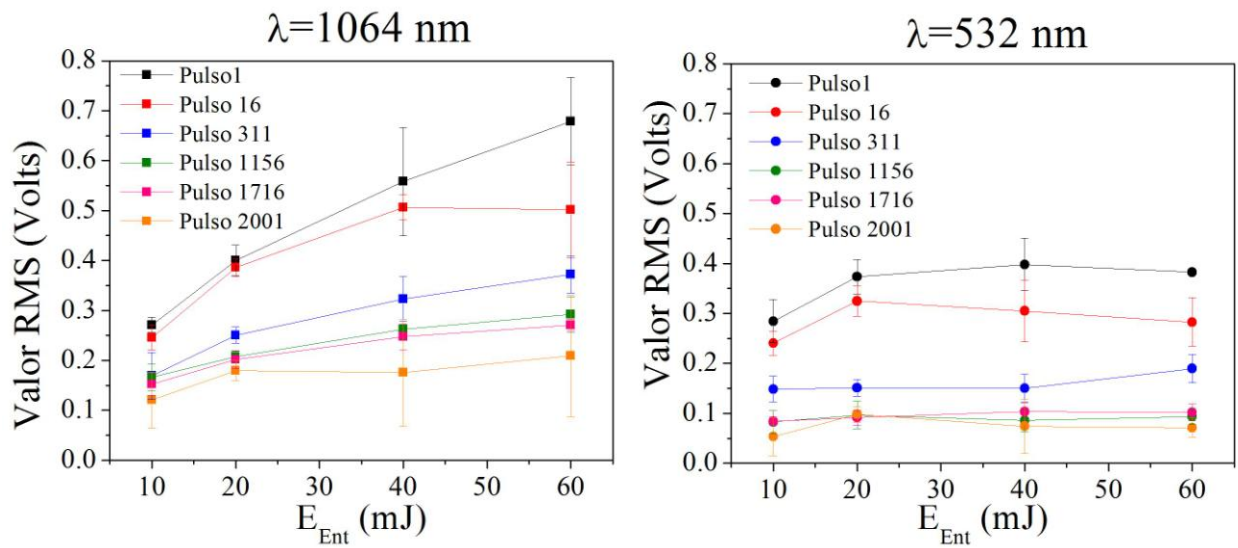


Figura 17: Valores RMS de las señales fotoacústicas en función de E_{Ent} para coloides sintetizados con diferente λ y número de pulsos del láser.

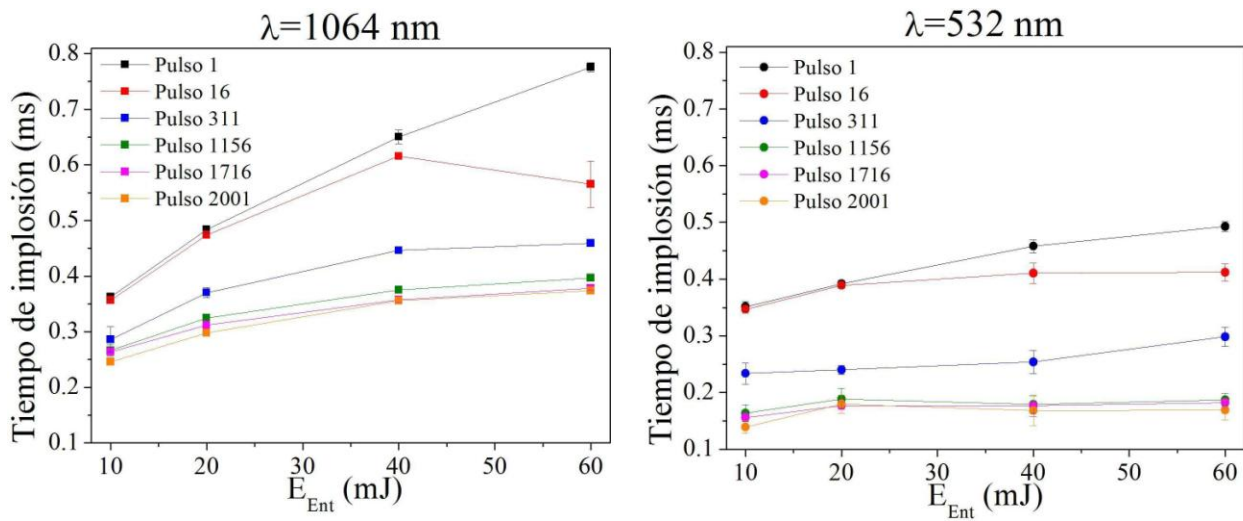


Figura 18: Tiempos t_{imp} de las señales fotoacústicas en función de E_{Ent} para coloides sintetizados con diferente λ y número de pulsos del láser.

Para estudiar los efectos que produce el aumento del número de pulsos del láser en la cantidad de NPs-Au producidas, se realizaron estudios de absorbancia UV-Vis a coloides fabricados a diferente número de pulsos del laser, con E_{Ent} de 60 mJ y con λ de 1064 y 532 nm, y se obtuvieron los valores de absorbancia máxima y absorbancia a 330 nm. A partir de estos valores se realizó el cociente entre la absorbancia máxima y la absorbancia a 330 nm y se colocaron en función del número de pulsos del laser, **Figura 19**. Se obtuvo que dicho cociente no varía conforme aumenta el número de pulsos del láser por lo que de esta manera se puede considerar que el material extraído se obtuvo en forma de NPs-Au. También se aprecia que hay extracción de material del blanco para la formación de NPs-Au a cada pulso del láser y que existe una mayor extracción de material al utilizar $\lambda = 1064$ nm.

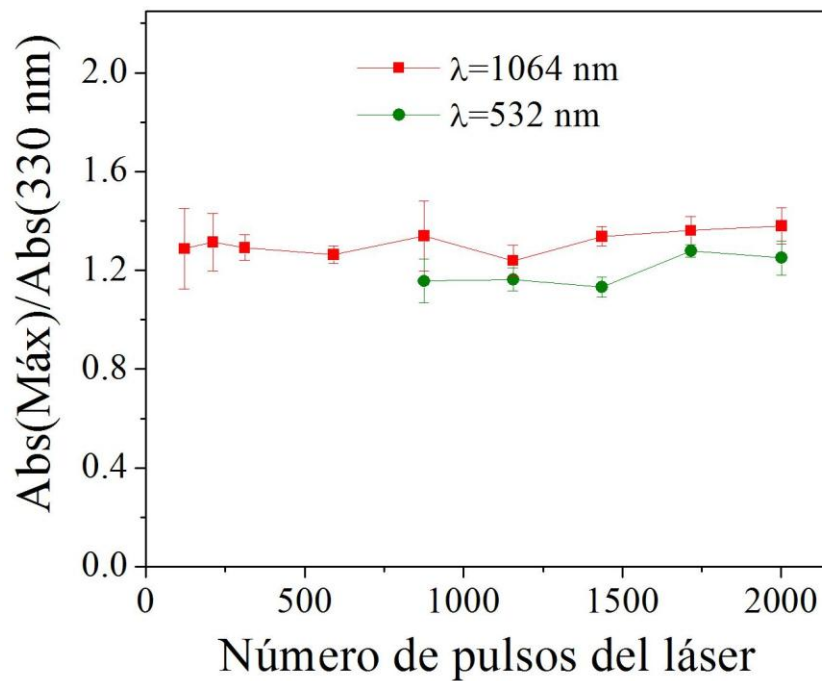


Figura 19: Cociente entre el máximo de absorbancia y la absorbancia a 330 nm en función del número de pulsos del láser. Los coloides fueron sintetizados a distintos números de pulsos del láser, con E_{Ent} de 60 mJ y con λ de 1064 (■) y 532 (●) nm. Los números de pulsos del láser para la fabricación de los coloides fueron de 121, 211, 311, 591, 876, 1156, 1436, 1716 y 2000.

En conclusión, los valores RMS y t_{imp} decrecen más significativamente en los primeros cientos de pulsos del láser, y este comportamiento se atribuye principalmente a una disminución en la fluencia E_{Ent} que llega al blanco de Au. Esta disminución de E_{Ent} es consecuencia del material

extraído que se encuentra en el camino de los pulsos del láser [118], el cual provoca la absorción [124-127] y el esparcimiento de luz del láser [30, 41, 52]. También se obtuvo que la cantidad de afluenca E_{Ent} que llega al blanco cada pulso del láser es mayor para pulsos con $\lambda = 1064$ nm que para pulsos con $\lambda = 532$ nm, lo cual concuerda con resultados en secciones anteriores ya que los pulsos de láser con longitud de onda de 532 nm presentan mayor absorción, tanto por el etanol como por las NPs-Au fabricadas por pulsos anteriores. Por último se observó que existe extracción de material para la fabricación de NPs-Au a cada pulso del láser y que existe una mayor extracción de material al utilizar $\lambda = 1064$ nm.

5.4 Caracterización de coloides de NPs-Au mediante la técnica fotoacústica pulsada de afluencia baja.

En esta sección se pretende mostrar que la técnica fotoacústica pulsada de afluencia baja puede usarse como una herramienta para el estudio de NPs-Au sintetizadas por la ablación láser en líquidos. Para ello, coloides de NPs-Au (sintetizados con λ de 1064 y 532 nm, con E_{Ent} de 60 mJ y con 2000 pulsos del láser) fueron diluidos en etanol en 10 distintas concentraciones (10, 20, ..., 90 y 100%, tal y como se describe en la sección 7.7 del anexo), y para estudiar la cantidad de Au presente en las disoluciones, se les realizaron estudios de espectroscopia de absorción atómica, véase la sección 4. Los resultados de estos análisis se obtuvieron numéricamente en cantidades de miligramos de oro por litro (mg/L). También, cada uno de los coloides diluidos fue analizado por absorbancia UV-Vis y por fotoacústica pulsada de afluencia baja. El objetivo de estos estudios fue comparar los resultados de las técnicas de espectroscopia absorbancia UV-Vis, fotoacústica pulsada y de espectroscopia de absorción atómica para comprobar si la técnica de ablación láser pulsada de afluencia baja puede utilizarse para detectar NPs-Au.

Al realizar los estudios de absorbancia UV-Vis y de espectroscopia de absorción atómica, se obtuvieron las gráficas de la **Figura 20** y **Figura 21**. En ellas se muestran los espectros de absorbancia UV-Vis con sus respectivas concentraciones de Au en mg/L que fueron detectadas por la espectroscopia de absorción atómica. No se colocó la gráfica del espectro correspondiente a la concentración 0 mg de Au por litro debido a que la capacidad del espectrómetro HR4000CG-UV-NIR de la firma Ocean Optics no permitió obtener espectros de etanol sin NPs-Au. En ambas gráficas el máximo de absorbancia aumenta conforme se incrementa la concentración de Au presente en las disoluciones. También se aprecia que la

absorbancia máxima es mayor para los coloides sintetizados con $\lambda=1064$ nm. Dado que el ancho de los espectros de absorbancia y el corrimiento del máximo de absorbancia por efecto de plasmon dependen de factores como el esparcimiento por parte de las NPs [30, 41, 52], de la densidad de electrones de la superficie de las NPs junto con la constante dieléctrica del medio [53, 54] y de la estabilidad, agregación e interacción entre las NPs-Au [17, 54, 56-61], entre otros factores, no se estudiara el corrimiento del máximo de absorbancia por efecto del plasmón y el ancho de los espectros.

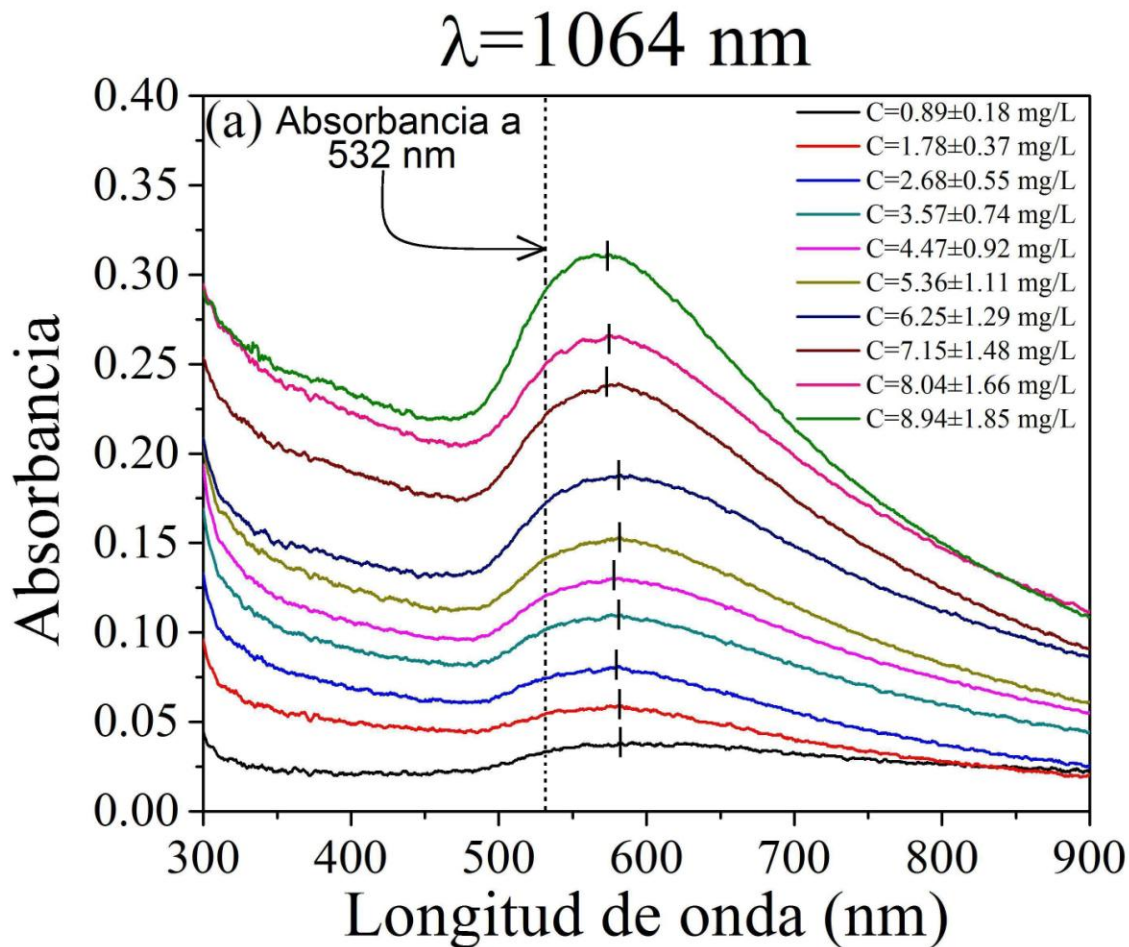


Figura 20: Espectros de absorbancia UV-Vis de los coloides diluidos en etanol junto con sus concentraciones de Au en mg/L. Las concentraciones en mg de Au por litro fueron obtenidas a partir de los estudios de espectroscopía de absorción atómica. Los coloides fueron sintetizados con 2000 pulsos del láser, con E_{Ent} de 60mJ y con $\lambda = 1064$ nm.

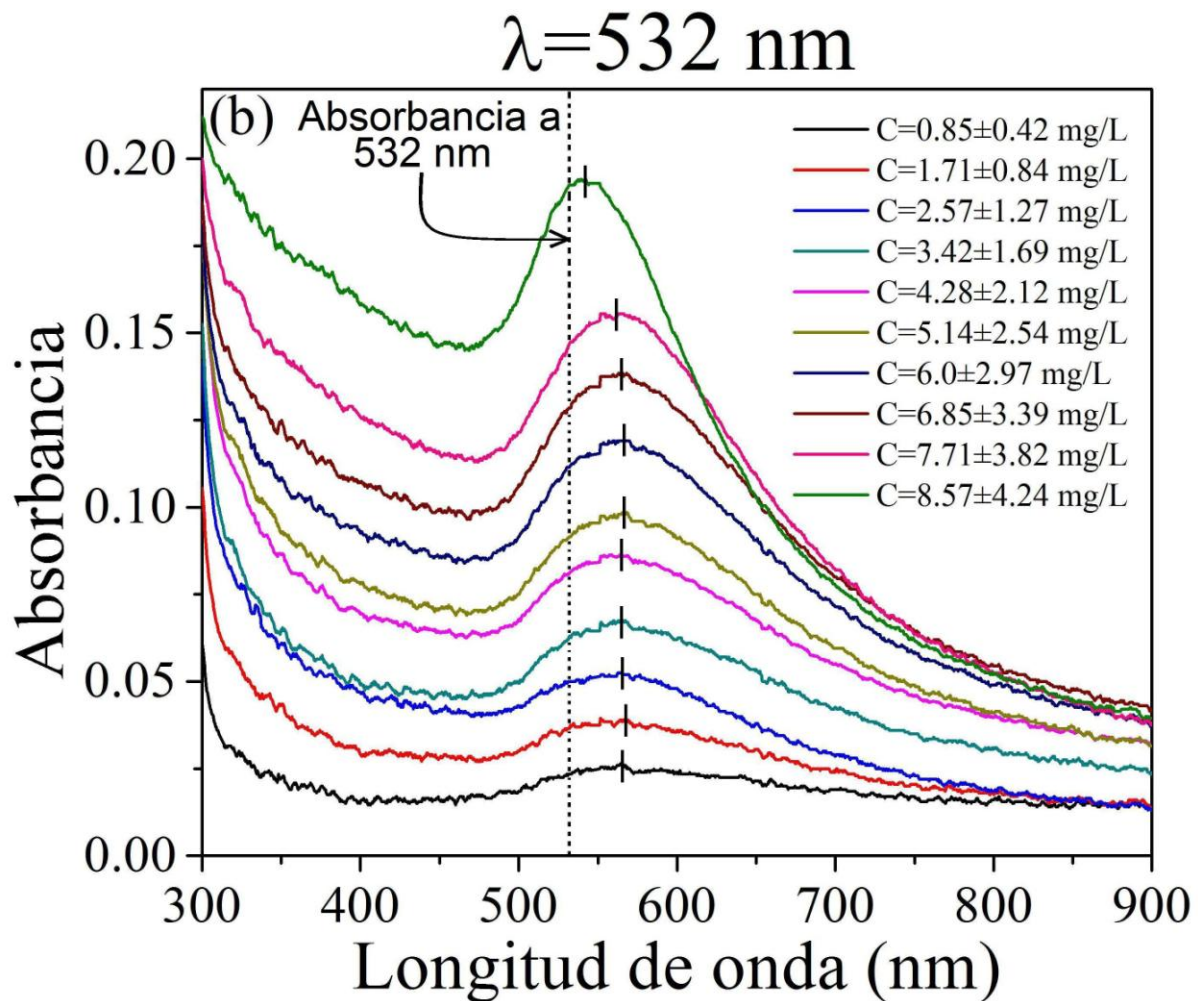


Figura 21: Espectros de absorbancia UV-Vis de los coloides diluidos en etanol junto con sus concentraciones de Au en mg/L. Las concentraciones en mg de Au por litro fueron obtenidas a partir de los estudios de espectroscopía de absorción atómica. Los coloides fueron sintetizados con 2000 pulsos del láser, con E_{Ent} de 60mJ y con $\lambda = 532 \text{ nm}$.

Al realizar el cociente entre los valores de la absorbancia máxima por efecto de plasmón de superficie y los valores de la absorbancia a 330 nm, se obtuvo la gráfica de la **Figura 22**. Por cuanto el numerador está relacionado con la concentración de NPs-Au [17, 39-45] y el denominador con la concentración de Au en disoluciones [40, 43, 50-52], podemos considerar que el material extraído durante la fabricación de los coloides se obtuvo fundamentalmente en forma de NPs-Au.

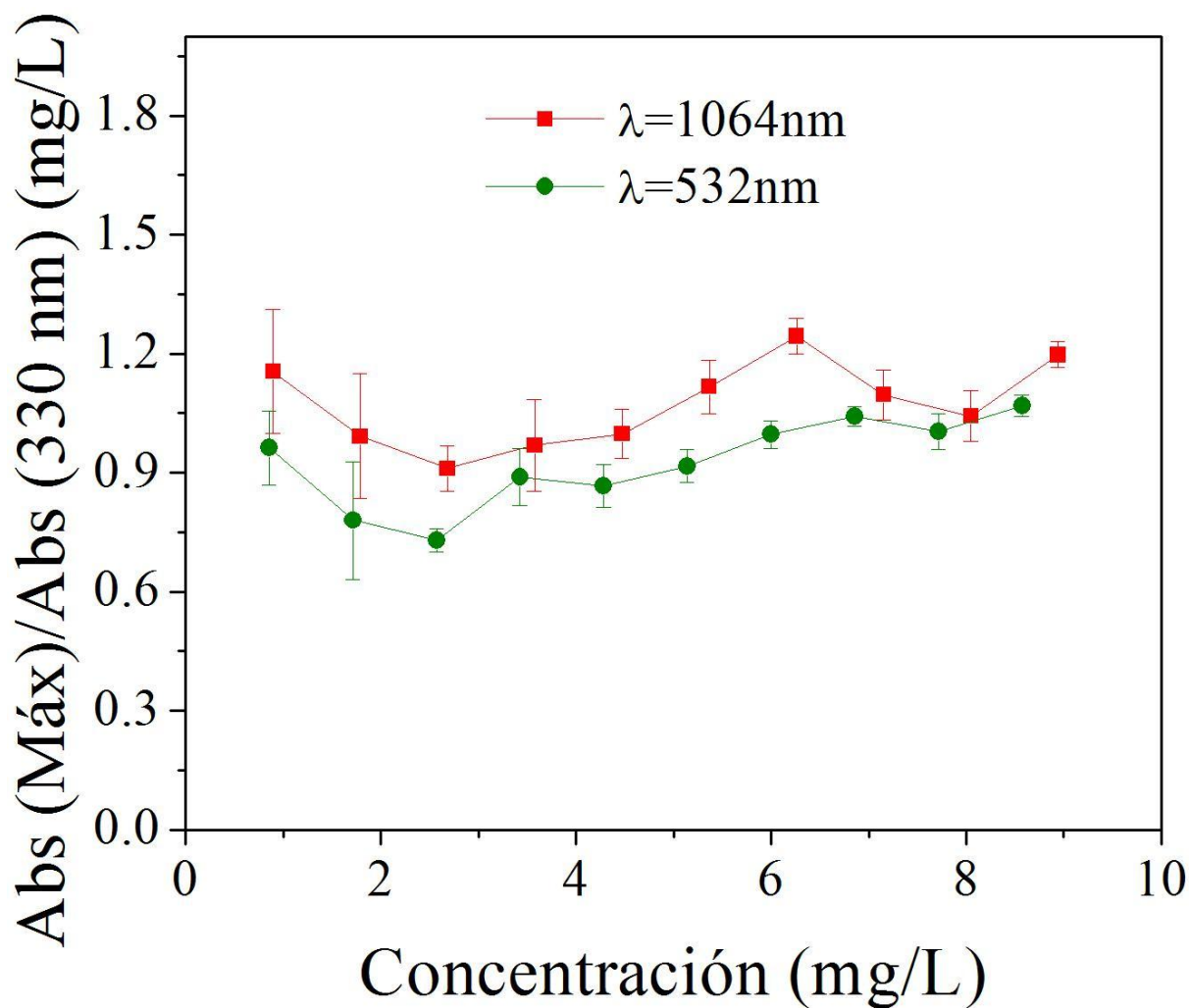


Figura 22: Cociente entre el máximo de absorbancia y la absorbancia a 330 nm en función de la concentración de mg de Au por litro. Los coloides fueron sintetizados con 2000 números de pulsos del láser, con E_{Ent} de 60 mJ y con λ de 1064 (■) y 532 (●) nm.

Al colocar los valores de absorbancia máxima (Y) en función de las concentraciones obtenidas por la técnica espectroscopía de absorción atómica (X), **Figura 23**, se aprecia que existe una dependencia del estilo $Y = m \cdot X + b$ entre ambos parámetros. Esto confirma que los valores de absorbancia máxima determinan la concentración relativa de Au en forma de NPs-Au.

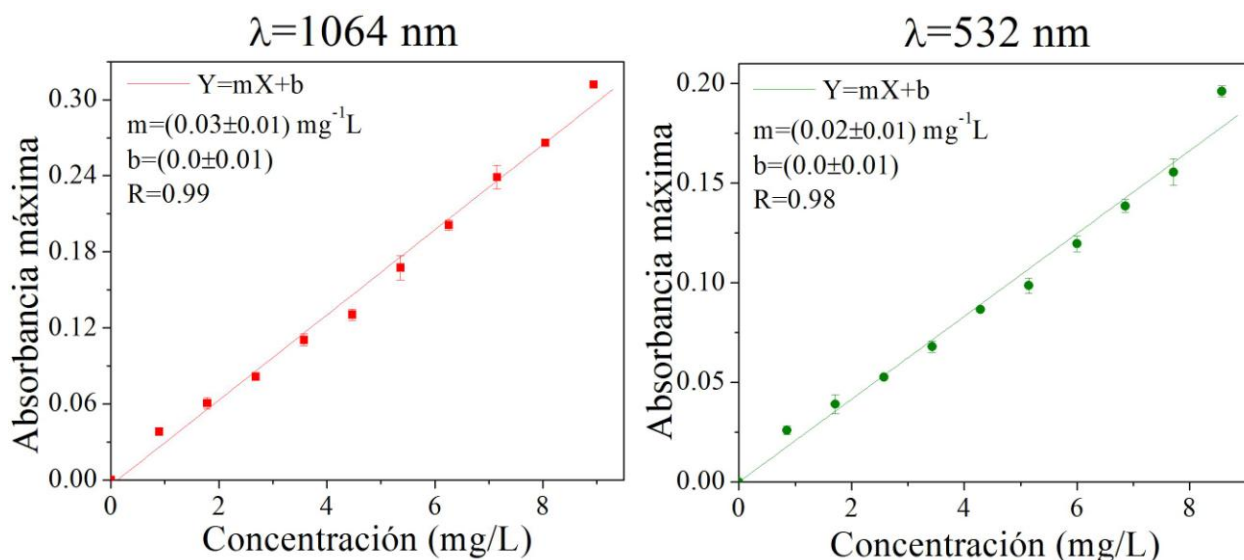


Figura 23: Gráficos de absorbancia máxima (Y) en función de concentración (X) para los coloides diluidos. Se aprecia que existe una dependencia lineal entre éstos parámetros mediante un ajuste $Y = m \cdot X + b$ donde $m = (0.03 \pm 0.01) \text{ mg}^{-1}\text{L}$ y $b = (0.0 \pm 0.01)$ para los coloides sintetizados con λ de 1064 nm y $m = (0.02 \pm 0.01) \text{ mg}^{-1}\text{L}$ y $b = (0.0 \pm 0.01)$ para los coloides sintetizados con λ de 532 nm . Los coeficientes de correlación de Pearson fueron de 0.99 para 1064 nm y de 0.98 para 532 nm .

Los mismos coloides diluidos fueron sometidos a estudios de fotoacústica pulsada de afluencia baja, y los resultados de esta técnica se compararon con los resultados de la espectroscopía UV-Vis. Los estudios de fotoacústica pulsada de afluencia baja consistieron en colocar los coloides diluidos en la cubeta C2 del sistema experimental de la **Figura 5** y adquirir señales con el sensor S2 mientras los coloides eran irradiados con pulsos sin enfocar de $\lambda=532 \text{ nm}$ y a baja afluencia (3.9 mJ/cm^2). Esto con la finalidad de obtener sus valores RMS, véase la sección **7.6** del anexo. En la **Figura 24** se muestran ejemplos de señales adquiridas durante los estudios. Una primera observación muestra que los valores RMS varían con respecto a λ y a la cantidad de Au presente en forma de NPs-Au en la disolución.

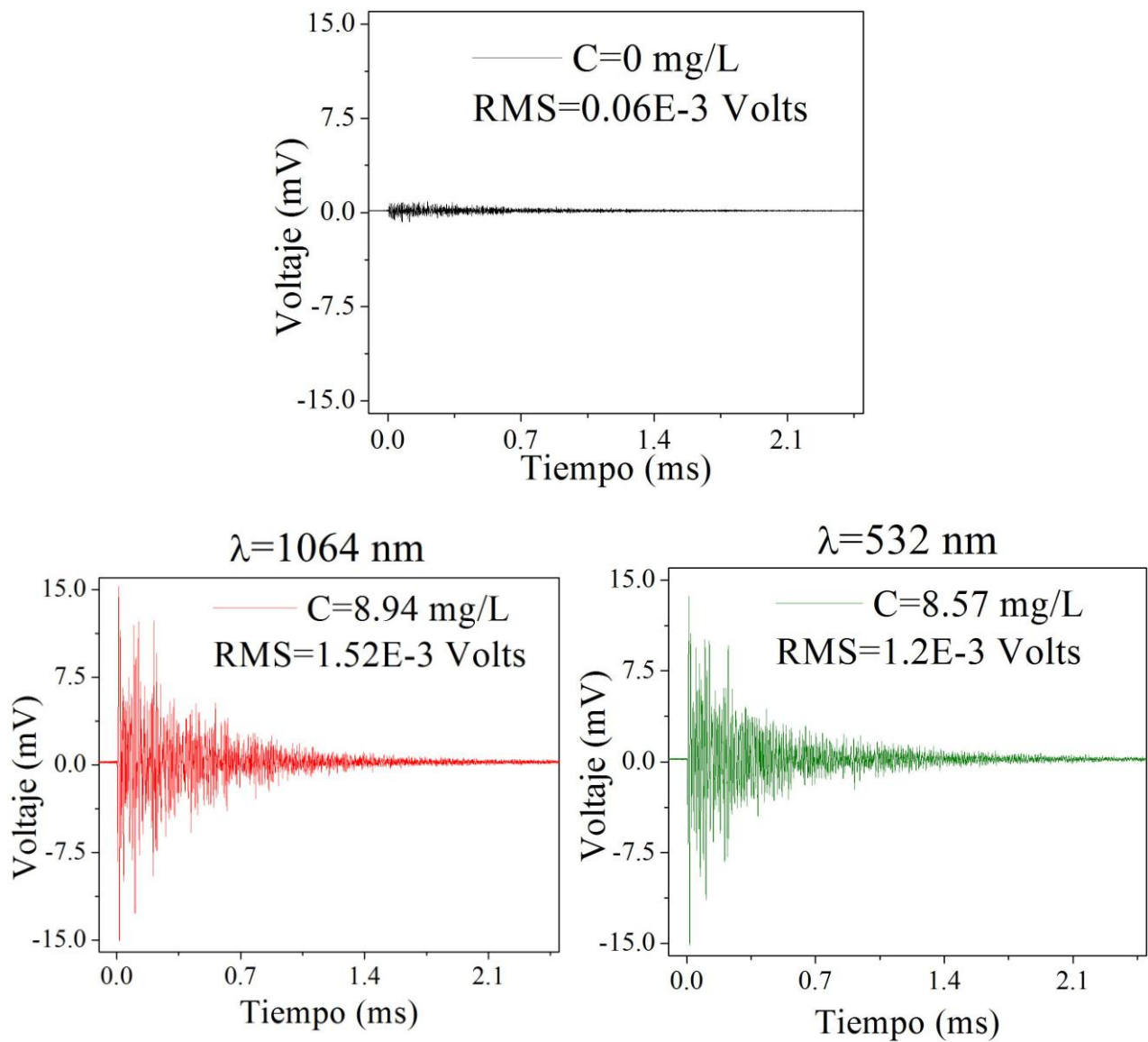


Figura 24: Señales obtenidas con el sensor S2 durante los estudios de fotoacústica pulsada de afluencia baja. La gráfica superior que se encuentra en color negro representa la señal obtenida al realizar el estudio a etanol sin NPs-Au. Los coloides fueron sintetizados a E_{Ent} de 60 mJ y con λ de 1064 nm y 532 nm.

Los valores de absorbancia máxima de los coloides diluidos se pusieron en función de los valores RMS de las señales fotoacústicas, **Figura 25**. Se aprecia que los valores RMS incrementan conforme a la absorbancia máxima y por ende a la concentración de NPs-Au presente en las disoluciones [40, 43, 50-52]. También puede observarse que ambos parámetros describen un comportamiento que sugiere la dependencia del estilo $Y = m \cdot X + b$. Se ha reportado que al exponer coloides de NPs a radiación pulsada de afluencia baja, las señales

fotoacústicas son el resultado de efectos termoelásticos de las NPs y del solvente [163]. Cuando las NPs absorben la radiación, estas elevan su temperatura y transfieren el calor al medio líquido dando como resultado expansiones térmicas que producen ondas de presión [160]. También se ha reportado que la amplitud de las señales presenta una relación proporcional a la concentración de NPs en el coloide [164]. Esto último sugiere que las señales fotoacústicas son capaces de aportar información sobre la cantidad de NPs-Au presentes en el coloide.

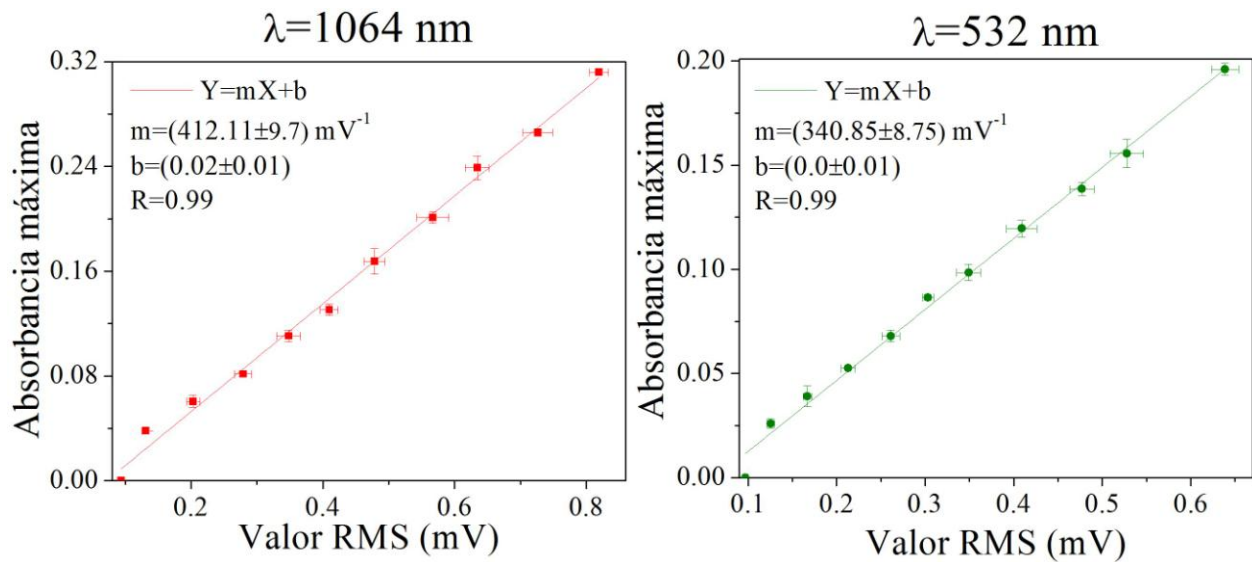


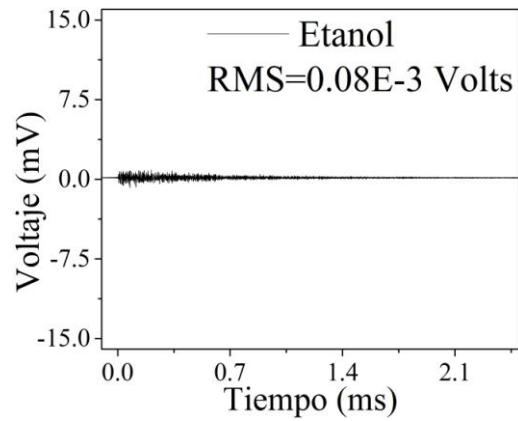
Figura 25: Gráficos de absorbancia máxima (Y) en función de los valores RMS (X) para los coloides diluidos. Existe una dependencia lineal entre éstos parámetros mediante un ajuste $Y = m \cdot X + b$ donde $m = (412.11 \pm 9.7) \text{ mV}^{-1}$ y $b = (0.02 \pm 0.01)$ para los coloides sintetizados con **1064 nm y $m = (340.85 \pm 8.75) \text{ mV}^{-1}$ y $b = (0.0 \pm 0.01)$ para los coloides sintetizados con **532 nm**. Los coeficientes de correlación de Pearson fueron ambos de **0.99** para **1064 nm** y para **532 nm**.**

Al observar los valores numéricos de m y b , junto con los respectivos coeficientes de correlación de Pearson de las aproximaciones lineales de la **Figura 25** se deduce que solo es necesario conocer un valor de concentración de Au para calibrar la técnica de fotoacústica pulsada de afluencia baja debido a que el valor b de la intersección con el eje Y se considera cercano a cero. Es decir, se considera que cuando no hay presencia de NPs-Au disueltas, las amplitudes RMS de las SFs producto de la fotoacústica pulsada de afluencia baja en el etanol son despreciables en comparación con aquellas que se reciben cuando hay NPs-Au disueltas, tal y

como puede verse en la **Figura 24**. Por lo que la técnica pudo ser utilizada para determinar la relación de concentración de NPs-Au disueltas en etanol.

Basándonos en los resultados que se tienen hasta ahora, a continuación se utiliza la fotoacústica pulsada de afluencia baja para detectar la concentración de NPs-Au en coloides sintetizados con diferente número de pulsos del láser.

Coloides sintetizados con E_{Ent} de 60 mJ, con λ de 1064 y 532 nm y a distintos números de pulsos del láser (121, 211, 311, 591, 876, 1156, 1436, 1716 y 2000) fueron sometidos a estudios de fotoacústica pulsada de afluencia baja. En la **Figura 26** se muestran ejemplos de señales adquiridas durante los estudios. Una primera observación muestra que los valores RMS varían con respecto a λ y al número de pulsos de fabricación de los coloides.



$\lambda = 1064 \text{ nm}$

$\lambda = 532 \text{ nm}$

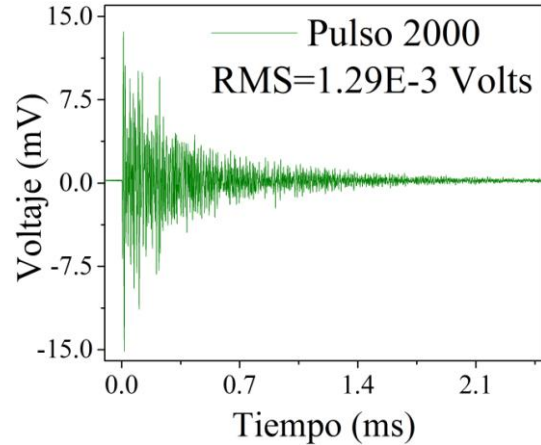
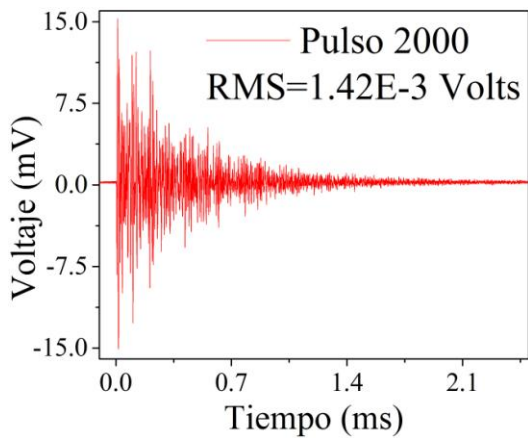
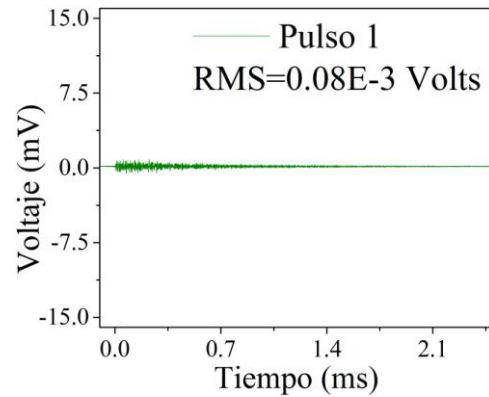
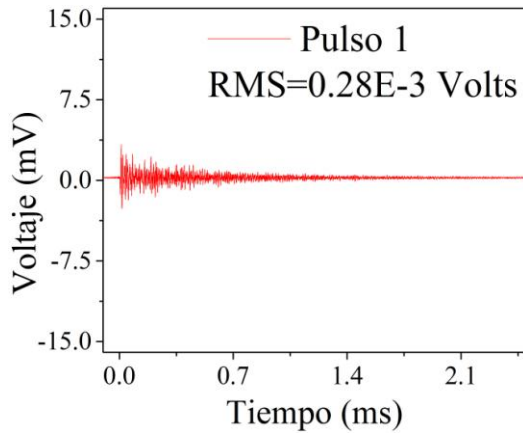


Figura 26: Señales obtenidas con el sensor S2 durante los estudios de fotoacústica pulsada de afluencia baja. La gráfica superior que se encuentra en color negro representa la señal obtenida al realizar el estudio a etanol sin NPs-Au. Los coloides fueron sintetizados a E_{Ent} de 60 mJ, con 1 y 2000 pulsos del láser y con λ de **1064 nm** y **532 nm**.

Al colocar los valores de absorbancia máxima (Y) en función de los valores RMS (X), **Figura 27**, se aprecia que entre ambos parámetros existe una dependencia del estilo $Y = m \cdot X + b$. Lo cual indica que las señales fotoacústicas detectan cambios en la cantidad de NPs-Au presentes en coloides sintetizados a diferente número de pulsos del láser.

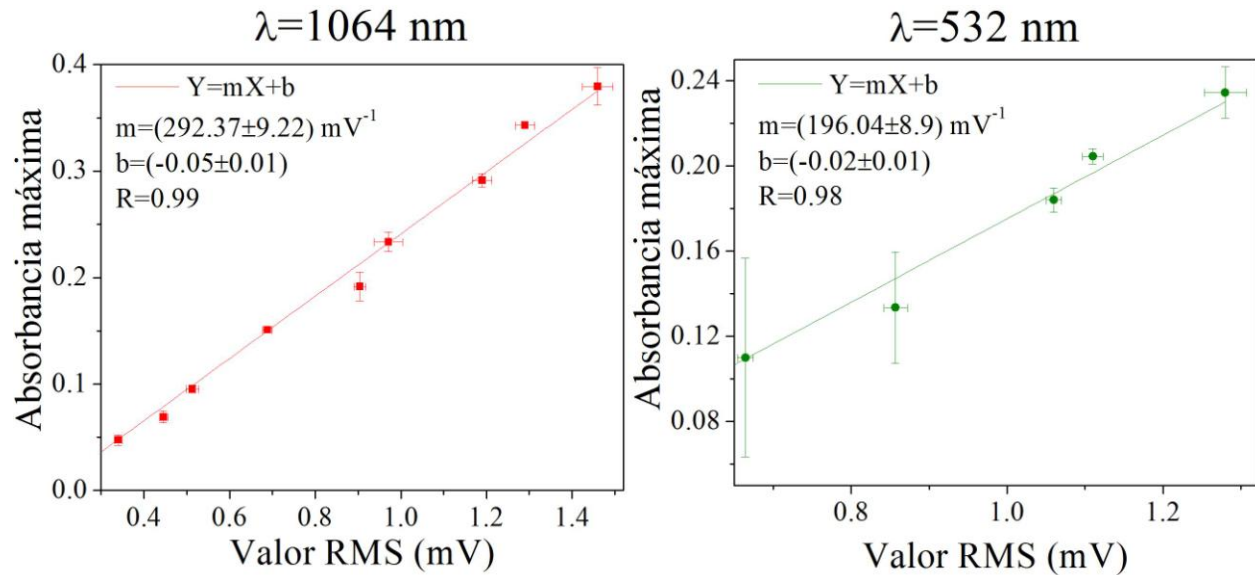


Figura 27: Gráficos de absorbancia a 330 nm (Y) en función de los valores RMS (X) para los coloides sintetizados a diferente número de pulsos del láser. Se aprecia mediante un ajuste de $Y = m \cdot X + b$ que existe una dependencia lineal entre éstos parámetros; donde $m = (292.37 \pm 9.22) \text{ mV}^{-1}$ y $b = (-0.05 \pm 0.01)$ para los coloides sintetizados con 1064 nm y $m = (196.06 \pm 8.9) \text{ mV}^{-1}$ y $b = (-0.02 \pm 0.01)$ para los coloides sintetizados con 532 nm. Los coeficientes de correlación de Pearson fueron 0.99 y 0.98 para 1064 y 532 nm respectivamente.

Al tomar los valores de la absorbancia máxima de la **Figura 27** y convertirlos en valores de concentraciones de Au en mg/L a partir de la gráfica de la **Figura 23**, se obtuvieron las graficas de la **Figura 28** en donde se muestra a la concentración de Au en forma de NPs-Au presentes en coloides fabricados a diferente número de pulsos del láser. Como puede apreciarse, para coloides sintetizados con números de pulsos menores a 500 y con λ de 1064 nm, la concentración de Au en mg/L parece no ser lineal y no pasar por cero. Con base en los resultados de la sección 5.3, este comportamiento se atribuye a que conforme aumenta el número de pulsos del laser con que se fabrican los coloides de NPs-Au, la extracción es diferente por la presencia de NPs-Au sintetizadas por pulsos anteriores que disminuyen la

afluencia de la luz del láser por absorción [124-127] y por esparcimiento [30, 41, 52]. En [83] se reporta que efectivamente la presencia de NPs-Au en coloides sintetizados a diferente número de pulsos del láser cambia de manera significativa dentro de los primeros cientos de pulsos. Un estudio realizado a coloides sintetizados a números de pulsos del láser menores a 500 haría ver que la gráfica de la **Figura 28** efectivamente pasa por cero sólo que en éste régimen (número de pulsos menores a 500) la extracción de Au y la presencia de NPs-Au en el coloide no presentan un comportamiento lineal.

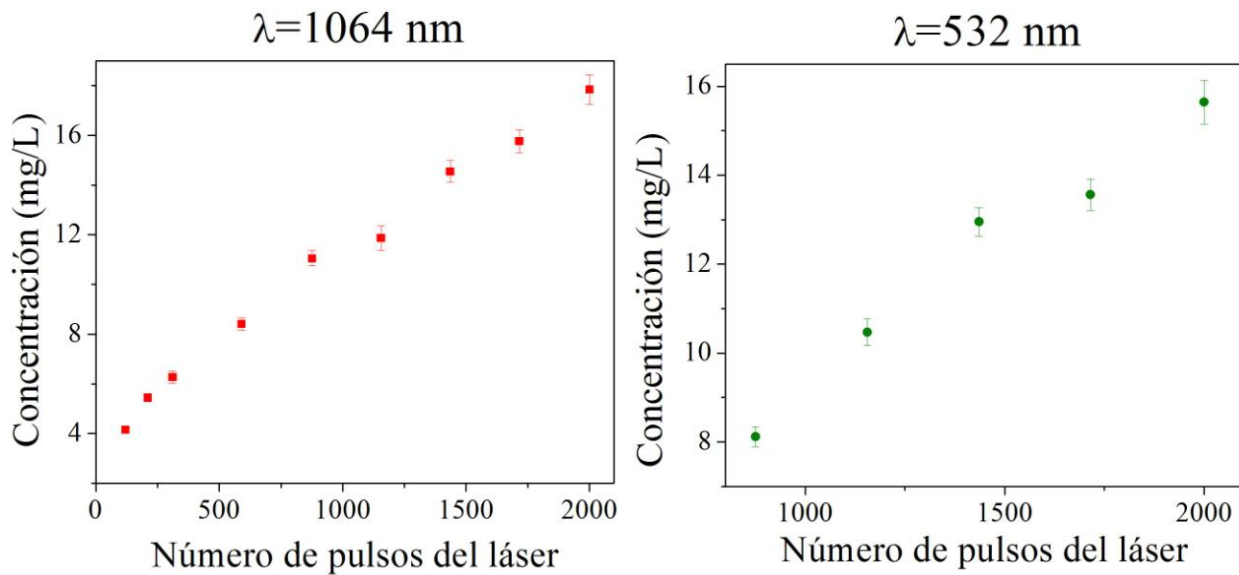


Figura 28: Gráficos de concentración (mg/L) en función del número de pulsos de fabricación de los coloides. Los coloides fueron sintetizados con E_{Ent} de 60 mJ y λ de **1064** y **532** nm y a diferente número de pulsos del láser.

En conclusión, teniendo curvas como las mostradas en la **Figura 23** y realizando estudios de espectroscopía UV-Vis y fotoacústica pulsada de afluencia baja a coloides sintetizados a diferente número de pulsos del láser, las señales fotoacústicas pueden ser utilizadas para determinar la relación de concentración de NPs-Au; y si se utiliza el efecto fotoacústico “in situ” y en tiempo real durante la fabricación de coloides, tal y como se propone en [83], las señales obtenidas mientras ocurre la fabricación pueden aportar información sobre la cantidad de material que es extraído en forma de NPs-Au por cada pulso del láser (eficiencia de ablación [116]) y por tanto la concentración de NPs-Au en éstos coloides.

6 Conclusiones

- Mediante la técnica de la ablación láser en líquidos se sintetizaron NPs-Au en etanol, las cuales presentaron formas en mayoría esféricas.
- Los estudios de transmitancia realizados al etanol mostraron que existen pérdidas de la energía E_{Ent} de fabricación de las NPs-Au. Dichas pérdidas aumentan con el incremento de E_{Ent} y son mayores al utilizar pulsos con $\lambda=532$ nm. Por ello es conveniente utilizar longitudes de onda distintas a 532 nm si se desea tener una extracción mayor de material para la formación de NPs-Au.
- Se obtuvo que los pulsos de láser con $\lambda = 532$ nm producen NPs-Au de menor tamaño promedio y mejor homogeneidad en la distribución de tamaño, que los pulsos utilizados con $\lambda = 1064$ nm. Por su parte, los pulsos con $\lambda = 1064$ nm permitieron obtener mayores concentraciones de NPs-Au que los pulsos con $\lambda = 532$ nm. Con pulsos de $\lambda = 1064$ nm se obtuvieron concentraciones de 9.0 ± 0.3 miligramos de Au por litro y con $\lambda = 532$ nm se obtuvieron concentraciones de 8.5 ± 0.2 miligramos de Au por litro. El aumento de la energía E_{Ent} conlleva a un incremento en homogeneidad y en concentración de las NPs-Au.
- A partir de las señales fotoacústicas adquiridas durante la fabricación de NPs-Au se obtuvieron los tiempos t_{imp} en donde la burbuja producida por el efecto fotoacústico implota sobre la superficie del blanco. Dado que dicho tiempo t_{imp} está relacionado con el radio y la energía que da origen a la burbuja, las señales fueron utilizadas para estudiar los cambios en la energía que incide en el blanco de Au durante la fabricación de NPs-Au. Los comportamientos de las amplitudes RMS y los valores de t_{imp} de las señales fotoacústicas mostraron que la extracción de material durante la fabricación de NPs-Au presenta cambios que son más evidentes dentro de los primeros cientos de pulsos del láser. Estos cambios se atribuyen a las pérdidas que sufre E_{Ent} durante la fabricación al atravesar el etanol con NPs-Au sintetizadas por pulsos anteriores.
- Se mostró que las señales fotoacústicas pueden ser utilizadas para el estudio de NPs-Au sintetizadas por ablación láser en líquidos ya que permitieron obtener información sobre la relación de concentración de NPs-Au presentes en coloides sintetizados a diferente número de pulsos del láser y en coloides diluidos en etanol.

Como trabajo futuro, podríamos utilizar el análisis de baja energía para calibrar concentraciones de coloides detectando las señales acústicas. Necesitaríamos medir las señales para diferentes concentraciones, medidas a su vez por espectroscopía de absorción atómica y hacer una curva de calibración. De esta forma, en el laboratorio podríamos tener la concentración de una manera rápida, sin utilizar equipos sofisticados que además no están en nuestro laboratorio.

7 Anexos

7.1 Configuración del programa “Spectra Suite”

Antes de iniciar la toma de espectros se deben alinear las fibras ópticas del sistema experimental de la **Figura 29** de tal manera que en el modo “Intensity” de adquisición del programa “Spectra Suite” se tenga un máximo lo más grande posible (5000 es el óptimo). A continuación se indican los parámetros utilizados para la toma de espectros de absorbancia, así como el procedimiento de operación del espectrómetro:









Tiempo de integración, que representa el tiempo de toma de espectros: 2 segundos.


Espectros promedios, que representa el número de espectros a promediar: 10.

Smoothing, que representa que cada punto de la gráfica es un promedio de 7 valores adquiridos: 7.

Gamma, que representa el rango de longitud de onda de visualización de la gráfica: 300 nm-900 nm.

Procedimiento de operación

- Se enciende la lámpara del espectrómetro y se espera de 20 a 30 minutos.
- Se ejecuta el programa “Spectra Suite”  y se establecen los parámetros antes mencionados (Tiempo de integración, espectros promedios, smoothing, etc.).
- Se toma un espectro “Base”, en nuestro caso es el etanol sin NPs-Au, y al finalizar se guarda como tal ejecutando el icono del foco de encendido .
- Se toma el espectro del ruido eléctrico. Este se obtiene tapando la fibra óptica que recibe la luz de la lámpara. Al finalizar se guarda como tal ejecutando el icono del foco apagado .
- Se selecciona el tipo de gráfica que se desea (en nuestro caso se selecciona el icono  de absorbancia) y se inicia la toma del espectro con el ícono “Play and stop” . Existen 3 iconos “Stop” , “Play continuous”  y “Play and stop” . El primero detiene la toma de espectros, el segundo toma espectros de manera continua y el tercero detiene la toma de espectro luego de su adquisición.

- Para guardar el espectro se selecciona el icono “Floppy disk” , se selecciona el lugar donde se guardan los datos y se elige el tipo de archivo generado (en nuestro caso será un archivo de texto llano con la extensión de archivo .txt).
- Antes de iniciar con la toma de espectros experimentales, se debe tener el sistema alineado y ésto se comprueba tomando un espectro de absorción de la lámpara del espectrofotómetro (es decir sin muestra alguna) y tomar nota del pico máximo de dicho espectro. Si el pico es de alrededor de 4×10^3 en nuestro caso se considera que el sistema está bien alineado (5000 es el óptimo).
- Para la toma de espectros, las muestras deben ser colocadas en cubetas de cuarzo para espectroscopía ultravioleta-visible (en nuestro caso cuentan con una capacidad de 3.5 mL y una base cuadrada de 1 cm de lado) lavadas cuidadosamente con agua y etanol. Dichas cubetas no deben ser sometidas a baño ultrasónico o a enjuague con jabón que pueda dismantelar sus bordes.

7.2 Configuración del generador de retardos Berkeley Nucleonics Corporation Modelo 575

Con el generador de retardos se logra controlar el momento de disparo, así como el número de pulsos del láser. También se genera una señal que da la orden al osciloscopio de guardar las señales fotoacústicas de la ablación. La configuración por canales del osciloscopio se da en la



Tabla 3. Una vez configurados los canales de acuerdo al experimento deseado, se pulsa para que el generador de retardos comience a emitir las señales.

Tabla 3: Configuración del generador de retardos.



Canal: A	
Habilitado	Este canal genera 4101 pulsos cuadrados a una frecuencia 10Hz tomando como referencia a T_0 , dichos pulsos cuentan con un ancho de $10\mu\text{s}$ y con una separación de $0\mu\text{s}$ con respecto a los de T_0 que es una señal interna del generador cuya frecuencia es 10Hz. El canal será el encargado de enviar la señal a la lámpara del láser.
Mode: Burst	
Burst : 4101 pulse	
Wait: 0 pulse	
Synv Source: T_0	
Width: 0.000010	
Delay: 0.000000	
Pol: Active High	






Out: TTL/CM05	
Canal: B	
Habilitado	Este canal espera 100 pulsos de T_0 y enseguida genera pulsos cuadrados a una frecuencia de 5Hz tomando como referencia al mismo T_0 . Dichos pulsos cuentan con un ancho de $10\mu\text{s}$ y con una separación de $265\mu\text{s}$ con respecto a los de T_0 . Este canal será el encargado de enviar la señal al Q-switch del láser para que este emita pulsos láser con una energía que depende de los $265\mu\text{s}$: Este último número se ha elegido como tal, debido a que se encuentra en una región en la cual se tiene una estabilidad en cuanto a energía y a duracion de cada pulsos láser. Nota: En el modo "Duty Cycle" las funciones "On: X pulsos" y "Off: Y pulsos" siempre son con respecto a los pulsos de T_0 cuya frecuencia siempre está 10Hz.
Mode: Duty Cycle	
On: 1 pulse	
Off: 1 pulse	
Wait: 100Pulses	
Synv Source: T_0	
Width: 0.000010	
Delay: 0.000265	
Pol: Active High	
Out: TTL/CM05	
Canal: C	
Habilitado	Este canal lo que hace es generar pulsos cuadrados a una frecuencia de 1Hz tomando como referencia a T_0 , dichos pulsos cuentan con un ancho de $10\mu\text{s}$ y con una separación de $10.35\mu\text{s}$ con respecto a los del CHB. Este canal será el encargado de enviar la señal al osciloscopio $10.35\mu\text{s}$ después de que se emita el pulsó láser para que dicho osciloscopio registre las señales fotoacústicas 1, 6, 11,16, 21, 26,...,2001. La frecuencia con la que el CHC da la orden al osciloscopio para guardar las SFs se fija como 1Hz debido a que el osciloscopio en conjunto con la Laptop, el conector GPIB y el programa en lenguaje MatLab no pueden guardar las SFs a una frecuencia mayor.
Mode: Duty Cycle	
On: 1 pulse	
Off: 9 pulse	
Wait: 100Pulses	
Synv Source: CHB	
Width: 0.000010	
Delay: 0.00001032	
Pol: Active High	
Out: TTL/CM05	

El generador de retardos permite guardar y cargar configuraciones de acuerdo al siguiente procedimiento:

- Una vez configurados los canales, para guardar la configuración actual se debe pulsar el botón amarillo "Func" , luego "Store" , y se debe seleccionar con la perilla




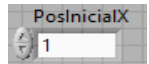
el número con el que será nombrada la configuración. Nuevamente se pulsa el botón amarillo “Func”  y luego “Store”  . En el menú se indicará que la configuración ha sido guardada exitosamente.

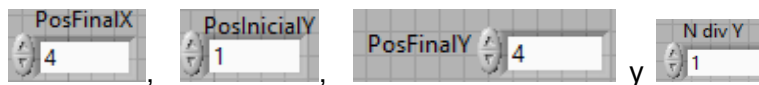
- Para cargar una configuración guardada, se pulsa botón amarillo “Func”  y luego “Recall”  . Después se selecciona el número de la configuración deseada con la perilla  y por último nuevamente se pulsa el botón amarillo “Func”  y luego “Recall”  . En el menú se indicará que la configuración deseada ha sido cargada exitosamente.


Se recomienda verificar los parámetros de los canales al cargar configuraciones guardadas ya que algunos parámetros pueden ser modificados.

7.3 Configuración de la mesa desplazadora XY modelo Z825 de la firma Thorlabs

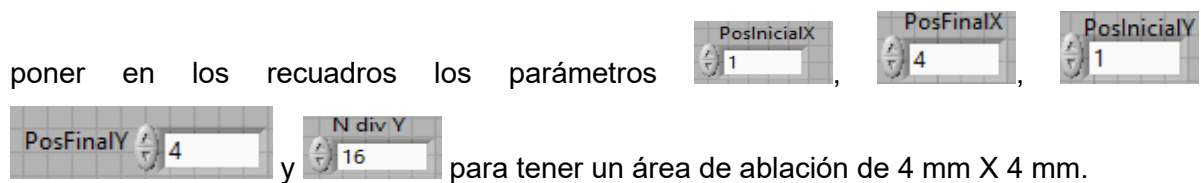
A continuación se muestra la configuración y el procedimiento de operación de la mesa desplazadora.

- Se realizan las conexiones necesarias (Motores de la mesa desplazadora al controlador, controlador a toma de corriente y a PC con cable de impresora) y se encienden los motores.
- Se ejecuta el programa “LabVIEW”  y se abre el programa “Tupak motores 1 vez por línea.vi”. El programa lo que hace es barrer un área cuadrada en unidades de mm² dependiendo de los valores ingresados en los recuadros “PosIncialX” “PosFinalX” “PosIncialY” “PosFinalY”. El recuadro “N div Y” representa el factor por el que será dividido la longitud “Y” para hacer el barrido del área entera. Este sistema desplaza el blanco a una rapidez de 357 μms⁻¹.
- Para alinear el blanco de manera que se tenga un área de ablación de 4 mm X 4 mm, se sugiere hacer ablación a baja energía (1-5 mJ y poner la configuración, ,



Esta configuración hará que el blanco de Au se mueva a lo largo de un cuadrado de 4 mm X 4 mm. Cada vez que se modifiquen los parámetros de los recuadros, el archivo debe ser guardado (puede hacerse con el comando Ctrl+S). Para ejecutar el programa se debe seleccionar en el lado superior izquierdo el icono con una flecha apuntando hacia la derecha . Por último se debe ir acomodando la mesa desplazadora de tal manera que la radiación enfocada con la lente haga un cuadrado de ablación que quede dentro de la superficie del blanco.

- Una vez que se tiene el área de ablación dentro de la superficie del blanco, se procede a



poner en los recuadros los parámetros para tener un área de ablación de 4 mm X 4 mm.

Puesto que cada vez que se ejecuta el programa los motores se reacomodan para calibrarse, se recomienda vigilar la mesa durante el barrido que hace ya que este movimiento (que tarda entre 50 y 60 segundos) puede dañar el sistema experimental.

Si no responde el programa deben revisarse las conexiones y/o reiniciarse el programa "LabVIEW".

7.4 Configuración por canales del osciloscopio modelo TDS5054B de la firma Tektronix

A continuación se muestra la **Tabla 4** en donde se da la configuración que cada canal del Osciloscopio debe tener para la adquisición de señales fotoacústicas.

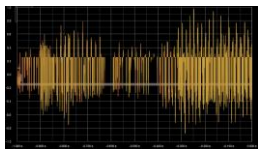
Tabla 4: Tabla de configuración y manejo del osciloscopio.

Canal: 1	
Habilitado	Este canal registra la señal del sensor S1 que está adherido detrás del blanco de Au.
Impedancia: 1MΩ	Nota: El osciloscopio debe configurarse a una resolución de 100K, con el filtro puesto en 60MHz y también debe estar a una tierra común a todos los dispositivos electrónicos del experimento. Ésto evita tener ruidos en las

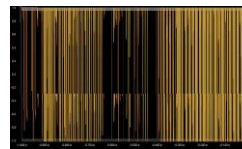
	señales adquiridas.
Canal: 2	
Habilitado	Cuando se utiliza la configuración del sistema experimental de la Figura 5 , este canal registra la señal del sensor S2 pegado a la cubeta C2. En este caso no es necesario el uso de la laptop con el conector GPIB ya que la adquisición de señales se realiza en modo "Single".
Impedancia: 1MΩ	
Canal: 3	
Habilitado	Este canal del osciloscopio recibe la señal del generador de retardos para registrar las señales fotoacústicas 1, 6, 11, 16, 21, 26,..., 2000 recibidas con el sensor S1.
Impedancia: 1MΩ	
Source: CH3	
Coupling: DC	
Slope: Pos Mode: Num	

A continuación se da el procedimiento de operación del osciloscopio:

- Al tener las configuraciones de la *Tabla 4*, se *deben* habilitar los canales 1 y 3 para que se puedan adquirir las señales. Al habilitar dichos canales, se ejecuta en MatLab el programa "detectores2_fotoacustica_acquisition_and_save_wfm.m". Este programa ordena al osciloscopio el almacenamiento consecutivo y ordenado de las SFs provenientes del sensor piezoeléctrico S1.
- Se debe procurar que la escala vertical sea la adecuada para adquirir señales como estas



y evitar adquirir señales del estilo



Para lograr esto,



se debe cambiar la escala cuando el botón de adquisición de señales este encendido y no esté parpadeando. Se recomienda comenzar la adquisición con una escala de 7 volts e ir disminuyendo la escala ya que las amplitudes de las SFs disminuyen conforme se lleva a cabo la fabricación.

El osciloscopio está comunicado a una laptop ASUS (Procesador Intel(R) Core(7M): 7-4700HQCPU@2.40GHz; Memoria Ram 32.0GB; Sistema Operativo de 64bits, Sistema

Operativo Windows 8.1) con un controlador GPIB para USB de alta velocidad (National Instruments NIGPIB-USB-HS) que permite el control de la adquisición de señales fotoacústicas con el programa hecho en lenguaje MatLab “detectores2_fotoacustica_acquisition_and_save_wfm.m”.

7.5 Distancias entre elementos experimentales

Las distancias entre cada uno de los elementos del arreglo experimental de la **Figura 2**, **Figura 4** y **Figura 5** se muestran en la **Tabla 5**.

Tabla 5: Tabla de distancias entre los elementos de los arreglos experimentales y diámetros de colimadores.

Tabla de distancias	
Objetos	Distancias [cm]
Láser-Separador- λ	8.2
Separador-Arreglo de espejos E1 y E2	8
Arreglo de espejos E1 y E2-Atenuador	3.5
Atenuador-Diafragma1	7.8
Diafragma1-Expansor	8.9
L1-L2	5
L2-E3	72.8
E3-L3	16
L3-Cubeta de fabricación	6.4
Cubeta de fabricación-Blanco de Au	1.9
Atenuador-Diafragma2	7.50
Diafragma2-Cubeta2	7.64
Energía de entrada para PPFB	0.5mJ
Afluencia de energía para PPFB	3.978mJ/cm ²

7.6 Root Mean Square (RMS)

El objetivo principal de las medidas de tendencia central en estadística es poder representar por medio de un único número al conjunto total de distribución de datos y a donde tienden a concentrarse sus valores.

De entre las medidas de tendencia central que existen, (la media aritmética, la mediana, la moda, la media ponderada, la media armónica, la media geométrica, la media cuadrática, etc.), se encuentra la media cuadrática **RMS** (Root Mean Square por sus siglas en inglés) y es la raíz cuadrada del promedio aritmético de los cuadrados de los valores de la distribución de datos.

Esta cantidad fue creada con la finalidad de obtener el valor promedio de valores positivos y negativos al mismo tiempo y está dada por:

$$\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n x_i^2}{n}}$$

En donde x_i es el i -ésimo valor de la distribución de datos y n es el número total de elementos de la distribución de datos.

Fuente: [169]

7.7 Concentraciones

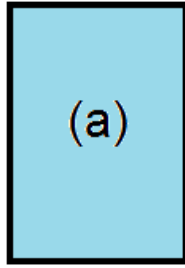
A continuación se describe el método utilizado para diluir NPs-Au en etanol a concentraciones de 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 y 100 %. Aquí 0 % significa etanol puro y 100 % es el coloide con NPs-Au. Los coloides de 100 % fueron fabricados con λ de 1064 y 532 nm, con E_{Ent} de 60 mJ y con 2000 pulsos del láser.

Aquí consideramos concentración como la masa de las nanopartículas por unidad de volumen de los coloides.

$$Concentración = C = \frac{\text{Masa de nanopartículas}}{\text{Volumen}}$$

En el experimento tendremos 2 recipientes a los que llamaremos (a) y (b). El recipiente (a) contiene 10ml de etanol y el recipiente (b) contiene 10 ml de coloide.

Recipiente con etanol



Recipiente con coloide

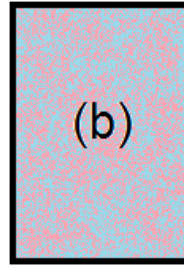


Figura 30: Recipientes (a) y (b).

Dado que se desea ahorrar el soluto y el solvente (coloide y etanol respectivamente), se irán diluyendo al mismo tiempo mediante un intercambio de volúmenes entre ellos de acuerdo al siguiente razonamiento. Supongamos que inicialmente ambos recipientes tienen definido un volumen y cantidad de masa de nanopartículas. Dichos valores serán:

${}^a_0m = \text{Masa de NPs presentes en (a)}, {}^a_0V = \text{Volumen total de (a)}$

${}^b_0m = \text{Masa de NPs presentes en (b)}, {}^b_0V = \text{Volumen total de (b)}$

Por lo cual sus respectivas concentraciones al inicio serán:

$${}^a_0C = \frac{{}^a_0m}{{}^a_0V}, \quad {}^b_0C = \frac{{}^b_0m}{{}^b_0V}$$

Ahora supongamos que al recipiente (a) se le quita un volumen V_a que contiene una cantidad de masa de nanopartículas m_a y al recipiente (b) se le extrae un volumen V_b que contiene una cantidad de masa de nanopartículas m_b . En seguida al recipiente (a) se le agrega el volumen V_b y al recipiente (b) se le agrega el volumen V_a .

De acuerdo a nuestra definición de concentración, en este punto se tiene que la nueva concentración del recipiente (a) es:

$${}^a_1C = \frac{{}^a_0m - m_a + m_b}{{}^a_0V - V_a + V_b}$$

Suponiendo que m_a y m_b son fracciones (X) de las cantidades a_0m y b_0m , entonces:

$$m_a = X^a_0m, \quad m_b = X^b_0m$$

Suponiendo que los volúmenes a_0V y b_0V son iguales y que los volúmenes V_a y V_b también son iguales, se tiene:

$$\begin{aligned}
{}_1^a C &= \frac{{}_0^a m - X{}_0^a m + X{}_0^b m}{{}_0^a V} = \frac{(1-X){}_0^a m + X{}_0^b m}{{}_0^a V} = \frac{(1-X){}_0^a m}{{}_0^a V} + \frac{X{}_0^b m}{{}_0^a V} = (1-X)\frac{{}_0^a m}{{}_0^a V} + (X)\frac{{}_0^b m}{{}_0^a V} \\
&= (1-X){}_0^a C + (X)\frac{{}_0^b m}{{}_0^a V} = (1-X){}_0^a C + (X)\frac{{}_0^b m}{{}_0^b V}
\end{aligned}$$

$${}_1^a C = (1-X){}_0^a C + (X){}_0^b C$$

Despejando X tenemos:

$$X = \frac{{}_1^a C - {}_0^a C}{{}_0^b C - {}_0^a C}$$

Un razonamiento similar pero con respecto al recipiente (b) dará lugar a las siguientes ecuaciones:

$${}_1^b C = (1-X){}_0^b C + (X){}_0^a C$$

$$X = \frac{{}_1^b C - {}_0^b C}{{}_0^a C - {}_0^b C}$$

La cantidad de volumen que se debe sacar en cada concentración está dada por:

$$V_a = X{}_0^a V = V_b$$

Como conclusión, los valores de X junto con las concentraciones de (a) y los volúmenes $V_a = V_b$ que deben ser retirados, quedan establecidos al fijar el volumen inicial ${}_0^a V = {}_0^b V$ y las concentraciones. Tal como se muestra en la **Tabla 6**.

Tabla 6: Tabla de concentraciones.

Volumen de coloide [ml], ${}_0^aV = {}_0^bV$	Concentración en porcentaje de NPs en el recipiente con etanol ${}_1^aC$	Porcentajes a extraer de cada recipiente, donde 1 equivale al 100% X	Concentración en porcentaje de NPs en el recipiente con coloide ${}_1^bC$	Cantidad a extraer de cada recipiente [ml] $V_a = V_b$
10	0	0	100	0
	10	0.1	90	1
	20	0.125	80	1.25
	30	0.16	70	1.66
	40	0.25	60	2.5
	50	0.5	50	5

7.8 Representación de errores en las cantidades presentadas

En el presente trabajo se realizaron repetidas mediciones en las mismas condiciones experimentales de algunas propiedades. Tomando en cuenta que las propiedades medidas resultaron en general diferentes entre sí, se decidió representar dichos valores como $\bar{z} \pm \Delta z$ siendo \bar{z} el valor promedio como el más representativo de la propiedad medida y Δz el error o cantidad asociada a la falta de certeza que se tiene sobre el valor real o convencionalmente aceptado. Las cantidades Δz se obtuvieron como sigue:

•Para cantidades cuyo número de mediciones fueron de 5 a 10 (absorbancia máxima de plasmón de superficie, absorbancia a 330 nm y valores **RMS**, **t_{imp}**, **E_{Sal}** y **V_{Amp}**) el error se calculó como:

$$\Delta z = \frac{z_{Máx} - z_{Min}}{2\sqrt{n}}$$

En donde $z_{Máx}$ y z_{Min} son los valores máximo y mínimo obtenidos durante las n repetidas mediciones.

•Para cantidades cuyo número de mediciones fueron de 10 a 10^2 o más (diámetros de las NPs-Au) se calculó su error como sigue:

$$\Delta z = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (z_i - \bar{z})^2}{n^2}}$$

En donde z_i es el i -ésimo valor de la distribución, \bar{z} es la media o valor promedio y n es el número total de repeticiones de la medición.

•Para cantidades que resultan de una relación f que es función de mediciones directas x_i , el error se calculó como:

$$\Delta z = \sqrt{\sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \Delta x_i \right)^2}$$

En donde x_i es la i -ésima medida directa, f es la función necesaria para calcular la cantidad z y n es el número total de medidas directas necesarias en la relación f para obtener z .

Este método se utilizó para obtener los errores de los valores de transmitancia en etanol $T=E_{Sal}/E_{Ent}$ y para los cocientes entre Máximo de absorbancia y absorbancia a 330 nm $Abs(Máx)/Abs(330\text{ nm})$.

Fuentes: [170] y [171].

8 Referencias

- [1] N. Taniguchi, On the basic concept of nanotechnology, in: Proc. Intl. Conf. Prod. Eng. Tokyo, Part II, Japan Society of Precision Engineering, 1974, pp. 18-23.
- [2] A.S. Edelstein, R. Cammarata, Nanomaterials: synthesis, properties and applications, CRC Press, 1998.
- [3] R.P. Feynman, There's Plenty of Room at the Bottom, SPIE MILESTONE SERIES MS, 182 (2006) 3.
- [4] 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, (2014).
- [5] M. Singh, S. Manikandan, A. Kumaraguru, Nanoparticles: a new technology with wide applications, Res. J. Nanosci. Nanotechnol, 1 (2011) 1-11.
- [6] S.A. Maier, Plasmonics: fundamentals and applications, Springer Science & Business Media, 2007.
- [7] M. Faraday, The Bakerian lecture: experimental relations of gold (and other metals) to light, Philosophical Transactions of the Royal Society of London, 147 (1857) 145-181.
- [8] G. Mie, Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen, Annalen der physik, 330 (1908) 377-445.
- [9] P.K. Jain, I.H. El-Sayed, M.A. El-Sayed, Au nanoparticles target cancer, nano today, 2 (2007) 18-29.
- [10] S. Khanna, P. Speiser, Epoxy resin beads as a pharmaceutical dosage form I: Method of preparation, Journal of pharmaceutical sciences, 58 (1969) 1114-1117.
- [11] S. Khanna, M. Soliva, P. Speiser, Epoxy resin beads as a pharmaceutical dosage form II: Dissolution studies of epoxy-amine beads and release of drug, Journal of pharmaceutical sciences, 58 (1969) 1385-1388.
- [12] K.E. Drexler, Molecular engineering: An approach to the development of general capabilities for molecular manipulation, Proceedings of the National Academy of Sciences, 78 (1981) 5275-5278.
- [13] F. Sanchez, K. Sobolev, Nanotechnology in concrete—a review, Construction and Building Materials, 24 (2010) 2060-2071.
- [14] Q. Xia, S.Y. Chou, Applications of excimer laser in nanofabrication, Applied Physics A, 98 (2010) 9-59.
- [15] X. Huang, M.A. El-Sayed, Gold nanoparticles: optical properties and implementations in cancer diagnosis and photothermal therapy, Journal of Advanced Research, 1 (2010) 13-28.
- [16] H. Cui, P. Liu, G. Yang, Noble metal nanoparticle patterning deposition using pulsed-laser deposition in liquid for surface-enhanced Raman scattering, applied physics letters, 89 (2006) 153124.

- [17] A.V. Kabashin, M. Meunier, C. Kingston, J.H. Luong, Fabrication and characterization of gold nanoparticles by femtosecond laser ablation in an aqueous solution of cyclodextrins, *The Journal of Physical Chemistry B*, 107 (2003) 4527-4531.
- [18] A. Pyatenko, M. Yamaguchi, M. Suzuki, Mechanisms of size reduction of colloidal silver and gold nanoparticles irradiated by Nd: YAG Laser, *The Journal of Physical Chemistry C*, 113 (2009) 9078-9085.
- [19] 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.
- [20] 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.
- [21] M.R. Langille, M.L. Personick, J. Zhang, C.A. Mirkin, Defining rules for the shape evolution of gold nanoparticles, *Journal of the American Chemical Society*, 134 (2012) 14542-14554.
- [22] B. Wiley, Y. Sun, J. Chen, H. Cang, Z.-Y. Li, X. Li, Y. Xia, Shape-controlled synthesis of silver and gold nanostructures, *Mrs Bulletin*, 30 (2005) 356-361.
- [23] S. Link, Z.L. Wang, M. El-Sayed, Alloy formation of gold-silver nanoparticles and the dependence of the plasmon absorption on their composition, *The Journal of Physical Chemistry B*, 103 (1999) 3529-3533.
- [24] I. Lee, S.W. Han, K. Kim, Production of Au–Ag alloy nanoparticles by laser ablation of bulk alloys, *Chemical Communications*, (2001) 1782-1783.
- [25] J.R. Peralta-Video, L. Zhao, M.L. Lopez-Moreno, G. de la Rosa, J. Hong, J.L. Gardea-Torresdey, Nanomaterials and the environment: a review for the biennium 2008–2010, *Journal of Hazardous Materials*, 186 (2011) 1-15.
- [26] Y. Xia, D.J. Campbell, Plasmons: why should we care?, *Journal of chemical education*, 84 (2007) 91.
- [27] W.A. Murray, W.L. Barnes, Plasmonic materials, *Advanced materials*, 19 (2007) 3771-3782.
- [28] K.L. Kelly, E. Coronado, L.L. Zhao, G.C. Schatz, The optical properties of metal nanoparticles: the influence of size, shape, and dielectric environment, *The Journal of Physical Chemistry B*, 107 (2003) 668-677.
- [29] M.-C. Daniel, D. Astruc, Gold nanoparticles: assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related properties, and applications toward biology, catalysis, and nanotechnology, *Chemical reviews*, 104 (2004) 293-346.
- [30] D.A. Cruz, M.C. Rodríguez, Nanopartículas metálicas y plasmones de superficie: Una relación profunda, *Avances en Ciencias e Ingeniería*, 3 (2012) 67-78.
- [31] R.v. Baltz, Plasmons and surface plasmons in bulk metals, metallic clusters, and metallic heterostructures, in: *Spectroscopy and Dynamics of Collective Excitations in Solids*, Springer, 1997, pp. 303-338.
- [32] R. Ritchie, Plasma losses by fast electrons in thin films, *Physical Review*, 106 (1957) 874.
- [33] C. Noguez, Surface plasmons on metal nanoparticles: the influence of shape and physical environment, *The Journal of Physical Chemistry C*, 111 (2007) 3806-3819.
- [34] M. Vinod, K. Gopchandran, Au, Ag and Au: Ag colloidal nanoparticles synthesized by pulsed laser ablation as SERS substrates, *Progress in Natural Science: Materials International*, 24 (2014) 569-578.
- [35] M. Treguer-Delapierre, J. Majimel, S. Mornet, E. Duguet, S. Ravaine, Synthesis of non-spherical gold nanoparticles, *Gold Bulletin*, 41 (2008) 195-207.
- [36] E. Ringe, M.R. Langille, K. Sohn, J. Zhang, J. Huang, C.A. Mirkin, R.P. Van Duyne, L.D. Marks, Plasmon length: a universal parameter to describe size effects in gold nanoparticles, *The journal of physical chemistry letters*, 3 (2012) 1479-1483.

- [37] W. Haiss, N.T. Thanh, J. Aveyard, D.G. Fernig, Determination of size and concentration of gold nanoparticles from UV-vis spectra, *Analytical chemistry*, 79 (2007) 4215-4221.
- [38] V. Amendola, M. Meneghetti, Size evaluation of gold nanoparticles by UV- vis spectroscopy, *The Journal of Physical Chemistry C*, 113 (2009) 4277-4285.
- [39] R. Elghanian, J.J. Storhoff, R.C. Mucic, R.L. Letsinger, C.A. Mirkin, Selective colorimetric detection of polynucleotides based on the distance-dependent optical properties of gold nanoparticles, *Science*, 277 (1997) 1078-1081.
- [40] M. Fumitaka, J.-y. Kohno, Y. Takeda, T. Kondow, H. Sawabe, Formation of gold nanoparticles by laser ablation in aqueous solution of surfactant, *J. Phys. Chem. B*, 105 (2001) 5114-5120.
- [41] A. Rico-Moctezuma, A. Vilchis-Nestor, V. Sánchez-Mendieta, M. Ávalos-Borja, M. Camacho-López, Biosíntesis de nanopartículas de oro mediante el extracto de *Opuntia ficus-indica*, *Superficies y Vacío*, 23 (2010) 94-97.
- [42] V. Amendola, G.A. Rizzi, S. Polizzi, M. Meneghetti, Synthesis of gold nanoparticles by laser ablation in toluene: quenching and recovery of the surface plasmon absorption, *The Journal of Physical Chemistry B*, 109 (2005) 23125-23128.
- [43] F. Mafuné, T. Kondow, Formation of small gold clusters in solution by laser excitation of interband transition, *Chemical physics letters*, 372 (2003) 199-204.
- [44] Y.-N. Hwang, D.H. Jeong, H.J. Shin, D. Kim, S.C. Jeoung, S.H. Han, J.-S. Lee, G. Cho, Femtosecond emission studies on gold nanoparticles, *The Journal of Physical Chemistry B*, 106 (2002) 7581-7584.
- [45] D. Riabinina, M. Chaker, J. Margot, Dependence of gold nanoparticle production on pulse duration by laser ablation in liquid media, *Nanotechnology*, 23 (2012) 135603.
- [46] P. Kazakevich, A. Simakin, V. Voronov, G.A. Shafeev, Laser induced synthesis of nanoparticles in liquids, *Applied surface science*, 252 (2006) 4373-4380.
- [47] P.V. Kazakevich, V.V. Voronov, A.V. Simakin, G.A. Shafeev, Production of copper and brass nanoparticles upon laser ablation in liquids, *Quantum Electronics*, 34 (2004) 951-956.
- [48] R. Tilaki, S. Mahdavi, Size, composition and optical properties of copper nanoparticles prepared by laser ablation in liquids, *Applied Physics A*, 88 (2007) 415-419.
- [49] F. Mafuné, J.-y. 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.
- [50] M.K. Pradhan, *D-Type Optical Fiber & its Applications*, (2011).
- [51] P.G. Etchegoin, E. Le Ru, M. Meyer, An analytic model for the optical properties of gold, *The Journal of chemical physics*, 125 (2006) 164705.
- [52] E. Giorgetti, A. Giusti, F. Giammanco, P. Marsili, S. Laza, Dendrimer-capped nanoparticles prepared by picosecond laser ablation in liquid environment, *Molecules*, 14 (2009) 3731-3753.
- [53] A. Moores, F. Goettmann, The plasmon band in noble metal nanoparticles: an introduction to theory and applications, *New Journal of Chemistry*, 30 (2006) 1121-1132.
- [54] S. Eustis, M.A. El-Sayed, Why gold nanoparticles are more precious than pretty gold: noble metal surface plasmon resonance and its enhancement of the radiative and nonradiative properties of nanocrystals of different shapes, *Chemical Society Reviews*, 35 (2006) 209-217.
- [55] A.J. Haes, S. Zou, G.C. Schatz, R.P. Van Duyne, Nanoscale optical biosensor: short range distance dependence of the localized surface plasmon resonance of noble metal nanoparticles, *The Journal of Physical Chemistry B*, 108 (2004) 6961-6968.
- [56] K.-H. Su, Q.-H. Wei, X. Zhang, J. Mock, D.R. Smith, S. Schultz, Interparticle coupling effects on plasmon resonances of nanogold particles, *Nano Letters*, 3 (2003) 1087-1090.
- [57] M. Garcia, Surface plasmons in metallic nanoparticles: fundamentals and applications, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 44 (2011) 283001.

- [58] S.L. Westcott, S.J. Oldenburg, T.R. Lee, N.J. Halas, Construction of simple gold nanoparticle aggregates with controlled plasmon–plasmon interactions, *Chemical Physics Letters*, 300 (1999) 651-655.
- [59] D.J. Bergman, The dielectric constant of a composite material—a problem in classical physics, *Physics Reports*, 43 (1978) 377-407.
- [60] M. Garcia, J. Llopis, S. Paje, A simple model for evaluating the optical absorption spectrum from small Au-colloids in sol–gel films, *Chemical Physics Letters*, 315 (1999) 313-320.
- [61] M. Quinten, U. Kreibig, Optical properties of aggregates of small metal particles, *Surface Science*, 172 (1986) 557-577.
- [62] 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.
- [63] M.A. Hayat, *Colloidal gold: principles, methods, and applications*, Elsevier, 2012.
- [64] A.J. Haes, C.L. Haynes, A.D. McFarland, G.C. Schatz, R.P. Van Duyne, S. Zou, Plasmonic materials for surface-enhanced sensing and spectroscopy, *Mrs Bulletin*, 30 (2005) 368-375.
- [65] X. Huang, I.H. El-Sayed, W. Qian, M.A. El-Sayed, Cancer cells assemble and align gold nanorods conjugated to antibodies to produce highly enhanced, sharp, and polarized surface Raman spectra: a potential cancer diagnostic marker, *Nano letters*, 7 (2007) 1591-1597.
- [66] G. Yang, *Laser ablation in liquids: principles and applications in the preparation of nanomaterials*, CRC Press, 2012.
- [67] J.V. García-Ramos, *Mecanismo Electromagnético del efecto SERS*, (2004).
- [68] D.L. Jeanmaire, R.P. Van Duyne, Surface Raman spectroelectrochemistry: Part I. Heterocyclic, aromatic, and aliphatic amines adsorbed on the anodized silver electrode, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 84 (1977) 1-20.
- [69] A. Kovalevskii, V. Labunov, A. Strogova, O. Komar, Obtaining and Application Areas of Nanostructured Powders of Silicon and Titanium Disilicide.
- [70] A. Dieguez, A. Romano-Rodriguez, J. Morante, J. Kappler, N. Barsan, W. Göpel, Nanoparticle engineering for gas sensor optimisation: improved sol–gel fabricated nanocrystalline SnO₂ thick film gas sensor for NO₂ detection by calcination, catalytic metal introduction and grinding treatments, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 60 (1999) 125-137.
- [71] T.S. Ahmadi, Z.L. Wang, T.C. Green, A. Henglein, M.A. El-Sayed, Shape-controlled synthesis of colloidal platinum nanoparticles, *SCIENCE-NEW YORK THEN WASHINGTON-*, (1996) 1924-1925.
- [72] H. Huang, X. Ni, G. Loy, C. Chew, K. Tan, F. Loh, J. Deng, G. Xu, Photochemical formation of silver nanoparticles in poly (N-vinylpyrrolidone), *Langmuir*, 12 (1996) 909-912.
- [73] K. Richter, A. Birkner, A.-V. Mudring, Stability and growth behavior of transition metal nanoparticles in ionic liquids prepared by thermal evaporation: how stable are they really?, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13 (2011) 7136-7141.
- [74] M. Anderson, S. Gorer, R. Penner, A hybrid electrochemical/chemical synthesis of supported, luminescent cadmium sulfide nanocrystals, *The Journal of Physical Chemistry B*, 101 (1997) 5895-5899.
- [75] E. Saion, E. Gharibshahi, K. Naghavi, Size-controlled and optical properties of monodispersed silver nanoparticles synthesized by the radiolytic reduction method, *International journal of molecular sciences*, 14 (2013) 7880-7896.
- [76] C. de Mello Donegá, *The Nanoscience Paradigm: "Size Matters!"*, in: *Nanoparticles*, Springer, 2014, pp. 1-12.
- [77] Z. Yan, D.B. Chrisey, Pulsed laser ablation in liquid for micro-/nanostucture generation, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 13 (2012) 204-223.
- [78] A. Fojtik, A. Henglein, Laser ablation of films and suspended particles in a solvent: formation of cluster and colloid solutions, *Berichte der Bunsen-Gesellschaft*, 97 (1993) 252-254.

- [79] N. Semaltianos, W. Perrie, M. Sharp, C. Williams, S. Edwardson, G. Dearden, K. Watkins, Nano-Particle Generation by Femto Second Laser Ablation, in: Nanomanufacturing Conference ICALEO, 2007.
- [80] A. Simakin, V. Voronov, G. Shafeev, Nanoparticle formation during laser ablation of solids in liquids, *Physics of Wave Phenomena*, 15 (2007) 218-240.
- [81] J. Lee, D.-K. Kim, W. Kang, Preparation of Cu nanoparticles from Cu powder dispersed in 2-propanol by laser ablation, *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 27 (2006) 1869-1872.
- [82] A.K. Singh, A.K. Rai, D. Bicanic, Controlled synthesis and optical properties of pure gold nanoparticles, *Instrumentation Science and Technology*, 37 (2009) 50-60.
- [83] M. Valverde-Alva, T. García-Fernández, M. Villagrán-Muniz, C. Sánchez-Aké, R. Castañeda-Guzmán, E. Esparza-Alegría, C. Sánchez-Valdés, J.S. Llamazares, C.M. Herrera, Synthesis of silver nanoparticles by laser ablation in ethanol: A pulsed photoacoustic study, *Applied Surface Science*, 355 (2015) 341-349.
- [84] A. Nath, A. Khare, Effect of focusing conditions on laser-induced shock waves at titanium–water interface, *Applied optics*, 50 (2011) 3275-3281.
- [85] L.F. Hamza, I.M. Ibrahim, Preparation of silver nanoparticles by pulsed laser ablation in liquid medium.
- [86] 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.
- [87] A. Kabashin, M. Meunier, Femtosecond laser ablation in aqueous solutions: a novel method to synthesize non-toxic metal colloids with controllable size, in: *Journal of Physics: Conference Series*, IOP Publishing, 2007, pp. 354.
- [88] A. Simakin, V. Voronov, N. Kirichenko, G. Shafeev, Nanoparticles produced by laser ablation of solids in liquid environment, *Applied Physics A*, 79 (2004) 1127-1132.
- [89] R. Tilaki, S. Mahdavi, The effect of liquid environment on size and aggregation of gold nanoparticles prepared by pulsed laser ablation, *Journal of Nanoparticle Research*, 9 (2007) 853-860.
- [90] S. Dolgaev, A. Simakin, V. Voronov, G.A. Shafeev, F. Bozon-Verduraz, Nanoparticles produced by laser ablation of solids in liquid environment, *Applied surface science*, 186 (2002) 546-551.
- [91] H. Imam, K. Elsayed, M.A. Ahmed, R. Ramdan, Effect of experimental parameters on the fabrication of gold nanoparticles via laser ablation, (2012).
- [92] G. Yang, Laser ablation in liquids: applications in the synthesis of nanocrystals, *Progress in Materials Science*, 52 (2007) 648-698.
- [93] 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.
- [94] V. Amendola, M. Meneghetti, Controlled size manipulation of free gold nanoparticles by laser irradiation and their facile bioconjugation, *Journal of Materials Chemistry*, 17 (2007) 4705-4710.
- [95] V. Amendola, P. Riello, S. Polizzi, S. Fiameni, C. Innocenti, C. Sangregorio, M. Meneghetti, Magnetic iron oxide nanoparticles with tunable size and free surface obtained via a “green” approach based on laser irradiation in water, *Journal of Materials Chemistry*, 21 (2011) 18665-18673.
- [96] A. Baladi, R.S. Mamooory, Effect of laser wavelength and ablation time on pulsed laser ablation synthesis of Al nanoparticles in ethanol, in: *International Journal of Modern Physics: Conference Series*, World Scientific, 2012, pp. 58-65.

- [97] T.E. Itina, On nanoparticle formation by laser ablation in liquids, *The Journal of Physical Chemistry C*, 115 (2010) 5044-5048.
- [98] M. Dell'Aglio, R. Gaudio, 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.
- [99] A. De Giacomo, M. Dell'Aglio, A. Santagata, R. Gaudio, 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.
- [100] L.V. Zhigilei, P.B. Kodali, B.J. Garrison, A microscopic view of laser ablation, *The Journal of Physical Chemistry B*, 102 (1998) 2845-2853.
- [101] L.V. Zhigilei, E. Leveugle, B.J. Garrison, Y.G. Yingling, M.I. Zeifman, Computer simulations of laser ablation of molecular substrates, *Chemical reviews*, 103 (2003) 321-348.
- [102] L.V. Zhigilei, Z. Lin, D.S. Ivanov, Atomistic modeling of short pulse laser ablation of metals: connections between melting, spallation, and phase explosion†, *The Journal of Physical Chemistry C*, 113 (2009) 11892-11906.
- [103] 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.
- [104] 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.
- [105] T. Sakka, S. Iwanaga, Y.H. Ogata, A. Matsunawa, T. Takemoto, Laser ablation at solid-liquid interfaces: an approach from optical emission spectra, *The Journal of Chemical Physics*, 112 (2000) 8645-8653.
- [106] 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.
- [107] 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.
- [108] J. Lam, D. Amans, F. Chaput, M. Diouf, G. Ledoux, N. Mary, K. Masenelli-Varlot, V. Motto-Ros, C. Dujardin, γ -Al₂O₃ nanoparticles synthesised by pulsed laser ablation in liquids: a plasma analysis, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16 (2014) 963-973.
- [109] 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.
- [110] 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.
- [111] 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.
- [112] 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.
- [113] J. Liao, Y. Zhang, W. Yu, L. Xu, C. Ge, J. Liu, N. Gu, Linear aggregation of gold nanoparticles in ethanol, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 223 (2003) 177-183.

- [114] J. Liao, K. Chen, L. Xu, C. Ge, J. Wang, L. Huang, N. Gu, Self-assembly of length-tunable gold nanoparticle chains in organic solvents, *Applied Physics A*, 76 (2003) 541-543.
- [115] F. Mafuné, J.-y. Kohno, Y. Takeda, T. Kondow, Dissociation and aggregation of gold nanoparticles under laser irradiation, *The Journal of Physical Chemistry B*, 105 (2001) 9050-9056.
- [116] 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.
- [117] K.A. Elsayed, H. Imam, M. Ahmed, R. Ramadan, Effect of focusing conditions and laser parameters on the fabrication of gold nanoparticles via laser ablation in liquid, *Optics & Laser Technology*, 45 (2013) 495-502.
- [118] A. Hahn, S. Barcikowski, B.N. Chichkov, Influences on nanoparticle production during pulsed laser ablation, *Pulse*, 40 (2008) 50.
- [119] S. Link, C. Burda, M. Mohamed, B. Nikoobakht, M. El-Sayed, Laser photothermal melting and fragmentation of gold nanorods: energy and laser pulse-width dependence, *The Journal of Physical Chemistry A*, 103 (1999) 1165-1170.
- [120] M. Procházka, P. Mojžeš, J. Štěpánek, B. Vlckova, P.-Y. Turpin, Probing applications of laser-ablated Ag colloids in SERS spectroscopy: improvement of ablation procedure and SERS spectral testing, *Analytical Chemistry*, 69 (1997) 5103-5108.
- [121] F. Mafuné, J.-y. Kohno, Y. Takeda, T. Kondow, Full physical preparation of size-selected gold nanoparticles in solution: laser ablation and laser-induced size control, *The Journal of Physical Chemistry B*, 106 (2002) 7575-7577.
- [122] 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, *Applied Surface Science*, 274 (2013) 105-109.
- [123] R. Russo, X. Mao, O. Borisov, H. Liu, Influence of wavelength on fractionation in laser ablation ICP-MS, *J. Anal. At. Spectrom.*, 15 (2000) 1115-1120.
- [124] E. Giorgetti, M. Muniz-Miranda, P. Marsili, D. Scarpellini, F. Giammanco, Stable gold nanoparticles obtained in pure acetone by laser ablation with different wavelengths, *Journal of Nanoparticle Research*, 14 (2012) 1-13.
- [125] C. Rehbock, J. Jakobi, L. Gamrad, S. van der Meer, D. Tiedemann, U. Taylor, W. Kues, D. Rath, S. Barcikowski, Current state of laser synthesis of metal and alloy nanoparticles as ligand-free reference materials for nano-toxicological assays, *Beilstein journal of nanotechnology*, 5 (2014) 1523-1541.
- [126] S. Inasawa, M. Sugiyama, S. Noda, Y. Yamaguchi, Spectroscopic study of laser-induced phase transition of gold nanoparticles on nanosecond time scales and longer, *The Journal of Physical Chemistry B*, 110 (2006) 3114-3119.
- [127] H. Kurita, A. Takami, S. Koda, Size reduction of gold particles in aqueous solution by pulsed laser irradiation, *Applied physics letters*, 72 (1998) 789-791.
- [128] P.V. Kamat, M. Flumiani, G.V. Hartland, Picosecond dynamics of silver nanoclusters. Photoejection of electrons and fragmentation, *The Journal of Physical Chemistry B*, 102 (1998) 3123-3128.
- [129] A. Takami, H. Kurita, S. Koda, Laser-induced size reduction of noble metal particles, *The Journal of Physical Chemistry B*, 103 (1999) 1226-1232.
- [130] S. Besner, A.V. Kabashin, M. Meunier, Two-step femtosecond laser ablation-based method for the synthesis of stable and ultra-pure gold nanoparticles in water, *Applied Physics A*, 88 (2007) 269-272.

- [131] A. Schwenke, P. Wagener, S. Nolte, S. Barcikowski, Influence of processing time on nanoparticle generation during picosecond-pulsed fundamental and second harmonic laser ablation of metals in tetrahydrofuran, *Applied Physics A*, 104 (2011) 77-82.
- [132] K. Abdulrahman, N. Dayah, Preparation of silver nanoparticles by pulsed laser ablation in liquid medium, *Eng. & Tech. J*, 29 (2011) 3058-3066.
- [133] H. Desarkar, P. Kumbhakar, A. Mitra, Effect of ablation time and laser fluence on the optical properties of copper nano colloids prepared by laser ablation technique, *Applied Nanoscience*, 2 (2012) 285-291.
- [134] 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, *The Journal of Physical Chemistry C*, 114 (2010) 3869-3873.
- [135] T. Sakka, H. Oguchi, Y.H. Ogata, Emission spectroscopy of ablation plumes in liquid for analytical purposes, in: *Journal of Physics: Conference Series*, IOP Publishing, 2007, pp. 559.
- [136] H. Shangguan, L.W. Casperson, D.L. Paisley, S.A. Prahl, Photographic studies of laser-induced bubble formation in absorbing liquids and on submerged targets: implications for drug delivery with microsecond laser pulses, *Optical Engineering*, 37 (1998) 2217-2226.
- [137] 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.
- [138] S. Shaw, W. Schiffers, T. Gentry, D. Emmony, The interaction of a laser-generated cavity with a solid boundary, *The Journal of the Acoustical Society of America*, 107 (2000) 3065-3072.
- [139] 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.
- [140] I.G. Calasso, W. Craig, G.J. Diebold, Photoacoustic point source, *Physical Review Letters*, 86 (2001) 3550.
- [141] E. Marín, Escuchando la luz: breve historia y aplicaciones del efecto fotoacústico, *Latin-American Journal of Physics Education*, 2 (2008) 17.
- [142] R.C.G. Gómez, *Espectroscopia Fotoacústica: Una teoría antigua con nuevas aplicaciones*, Conciencia Tecnológica, (2004).
- [143] C. Frez, G.J. Diebold, The photoacoustic effect from particles and bubbles, *The European Physical Journal Special Topics*, 153 (2008) 307-311.
- [144] T. Schmid, Photoacoustic spectroscopy for process analysis, *Analytical and bioanalytical chemistry*, 384 (2006) 1071-1086.
- [145] F. Mitsugi, R. Ide, T. Ikegami, T. Nakamiya, Y. Sonoda, Optical wave microphone measurement during laser ablation of Si, *Thin Solid Films*, 521 (2012) 132-136.
- [146] D.W. Ball, Photoacoustic Spectroscopy, *SPECTROSCOPY-SPRINGFIELD THEN EUGENE THEN DULUTH-*, 21 (2006) 14.
- [147] A.G. Bell, On the production and reproduction of sound by light, *American Journal of Science*, (1880) 305-324.
- [148] 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.
- [149] L. Kreuzer, Ultralow gas concentration infrared absorption spectroscopy, *Journal of Applied Physics*, 42 (1971) 2934-2943.
- [150] A. Rosencwaig, A. Gersho, Theory of the photoacoustic effect with solids, *Journal of Applied Physics*, 47 (1976) 64-69.
- [151] R. Conant, K.L. Telschow, J.B. Walter, Mathematical modeling of laser ablation in liquids with application to laser ultrasonics, *Ultrasonics*, 40 (2002) 1065-1077.

- [152] A. Gutiérrez, J. Giraldo, M. Rodríguez-García, Técnica fotoacústica aplicada a la determinación de propiedades térmicas de muestras de silicio poroso, *Revista mexicana de física*, 57 (2011) 99-105.
- [153] R. Stewart, G. Diebold, Thermal piston model for the optoacoustic effect: Sound generation in an optically thick gas, *Applied physics letters*, 50 (1987) 13-15.
- [154] C. Patel, A. Tam, Pulsed optoacoustic spectroscopy of condensed matter, *Reviews of Modern Physics*, 53 (1981) 517.
- [155] S.E. Braslavsky, G.E. Heibel, Time-resolved photothermal and photoacoustic methods applied to photoinduced processes in solution, *Chemical reviews*, 92 (1992) 1381-1410.
- [156] C. Hoelen, F. De Mul, R. Pongers, A. Dekker, Three-dimensional photoacoustic imaging of blood vessels in tissue, *Optics letters*, 23 (1998) 648-650.
- [157] A.C. Tam, Applications of photoacoustic sensing techniques, *Reviews of Modern Physics*, 58 (1986) 381.
- [158] J. 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, *International Journal of Thermophysics*, 34 (2013) 1828-1837.
- [159] Y. Cai, N. Cheung, Photoacoustic monitoring of the mass removed in pulsed laser ablation, *Microchemical Journal*, 97 (2011) 109-112.
- [160] Y.S. Chen, W. Frey, S. Aglyamov, S. Emelianov, Environment-Dependent Generation of Photoacoustic Waves from Plasmonic Nanoparticles, *Small*, 8 (2012) 47-52.
- [161] M. Xu, L.V. Wang, Photoacoustic imaging in biomedicine, *Review of scientific instruments*, 77 (2006) 041101.
- [162] H.W. Kang, J. Kim, Y. Yu, J. Oh, Photoacoustic response of magnetic nanoparticles to pulsed laser irradiation, *J Korean Phys Soc*, 55 (2009) 2224-2228.
- [163] 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, (2014).
- [164] 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.
- [165] K. Rink, G. Delacretaz, R. Salathe, Fragmentation process induced by nanosecond laser pulses, *Applied physics letters*, 61 (1992) 2644-2646.
- [166] L. Rayleigh, VIII. On the pressure developed in a liquid during the collapse of a spherical cavity, *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 34 (1917) 94-98.
- [167] C.S. Montross, T. Wei, L. Ye, G. Clark, Y.-W. Mai, Laser shock processing and its effects on microstructure and properties of metal alloys: a review, *International Journal of Fatigue*, 24 (2002) 1021-1036.
- [168] S. Besner, A.V. Kabashin, M. Meunier, Two-step femtosecond laser ablation-based method for the synthesis of stable and ultra-pure gold nanoparticles in water, *Applied Physics A*, 88 (2007) 269-272 %@ 0947-8396.
- [169] A. Sluiter, R. Ruiz, C. Scarlata, J. Sluiter, D. Templeton, Determination of extractives in biomass, *Laboratory Analytical Procedure (LAP)*, 1617 (2005).
- [170] D.o.P. Astronomy, Averaging, errors and uncertainty, University of Pennsylvania, Undergraduate Labs.
- [171] B.O. Noda, Introducción al análisis gráfico de datos experimentales, UNAM, 2005.