



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES
INSTITUTO DE CIENCIAS APLICADAS Y TECNOLOGÍA
MATERIALES ELECTRÓNICOS

FRAGMENTACIÓN LÁSER DE MICROPARTÍCULAS DE ORO PARA OBTENER
COLOIDES NANOESTRUCTURADOS

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

PRESENTA:
FRANCISCO ALFONSO ÁLVAREZ DEL CASTILLO MANZANOS

TUTOR PRINCIPAL
DRA. ROSALBA CASTAÑEDA GUZMÁN
INSTITUTO DE CIENCIAS APLICADAS Y TECNOLOGÍA

COMITÉ TUTOR
DRA. CITLALI SÁNCHEZ AKÉ
INSTITUTO DE CIENCIAS APLICADAS Y TECNOLOGÍA
DR. ALEJANDRO CRESPO SOSA
INSTITUTO DE FÍSICA



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES
INSTITUTO DE CIENCIAS APLICADAS Y TECNOLOGÍA

FRAGMENTACIÓN LÁSER DE MICROPARTÍCULAS DE ORO PARA OBTENER COLOIDES
NANOESTRUCTURADOS

TESIS QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES
PRESENTA
FRANCISCO ALFONSO ÁLVAREZ DEL CASTILLO MANZANOS

TUTOR:
DRA. ROSALBA CASTAÑEDA GUZMÁN

COMITÉ TUTOR:
DRA. CITLALI SÁNCHEZ AKÉ
DR. ALEJANDRO CRESPO SOSA

2018

Agradecimientos

Este proyecto no se habría llevado a cabo sin las contribuciones de múltiples individuos e instituciones. En primer lugar quiero agradecer el apoyo que la Dra. Rosalba Castañeda Guzmán me brindó a lo largo de mis estudios de maestría y la realización de este proyecto de investigación. De igual manera, la ayuda que el Dr. Ernesto Tupak García Fernández ofreció fue clave para este trabajo. Les estoy profundamente agradecido.

También quiero agradecer a mi comité tutor, la Dra. Citlali Sánchez Aké y el Dr. Alejandro Crespo Sosa. Semestre tras semestre, ellos contribuyeron a mi formación científica y a la planeación de las etapas siguientes de ésta. Sin su dedicación, este trabajo no se habría realizado. Muchas gracias por todo.

La revisión de este escrito fue realizada por los Dres. Mayo Villagrán Muniz, Juan Carlos Cheang Wong, Karen Patricia Volke Sepúlveda y Martín Romero Martínez. Sus críticas y comentarios permitieron mejorar la calidad del trabajo y dieron lugar a charlas muy interesantes. Les agradezco su labor.

Agradezco a todos los integrantes del laboratorio de Fotofísica y Películas Delgadas del Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología: a los Dres. Mayo Villagrán Muniz, Citlali Sánchez Aké, Rosalba Castañeda Guzmán, Ernesto Tupak García Fernández, María Beatriz de la Mora Mojica y Osmar Depablos Rivera. Así como a mis compañeros de cubículo y laboratorio: José Luis, Diana, Jean, Erick, Alberto, Sebastián, Raúl, Ulises, Atzin, Paulina, Georgina y Artemisa, gracias por su apoyo.

La preparación de las rejillas para microscopía electrónica, así como la operación de los microscopios electrónicos de barrido y transmisión, no habría sido posible sin la colaboración del personal del Laboratorio Central de Microscopía del Instituto de Física de la UNAM. Es por esto que quiero agradecer al Arq. Diego Quiterio Vargas y a los Dres. Carlos Raúl Magaña Zavala y Samuel Tehuacanero Cuapa por el trabajo que realizaron y la atención brindada.

Finalmente, agradezco el apoyo económico brindado por el CONACYT para la realización de mis estudios de maestría y el apoyo brindado por el proyecto 278094 CONACyT-CNR apoyado por el FONCICYT.

Tabla de contenido

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| Introducción | 2 |
| Objetivos | 4 |
| 1 Conceptos preliminares y estado del arte | 5 |
| 1.1. Propagación de radiación electromagnética en un medio | 6 |
| 1.2. Modelo de Drude | 8 |
| 1.2.1. Modelo de Drude generalizado: el caso de los metales nobles | 10 |
| 1.2.2. Plasmón de superficie localizado | 11 |
| 1.3. Esparcimiento de la luz | 12 |
| 1.3.1. Esparcimiento de Mie | 13 |
| 1.3.2. Esparcimiento de Rayleigh | 16 |
| 1.4. Fragmentación láser de micropartículas dispersas en líquidos | 16 |
| 1.4.1. Fragmentación por vaporización fototérmica | 17 |
| 1.4.2. Fragmentación por explosión de Coulomb | 18 |
| 1.4.3. Mecanismos propuestos por Shafeev et al | 19 |
| 1.5. Fundición láser en líquidos | 20 |
| 1.5.1. Mecanismos de la fundición láser en líquidos | 20 |
| 1.6. Influencia de las diferentes variables experimentales en la fragmentación y la fundición | 21 |
| 1.7. Fotoacústica por láser pulsado | 22 |
| 2 Desarrollo experimental | 25 |
| 2.1. Arreglo experimental | 25 |
| 2.2. Procedimiento experimental | 27 |
| 2.2.1. Calibración de la energía para los pulsos de fragmentación | 27 |
| 2.2.2. Medición de la energía para los pulsos de baja energía | 28 |
| 2.2.3. Calibración del espectro de absorción | 28 |
| 2.2.4. Medición de la masa de polvo micrométrico de oro | 29 |
| 2.2.5. Procedimiento de la fragmentación | 29 |
| 2.2.6. Condiciones experimentales para este trabajo | 30 |
| 2.3. Análisis ex situ | 31 |
| 2.3.1. Análisis de espectroscopía UV-Vis-NIR | 31 |
| 2.3.2. Análisis de las señales fotoacústicas | 33 |
| 2.3.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM) | 34 |

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 2.3.4. Microscopía electrónica de transmisión (TEM) | 34 |
| 3 Resultados y discusión | 35 |
| 3.1. Muestra irradiada con 1064 nm | 35 |
| 3.2. Muestra irradiada con 355 nm | 42 |
| 3.3. Muestra irradiada con 532 nm | 49 |
| 3.4. Comparación entre las tres muestras | 55 |
| 4 Conclusiones y trabajo a futuro | 59 |
| 5 Apéndices | 61 |
| 5.1. Teoría de Mie para el esparcimiento | 61 |
| 5.2. Caracterización del transductor PZT y contenido espectral del golpeo del agitador magnético | 68 |
| 5.3. Espectro UV-Vis-NIR de referencia | 70 |
| 5.4. Fabricación de la cubeta de papel para micropesado | 71 |
| 5.5. Programa para la fragmentación de micropartículas | 72 |
| 5.6. Programa para el análisis de los espectros UV-Vis | 82 |
| 5.7. Sobre el ajuste gaussiano | 86 |
| 5.8. Programa para el análisis de las señales fotoacústicas y de transmitancia de la energía para los pulsos de fragmentación | 88 |
| 5.9. Programa para el análisis de las señales fotoacústicas para los pulsos de baja energía | 92 |
| 5.10. Micrografías adicionales | 96 |
| 5.10.1. Muestra 1064 (TEM) | 96 |
| 5.10.2. Muestra 532 (TEM) | 97 |
| 5.10.3. Muestra 355 (TEM) | 98 |
| 5.10.4. Muestra 355 (SEM) | 100 |
| Referencias | 101 |

Lista de figuras

| | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1.1. Espectro de absorción UV-Vis-NIR dado por las contribuciones interbanda e intrabanda. Adaptado de [39]. | 10 |
| 1.2. Estructura de bandas para el oro determinada por la teoría del funcional de la densidad con el funcional PBE. Adaptada de [40]. | 10 |
| 1.3. Oscilación electrónica para una nanopartícula iluminada con luz que cumple $D < \lambda$. Adaptada de [1]. | 11 |
| 1.4. Eficiencia de esparcimiento (Q_{esp}) para una partícula esférica en función de su circunferencia, medida en unidades de longitud de onda $\frac{2\pi a}{\lambda}$. Tomada de [44]. | 13 |
| 1.5. Secciones eficaces de absorción, esparcimiento y extinción para una nanopartícula de oro inmersa en agua e iluminada con radiación de 532 nm. Tomada de [28]. | 14 |
| 1.6. Eficiencia de absorción para 1064 nm contra el tamaño de partícula. Tomada de [46] . . . | 15 |
| 1.7. Eficiencia de absorción para 532 nm contra el tamaño de partícula. Tomada de [46] . . . | 15 |
| 1.8. Eficiencia de absorción para 355 nm contra el tamaño de partícula. Tomada de [46] . . . | 15 |
| 1.9. Esquema del mecanismo de vaporización fototérmica. Adaptado de [3]. | 18 |
| 1.10. Esquema del mecanismo de la explosión de Coulomb. Adaptado de [3]. | 18 |
| 1.11. Bisección de una nanopartícula tras la absorción de un pulso láser. Adaptado de [55]. . . | 19 |
| 1.12. Esquema de la fundición láser en líquidos de un coloide nanoestructurado. Adaptado de [73]. | 21 |
| 1.13. Procesos de excitación, relajación y producción de una onda acústica. | 22 |
| | |
| 2.1. Arreglo experimental para la síntesis de coloides mediante la fragmentación de micropartículas de oro. | 26 |
| 2.2. Ejemplo de una señal de energía promedio captada por el piroeléctrico detrás de la cubeta. | 28 |
| 2.3. Diagrama de flujo para el proceso de fragmentación de micropartículas. | 30 |
| 2.4. Espectro de absorción para la muestra 1064 después de 10,000 pulsos y el ajuste logarítmico asociado. | 32 |
| 2.5. Espectro de absorción para la muestra 1064 después de 10,000 pulsos tras la resta del ajuste. | 32 |
| 2.6. Esquema para el análisis mediante el ajuste gaussiano. | 32 |
| 2.7. Señal fotoacústica para los primeros 100 pulsos de fragmentación de la muestra 1064. . . . | 33 |
| 2.8. Señal fotoacústica anterior recortada entre 0 s y 0.75 ms. | 33 |
| | |
| 3.1. Espectros de absorción para la muestra irradiada con 1064 nm después de 5 mil, 10 mil, 15 mil, 20 mil, 25 mil y 30 mil pulsos de fragmentación. | 36 |
| 3.2. Esquema del cambio de superficie y volumen de interacción entre una micropartícula y las partículas que resultan de la fragmentación. | 36 |
| 3.3. Absorbancias a 350 nm, 532 nm y 1064 nm para todos los espectros de absorción obtenidos. | 37 |

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 3.4. Algunas micrografías TEM para la muestra irradiada con 1064 nm. | 38 |
| 3.5. Histograma de la distribución de tamaño de partículas para todas las micrografías obtenidas para la muestra irradiada con 1064 nm. | 38 |
| 3.6. Posición del plasmón de superficie para la muestra irradiada con 1064 nm. | 38 |
| 3.7. Absorbancia de los pulsos de fragmentación de la muestra irradiada con 1064 nm. | 39 |
| 3.8. Voltaje RMS de las señales fotoacústicas de fragmentación de la muestra irradiada con 1064 nm. | 39 |
| 3.9. Voltaje RMS de las señales fotoacústicas de baja energía de la muestra irradiada con 1064 nm. | 40 |
| 3.10. Espectrograma de las señales de fragmentación para la muestra irradiada con 1064 nm. . . | 40 |
| 3.11. Espectrograma de las señales de baja energía para la muestra irradiada con 1064 nm. . . | 40 |
| 3.12. Transformadas de Fourier para algunas señales fotoacústicas de fragmentación de la muestra irradiada con 1064 nm. | 41 |
| 3.13. Transformadas de Fourier para algunas señales fotoacústicas de baja energía de la muestra irradiada con 1064 nm. | 41 |
| 3.14. Espectros de absorción para la muestra irradiada con 355 nm después de 5 mil, 10 mil, 15 mil, 20 mil, 25 mil y 30 mil pulsos de fragmentación. | 42 |
| 3.15. Desnivel en el primer espectro de absorción. | 42 |
| 3.16. Absorbancias a 350 nm, 532 nm y 1064 nm para todos los espectros de absorción obtenidos. | 43 |
| 3.17. Algunas micrografías TEM para la muestra irradiada con 355 nm. | 44 |
| 3.18. Algunas micrografías SEM para la muestra irradiada con 355 nm. | 44 |
| 3.19. Posición del plasmón de superficie para la muestra irradiada con 355 nm. | 45 |
| 3.20. Absorbancia de los pulsos de fragmentación de la muestra irradiada con 355 nm. | 46 |
| 3.21. Voltaje RMS de las señales fotoacústicas de fragmentación de la muestra irradiada con 355 nm. | 46 |
| 3.22. Voltaje RMS de las señales fotoacústicas de baja energía de la muestra irradiada con 355 nm. | 47 |
| 3.23. Espectrograma de las señales de fragmentación para la muestra irradiada con 355 nm. . . | 47 |
| 3.24. Espectrograma de las señales de baja energía para la muestra irradiada con 355 nm. . . | 47 |
| 3.25. Transformadas de Fourier para algunas señales fotoacústicas de fragmentación de la muestra irradiada con 355 nm. | 48 |
| 3.26. Transformadas de Fourier para algunas señales fotoacústicas de baja energía de la muestra irradiada con 355 nm. | 48 |
| 3.27. Espectros de absorción para la muestra irradiada con 532 nm después de 0, 5 mil, 10 mil, 15 mil, 20 mil, 25 mil y 30 mil pulsos de fragmentación. | 49 |
| 3.28. Absorbancias a 350 nm, 532 nm y 1064 nm para todos los espectros de absorción obtenidos. | 50 |
| 3.29. Absorbancia de los pulsos de fragmentación de la muestra irradiada con 532 nm. | 51 |
| 3.30. Voltaje RMS de las señales fotoacústicas de fragmentación de la muestra irradiada con 532 nm. | 51 |
| 3.31. Voltaje RMS de las señales fotoacústicas de baja energía de la muestra irradiada con 532 nm. | 51 |
| 3.32. Algunas micrografías TEM para la muestra irradiada con 532 nm. | 53 |
| 3.33. Posición del plasmón de superficie para la muestra irradiada con 532 nm. | 53 |
| 3.34. Espectrograma de las señales de fragmentación para la muestra irradiada con 532 nm. . . | 53 |
| 3.35. Espectrograma de las señales de baja energía para la muestra irradiada con 532 nm. . . | 53 |
| 3.36. Transformadas de Fourier para algunas señales fotoacústicas de fragmentación de la muestra irradiada con 532 nm. | 54 |
| 3.37. Transformadas de Fourier para algunas señales fotoacústicas de baja energía de la muestra irradiada con 532 nm. | 54 |
| 3.38. Absorbancia a 532 nm para las tres muestras. | 55 |

| | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 3.39. Posición del pico del plasmón de superficie, en función del número de pulsos de fragmentación, para las tres muestras. Se han retirado las incertidumbres para mejorar la claridad. | 56 |
| 3.40. Absorbancia de los pulsos de fragmentación para todas las muestras. | 57 |
| 3.41. Voltaje RMS de las señales de fragmentación para todas las muestras. | 57 |
| 3.42. Factor de simetría, en función del número de pulsos de fragmentación, para las tres muestras. | 57 |
| 5.1. Diagrama del transductor PZT utilizado en este experimento. | 68 |
| 5.2. Espectrograma del transductor PZT utilizado en este experimento. | 68 |
| 5.3. Espectro de frecuencias para el agitador magnético. | 69 |
| 5.4. Espectro de referencia para las mediciones de espectrometría. | 70 |
| 5.5. Instrucciones para hacer una cubeta para micropesado. | 71 |
| 5.6. Espectro de absorción correspondiente a la muestra 1064 tras 10,000 pulsos de fragmentación. | 86 |

Lista de tablas

| | |
|------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 2.1. Condiciones experimentales para los coloides sintetizados en este proyecto. | 31 |
|------------------------------------------------------------------------------------------|----|

Resumen

Actualmente existen múltiples técnicas para producir nanopartículas metálicas, las cuales poseen propiedades diferentes a las que el mismo material presenta a escala macroscópica [1]. Sin importar cuál técnica se utilice, es necesario contar con un control sobre el tamaño de las nanopartículas producidas, pues éste puede ser el factor determinante entre producir un material con las propiedades deseadas o uno inadecuado [2]. La síntesis y procesamiento de coloides por láser en líquidos consiste en un conjunto de técnicas que permiten producir y controlar el tamaño de nanopartículas en distintos líquidos, aunque los más comunes son agua y etanol [3]. Aunque la compra de los láseres involucrados implica una inversión considerable, no se requiere el uso de agentes químicos para la síntesis, por lo que permite producir nanopartículas con gran pureza [4]. De la misma forma, ya sea mediante la fragmentación de micro y nanopartículas [5] o la fusión de nanopartículas mediante su fundición [6], es posible controlar el tamaño de las nanopartículas producidas.

En esta tesis se produjeron coloides nanoestructurados de oro al fragmentar micropartículas del mismo metal dispersas en agua tridestilada. Para realizar la fragmentación, se utilizó un láser pulsado con longitudes de onda de 1064 nm, 532 nm y 355 nm, cuyos pulsos fueron enfocados al interior de una cubeta de cuarzo que contenía a la dispersión. A lo largo de la fragmentación se capturaron los espectros UV-Vis-NIR del contenido de la cubeta, así como la absorbancia de los pulsos láser de fragmentación. También se capturaron las señales fotoacústicas producidas por los pulsos de fragmentación, así como las señales fotoacústicas de baja energía del coloide a lo largo del experimento. Mientras que las primeras resultan de utilizar pulsos láser enfocados de alta energía y nos ofrecen información acerca del proceso de fragmentación, las últimas resultan de irradiar al coloide con pulsos láser sin enfocar y con una baja energía, por lo que nos entregan la señal fotoacústica propia del coloide. Finalmente se analizó, por microscopía electrónica de barrido (SEM) y de transmisión (TEM), la distribución de tamaño de las nanopartículas generadas debido a la fragmentación.

La fragmentación con pulsos de 1064 nm permitió obtener nanopartículas con un tamaño promedio de (9.78 ± 0.42) nm y los resultados obtenidos nos llevan a pensar que se producen nanopartículas de manera directa desde las micropartículas. Por otro lado, la fragmentación con pulsos de 355 nm permitió obtener nanopartículas con dimensiones de decenas de nanómetros, así como partículas de cientos de nanómetros y los resultados obtenidos para esta fragmentación nos llevan a pensar que, aunque se pueden producir nanopartículas directamente de las micropartículas, principalmente se tiene una gradual reducción de tamaño desde las micropartículas. En cuanto a la fragmentación con pulsos de 532 nm, ésta permitió obtener nanopartículas con dimensiones de decenas de nanómetros y, debido a la aglomeración de éstas, partículas con formas irregulares de cientos de nanómetros. En este caso los resultados obtenidos nos llevan a pensar que, además de poder producir nanopartículas directamente, principalmente se tiene una gradual reducción de tamaño desde las micropartículas.

Introducción

El desarrollo de la humanidad va de la mano del desarrollo y la mejora de sus herramientas y técnicas. A lo largo de nuestra historia hemos utilizado piedra, metal, polímeros y combinaciones de todos ellos para modificar nuestro entorno y hacer nuestra vida más larga, próspera y fácil. Actualmente, un par de las disciplinas de mayor actividad y promesa son la nanociencia y la nanotecnología, las cuales estudian fenómenos y materiales con, al menos, una de sus dimensiones espaciales menor a los 100 nm con el fin de crear materiales, sistemas y dispositivos con propiedades y funciones nuevas debido a su tamaño pequeño [7].

El interés por el estudio de los nanomateriales radica en que sus propiedades físicas y químicas dependen de su tamaño, por lo cual la idea de crear materiales con propiedades diseñadas a voluntad, dado un control apropiado de la forma, componentes atómicos y estructura, se vuelve bastante atractiva y relevante [8]. A manera de ejemplo consideremos lo impresionante que sería si un pedazo de tela cambiase de color conforme lo cortamos en trozos más pequeños; rojo cuando mide metros y de color azul para centímetros. Aunque nuestra experiencia nos indica que ésto no ocurre para la escala de tamaño en la que vivimos, cuando un material tiene un tamaño de orden nanométrico sus propiedades tienden a diferir drásticamente de aquellas que posee cuando se encuentra en bulto.

Así como utilizamos vigas, varillas y ladrillos para construir nuestro mundo, en el caso del mundo nanométrico contamos con las nanopartículas. Las nanopartículas se pueden presentar en una multitud de formas (esféricas [9], cúbicas [10], tetraédricas [11] o como bastones [12]) y entre sus aplicaciones se encuentran la catálisis, detección química, fotónica, farmacéutica y como biosensores. Las nanopartículas pueden ser metálicas [13], poliméricas [14], cerámicas [15] o semiconductoras [16], lo cual influye directamente en sus métodos de producción y potenciales aplicaciones.

Aunque se ha desarrollado una gran gama de técnicas para la síntesis de nanopartículas, debido a que esta tesis se enfoca en la producción de nanopartículas de oro, sólo se mencionarán algunas técnicas para la síntesis de nanopartículas metálicas. Entre éstas se encuentran la vaporización fototérmica [17], producción electroquímica [18], molienda mecánica de polvos [19], síntesis química [20], fotoquímica [21] y, de gran relevancia para este trabajo, la síntesis y procesamiento de coloides por láser [3]. La síntesis y procesamiento de coloides por láser permite utilizar un arreglo experimental sencillo (un láser pulsado, el material a ablacionar, el líquido en el cual se hará la ablación y un recipiente para contener ambos) y principalmente se realiza mediante tres técnicas distintas: la ablación láser en líquidos [22], la fragmentación por láser de micro y nanopartículas en líquidos [23] y la fusión de nanopartículas por láser en líquidos [24]. A pesar de tal división, la realidad es que es difícil separar a una técnica de las demás pues las tres se pueden presentar, en menor o mayor medida, a lo largo de la síntesis debido a los cambios que el mismo sistema experimenta [3].

En este trabajo se propone estudiar el proceso de fragmentación de micropartículas de oro disper-

sas en agua al ser irradiadas por pulsos láser enfocados. La irradiación se llevó a cabo con longitudes de onda de 1064 nm, 532 nm y 355 nm y para todas ellas se utilizó una energía por pulso de 25 mJ. La selección de las tres longitudes de onda se basó en que cada una de ellas se encuentra en una región distinta del espectro electromagnético (infrarrojo cercano, visible y ultravioleta, respectivamente) y tendrá una interacción distinta con el oro.

Una revisión de la literatura indica que la mayor parte de los estudios sobre fragmentación se centra en estudiar el producto resultante. Para este trabajo, además de la caracterización del producto que resulta de la fragmentación, se plantea estudiar el proceso, in situ, mediante espectroscopía UV-Vis-NIR, la absorbancia de los pulsos de fragmentación y el voltaje RMS de las señales fotoacústicas generadas por tales pulsos. De manera resumida, el efecto fotoacústico consiste en la generación de ondas acústicas tras la absorción de luz pulsada o temporalmente modulada por un material. Aunque existen referencias que mencionan el uso de micrófonos para estudiar la fragmentación de coloides nanoestructurados, suelen limitar su uso a los procesos de cavitación [25]. A diferencia de ellos, en este trabajo periódicamente se redujo la energía de los pulsos láser y se les desenfocó, de manera tal que al irradiar a la muestra con ellos se generasen las señales fotoacústicas del coloide mismo. Cada 500 pulsos de fragmentación se obtuvieron y promediaron 100 *señales fotoacústicas de baja energía*, como se les llamará en este trabajo, y se estudió su voltaje RMS. Finalmente, los coloides resultantes fueron estudiados por microscopía electrónica de transmisión (TEM) o de barrido (SEM).

Organización de esta tesis

Esta tesis está organizada en cinco capítulos principales: Conceptos preliminares y estado del arte, Desarrollo experimental, Resultados, Conclusiones y Apéndices.

En el capítulo 1 se presentan los conceptos básicos de la teoría electromagnética para comprender la propagación de la luz en un medio material, del modelo de Drude para comprender a los plasmones de superficie y del esparcimiento de la luz de acuerdo con una versión resumida de los modelos de Mie y Rayleigh para arribar a las eficiencias de absorción de acuerdo con cada modelo. También se muestra el estado actual de la fragmentación de micro y nanopartículas en líquidos por pulsos láser, así como lo propio para la fundición láser en líquidos y, finalmente, se da una mirada a la literatura sobre la información que la fotoacústica por láser pulsado nos ofrece sobre las propiedades de los coloides nanoestructurados.

En el capítulo 2 se presenta el sistema experimental utilizado para este proyecto de maestría, así como el procedimiento seguido en cada etapa experimental y los métodos de análisis seguidos para los espectros UV-Vis-NIR, las señales fotoacústicas y las señales de absorbancia de los pulsos de fragmentación.

En el capítulo 3 se exponen los resultados obtenidos por las técnicas empleadas. La exposición de los resultados se hace en cuatro secciones, las primeras tres corresponden al uso de radiación de 1064 nm, 355 nm y 532 nm, respectivamente. La cuarta sección ofrece una comparación entre algunos de los resultados de todas las muestras.

En el capítulo 4 se ofrecen las conclusiones que resultaron del análisis de los resultados obtenidos y se plantea el trabajo a realizar en el futuro.

Finalmente, el capítulo 5 corresponde a los apéndices. Este capítulo cuenta con secciones correspondientes a la caracterización de parte del equipo utilizado, el espectro UV-Vis-NIR de referencia, la fabricación de la cubeta de papel para micropesado, los programas empleados para realizar los experimentos y para analizar sus resultados, algunas de las micrografías adicionales para las muestras preparadas y algunos desarrollos matemáticos que sustentan el análisis presentado.

Objetivos

Objetivo general

- Estudiar el proceso de fragmentación de micropartículas de oro dispersas en agua tridestilada.

Objetivos particulares

- Estudiar las diferencias en el proceso de fragmentación cuándo éste es inducido con diferentes longitudes de onda.
- Caracterizar a los coloides nanoestructurados por las técnicas de espectroscopía UV-Vis-NIR, fotoacústica por láser pulsado, transmitancia de la energía de los pulsos láser, microscopía electrónica de transmisión (TEM) y de barrido (SEM).
- Obtener nanopartículas de oro con diámetros menores a (50 ± 25) nm mediante la técnica de fragmentación láser en líquidos.
- Comparar a las señales fotoacústicas producidas durante la fragmentación y por el uso de pulsos láser de baja energía.
- Comparar a las señales fotoacústicas producidas durante la fragmentación con las señales de absorbancia óptica correspondientes.

Conceptos preliminares y estado del arte

Las nanopartículas metálicas poseen propiedades ópticas y térmicas distintas a las que el mismo material presenta en agregados de escala macroscópica. Tal dependencia entre el tamaño y propiedades ha generado un gran interés en su posible uso para aplicaciones tan variadas como imagenología, catálisis, almacenamiento de datos y espectroscopía Raman mejorada [5]. Sin embargo, tales aplicaciones exigen un control preciso de la distribución de tamaño de las nanopartículas a utilizar [26], así como de un alto volumen de producción de nanopartículas que contenga el menor número de contaminantes o impurezas posible [4].

Este capítulo comienza haciendo una presentación de la interacción entre la luz y la materia (sección 1.1), siendo de particular interés la conexión entre el índice de refracción y el coeficiente de extinción con la función dieléctrica del material en el que se propaga la luz. El tratamiento presentado sigue a las referencias [27–32], en caso de que el lector esté interesado en realizar una revisión más detallada.

La siguiente sección concierne al modelo de Drude, el cual nos permite explicar las propiedades eléctricas y ópticas de un metal que es iluminado por radiación electromagnética (sección 1.2). Se hace énfasis en la aplicabilidad del modelo al oro y en las consecuencias del modelo.

A continuación se presentan los modelos de Mie y Rayleigh para el esparcimiento de la luz (sección 1.3). Para ambos modelos se presentan las secciones eficaces de absorción y esparcimiento para partículas inmersas en un medio homogéneo y para la teoría de Mie se incluyen las curvas de la eficiencia de absorción para nanopartículas de oro dispersas en agua e iluminadas con luz de 1064 nm, 532 nm y 355 nm.

Tras esto, se presenta la técnica de fragmentación láser de micro y nanopartículas dispersas en líquidos como un método de producción de coloides nanoestructurados (sección 1.4). La exposición de la técnica se hace en términos de los mecanismos propuestos para explicar el proceso (secciones 1.4.1, 1.4.2 y 1.4.3).

Después de la fragmentación, se introduce a la técnica de fundición láser en líquidos como un método para el control del tamaño y la forma de las nanopartículas que componen a un coloide nanoestructurado (sección 1.4). Al igual que para la fragmentación, la exposición de la técnica se hace en términos de los mecanismos propuestos para explicar el proceso (sección 1.5.1).

La siguiente sección hace un recuento de la influencia que las distintas variables experimentales tienen sobre la fragmentación y la fundición láser en líquidos (sección 1.6).

Finalmente, se presenta la técnica fotoacústica por láser pulsado, la cual fue empleada para estudiar los procesos de fragmentación y fundición de partículas in situ (sección 1.7). Se presentan los diferentes regímenes de la técnica en función de los parámetros empleados para el láser y la información que cada régimen nos puede entregar, así como un resumen basado en la literatura en

cuanto a las relaciones que existen entre las propiedades de las señales fotoacústicas de coloides nanoestructurados con los procesos físicos que éstos sufren bajo la irradiación de un láser pulsado y con las propiedades de los coloides mismos.

1.1. Propagación de radiación electromagnética en un medio

Consideremos un medio sin cargas libres y que un campo electromagnético $[\vec{E}(r, t), \vec{H}(r, t)]$ se propaga en él. $\vec{E}(r, t)$ es el campo eléctrico en la posición r al tiempo t y $\vec{H}(r, t)$ es lo propio para el campo magnético. Las ecuaciones de Maxwell para la situación propuesta están dadas por [27]:

$$\nabla \cdot \vec{D} = 0 \quad (1.1)$$

$$\nabla \cdot \vec{B} = 0 \quad (1.2)$$

$$\nabla \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (1.3)$$

$$\nabla \times \vec{H} = \vec{j} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \quad (1.4)$$

y las ecuaciones constitutivas están dadas por [27]:

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} = \epsilon \vec{E} \quad (1.5)$$

$$\vec{H} = \frac{\vec{B}}{\mu_0} - \vec{M} = \frac{\vec{B}}{\mu} \quad (1.6)$$

$$\vec{j} = \sigma \vec{E} \quad (1.7)$$

en donde ϵ es la parte real de la función dieléctrica compleja del medio ($\epsilon_{compleja}$), μ es la parte real de la permeabilidad magnética compleja del medio, $\vec{P} = \epsilon_0 \chi_E \vec{E}$ y $\vec{M} = \chi_M \vec{H}$ son los vectores de polarización eléctrica y magnetización, ϵ_0 es la permitividad del vacío, \vec{D} es el vector de desplazamiento eléctrico, \vec{H} es el vector de intensidad del campo magnético, χ_E , χ_M son las susceptibilidades eléctrica y magnética, respectivamente y σ es la conductividad eléctrica del medio. A partir de las ecuaciones de Maxwell y las constitutivas obtenemos las ecuaciones de onda que la radiación electromagnética cumple, dadas por

$$\nabla^2 \vec{E} = \epsilon \mu \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} + \sigma \mu \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \quad (1.8)$$

$$\nabla^2 \vec{H} = \epsilon \mu \frac{\partial^2 \vec{H}}{\partial t^2} + \sigma \mu \frac{\partial \vec{H}}{\partial t} \quad (1.9)$$

En donde ∇^2 es el operador laplaciano. La primera de las ecuaciones tiene una solución sinusoidal dada por

$$\vec{E} = \vec{E}_0 e^{i(\vec{K} \cdot \vec{r} - \omega t)} \quad (1.10)$$

En donde \vec{K} es la constante de propagación compleja del campo eléctrico, ω es la frecuencia angular de oscilación del mismo y \vec{E}_0 es la amplitud del campo eléctrico. Al sustituir la ecuación 1.10 en la ecuación 1.8 obtenemos la relación de dispersión

$$-K^2 = -\epsilon\mu\omega^2 - i\sigma\mu\omega \quad (1.11)$$

De la ecuación 1.11 podemos identificar a las partes real e imaginaria de la constante de propagación K . La raíz cuadrada de la parte real de K^2 corresponde al vector de onda y la raíz de la parte imaginaria corresponde a la atenuación de la onda en el medio. La ecuación 1.11 puede ser reescrita como

$$K = \omega\sqrt{\epsilon_{compleja}\mu} \quad (1.12)$$

$$\epsilon_{compleja} = \epsilon + \frac{i\sigma}{\omega} = \epsilon_1 + i\epsilon_2 \quad (1.13)$$

De esta manera, si se considera la propagación del campo eléctrico sólo en la dirección \vec{x} para simplificar la expresión, tenemos que la ecuación 1.10 toma la forma

$$\vec{E}(x, t) = \vec{E}_0 e^{-i\omega t} \exp\left(i\omega x \sqrt{\epsilon\mu} \sqrt{1 + \frac{i\sigma}{\epsilon\omega}}\right) \quad (1.14)$$

Definamos al índice de refracción complejo por

$$N(\omega) = n(\omega) + ik(\omega) = c\sqrt{\mu\epsilon_{compleja}} = c\sqrt{\epsilon\mu} \left(1 + \frac{i\sigma}{\epsilon\omega}\right) \quad (1.15)$$

En donde $n(\omega)$ es el índice de refracción del medio a la frecuencia angular ω y $k(\omega)$ es su coeficiente de extinción. Simplemente por completez, se recuerda que el índice de refracción n caracteriza el cambio en la velocidad de fase de una onda electromagnética que viaja en un medio (c_m) en comparación con la velocidad de la luz en el vacío (c), es decir

$$n = \frac{c}{c_m} \quad (1.16)$$

Consideremos un material no magnético ($\mu = \mu_0$), entonces de la definición del índice de refracción complejo tenemos que

$$N = c\sqrt{\mu\epsilon_{compleja}} \Leftrightarrow \epsilon_{compleja} = \epsilon_1 + i\epsilon_2 = \epsilon_0 (n + ik)^2 \quad (1.17)$$

De donde podemos determinar a la función dieléctrica a partir del índice de refracción y el coeficiente de extinción, y viceversa, mediante [27]

$$\epsilon_1 = \epsilon_0 (n^2 - k^2) \quad (1.18)$$

$$\epsilon_2 = 2\epsilon_0 nk \quad (1.19)$$

$$n^2 = \frac{\epsilon_1}{2\epsilon_0} + \frac{1}{2\epsilon_0} \sqrt{\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2} \quad (1.20)$$

$$k = \frac{\epsilon_2}{2\epsilon_0 n} \quad (1.21)$$

Esto nos permite reescribir a la ecuaciones 1.10 y 1.14 como

$$\vec{E}(x, t) = \vec{E}_0 e^{-\frac{\omega k x}{c}} e^{i\left(\frac{\omega n x}{c} - \omega t\right)} \quad (1.22)$$

La ecuación 1.22 nos permite determinar la profundidad de penetración de la onda en el medio, la cual es la distancia, medida desde la superficie, a la cual la intensidad de la luz incidente decae a $\frac{1}{e}$ de su valor original. Tal cantidad está dada por

$$\left| \vec{E}(L_{alpha}, t) \right|^2 = \frac{\left| \vec{E}(0, t) \right|^2}{e} \Leftrightarrow L_{alpha} = \frac{1}{\alpha_{abs}} = \frac{c}{2\omega k(\omega)} \quad (1.23)$$

En donde α_{abs} es el coeficiente de absorción del material a la frecuencia ω . Como es de esperar, el coeficiente de extinción está relacionado con el coeficiente de absorción de la ley de Beer-Lambert, la cual describe el decaimiento exponencial en la intensidad de la luz al viajar por un medio. Supongamos que una muestra es iluminada con luz cuya intensidad está dada por I_0 , entonces la intensidad de la luz, tras recorrer una distancia z en el medio, estará dada por [33]

$$I(z) = I_0 e^{-\alpha_{abs} z} \quad (1.24)$$

La ecuación 1.24 nos permite definir tanto a la transmitancia (T), como a la absorbancia (A), mediante

$$T = \frac{I(x)}{I_0} \quad (1.25)$$

$$A = -\log(T) = -\log\left(\frac{I(x)}{I_0}\right) \quad (1.26)$$

1.2. Modelo de Drude

Para un sólido existen varios procesos electrónicos que determinan sus propiedades ópticas. Cuando los metales monovalentes, como el oro, son iluminados por radiación en el infrarrojo o con longitudes de onda mayores, su función dieléctrica está asociada a las transiciones intrabanda [34]. Los procesos intrabanda están ligados a los portadores de carga en la banda de conducción y pueden ser explicados mediante el modelo de Drude [27]. El modelo de Drude permite determinar las propiedades ópticas de los metales en una amplia región del espectro electromagnético [31]. Sin embargo, el modelo deja de ser válido para los metales nobles en la región visible pues cuentan con transiciones interbanda en ésta [28].

En el modelo de Drude se propone que un metal está formado por un gas electrónico que se encuentra en movimiento con respecto a una red cristalina iónica correspondiente a los átomos que forman al metal. También se supone que no hay interacciones entre los iones y los electrones libres. Supongamos que contamos con un campo eléctrico monocromático dado por

$$\vec{E} = \vec{E}_r e^{-i\omega t} \quad (1.27)$$

En donde \vec{E}_r corresponde al vector de campo eléctrico en la posición \vec{r} . A manera de simplificación, consideremos únicamente lo que ocurre a lo largo de la dirección \vec{x} . En este caso, cada uno de los electrones de conducción del metal seguirá una ecuación de movimiento dada por

$$m^* \frac{d^2 \vec{x}}{dt^2} + \frac{m^*}{\tau} \frac{d\vec{x}}{dt} = -e \vec{E}_r e^{-i\omega t} \quad (1.28)$$

En donde \vec{x} es la posición del electrón, m^* es su masa efectiva, e su carga y τ corresponde al tiempo de relajación entre colisiones electrónicas sucesivas y tiene un valor del orden de ≈ 10 fs [28]. Notamos que los términos de la ecuación 1.28, de izquierda a derecha, corresponden a la aceleración

experimentada por el electrón, un término de amortiguamiento por fricción y a la fuerza que actúa sobre el electrón.

La ecuación 1.28 cuenta con una solución dada por

$$\vec{x}(t) = \frac{e}{m^* (\omega^2 + i\omega\gamma)} \vec{E} \quad (1.29)$$

$$\gamma = \frac{1}{\tau} \quad (1.30)$$

De esta forma, como el momento dipolar eléctrico está dado por $\vec{p} = -e\vec{x}$, la polarización del metal está dada por

$$\vec{P} = -\frac{e^2 N_0}{m^* (\omega^2 + i\omega\gamma)} \vec{E} \quad (1.31)$$

en donde N_0 corresponde a la concentración de electrones de conducción. De las relaciones constitutivas para un material lineal e isotrópico tenemos que

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi_e \vec{E} \quad (1.32)$$

$$\vec{M} = \chi_m \vec{H} \quad (1.33)$$

lo cual nos permite identificar a la susceptibilidad eléctrica en la ecuación 1.31. Recordemos que la función dieléctrica del medio está relacionada con su susceptibilidad mediante $\epsilon_D = 1 + \chi_e$, por lo que, para este caso, tenemos una función dieléctrica dada por

$$\epsilon_D = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\gamma} \quad (1.34)$$

$$\omega_p^2 = \frac{N_0 e^2}{\epsilon_0 m^*} \quad (1.35)$$

La ecuación 1.35 define la frecuencia de oscilación del plasma electrónico en la superficie del metal (plasmón de superficie). Tal frecuencia actúa como una referencia para las distintas maneras en las que el metal modifica su respuesta a un campo electromagnético incidente [27, 28]:

- $\omega < \omega_p$: En este caso el campo que penetra y se propaga por el metal es evanescente y decae exponencialmente. Los electrones libres del metal pueden oscilar con la misma frecuencia que la onda incidente, aunque con un desfase respecto a ésta, y así cancelar al campo eléctrico que se propaga por el metal y es tangente a su superficie. La oscilación de los electrones de conducción da lugar a campo eléctrico reflejado.
- $\omega = \omega_p$: En este caso el plasma electrónico absorbe la mayor parte del campo eléctrico incidente, aunque hay un campo eléctrico reflejado remanente.
- $\omega > \omega_p$: En este caso los electrones de conducción del metal son incapaces de anular el campo eléctrico incidente de manera completa, por lo que éste logra propagarse por una distancia mayor en el metal. Una parte minoritaria del campo eléctrico incidente es reflejada.
- $\omega \gg \omega_p$: En este caso el campo eléctrico incidente no es anulado al propagarse en el metal, pues los electrones de conducción son incapaces de oscilar a la frecuencia ω . La parte de la radiación incidente que es reflejada es casi despreciable.

Como se mencionó anteriormente, el modelo de Drude considera únicamente a los electrones de conducción y, además, los trata como si fuesen electrones libres, lo cual no es correcto debido a la presencia de la red iónica del metal. Para considerar la contribución de la red iónica se suma un término ϵ_∞ a la ecuación 1.34, lo cual da como resultado [35]

$$\epsilon_D = \epsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\gamma} \quad (1.36)$$

1.2.1. Modelo de Drude generalizado: el caso de los metales nobles

La función dieléctrica obtenida por el modelo de Drude carece de validez en la región visible para los metales nobles (oro, plata, cobre). Éstos cuentan con una estructura electrónica con la forma $(n-1)d^{10}ns^1$, en donde s , d corresponden a los orbitales atómicos, los superíndices se refieren al número de electrones en cada uno de ellos y los coeficientes $(n-1)$ y n hacen referencia a la subcapa electrónica correspondiente. Para la región visible, la función dieléctrica surge de las transiciones electrónicas interbanda de las bandas llenas d a la banda sp parcialmente llena [34]. En el caso del oro, la energía umbral a partir de la cual comienzan las transiciones interbanda está a los $\approx 2.4 \text{ eV} \approx 517 \text{ nm}$ [28, 36–38], como muestra la estructura de bandas electrónicas de la figura 1.2. Como el modelo de Drude no considera estas transiciones, es necesario modificarlo al trabajar con metales nobles. De esta forma, se propone una función dieléctrica dada por la contribución de un término de Drude (ϵ_D) y uno de interbanda (ϵ_{IB}) [28].

$$\epsilon_{\text{compleja}} = \epsilon_{IB} + \epsilon_D \quad (1.37)$$

De acuerdo con esta propuesta para la función dieléctrica, los espectros de absorción UV-Vis de nanopartículas de oro están dados por una contribución de procesos interbanda e intrabanda, como muestra la figura 1.1. En tal figura, la curva de color azul corresponde al espectro UV-Vis-NIR que resulta de la suma de las transiciones interbanda, de color verde, y las del plasmón de superficie, de color rojo.

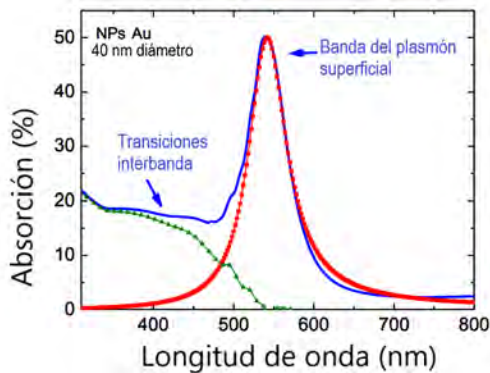


Figura 1.1: Espectro de absorción UV-Vis-NIR dado por las contribuciones interbanda e intrabanda. Adaptado de [39].

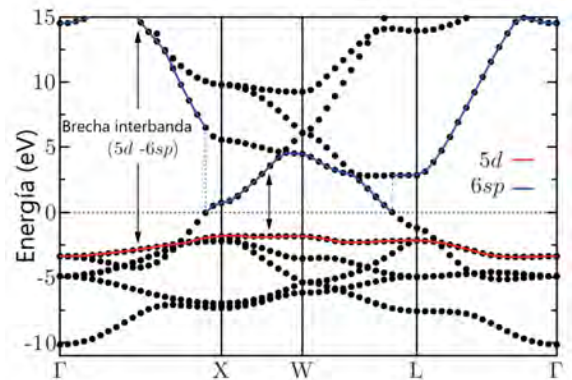


Figura 1.2: Estructura de bandas para el oro determinada por la teoría del funcional de la densidad con el funcional PBE. Adaptada de [40].

Al final de la sección 1.2 se presentaron diferentes casos para la propagación de una onda electromagnética en un metal al considerar la frecuencia de plasma del metal y la frecuencia de la radiación

incidente. La frecuencia del plasmón de superficie (ω_p) de la mayoría de los metales en bulto se encuentra en la región ultravioleta [27]. En aquellos casos en los que el tamaño del agregado metálico es de escala nanométrica, el plasmón de superficie presenta una frecuencia en la región visible del espectro electromagnético [28], lo cual se debe al confinamiento de los electrones en el metal, por lo que se dice que el plasmón de superficie es localizado. El tipo de plasmón generado depende de la longitud característica del sistema (L) y de la longitud de onda de la radiación incidente (λ), dando lugar a tres casos posibles [39,41]:

- $L > \lambda$: Se tiene un plasmón de superficie extendido que se propaga a lo largo de la interfase entre el metal y el dieléctrico.
- $L \approx \lambda$: Algunos modos del plasmón de superficie pueden ser estimulados.
- $L < \lambda$: Se tiene un plasmón de superficie localizado.

1.2.2. Plasmón de superficie localizado

Supongamos que contamos con la situación mostrada en la figura 1.3. En ésta se tiene un par de nanopartículas metálicas que son iluminadas con radiación electromagnética que cumple $D < \lambda$, en donde D es el diámetro de la nanopartícula. El campo eléctrico externo desplaza las nubes electrónicas de las nanopartículas, generando un dipolo que se opone al campo eléctrico externo y una fuerza restauradora que regresa a los electrones de conducción a sus posiciones originales.

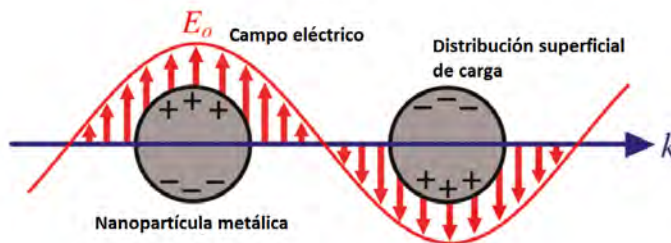


Figura 1.3: Oscilación electrónica para una nanopartícula iluminada con luz que cumple $D < \lambda$. Adaptada de [1].

La frecuencia, de mayor intensidad, de oscilación de la nube electrónica se conoce como frecuencia plasmónica y en el caso del oro se encuentra entre 520 nm y 580 nm [36]. Existe una variedad de factores que afectan a los plasmones de superficie: la forma de las nanopartículas, su tamaño, si están agrupadas o dispersas y la constante dieléctrica del medio en el cual se encuentran inmersas [36,37,39]:

- Forma: Mientras que las nanopartículas esféricas presentan un único pico en su espectro de absorción, formas distintas tienden a desplazar el pico del plasmón de superficie a longitudes de onda mayores o a presentar varios picos [39].
- Tamaño: Los espectros de absorción resultan de iluminar una muestra que contiene un gran número de nanopartículas. Debido a esto, el espectro obtenido surge del promedio ponderado de todas las nanopartículas iluminadas. Conforme se tenga una mayor dispersión en el tamaño promedio para las nanopartículas, también se tendrá un mayor ancho para el pico del plasmón de superficie [39]. Asimismo, la literatura asocia la posición del plasmón de superficie con el

tamaño de las nanopartículas de manera que nanopartículas de menor tamaño están asociadas a longitudes de onda menores y viceversa [42, 43].

- **Agrupamiento:** Conforme la distancia entre nanopartículas vecinas decrece, el campo inducido por la radiación incidente en una nanopartícula puede afectar a sus vecinas y así modificar las condiciones de resonancia de ellas. De esta forma el agrupamiento de nanopartículas resulta en un corrimiento hacia el rojo para el pico del plasmón de superficie y también en su ensanchamiento [37, 39].
- **Función dieléctrica del medio:** En general, a mayor constante dieléctrica del medio se asocia un corrimiento hacia el rojo para el pico del plasmón superficial. Cuando la luz incide sobre una nanopartícula y se induce una distribución de carga superficial en ésta que varía en el tiempo, el dieléctrico que rodea a la nanopartícula también se ve afectado. Éste se polariza y como resultado, la carga neta de la nanopartícula se reduce, por lo cual también lo hace la frecuencia plasmónica [39].

Para una determinación exacta del plasmón de superficie se debe resolver las ecuaciones de Maxwell con las condiciones a la frontera adecuadas para cada situación. La teoría de Mie resuelve el problema del esparcimiento para nanopartículas esféricas en un medio homogéneo de manera exacta [1].

1.3. Esparcimiento de la luz

La materia está constituida por cargas eléctricas positivas y negativas. Debido a esto, cuando la materia es iluminada por luz, las cargas que la componen son aceleradas y oscilan bajo la influencia del campo eléctrico de la onda incidente. Las cargas, al ser aceleradas, radian y es esta radiación secundaria la que se conoce como radiación esparcida. Como se discutió en las secciones 1.1 y 1.2, la radiación que se propaga en un medio también puede ser absorbida por éste, por lo que el esparcimiento y la absorción son fenómenos que pueden acompañar el uno al otro.

En principio, la determinación exacta del campo eléctrico esparcido por un objeto se puede realizar al resolver las ecuaciones de Maxwell con el conjunto de condiciones a la frontera apropiadas. En la realidad, eso sólo se puede hacer para las formas geométricas más simples y las soluciones obtenidas suelen ser válidas sólo en una región del espectro electromagnético [44]. Para el caso de una esfera de radio a sobre la cual incide luz con longitud de onda λ , la figura 1.4 muestra la eficiencia de esparcimiento (Q_{esp}), que es la razón entre la sección eficaz de esparcimiento y la sección transversal presentada a la luz, como función de su circunferencia medida en unidades de la longitud de onda ($\frac{2\pi a}{\lambda}$). Tal figura muestra tres regiones claramente diferenciadas:

- $\frac{2\pi a}{\lambda} \gg 1$: Región óptica. Las partículas tienen un tamaño tal que el esparcimiento puede ser modelado geoméricamente. De la figura 1.4 y de la definición de la eficiencia de esparcimiento, notamos que la sección eficaz de esparcimiento tiende hacia la sección transversal.
- $\frac{2\pi a}{\lambda} \approx 1$: Región de resonancia. El tamaño de las partículas es comparable al de la longitud de onda incidente. En esta región la sección eficaz de esparcimiento varía de acuerdo al valor de la frecuencia angular de la luz incidente y toma valores tanto mayores como menores que los de la sección transversal.
- $\frac{2\pi a}{\lambda} \ll 1$: Región de Rayleigh. Las partículas tienen un tamaño mucho menor a la longitud de onda de la radiación incidente. De la figura 1.4 y de la definición de la eficiencia de esparci-

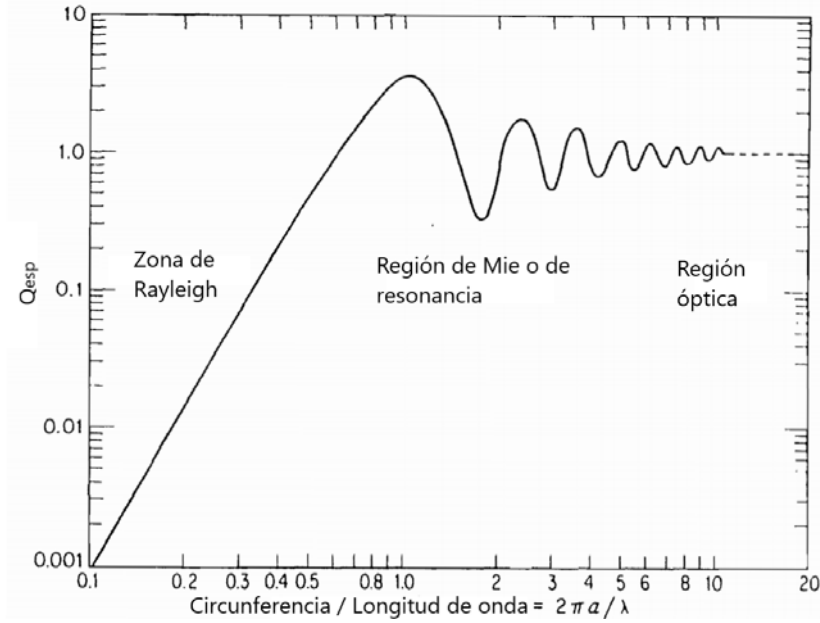


Figura 1.4: Eficiencia de esparcimiento (Q_{esp}) para una partícula esférica en función de su circunferencia, medida en unidades de longitud de onda $\frac{2\pi a}{\lambda}$. Tomada de [44].

miento, notamos que la sección eficaz de esparcimiento toma valores menores a los de la sección transversal.

El esparcimiento se puede presentar de manera elástica, cuando la luz incidente y la luz esparcida tienen la misma frecuencia y de manera inelástica, cuando las frecuencias de la luz incidente y la luz esparcida difieren [33]. Un par de ejemplos del esparcimiento elástico son el de Mie y el de Rayleigh. En la figura 1.4 se presentan distintos modelos para la radiación esparcida elásticamente por una esfera de radio a cuando radiación con longitud de onda λ incide sobre ella. Como la figura indica, es posible utilizar modelos distintos para el esparcimiento de la luz en función del tamaño de las partículas que la esparcen y la longitud de onda de la luz que incide sobre ellas [44]:

1.3.1. Esparcimiento de Mie

En esta sección no se presentará un desarrollo de la teoría de Mie, aunque a los lectores interesados se les recomienda el cuarto capítulo de la referencia [33] o el apéndice 5.1. No obstante, los resultados obtenidos mediante la teoría de Mie han sido utilizados para determinar las secciones eficaces de extinción, absorción y esparcimiento de nanopartículas de oro dispersas en agua [28, 45, 46], algunas de las cuales serán presentadas de manera gráfica en esta sección. Vale la pena recordar que la sección eficaz de esparcimiento se define como la razón entre la potencia electromagnética esparcida y la irradiancia incidente, como en la ecuación 1.38. De manera análoga se definen las secciones eficaces de absorción y extinción.

$$C_{esp} = \frac{W_{esp}}{I_i} \quad (1.38)$$

$$C_{ext} = \frac{W_{ext}}{I_i} \quad (1.39)$$

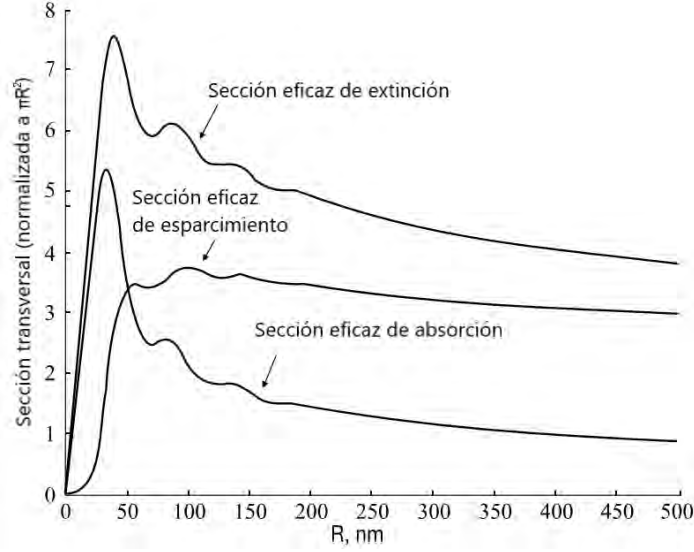


Figura 1.5: Secciones eficaces de absorción, esparcimiento y extinción para una nanopartícula de oro inmersa en agua e iluminada con radiación de 532 nm. Tomada de [28].

$$C_{abs} = \frac{W_{abs}}{I_i} \quad (1.40)$$

De acuerdo con la teoría de Mie, las secciones eficaces de esparcimiento, absorción y extinción para una esfera están dadas por

$$C_{esp} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) (|a_n|^2 + |b_n|^2) \quad (1.41)$$

$$C_{ext} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \Re(a_n + b_n) \quad (1.42)$$

$$C_{abs} = C_{ext} - C_{esp} \quad (1.43)$$

En donde a_n , b_n corresponden a los coeficientes de Mie que surgen de aplicar las condiciones de frontera para los campos eléctrico y magnético en la superficie de la esfera, \Re denota a la parte real y $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ corresponde a la magnitud del vector de onda de la radiación que incide sobre la partícula esférica.

Al ser irradiada por un pulso láser de energía E_0 y sección transversal S_0 , una partícula absorberá una energía dada por

$$E_{abs} = \frac{E_0}{S_0} C_{abs} = J C_{abs} \quad (1.44)$$

En donde J es la fluencia del pulso y, como indican las ecuaciones 1.41, 1.42 y 1.43, la sección eficaz de absorción depende de la longitud de onda del pulso. Dada la forma funcional de las secciones eficaces obtenidas por la teoría de Mie (ecuaciones 1.41, 1.43 y 1.42), es difícil tener una idea clara del valor de C_{abs} para cada longitud de onda y para el tamaño de partícula. Sin embargo, en la figura 1.5 se presentan las secciones eficaces de esparcimiento, absorción y extinción para una nanopartícula de oro inmersa en agua e iluminada con radiación de 532 nm.

Aunque la figura 1.5 sólo contempla radiación de 532 nm, nos permite hacer una observación importante: las nanopartículas de menor tamaño (menor a 50 nm, en este caso) tienen una mayor sección eficaz de absorción que de esparcimiento mientras que las partículas de mayor tamaño (mayor a 50 nm, en este caso) tienen una mayor sección eficaz de esparcimiento que de absorción [28]. Jain et al determinaron la razón entre las secciones de esparcimiento y absorción para nanopartículas esféricas de oro de 20 nm, 40 nm 80 nm en agua, la cual era decreciente para conforme se tenían tamaños de partícula menores [47].

Finalmente, la eficiencia de absorción para una partícula esférica se define como

$$Q_{abs} = \frac{4C_{abs}}{\pi d_p^2} \quad (1.45)$$

En donde d_p es el diámetro de la partícula. Utilizando la teoría de Mie, Wang et al [46] determinaron este parámetro para nanopartículas de diferentes metales irradiados con longitudes de onda de 1064 nm, 532 nm y 355 nm. Sus resultados se muestran en las figuras 1.6, 1.7 y 1.8.

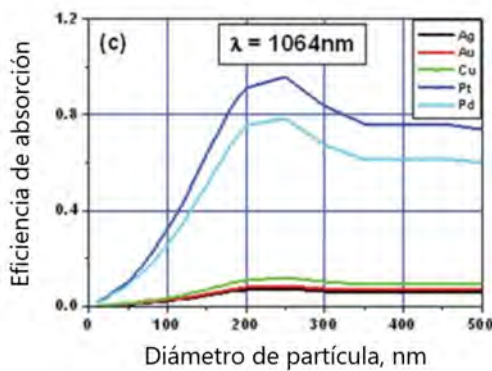


Figura 1.6: Eficiencia de absorción para 1064 nm contra el tamaño de partícula. Tomada de [46]

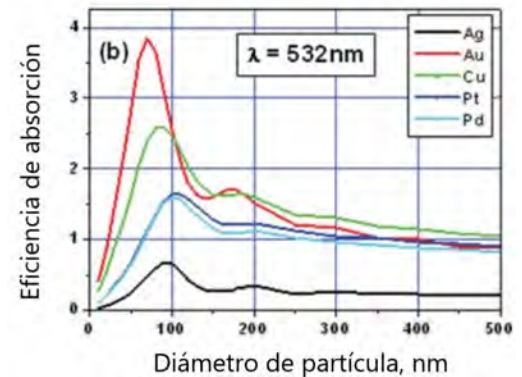


Figura 1.7: Eficiencia de absorción para 532 nm contra el tamaño de partícula. Tomada de [46]

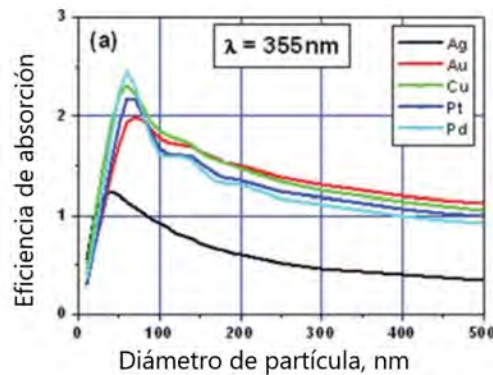


Figura 1.8: Eficiencia de absorción para 355 nm contra el tamaño de partícula. Tomada de [46]

De las figuras 1.6, 1.7 y 1.8 notamos que la absorción para 1064 nm es mucho menor que para 532 nm y 355 nm para todo tamaño de partícula. Además, para partículas con diámetros menores a 200 nm la absorción para 1064 nm decrece junto con el diámetro y tiende a cero. También notamos

que la absorción para 355 nm es superior hasta alrededor de un diámetro de 100 nm, a partir del cual la absorción para 532 nm la supera, alcanzando un máximo de absorción para un diámetro de partícula cercano a los 50 nm. Para diámetros menores a 50 nm la absorción decrece y tiende a cero en todos los casos.

1.3.2. Esparcimiento de Rayleigh

Cuando el tamaño de partícula es mucho menor a la longitud de onda de la luz incidente, es posible realizar algunas aproximaciones y reducir la complejidad de los resultados obtenidos mediante la teoría de Mie. El lector interesado puede consultar el capítulo cinco de la referencia [33] para realizar una revisión más completa que la que se hará en este escrito para el esparcimiento de Rayleigh.

En este caso, al iluminar una partícula de radio a , índice de refracción complejo N_1 , inmersa en un medio con un índice de refracción complejo N_2 con luz de intensidad I_0 , la radiación esparcida tendrá una intensidad I_f dada por [28]

$$I_f = \frac{8\pi^4 n_2 a^6}{\lambda^4 r^2} \left| \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right|^2 (1 + \cos^2(\theta)) I_0 \quad (1.46)$$

$$m = \frac{N_1}{N_2} \quad (1.47)$$

La ecuación 1.46 puede ser integrada para el ángulo sólido que encierra a la partícula y así obtener la sección eficaz de esparcimiento, la cual está dada por [48]

$$C_{esp} = \frac{8\pi a^6}{3} \left(\frac{2\pi n_2}{\lambda} \right)^4 \left| \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right|^2 \quad (1.48)$$

en donde notamos que ésta es proporcional a λ^{-4} y a a^6 . Al igual que para el caso de la teoría de Mie, es posible definir a las eficiencias de esparcimiento y absorción, las cuales están dadas por [28]

$$Q_{esp} = \frac{8}{3} \left(\frac{2\pi a}{\lambda} \right)^4 \left| \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right|^2 \quad (1.49)$$

$$Q_{abs} = Q_{ext} - Q_{esp} = 4 \frac{2\pi a}{\lambda} \Im \left(\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right) \quad (1.50)$$

En donde \Im denota la parte imaginaria. De las ecuaciones 1.49 y 1.50 notamos que la eficiencia de esparcimiento es proporcional a $\left(\frac{a}{\lambda}\right)^4$, por lo que, para una misma longitud de onda se tiene un mayor esparcimiento para partículas de mayor tamaño y, para un tamaño de partícula fijo, las longitudes de onda pequeñas resultan en un mayor esparcimiento. De la misma manera, la eficiencia de absorción es proporcional a $\left(\frac{a}{\lambda}\right)$ por lo que se tiene una mayor absorción para partículas de mayor tamaño y una mayor absorción para longitudes de onda menores.

1.4. Fragmentación láser de micropartículas dispersas en líquidos

La fragmentación por láser de suspensiones de polvos micrométricos y coloides nanoestructurados se debe a la absorción de la energía de los pulsos láser por las partículas micro y nanométricas presentes en el camino del pulso [3]. Para llevar a cabo la fragmentación láser en líquidos se suele utilizar

longitudes de onda que van desde el ultravioleta hasta el infrarrojo cercano, así como duraciones de pulso de fs a ns y fluencias siempre superiores al umbral de ablación del material a fragmentar [36,49].

El tamaño de los productos que resultan de la fragmentación depende de los parámetros del láser y de las propiedades del polvo utilizado [36]. A manera de ejemplos: dada una alta energía y corta duración para los pulsos se pueden presentar efectos como el rompimiento óptico del líquido o la vaporización de éste, lo cual reduce la energía que las partículas en el camino del pulso pueden absorber. La fragmentación también es afectada por la longitud de onda utilizada y diversos estudios muestran que el uso de radiación con longitud de onda similar a la resonancia del plasmón de superficie o dentro de las regiones de alta absorción por parte del polvo permiten alcanzar tamaños de partícula menores [50–52].

La concentración inicial del polvo también es un factor importante, pues el proceso de fragmentación permite obtener un líquido supersaturado con los productos de la fragmentación, los cuales colisionan con una frecuencia mayor entre sí y tienden a aglomerarse y formar partículas de mayor tamaño [53] o cadenas largas [54,55]. Es debido a esto que la distribución de tamaños final del coloide muestra el equilibrio entre la fragmentación y el aumento de tamaño de las nanopartículas por aglomeración. Esto indica que, si la meta es conseguir el tamaño de partícula mínimo, se debe tener una concentración menor a un valor crítico que favorezca los mecanismos de crecimiento. No obstante, si se busca alcanzar una productividad alta se requiere una concentración inicial suficientemente alta, por lo que se vuelve necesario encontrar un equilibrio entre las múltiples variables involucradas.

La eficiencia de la fragmentación, en términos de la reducción del tamaño de partícula, crece fuertemente con el aumento de la fluencia [56] y alcanza su máximo justo por debajo del punto de rompimiento óptico del líquido [57]. Debido a esto, se suele contar con un arreglo experimental en el cual los pulsos láser son enfocados al interior líquido, lo cual permite compensar el uso de láseres de baja potencia si se cuenta con lentes de corta distancia focal. Esto introduce otra clase de complicaciones, sin embargo, pues el uso de tales lentes causa un gradiente de fluencia en el volumen irradiado, lo cual ocasiona que las partículas fuera del volumen del punto focal sean fundidas en lugar de ser fragmentadas [58]. De esta forma, la fragmentación láser en líquidos puede estar acompañada por fundición y la subsecuente fusión de las partículas fundidas, sobre todo si las partículas se encuentran agrupadas.

Una de las ventajas de la fragmentación láser en líquidos radica en que la sección eficaz de absorción de las nanopartículas finales es menor que la de las micropartículas o la de nanopartículas de mayor tamaño [59], por lo que, en principio, es posible llevar a cabo una sesión de fragmentación con un tamaño final de partícula como objetivo.

Se han propuesto varios mecanismos para explicar la reducción de tamaño que ocurre durante la fragmentación láser en líquidos y los dos principales son la vaporización fototérmica y la explosión de Coulomb [60]. Además de estos dos mecanismos, Shafeev et al han planteado un par de mecanismos de fragmentación adicionales: la separación de fragmentos de una partícula fundida [61] y la bisección de partículas debido a sus oscilaciones tras ser irradiadas [55]. En las secciones siguientes se describirán estos mecanismos.

1.4.1. Fragmentación por vaporización fototérmica

La vaporización fototérmica fue propuesta por el grupo de Koda al estudiar la reducción de tamaño de nanopartículas de oro debido a radiación de ns [62]. De acuerdo con el mecanismo propuesto, la vaporización fototérmica de la superficie de una partícula se inicia cuando la temperatura de ésta es superior al punto de ebullición del material en bulto.

Es importante mencionar que Hashimoto et al han demostrado que la reducción de tamaño puede iniciar por debajo de esa temperatura [63]. De acuerdo con su modelo, la vaporización de parte de



Figura 1.9: Esquema del mecanismo de vaporización fototérmica. Adaptado de [3].

la superficie se puede presentar si la nanopartícula alcanza una temperatura mayor al punto de fusión del material en bulto, pero menor a su punto de ebullición. Al ocurrir esto, la nanopartícula transfiere parte del calor al líquido circundante. De esta manera la temperatura del líquido es elevada a su temperatura espinodal y se forma una nanoburbuja en torno a la partícula. En el interior de esta burbuja parte de la superficie de la nanopartícula se separa del resto de ésta y así se reduce el tamaño de la nanopartícula original [64]. Es necesario enfatizar que, en el caso de partículas micrométricas la situación es distinta, pues a esas escalas el material irradiado no se vaporiza de manera completa, por lo que la burbuja no rodea a la partícula entera y su tamaño decrece de manera lineal conforme distintas partes de la micropartícula se separan de ésta [56].

1.4.2. Fragmentación por explosión de Coulomb

En el caso de la explosión de Coulomb, se ha propuesto que la fragmentación ocurre por un desequilibrio de carga en la partícula. Esto ocurre pues algunos de los electrones de la partícula son expulsados tras la absorción del pulso láser, dando lugar a una partícula cargada. De acuerdo con el modelo de la gota líquida, una partícula cargada pierde estabilidad cuando la fuerza de Coulomb entre sus partes cargadas es mayor que las fuerzas de cohesión entre ellas [65].

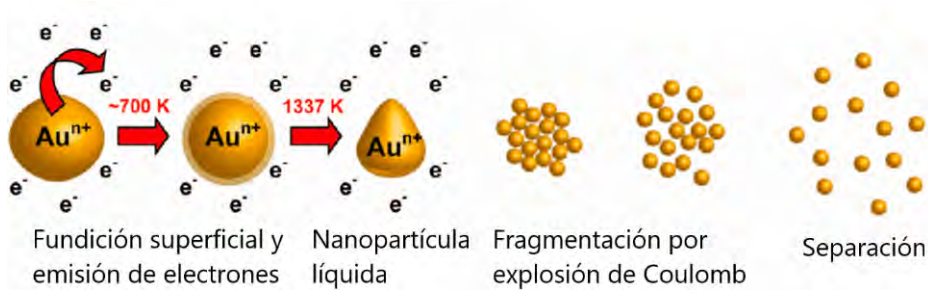


Figura 1.10: Esquema del mecanismo de la explosión de Coulomb. Adaptado de [3].

El criterio que determina cuándo se produce una explosión de Coulomb está dado por el parámetro χ , el cual está definido por la ecuación 1.51 y expresa las magnitudes relativas de las fuerzas repulsivas y atractivas que actúan sobre las diferentes partes de la partícula.

$$\chi = \frac{E_C^S}{2E_S^S} \tag{1.51}$$

En la ecuación 1.51 E_C^S corresponde a la energía electrostática y E_S^S corresponde a la energía superficial de cohesión de la partícula. De acuerdo con tal ecuación, una partícula se separa en entidades más pequeñas si $\chi \geq 1$, lo cual se conoce como el límite de Rayleigh y se refiere a la cantidad máxima de carga que una partícula puede almacenar antes de disociarse. En el caso de partículas metálicas la fisilidad se puede expresar como [66]

$$\chi = \frac{\left(\frac{q^2}{n}\right)}{\left(\frac{16\pi r_{ws}^3 \sigma}{e^2}\right)} \quad (1.52)$$

en donde q corresponde a la carga de la partícula, n es el número de átomos que la conforman, r_{ws} es el radio de Wigner-Seitz, σ es la tensión superficial y e es la carga del electrón. En el caso particular del oro, la ecuación 1.52 se puede escribir como [67]

$$\chi = 0.9 \frac{q^2}{n} \quad (1.53)$$

En la sección 1.6 se discutirá cómo es que los mecanismo de vaporización fototérmica y la explosión de Coulomb se dan en dependencia de los parámetros del láser utilizado, pero de acuerdo con Marbach et al, si $0.3 < \chi < 1$ entonces ambos mecanismos de fragmentación se presentan y sólo si $\chi < 0.3$ es que únicamente se tiene vaporización fototérmica [68].

1.4.3. Mecanismos propuestos por Shafeev et al

Además de la vaporización fototérmica y de la explosión de Coulomb, la fragmentación en líquidos puede ocurrir por otros mecanismos. De acuerdo con Shafeev et al [55], quienes estudiaron la fragmentación de micropartículas de aluminio en etanol usando duraciones de pulso de 10 ps, se tienen otros dos mecanismos adicionales. El primero de ellos consiste en la bisección sucesiva de una misma partícula y sus fragmentos.

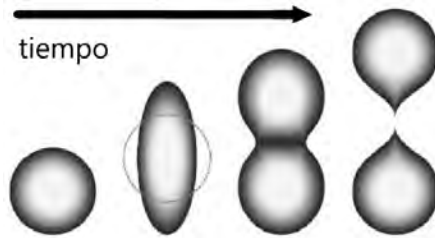


Figura 1.11: Bisección de una nanopartícula tras la absorción de un pulso láser. Adaptado de [55].

De acuerdo con el modelo propuesto, es posible que una nanopartícula se funda, pero no se fragmente, tras la irradiación láser. Debido a su fundición, oscila con una frecuencia que está en función de su tensión superficial. Tales oscilaciones pueden verse reforzadas por la acción del líquido circundante a la partícula, de manera que la tensión superficial es vencida y la partícula es bisectada. El líquido que rodea a la partícula puede promover su fragmentación debido a la generación de flujos turbulentos por un calentamiento inhomogéneo en la vecindad de la partícula.

De esta forma, si la partícula inicial es esférica y cuenta con un volúmen dado por

$$V_0 = \frac{4\pi r_0^3}{3} \quad (1.54)$$

Entonces los radios sucesivos de las partículas resultantes de la i -ésima bisección estarán dados por

$$V_i = \frac{V_0}{2^i} = \frac{4\pi r_i^3}{3} \Leftrightarrow r_i = \frac{r_0}{2^{\frac{i}{3}}} \quad (1.55)$$

El segundo mecanismo propuesto parte de la misma situación hipotética que el anterior, pero en este caso se tiene la separación de fragmentos pequeños de una micropartícula, en lugar de la bisección completa de ésta. Como la frecuencia de resonancia de las partículas se reduce conforme su tamaño aumenta, este segundo mecanismo sucede, con una mayor probabilidad, para las partículas de tamaño micrométrico.

1.5. Fundición láser en líquidos

A diferencia de la fragmentación, en la fundición se prioriza la absorción selectiva y el calentamiento de las nanopartículas para formar partículas de mayor tamaño. Debido a esto, se prefiere el uso de láseres con emisión en la región ultravioleta y con duraciones de ns [3] y también se suele utilizar suspensiones de nanopartículas que presenten agrupamiento [6]. Como la fluencia utilizada es baja, no es necesario el uso de lentes para el enfoque de los pulsos, lo cual también contribuye a minimizar la probabilidad de realizar fragmentación alguna. No obstante, se requiere el uso de volúmenes de líquido suficientemente “delgados” al pulso láser, de manera que la absorción o el esparcimiento por parte del líquido tenga una influencia mínima sobre posibles cambios en la fluencia [3].

El aumento del tamaño de partícula se suele presentar de dos formas: la aglomeración debido a fundición de nanopartículas agrupadas y el cambio de forma de un agregado debido a su fundición [3]. De estas maneras es posible modificar tanto el tamaño como la forma de las partículas de un coloide. En cuanto a los parámetros del láser, la literatura indica que se utilizan láseres con duraciones de ns, desde el ultravioleta hasta el infrarrojo cercano y con fluencias que están entre los 10 mJ cm^{-2} y 350 mJ cm^{-2} [69–71].

1.5.1. Mecanismos de la fundición láser en líquidos

De acuerdo con Wang et al, se han propuesto dos mecanismos para la fusión de partículas, el primero de ellos consta de tres etapas [72]:

- Las partículas irradiadas adquieren una forma esférica
- Las partículas reformadas se fusionan para formar una partícula de mayor tamaño con una forma irregular.
- El agregado irregular adquiere una forma esférica debido a la radiación absorbida.

El segundo mecanismo sólo consta de dos etapas y se presenta cuando las partículas a fusionar cuentan con un tamaño de cientos de nm desde el inicio, en este caso:

- Las partículas no se reforman pero sí se fusionan para formar una partícula de mayor tamaño con una forma irregular.
- El agregado irregular adquiere una forma esférica debido a la radiación absorbida.

En ambos casos es posible que la fundición del agregado irregular sea incompleta, por lo que es posible obtener partículas anisotrópicas como producto final. Además, la literatura indica que ambos mecanismos pueden dar lugar tanto a enlaces químicos [74] como físicos [75].

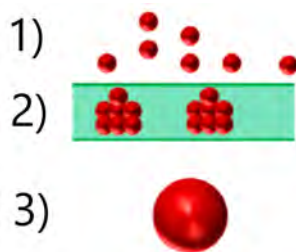


Figura 1.12: Esquema de la fundición láser en líquidos de un coloide nanoestructurado. Adaptado de [73].

1.6. Influencia de las diferentes variables experimentales en la fragmentación y la fundición

Mediante el uso combinado de la fragmentación y la fundición láser es posible controlar la distribución de tamaño de las partículas de un coloide nanoestructurado [73]. Por ejemplo, la literatura indica que la fragmentación láser permite obtener nanopartículas con un tamaño menor a la ablación láser de un blanco inmerso en un líquido, llegando a tamaños de 2 nm partiendo de partículas de 20 nm [76]. Adicionalmente, la fragmentación permite obtener coloides monodispersos a partir de coloides polidispersos [77]. Por otro lado, la fundición láser permite obtener partículas con tamaños entre 100 nm y 1000 nm [74, 78, 79] o incluso de tamaño micrométrico [80]. Además, la fundición también permite modificar la morfología de las partículas, obteniendo así bastones a partir de esferas [81] o esferas a partir de bastones [82, 83] u octaedros [84].

Existen múltiples parámetros que pueden ser modificados en un láser (fluencia, frecuencia de repetición, duración del pulso, longitud de onda) que influyen en los procesos de fragmentación o de fundición. Tanto para la fragmentación como la fundición existen dos umbrales, si la energía por pulso está por encima del umbral de fragmentación, las partículas irradiadas producirán partículas de menor tamaño. No obstante, si la energía por pulso es menor al umbral de fragmentación pero mayor al umbral de fundición, se presenta la fusión de las partículas y el tamaño de éstas aumenta [85]. Esto se ha confirmado en estudios en los cuales se varía la fluencia: en el caso de la fundición, a mayor fluencia corresponde un mayor tamaño de partícula [6] y en el caso de la fragmentación, a mayor fluencia corresponde un tamaño de partícula menor [86], aunque existe un límite superior, por encima del cual las partículas fragmentadas se agrupan, funden y aumentan de tamaño [87]. En el caso del oro, Metwally et al demostraron que el umbral de fluencia es mayor para pulsos de ns que para fs [59], lo cual indica una ventaja para los pulsos ultracortos.

En cuanto a la duración del pulso, de acuerdo con Tsuji et al [88], mientras que los pulsos con un ancho de fs tienen una duración tan corta que las partículas fragmentadas por un pulso no pueden después absorber la parte final de ese mismo pulso, en el caso de los pulsos con duración de ns esto sí puede ocurrir si el pulso tiene una duración suficientemente larga. Esto se debe al tiempo del acoplamiento electrón-fonón (τ_{ep}). Si la duración del pulso excede τ_{ep} , la transferencia de calor de los electrones a la red cristalina ocurre durante el pulso, pero si la duración del pulso es menor que τ_{ep} entonces el intercambio de calor es despreciable durante la excitación [89]. De esto se sigue que la transferencia de energía es despreciable para los pulsos de fs pero no para los de ns, pues durante el tiempo de relajación la partícula continúa siendo irradiada por el pulso. Debido a esto, los pulsos de fs son más eficientes en la reducción de tamaño que los de ns [90]. Por la misma razón, la radiación de ns es la preferida para realizar la fundición láser.

De acuerdo con Delfour e Itina, el tamaño de las nanopartículas de oro también es clave en la determinación del mecanismo que seguirá su fragmentación; mientras que la evaporación fototérmica ocurre para partículas de tamaño micrométrico y de cientos de nanómetros, la explosión de Coulomb se presenta para partículas de tamaño menor a los 100 nm [91]. Esto se puede explicar gracias al trabajo de Wang et al. Ellos estimaron la sección eficaz de absorción de partículas de diferentes dimensiones usando la teoría de Mie, y determinaron que las partículas de menor tamaño deben absorber una menor cantidad de energía debido a su reducida área transversal y mayor superficie específica [45, 46].

En cuanto a la longitud de onda, la literatura indica que longitudes de onda más cortas favorecen la producción de nanopartículas de menor tamaño, debido a la mayor absorción [92–95]. Tanto la fundición como la fragmentación en líquidos son más eficientes en el intervalo ultravioleta y visible que en el infrarrojo debido a la mayor excitación de la interbanda o la resonancia del plasmón de superficie [96, 97].

El tiempo de irradiación (proporcional al número de pulsos) es un factor clave en la eficiencia de la fragmentación en líquidos [98], y multiples grupos han estudiado su correlación con la variación en el tamaño de partícula [55, 99] y el corrimiento en la posición de la resonancia del plasmón de superficie [100, 101]. En el caso de la fundición en líquidos, la duración del proceso se utiliza para controlar el tamaño del producto y su forma [6]. Como el material del coloide puede agruparse, se requiere tiempo para fundir a los agregados y formar estructuras esféricas [102].

Finalmente a mayor concentración de partículas se tiene una mayor atenuación de la energía del pulso [103]. Adicionalmente, en el caso de la fragmentación, como la concentración inicial de material no aumenta, la eficiencia de la fragmentación alcanza un valor de saturación a partir del cual la irradiación adicional no produce efecto alguno [104].

1.7. Fotoacústica por láser pulsado

El efecto fotoacústico fue reportado, por primera vez, por Alexander Graham Bell en 1880 [105] y consiste en la producción de ondas acústicas en un medio debido a la interacción de la luz con la materia. Debido a la absorción de la luz incidente por la muestra, se producen procesos de excitación en los niveles energéticos de ésta que después son relajados por procesos radiativos y no radiativos. Los procesos de relajación no radiativos generan calor en la región iluminada por la luz [106]. Si la luz es pulsada o temporalmente modulada, la generación de calor también variará en el tiempo y darán lugar a cambios de densidad y presión que tendrán como resultado la generación de ondas acústicas.

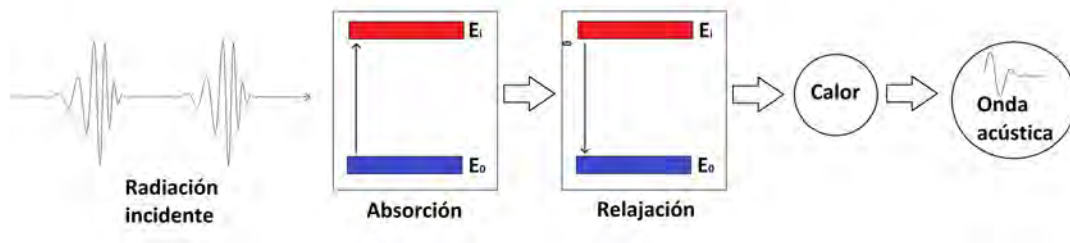


Figura 1.13: Procesos de excitación, relajación y producción de una onda acústica.

De acuerdo con Sigrist, existen varios mecanismos principales para la generación de las señales fotoacústicas y la predominancia de un mecanismo sobre otro depende de los parámetros del láser y de los parámetros ópticos y térmicos del medio [107].

- Rompimiento dieléctrico: sólo se presenta para pulsos láser que están por encima de 10 GW cm^{-2} y se ha observado para gases, líquidos y sólidos. Debido al plasma que resulta del rompimiento dieléctrico, se produce una onda de choque que se propaga a velocidades supersónicas en el medio y es el proceso más eficiente (se pueden llegar eficiencias de hasta 30 %) para convertir la energía del pulso a energía acústica.
- Vaporización: una onda fotoacústica se produce si la densidad de energía láser en el interior del volumen iluminado supera un valor umbral que depende de las propiedades térmicas del medio. En el caso de los líquidos, la temperatura tiene un aumento local por encima de su umbral de vaporización y se producen burbujas de vapor [108, 109]. Su eficiencia en líquidos es baja (alrededor del 1 %).
- Procesos termoelásticos: Para aquellos medios que absorben la radiación incidente, pero ésta se encuentra por debajo del umbral de vaporización del medio, el proceso termoelástico es responsable de la generación de sonido. El proceso termoelástico se debe al calentamiento del volumen iluminado por el láser, la subsecuente dilatación de este volumen y la producción de una onda acústica que se propaga desde la zona calentada. Este mecanismo es relativamente ineficiente para líquidos, pues se reportan eficiencias menores a $10^{-4} \%$
- Electrostricción: siempre se presenta debido a la polarizabilidad de las moléculas de la muestra. Las moléculas pueden entrar o salir de las regiones irradiadas por luz en dependencia de su polarizabilidad. Dado tal movimiento, se produce un gradiente en la densidad y una onda acústica similar a la del proceso termoelástico. Aunque siempre se presenta, sólo es dominante en medios de baja absorción.
- Presión de radiación: Se presenta debido a la reflexión de una fracción de la radiación electromagnética incidente sobre la muestra. Tal reflexión tiene asociado un intercambio de momento entre la radiación y la superficie, dando lugar a una variación de presión que produce una onda acústica en el medio. Es el mecanismo más débil.

La presencia de nanopartículas en un líquido introduce fenómenos adicionales, como la resonancia del plasmón de superficie, que tienen un impacto en la señal fotoacústica por la modificación de la absorbancia. Por ejemplo, al utilizar pulsos láser de baja fluencia, la señal fotoacústica resulta tanto de los efectos termoelásticos del líquido como los de las nanopartículas [110–112] y hay estudios que muestran que la amplitud de la señal fotoacústica es proporcional al número de nanopartículas del coloide [113]. Al utilizar una fluencia mayor, el aumento de temperatura de las nanopartículas da lugar a la evaporación del líquido circundante, a la formación de burbujas y a un aumento en la amplitud de la señal fotoacústica generada [110, 113]. De acuerdo con estas observaciones, se ha propuesto que el proceso fototérmico ocurre en tres pasos [114]:

- La absorción de la radiación láser por parte de las nanopartículas del coloide y el calentamiento de éstas.
- Hay una transferencia de calor de las nanopartículas al líquido que las rodea.
- El líquido circundante a las nanopartículas experimenta expansiones térmicas que resultan en ondas de presión.

Es importante hacer hincapié en que se encontró una cantidad pequeña de artículos en los que se estudie el proceso de fragmentación de micro y nanopartículas por láser pulsado mediante la

técnica fotoacústica. Algunos de los estudios más parecidos al presente trabajo exponen la generación de ondas acústicas como resultado del colapso de las burbujas de cavitación producidas durante la fragmentación [25] y también mencionan el cambio en la amplitud de las señales fotoacústicas debido a una mayor producción de nanopartículas al utilizar agentes surfactantes [115]. Dadas estas condiciones, es posible que el uso de la fotoacústica para el estudio de la fragmentación de micro y nanopartículas constituya un área de oportunidad y disfrute de mayor interés en el futuro.

Desarrollo experimental

En este trabajo se utilizó un láser pulsado para fragmentar micropartículas de oro dispersas en agua tridestilada y así obtener coloides nanoestructurados de oro. Tal proceso fue estudiado, in situ, mediante espectroscopía UV-Vis-NIR, por la captura de las señales fotoacústicas generadas por los pulsos láser usados en la fragmentación y por la absorbancia de dichos pulsos. Adicionalmente a los pulsos de fragmentación, periódicamente se dispararon *pulsos láser de baja energía*, como se les llamará en lo que resta de este escrito, con la intención de obtener las señales fotoacústicas de los coloides sin fragmentar las partículas de éstos.

Tras la síntesis de los coloides, estos fueron estudiados por las técnicas de microscopía electrónica de transmisión (TEM) y de barrido (SEM). También se realizó un estudio detallado de los espectros UV-Vis-NIR obtenidos durante la fragmentación, por lo que se discutirá la forma en que tal análisis fue realizado. Asimismo, se discutirá el análisis realizado a las señales fotoacústicas de fragmentación, a las señales fotoacústicas de baja energía y a las señales de transmitancia de los pulsos láser.

Debido a la cantidad de equipos utilizados para la fragmentación y a los múltiples pasos involucrados en cada uno de los experimentos, este capítulo se encuentra dividido en tres secciones: en la primera se hace una presentación detallada del arreglo experimental (sección 2.1), en la segunda se explica, paso a paso, el procedimiento para llevar a cabo la fragmentación de las micropartículas (sección 2.2) y en la tercera se presenta el equipo utilizado para los estudios ex situ y se discute el análisis realizado a los espectros UV-Vis-NIR obtenidos durante la fragmentación, a las señales fotoacústicas y de transmitancia de los pulsos láser (sección 2.3).

2.1. Arreglo experimental

En la figura 2.1 se muestra el arreglo experimental utilizado en este trabajo. Se usó un láser pulsado Nd:YAG (granate de aluminio de itrio dopado con neodimio) modelo Surelite III-10 de la marca Continuum con longitudes de onda de 1064 nm, 532 nm o 355 nm.

A la salida del láser se cuenta con separador de longitudes de onda, modelo SSP-1A y también de la marca Continuum, el cual permite obtener pulsos únicamente con la longitud de onda deseada. Tras el separador se colocó un atenuador de la marca Newport, modelo 935-10, para controlar la energía de los pulsos láser utilizados.

Los pulsos láser de 1064 nm salen del separador por un orificio distinto a los pulsos de 532 nm y 355 nm. Debido a esto, se utiliza un par de espejos (E1 y E2 en la figura 2.1) para redirigir a los pulsos con longitud de onda de 1064 nm y hacer que viajen sobre el mismo eje que los de 532 nm y 355 nm. Ambos espejos están diseñados para longitudes de onda de 1064 nm y 532 nm.

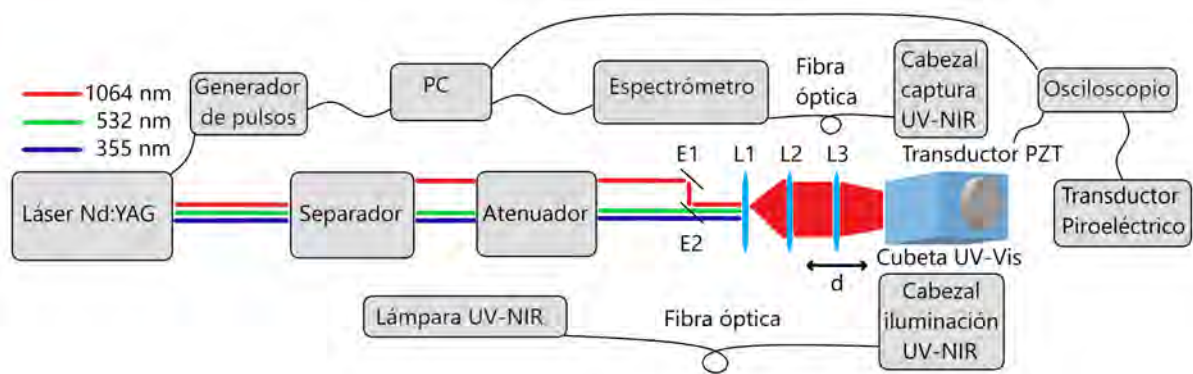


Figura 2.1: Arreglo experimental para la síntesis de coloides mediante la fragmentación de micropartículas de oro.

A continuación se tiene un sistema de lentes de cuarzo (L1 y L2 en la figura 2.1) que expande al haz y reduce la fluencia de éste, lo cual previene daños a la cubeta en la cual se realiza la fragmentación. La lente L1 es una lente plano-cóncava con una distancia focal de -7.5 cm y la lente L2 es plano-convexa con una distancia focal de 17.5 cm. Tras el sistema para expandir al rayo se tiene una última lente de cuarzo (L3 en la figura 2.1) del tipo plano-convexa y con una distancia focal de 5 cm. Esta lente se utiliza para enfocar al pulso al interior de la cubeta. Debido a la diferencia en la distancia focal de una misma lente para distintas longitudes de onda, la posición de la lente L3 es variable en función de la longitud de onda utilizada. Todas las lentes utilizadas tienen un diámetro de 2.54 cm.

Anteriormente se mencionó que se utiliza al atenuador para regular la energía de los pulsos utilizados para la fragmentación. Para medir esa energía se utiliza un medidor de potencia y energía, modelo Field Max II TOP de la marca Coherent, cuyo transductor piroeléctrico se coloca en la posición de la lente L3. Tal medición de energía se realiza antes de cada sesión de fragmentación, fijando una energía lo más cercana posible a 25 mJ por pulso, independientemente de la longitud de onda utilizada. Asimismo, se mencionó que periódicamente se disparan pulsos láser de baja energía durante el proceso de fragmentación. Para estos pulsos la lente L3 es sustituida por un diafragma con (0.80 ± 0.05) cm de diámetro. Los pulsos de alta energía tuvieron un ancho temporal de (5.9 ± 0.7) ns y los de baja energía uno de (5.2 ± 0.4) ns. En cuanto a su ancho espacial, el diámetro del spot láser al entrar a la cubeta fue de (0.26 ± 0.13) cm mientras que el ancho espacial de los pulsos de baja energía fue de (0.80 ± 0.05) cm.

Tras la lente L3 se colocó una cubeta en la cual se realiza la fragmentación. La cubeta usada para este experimento es una cubeta de cuarzo utilizada para espectroscopía de fluorescencia, modelo CV10Q3500F, fabricada por Thorlabs y con una capacidad de 3.5 mL. Detrás de la cubeta se coloca un transductor piroeléctrico, modelo PHD50 y de la marca Scientech. Tal transductor se utiliza para medir la energía del pulso láser que logra ser transmitida a través de la cubeta. El transductor se conecta a un osciloscopio, modelo TDS5054B de la marca Tektronix a una impedancia de 1 M Ω . Éste fue calibrado de manera que su voltaje máximo correspondiese a la energía del pulso que lograba atravesar a la cubeta.

En la cubeta de fragmentación se vierte un volumen de (3.50 ± 0.01) mL de agua tridestilada y una masa, lo más cercana posible a (2.0 ± 0.5) mg, de polvo micrométrico de oro, modelo 718424 de la marca Sigma-Aldrich, el cual cuenta con una distribución de tamaños de entre 10 μ m y 20 μ m. Las masas y volúmenes utilizados en cada experimento se especifican en la tabla 2.1. Junto con el oro y el agua se introduce un agitador magnético con una forma cilíndrica de 8 mm de largo y 3 mm de

diámetro. El agitador magnético se emplea de manera que la mezcla sea lo más homogénea posible a lo largo de la fragmentación. Para controlar al agitador magnético se utilizó un imán pegado a un ventilador de computadora, modelo KD1209PTS2 de la marca SUNON que se conectó a una fuente de poder, modelo U8032A de la marca Agilent. El voltaje de la fuente se fijó, para todos los experimentos, a 3.75 V.

En esa cubeta también se sumerge un transductor PZT (circonato-titanato de plomo), protegido por una carcasa metálica, que se conecta al mismo osciloscopio que el transductor piroeléctrico y a una impedancia de $1\text{ M}\Omega$. Tal transductor fue diseñado y armado por el Laboratorio de Fotofísica y Películas Delgadas del Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología (anteriormente CCADET, ahora ICAT) de la UNAM. El transductor se sumerge de manera que entre la superficie de su carcasa y el punto focal de la lente 3 se tiene una distancia de $(2.0 \pm 0.5)\text{ cm}$. Como parte de este trabajo, se caracterizó la respuesta acústica del transductor. El equipo, métodos y los resultados de tal caracterización se pueden consultar en el apéndice correspondiente (apéndice 5.2)

A los costados de la cubeta de fragmentación se coloca un par de cabezales para fijar fibras ópticas y realizar mediciones de espectrometría UV-Vis-NIR. Uno de los cabezales es de iluminación y se conecta a una lámpara, modelo DH-2000-BAL de la marca OceanOptics. Tal lámpara ilumina en la región UV-Vis-NIR gracias a sus lámparas de deuterio y halógeno. El otro cabezal es de captura y se conecta a un espectrómetro, modelo HR4000CG-UV-NIR de la marca OceanOptics que, a su vez, se conecta a una PC con la cual es controlado. Ambos cabezales cuentan con lentes de manera que se tenga un rayo circular a la salida de la fibra óptica de iluminación, tal rayo viaje a lo largo de la cubeta y después sea enfocado en la fibra óptica de captura.

Esa misma PC se utiliza para controlar un generador de pulsos, modelo DG535 de la marca Stanford Research Systems, que dispara al láser de Nd:YAG. De igual manera, el osciloscopio es controlado desde la PC, lo cual permite automatizar buena parte del experimento. Tanto el generador de pulsos como el osciloscopio se controlan mediante una interfaz USB-GPIB de la marca National Instruments. Desde la PC se utiliza un programa escrito para Matlab, versión 2014b, para controlar al generador de pulsos, espectrómetro y osciloscopio. Sin embargo, debido a la gran cantidad de acciones controladas por ese programa, es conveniente hacer una descripción, paso a paso, de cómo se lleva a cabo un experimento de fragmentación.

2.2. Procedimiento experimental

Para esta descripción supondremos que la fragmentación de micropartículas se hará con una longitud de onda de 1064 nm y que las lentes, espejos, cubeta, atenuador, diafragma, sensor piroeléctrico y cabezales para UV-Vis-NIR ya han sido alineados apropiadamente. Adicionalmente, supondremos que los dobladores de frecuencia para 532 nm y 355 nm han sido optimizados para obtener la máxima energía por pulso.

2.2.1. Calibración de la energía para los pulsos de fragmentación

La primera parte del experimento siempre consiste en calibrar al atenuador para conseguir una energía por pulso de 25 mJ para los pulsos de fragmentación. Para hacer esto se retira la lente L3 y en su lugar se coloca al transductor piroeléctrico del medidor de energía Field Max II TOP. En el medidor de energía se establece la longitud de onda a medir y el modo de medición sin promediar. Tras esto se dispara al láser en modo interno, con un voltaje de lámpara de 1.47 kV , a una frecuencia de 10 Hz y con un Q-Switch de $265\text{ }\mu\text{s}$. Estas condiciones nos permiten obtener pulsos con un diámetro de spot de $(0.26 \pm 0.13)\text{ cm}$ al entrar a la cubeta de fragmentación y un ancho temporal de $(5.9 \pm 0.7)\text{ ns}$. El atenuador cuenta con una perilla que permite controlar la energía transmitida, y tal perilla se gira

hasta que el medidor de energía indique una energía por pulso cercana a los 25 mJ. Una vez que tal valor es alcanzado, se promedian 100 pulsos con el medidor de energía y se determina la energía promedio por pulso para los pulsos que se utilizarán para la fragmentación.

2.2.2. Medición de la energía para los pulsos de baja energía

Una vez que la perilla del atenuador se encuentra en la posición apropiada, es necesario determinar la energía de los pulsos de baja energía que se dispararán periódicamente a lo largo de la fragmentación. Para hacer esto se retira el cabezal del medidor de energía Field Max II TOP y en su lugar se coloca un diafragma con una apertura cuyo diámetro es de 0.8 cm. Tras esto se utiliza Matlab 2014b para correr una sección del programa del apéndice 5.5. Tal programa dispara 110 pulsos láser a una frecuencia de 1 Hz y con un Q-Switch de 230 μ s. Esto nos permite obtener pulsos láser con un ancho temporal de (5.2 ± 0.4) ns y un diámetro de spot de (0.80 ± 0.05) cm. Para cada uno de esos pulsos el osciloscopio se usa para registrar y promediar la señal del transductor piroeléctrico hasta alcanzar 100 promedios. Finalmente, el programa guarda una copia de dicha señal promedio. Esa señal tiene una forma como la que se muestra en la figura 2.2 y para convertirla a una señal de energía, se divide por el factor adecuado (1.95 V J^{-1} , de acuerdo con el manual del equipo [116]).

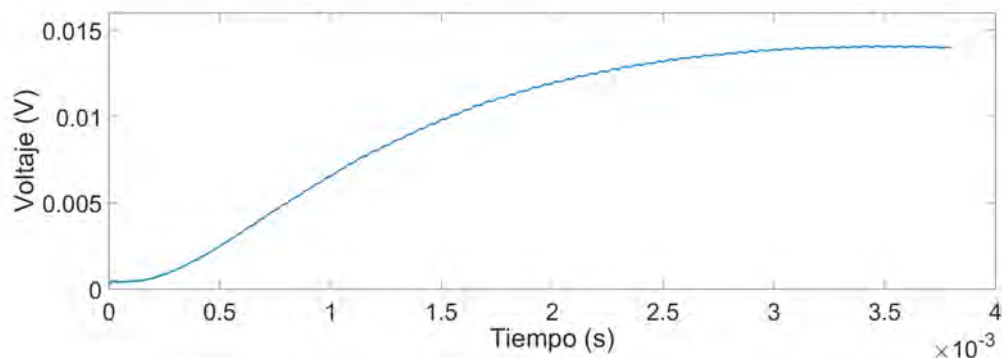


Figura 2.2: Ejemplo de una señal de energía promedio captada por el piroeléctrico detrás de la cubeta.

En la figura 2.2 se aprecia un aumento en la señal de energía promedio contra el tiempo. Esto se debe a que la respuesta del transductor piroeléctrico no es instantánea y, como se puede observar, su tiempo de respuesta es del orden de ms. Esto es consistente con el manual del equipo [116], el cual indica que el transductor piroeléctrico puede captar pulsos con una frecuencia máxima de repetición de 20 Hz, por lo que su resolución temporal es de 5×10^{-2} s. De la señal de energía capturada se obtiene su valor máximo, el cual corresponde a la energía de cada pulso láser de baja energía.

2.2.3. Calibración del espectro de absorción

Dada la importancia de la espectroscopía UV-Vis-NIR para estudiar el proceso de fragmentación de micropartículas a nanopartículas, es necesario contar con un espectro de referencia común a todos los experimentos. Tal espectro de referencia consiste en el espectro de la lámpara DH-2000-BAL que se muestra en el apéndice 5.3. El espectro mostrado se escogió como referencia pues mostró ser el mejor que se podía obtener tras múltiples pruebas de alineación.

Para realizar el proceso de calibración del espectro de absorción se utiliza el programa OceanView 1.6.5 desarrollado por OceanOptics. Tal programa permite visualizar tanto al espectro de referencia como al espectro captado por el cabezal de captura en tiempo real. El cabezal de captura cuenta

con un par de perillas que permiten modificar su orientación con respecto al soporte sobre el cual está colocado. Utilizando pequeños movimientos de esas perillas, el cabezal se reorienta hasta que el espectro medido en tiempo real coincida con el espectro de referencia.

2.2.4. Medición de la masa de polvo micrométrico de oro

El laboratorio de Fotofísica y Películas Delgadas del ICAT cuenta con una balanza electrónica modelo PA224C de la marca OHAUS. Una vez que la balanza ha sido encendida y se ha dejado que corra sus rutinas de calibración, se coloca una cubeta de papel para micropesado sobre su platillo de medición. El proceso de fabricación de tal cubeta para micropesado se muestra en el apéndice 5.4 y lo recomiendo para aquellos interesados en el origami. Se registra la masa de la cubeta y se tara la balanza para comenzar a agregar el polvo micrométrico de oro. El oro es depositado poco a poco con la ayuda de una espátula hasta alcanzar una masa cercana a 2 mg. Debido a la manera en que el polvo de oro se agrupa, raras veces es posible tener una masa exacta de 2 mg, si la discrepancia de la masa objetivo y la masa medida es mayor a 0.5 mg el proceso de pesado se repite hasta obtener una masa más parecida a la objetivo, en cualquier otro caso se procede con el experimento.

2.2.5. Procedimiento de la fragmentación

Para seguir esta parte del experimento es conveniente mirar la figura 2.3, pues en ella se expone el procedimiento ampliado para la fragmentación de las micropartículas. No obstante, haremos una revisión puntual de cada una de sus partes.

En la cubeta de fragmentación se coloca un agitador magnético de 8 mm de largo y 3 mm de diámetro y (3.50 ± 0.01) mL de agua tridestilada. La cubeta se coloca en su posición en el arreglo experimental y se corre el programa del apéndice 5.5. Dicho programa pide la confirmación del usuario para capturar el espectro de transmisión de la cubeta con agua (T_c), el de la lámpara apagada (T_0) y después espera la confirmación del usuario para continuar. Una vez que esto se ha hecho, se coloca el polvo de oro en la cubeta y el transductor PZT se inserta en la cubeta. Debido a que el polvo de oro suele aglomerarse en la superficie del agua o en el fondo de la cubeta, se enciende el agitador magnético durante un minuto para homogeneizar la mezcla y después se apaga al agitador. Con el agitador apagado, se continúa la ejecución del programa, el cual captura el espectro de transmisión del agua con micropartículas (T_m) y vuelve a pedir la confirmación del usuario para continuar. La razón de capturar todos estos espectros de transmisión es que así el programa será capaz de determinar los espectros de absorción para cada i -ésima serie de fragmentación (A_i), in situ, mediante la ecuación 2.1.

$$A_i = -\log \left(\frac{T_i - T_0}{T_c - T_0} \right) \quad (2.1)$$

Una vez que se ha capturado el espectro de transmisión del agua con micropartículas, se verifica que el diafragma esté en la posición de la lente L3 y se le indica al programa que dispare una serie de 120 pulsos láser de baja energía para capturar la primera señal fotoacústica de baja energía, correspondiente a la señal fotoacústica de las micropartículas antes de ser fragmentadas. Con esta primera serie de pulsos de baja energía capturada, el programa le indica al usuario que remueva al diafragma, coloque a la lente L3 en posición y que encienda al agitador magnético para comenzar a disparar los pulsos láser de fragmentación.

Este proceso de captura de espectros UV-Vis-NIR, quitar y poner la lente L3 y el diafragma, encender y apagar al agitador magnético y de sucesivos pulsos láser de fragmentación y de baja energía se repetirá a lo largo del experimento. Debido a esto, y para dejar en claro cómo es que

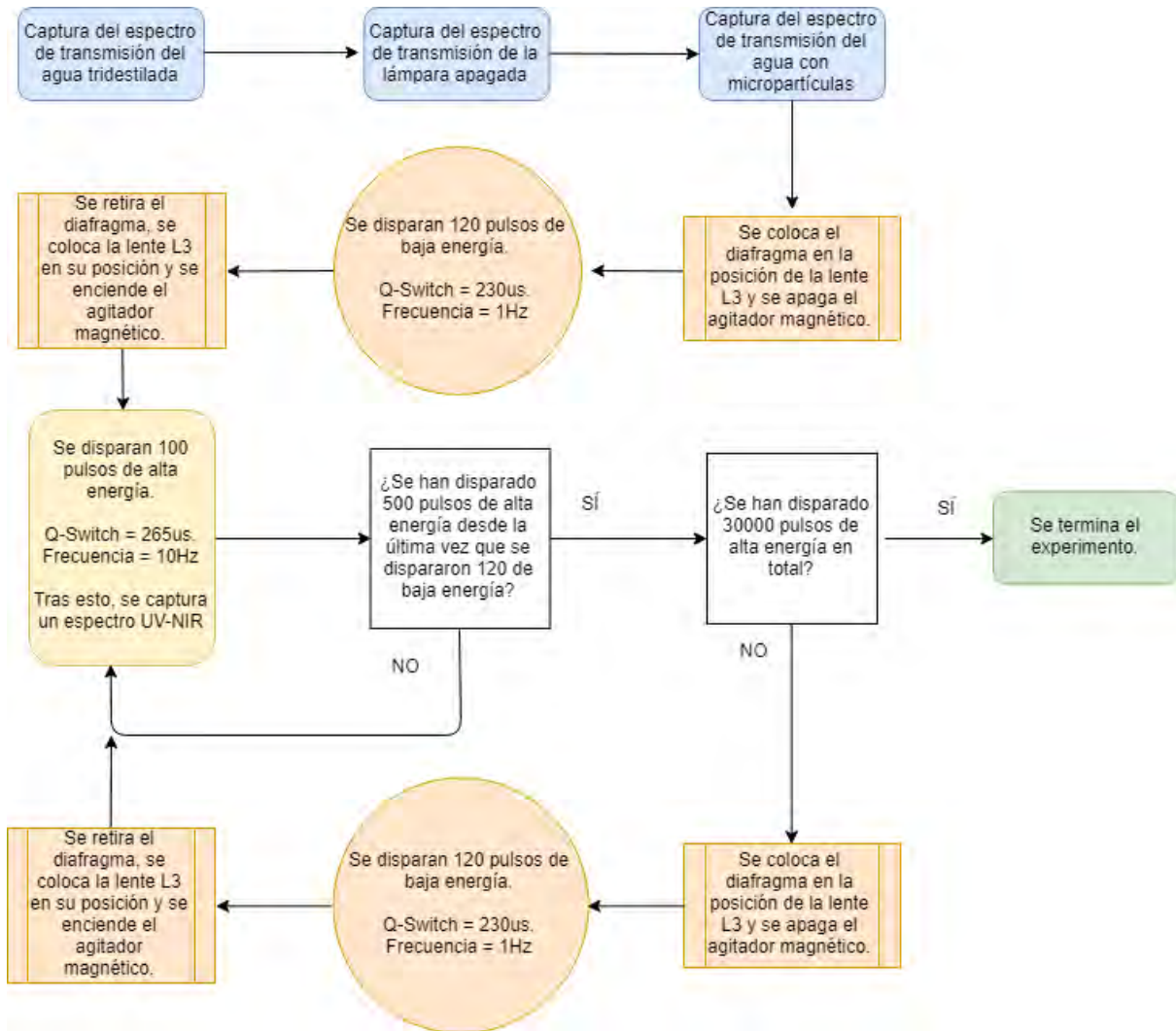


Figura 2.3: Diagrama de flujo para el proceso de fragmentación de micropartículas.

este proceso se lleva a cabo, en la figura 2.3 se presenta el diagrama de flujo seguido a lo largo del proceso de fragmentación. Es importante mencionar que tras cada proceso de disparo de pulsos de fragmentación o baja energía, el programa ordena al osciloscopio guardar una copia de las señales fotoacústicas obtenidas, así como una copia de la señal de transmitancia de alta energía.

De la figura 2.3 se observa claramente cómo es el experimento para lograr la fragmentación; desde el número de pulsos láser de fragmentación entre cada captura de espectros UV-NIR, el número de pulsos láser de fragmentación entre cada serie de pulsos láser de baja energía y cómo es que se debe sustituir a la lente L3 por el diafragma, y viceversa, durante el experimento.

Una vez que el experimento concluye, el programa guarda una copia de los espectros de transmisión obtenidos y posteriormente elimina todas las variables y objetos almacenados en la memoria.

2.2.6. Condiciones experimentales para este trabajo

A lo largo de este proyecto de maestría se realizaron múltiples experimentos, algunos de ellos diseñados para probar partes individuales del procedimiento experimental y otros de ellos fueron

concebidos como sesiones de fragmentación completas. En la tabla 2.1 se hace un recuento de las condiciones para los experimentos que se presentarán en este trabajo.

| Muestra | 1064 | 532 | 355 |
|----------------------------------|----------------|------------------|----------------|
| Masa de oro (± 0.05 mg) | 2.30 | 2.10 | 2.10 |
| Volumen de agua (± 0.01 ml) | 3.5 | 3.5 | 3.5 |
| Energía de fragmentación (mJ) | 22.8 ± 2.1 | 22.2 ± 1.4 | 20.3 ± 3.4 |
| Energía baja (mJ) | 12.6 ± 0.2 | 11.88 ± 0.24 | 11.7 ± 0.3 |
| Longitud de onda (nm) | 1064 nm | 532 nm | 355 nm |

Tabla 2.1: Condiciones experimentales para los coloides sintetizados en este proyecto.

2.3. Análisis ex situ

Tras finalizar el experimento y sintetizar al coloide, se utilizaron múltiples técnicas para estudiarlo. En el caso de la espectroscopía UV-Vis-NIR, cada experimento nos entrega cientos de espectros de absorción. Debido a esto, el análisis “a mano” de los espectros obtenidos carece de sentido y se requiere desarrollar un algoritmo para el análisis. Para realizar dicho análisis se utilizó un programa escrito en Matlab (el cual se incluye en el apéndice 5.6) para procesar cada espectro y después determinar su comportamiento alrededor de las longitudes de onda de 350 nm, 532 nm y 1064 nm. A continuación se hace una presentación de la manera en que el programa opera sobre cada uno de los espectros y los analiza.

2.3.1. Análisis de espectroscopía UV-Vis-NIR

La mejor forma de explicar y comprender cómo es que el programa del apéndice 5.6 funciona es mediante un ejemplo. Para esto, consideremos al espectro de absorción correspondiente a la muestra 1064 tras 10,000 pulsos de fragmentación. Dicho espectro se muestra en la figura 2.4. Un evidente punto de interés de tal espectro consiste en determinar la posición del pico correspondiente a la resonancia del plasmón de superficie, así como su posible simetría con respecto a la posición central y el comportamiento del espectro de absorción en las regiones ultravioleta y del infrarrojo cercano. Aunque también es interesante la elevada absorbancia en la región ultravioleta, la explicación de ésta se hará hasta el capítulo de resultados, pues tendremos a nuestra disposición una mayor cantidad de información y podremos sustentar nuestra explicación de una manera más sólida.

De momento limitemos nuestro interés únicamente al análisis de la posición del pico. Es claro que debemos eliminar la influencia que el resto del espectro de absorción puede tener sobre él y para hacer esto primero pedimos a Matlab que ajuste una función de la forma $a + b \log(\lambda)$ al espectro. En tal función a , b son constantes reales y λ corresponde a la longitud de onda. La selección de tal forma funcional para el ajuste resultó de ser el ajuste más sencillo que, simultáneamente, daba los mejores resultados. En la figura 2.4 se muestra el ajuste correspondiente a nuestro ejemplo.

Una vez hecho el ajuste, se lo restamos al espectro original y el resultado de esto se muestra en la figura 2.5. Ahora que se cuenta, principalmente, con el pico de la resonancia del plasmón superficial, se pide a Matlab que haga un ajuste gaussiano a dicho pico. Una discusión acerca del porqué se eligió tal ajuste y su validez se puede encontrar en el apéndice 5.7. En la figura 2.5 se muestra el resultado del ajuste para el ejemplo que estamos tratando.

El ajuste que Matlab realiza es de la forma

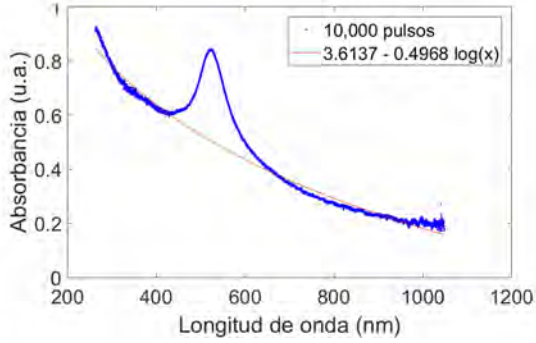


Figura 2.4: Espectro de absorción para la muestra 1064 después de 10,000 pulsos y el ajuste logarítmico asociado.

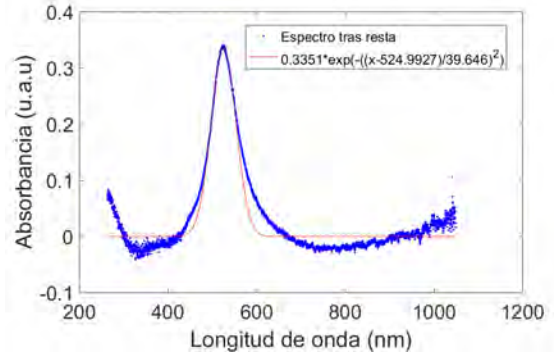


Figura 2.5: Espectro de absorción para la muestra 1064 después de 10,000 pulsos tras la resta del ajuste.

$$G(x) = c \exp - \left(\frac{x - d}{f} \right)^2 \quad (2.2)$$

en donde c , d y f son constantes reales. Del ajuste realizado por la ecuación 2.2 se observa que obtenemos, los valores para la posición del centro de la gaussiana (d), su altura (c) y su ancho (f).

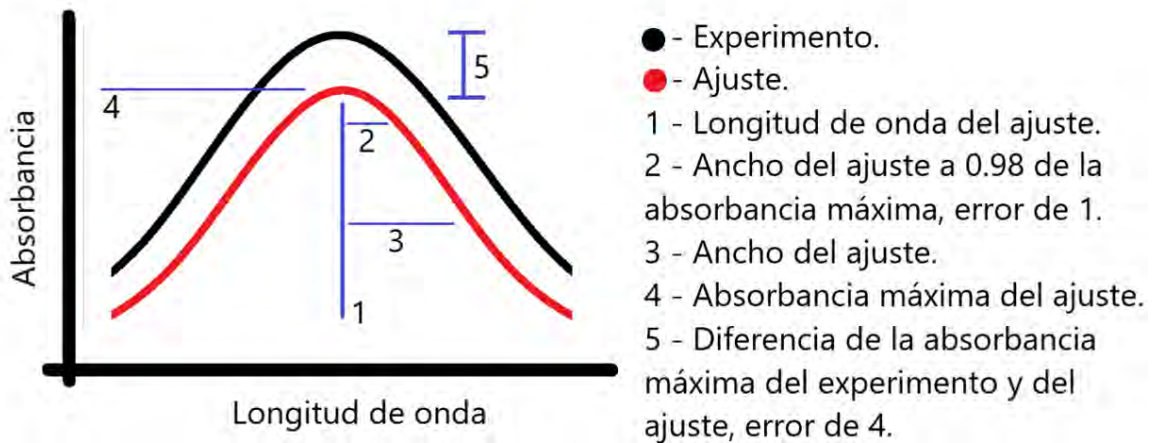


Figura 2.6: Esquema para el análisis mediante el ajuste gaussiano.

En la figura 2.6 se muestra un acercamiento exagerado para el ajuste gaussiano y el pico del espectro experimental. Tal gráfico permite explicar cómo es que el programa determina la incertidumbre para la posición del pico del plasmón y la incertidumbre para la altura del ajuste gaussiano. Esto se hace considerando todos los puntos del espectro experimental que se encuentran entre el valor máximo del pico (A_{max}) y un valor umbral dado por A_{th} que es el 98% de A_{max} .

Por ejemplo, la incertidumbre para la altura del ajuste gaussiano se determina al calcular la diferencia entre el máximo del ajuste gaussiano y el valor máximo experimental. Por otra parte, la incertidumbre para la posición del plasmón de superficie se determina al considerar la máxima diferencia entre el ajuste gaussiano y el espectro a una altura de A_{th} .

Adicionalmente, el programa también determina la simetría del espectro experimental con respecto a la posición central del ajuste gaussiano. Esto lo hace considerando al error medio cuadrático (ecuaciones 2.3 y 2.4) que existe entre los puntos de la gaussiana ajustada y el espectro experimental desde A_{max} hasta A_{th} tanto hacia la izquierda como a la derecha del centro de la gaussiana.

$$E_l = \sqrt{\frac{1}{N_1} \sum_{A_{th} < \lambda < A_{max}}^{N_1} |A_{ajuste}(\lambda) - A_{espectro}(\lambda)|^2} \quad (2.3)$$

$$E_r = \sqrt{\frac{1}{N_2} \sum_{A_{th} > \lambda > A_{max}}^{N_2} |A_{ajuste}(\lambda) - A_{espectro}(\lambda)|^2} \quad (2.4)$$

Una vez que esos errores han sido calculados, se determina el factor de simetría, definido por

$$\Phi_s = \frac{1}{A_{max}} (E_l - E_r) \quad (2.5)$$

De la definición dada por la ecuación 2.5 notamos que si $\Phi_s = 0$ entonces el espectro experimental es simétrico con respecto a la posición central de la gaussiana ajustada. Por otro lado, si $\Phi_s < 0$ entonces el espectro experimental no es simétrico con respecto a la posición central de la gaussiana ajustada en su costado derecho y si $\Phi_s > 0$ entonces el espectro experimental no es simétrico con respecto a la posición central de la gaussiana ajustada en su costado izquierdo.

En cuanto al análisis del comportamiento del espectro de absorción para las longitudes de onda de 350 nm, 532 nm y 1064 nm, el procedimiento es el mismo sin importar la longitud de onda de interés (λ_i). Para los tres casos se determina el valor promedio de la absorbancia en torno a $\lambda_i \pm 0.4$ nm, así como la desviación estándar para tal valor. El intervalo de 0.4 nm se eligió pues la resolución del espectrómetro es de 0.36 nm.

2.3.2. Análisis de las señales fotoacústicas

Al igual que en la sección anterior, La mejor forma de explicar y comprender cómo es que el programa del apéndice 5.8 analiza a las señales fotoacústicas es mediante un ejemplo. Aunque en esta sección se presentará el análisis realizado a una de las señales de fragmentación, el mismo análisis fue realizado a las de baja energía, por lo que las diferencias entre uno y otro análisis se aclararán sobre la marcha. Consideremos la señal fotoacústica de fragmentación, asociada a los primeros 100 pulsos de fragmentación de la muestra 1064, que se muestra en la figura 2.7.

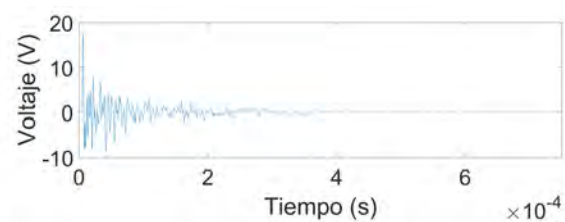
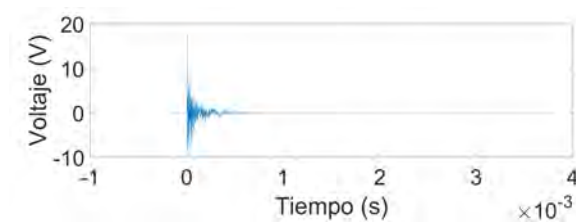


Figura 2.7: Señal fotoacústica para los primeros 100 pulsos de fragmentación de la muestra 1064.

Figura 2.8: Señal fotoacústica anterior recortada entre 0 s y 0.75 ms.

En primer lugar, notamos que la señal fotoacústica de la figura 2.7 tiene una duración menor al tiempo durante el cual la señal es adquirida. De hecho, el tiempo de adquisición de la señal fotoacústica

coincide con la duración de la señal de energía de la figura 2.2, lo cual no debe sorprendernos pues ambas son adquiridas de manera simultánea. Sin embargo, esto significa que para analizar a las señales fotoacústicas debemos eliminar el tiempo tras el final de la señal. Para hacer esto determinamos cuál es la señal fotoacústica de mayor duración para el experimento de fragmentación y recortamos a todas las otras señales fotoacústicas para que sus duraciones coincidan con la de ésta.

Además de recortar a las señales fotoacústicas para tiempos mayores a su duración, también las recortamos para tiempos anteriores al de disparo y también eliminamos el desplazamiento de la señal respecto al nivel de referencia. El resultado de hacer todo esto se muestra en la figura 2.8, la cual presenta una señal fotoacústica lista para ser analizada. El análisis realizado por el programa del apéndice 5.8 consiste en determinar los voltajes máximo, mínimo, pico a pico y RMS (valor cuadrático medio, definido por la ecuación 2.6) de todas las señales fotoacústicas adquiridas.

$$V_{RMS} = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |V_i|^2} \quad (2.6)$$

En donde V_i corresponde al valor del voltaje de la señal fotoacústica para el tiempo t_i y N es el número total de valores de voltaje que conforman a la señal. A lo largo de los experimentos realizados en este proyecto, se observó que tanto el voltaje máximo, como el mínimo, el voltaje pico a pico y el voltaje RMS presentaron el mismo comportamiento para las señales de fragmentación, como para las de baja energía, por lo que se decidió trabajar sólo con el voltaje RMS. Esto tiene una clara ventaja, pues en lugar de considerar el valor de uno o dos puntos de la señal fotoacústica, se considera a la señal entera.

2.3.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Una vez que el experimento se da por terminado, el coloide resultante es guardado en un vial de vidrio y parte de él es depositado en una rejilla para microscopía electrónica utilizando una pipeta pasteur. Todas las rejillas fueron preparadas depositando una gota del coloide y dejándola reposar durante cinco segundos. Posteriormente se utilizó un pedazo de papel absorbente para remover el exceso de la gota y después depositar otra gota. En total se utilizaron cinco gotas para cada rejilla preparada.

Los estudios por microscopía electrónica de barrido de los coloides presentados en este trabajo fueron realizados en el Laboratorio Central de Microscopía del Instituto de Física de la UNAM. El equipo utilizado fue un microscopio electrónico de barrido modelo JSM-7800F fabricado por JEOL. El potencial de aceleración utilizado en todas las sesiones fue de 30 kV con una distancia de trabajo de 3.3 mm.

2.3.4. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

La preparación para las rejillas estudiadas por TEM fue exactamente la misma a la preparación para las rejillas estudiadas por SEM.

Los estudios por microscopía electrónica de transmisión de los coloides presentados en este trabajo fueron realizados en el Laboratorio Central de Microscopía del Instituto de Física de la UNAM. El equipo utilizado fue un microscopio electrónico de barrido modelo JEM-2010F fabricado por JEOL. El potencial de aceleración utilizado en todas las sesiones fue de 200 kV con un tiempo de exposición de 0.5 s.

Resultados y discusión

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos en este proyecto de maestría, así como una discusión de éstos, en cuatro secciones principales. Las tres primeras (secciones 3.1, 3.2 y 3.3) conciernen a cada una de las muestras irradiadas con pulsos láser de 1064 nm, 355 nm y 532 nm, respectivamente. Tales secciones tienen el objetivo de presentar los procesos que se llevan a cabo en cada una de las muestras durante su correspondiente fragmentación. En la cuarta sección (sección 3.4) se presenta una comparación de algunos de los resultados obtenidos para todas las muestras. Para facilitar el seguimiento de los diferentes análisis realizados, al inicio de cada una de las primeras tres secciones se da un adelanto de lo que el análisis y los resultados muestran.

3.1. Muestra irradiada con 1064 nm

En esta sección se presentan los resultados de los análisis realizados a la muestra irradiada con 1064 nm. Los resultados indican que el uso de los pulsos de láser enfocados, con longitud de onda de 1064 nm, permiten la fragmentación de las micropartículas, inicialmente de entre 10 μm y 20 μm , y la producción de nanopartículas que alcanzan dimensiones cercanas a los 10 nm. Además, los resultados indican que el proceso de fragmentación produce nuevas nanopartículas de manera continua, sin mostrar evidencia significativa de su aglomeración. Adicionalmente, para explicar los resultados obtenidos, hemos propuesto que la fragmentación bajo estas condiciones experimentales principalmente produce nanopartículas con tamaños cercanos a las decenas de nanómetros de manera directa y que no prevalece una disminución gradual del tamaño de las micropartículas.

La figura 3.1 presenta algunos de los espectros de absorción obtenidos a lo largo de la fragmentación. Esta figura indica que, antes de comenzar la irradiación, la absorbancia de la muestra es casi nula para todas las longitudes de onda, como puede verse en el espectro correspondiente a 0 pulsos de fragmentación. Esto puede deberse a diferentes razones; por una parte, al momento de realizar los experimentos, observamos, una vez tras otra, que el polvo micrométrico de oro quedaba flotando en la superficie del agua o se hundía hasta el fondo de la cubeta, razón por la cual decidimos emplear un agitador magnético para homogeneizar a la muestra. Por otra parte, inicialmente se tenía un número pequeño de micropartículas, lo cual resulta en una menor área y volumen de interacción con la luz.

De acuerdo los datos de las referencias [117] y [118] y la ecuación 1.23, la profundidad de penetración de la radiación en el oro, si estuviera en forma de película delgada, es de ≈ 11 nm para la radiación de 1064 nm, de ≈ 16.6 nm para 532 nm y de ≈ 15.2 nm para 355 nm. Esto muestra que, en todos los casos, la profundidad de penetración es muchísimo inferior a los diámetros de las partículas originales, por lo que la mayor parte del oro de estas micropartículas originales no logra interactuar con la radiación incidente. En cambio, a medida que las micropartículas iniciales se fragmentan,

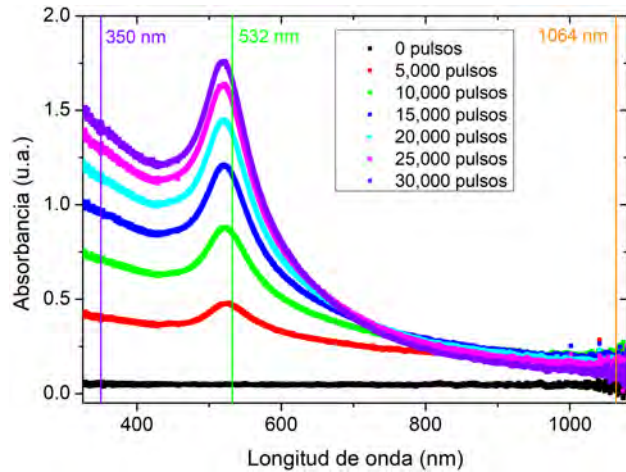


Figura 3.1: Espectros de absorción para la muestra irradiada con 1064 nm después de 5 mil, 10 mil, 15 mil, 20 mil, 25 mil y 30 mil pulsos de fragmentación.

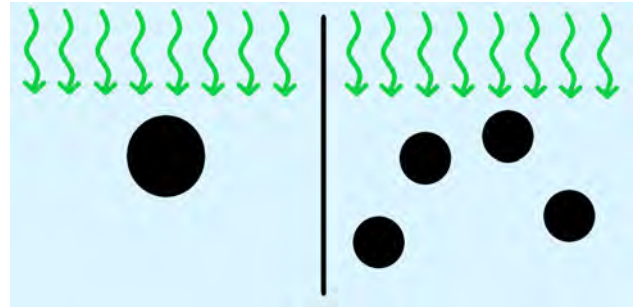


Figura 3.2: Esquema del cambio de superficie y volumen de interacción entre una micropartícula y las partículas que resultan de la fragmentación.

se incrementa apreciablemente el número de las nuevas partículas, así como su área y volumen de interacción con la luz incidente. La figura 3.2 muestra un esquema representativo de este cambio.

En la figura 3.1 se puede ver que, conforme el número de pulsos de fragmentación aumenta, también lo hace la absorción, principalmente para las partes ultravioleta y visible del espectro. También se observa la aparición del típico pico del plasmón de superficie, que ya es apreciable a los 5 mil pulsos de fragmentación. Este hecho permite sustentar que existió la producción de nanopartículas debido a los pulsos de fragmentación.

Con la intención de dar un mejor seguimiento al comportamiento de la absorción en las tres zonas de mayor interés (ultravioleta, visible e infrarrojo) se escogieron los valores correspondientes a tres longitudes de onda (350 nm, 532 nm y 1064 nm) de todos los espectros obtenidos. La figura 3.3 muestra las curvas de absorción, para esas tres longitudes de onda, en función del número de pulsos de fragmentación.

Como se indicó previamente en las secciones del modelo de Drude (sección 1.2) y del plasmón de superficie localizado (sección 1.2.2), la absorción a 350 nm está asociada a las transiciones interbanda, la absorción a 532 nm al plasmón de superficie y la absorción a 1064 nm a las transiciones intrabanda, así como a la aglomeración de las nanopartículas. Las referencias [119,120] indican que la absorción a 350 nm se puede asociar al número de átomos de oro en el coloide. No obstante, en nuestro caso la cantidad total de oro no cambia durante la fragmentación, por lo que el incremento de la absorción a 350 nm, que se observa en la figura 3.3, está asociado al aumento de la cantidad de material que interactúa con la luz al fragmentarse las partículas. El incremento de la absorción a 350 nm es monótono y parece tender a una asíntota, lo que puede significar una desaceleración en el ritmo de la fragmentación, debido a que queda una menor cantidad de material disponible para la fragmentación.

La absorción a 532 nm presenta también un comportamiento de crecimiento monótono, con tendencia a una asíntota. Este incremento en la absorción se asocia con la formación de más nanopartículas que, de manera conjunta, tienen una mayor área y volumen de interacción de la luz, dando lugar al plasmón de superficie. Debido a esto, tal aumento en la absorción indica que, con el aumento de número de pulsos de fragmentación, se produjo un mayor número de nanopartículas,

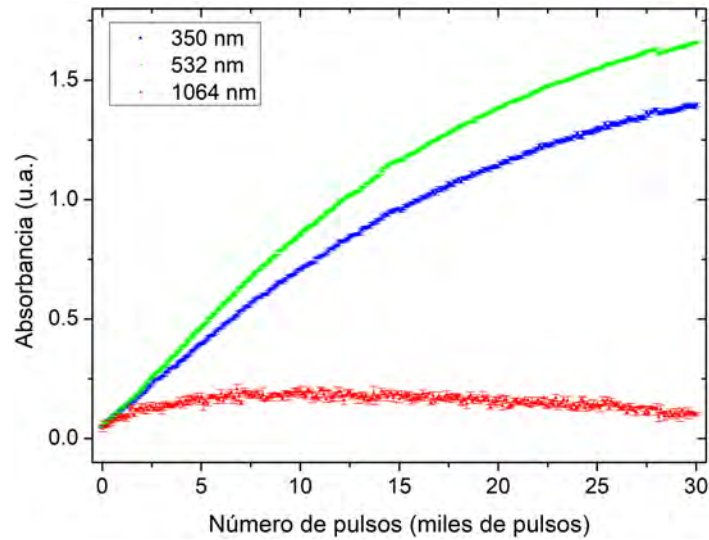


Figura 3.3: Absorbancias a 350 nm, 532 nm y 1064 nm para todos los espectros de absorción obtenidos.

aunque ese incremento tiende a un límite que no se llegó a alcanzar en este experimento. Esto también podría significar que se estaría alcanzando el límite de fragmentación con las condiciones experimentales de este trabajo.

En el caso de la absorbancia a 1064 nm, la fragmentación provocó un ligero incremento de sus valores. No obstante, estos cambios resultaron mucho menos significativos que para las otras dos longitudes de onda. Por una parte, este resultado se puede explicar analizando las curvas de eficiencia de absorción para las distintas longitudes de onda (figuras 1.6 1.7 y 1.8), en donde se ve que los valores de eficiencia de absorción para 1064 nm son muy inferiores a los correspondientes a las otras dos longitudes de onda. Por otra parte, el que no haya un incremento significativo de los valores de absorbancia también puede indicar que, durante el tiempo del análisis, no existió gran cantidad de aglomeración de las nanopartículas formadas. Estos resultados, además, indican que la reducción de tamaño de nuestras micropartículas no ocurrió de manera gradual, pues en tal caso se esperaría la presencia significativa de partículas de cientos de nanómetros y mayores. La presencia de partículas de estos tamaños suele estar asociada a un incremento de la absorbancia en la región infrarroja [121–123], lo cual no se observó en este caso.

La figura 3.4 muestra algunas de las micrografías obtenidas por TEM para esta muestra, en las que se pueden observar las nanopartículas que resultan de la fragmentación. A la vez, en la figura 3.5 se muestra el histograma de la distribución de tamaño de las partículas presentes en todas las micrografías obtenidas para esta muestra. Esta distribución presenta un valor promedio del tamaño de las nanopartículas de unos (9.78 ± 0.42) nm y la distribución de tamaño de las nanopartículas alcanza hasta unas pocas decenas de nanómetros. De acuerdo con estos resultados sabemos que las partículas de cientos de nanómetros no estaban presentes al final del experimento y la evidencia indica que tampoco lo estuvieron durante la fragmentación, por lo que suponemos que la fragmentación de las micropartículas ocurrió, de manera preferente, hacia la producción directa de nanopartículas. Esto es similar a cómo ocurre en la producción de nanopartículas por ablación láser en líquido de blancos sólidos [124–126].

En la figura 3.6 se muestra la posición del máximo del pico del plasmón de superficie en función del número de pulsos de fragmentación. Se observa que, con el incremento del número de pulsos, la posición del máximo se desplaza hacia menores longitudes de onda, lo que pudiera estar asociado a la

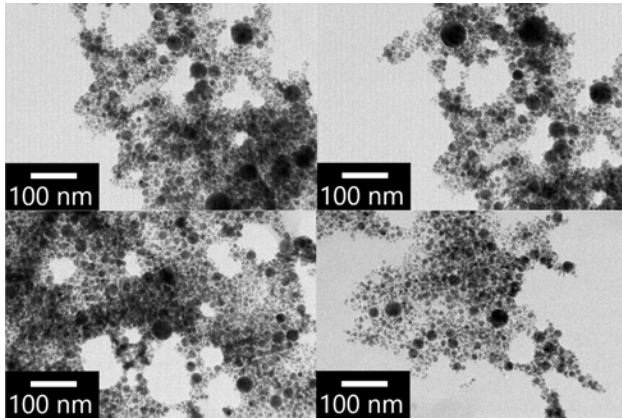


Figura 3.4: Algunas micrografías TEM para la muestra irradiada con 1064 nm.

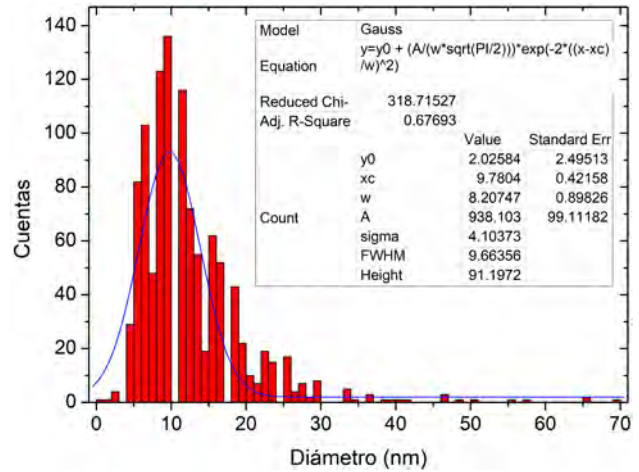


Figura 3.5: Histograma de la distribución de tamaño de partículas para todas las micrografías obtenidas para la muestra irradiada con 1064 nm.

reducción del tamaño de las nanopartículas [42, 43]. Tal desplazamiento es mayor para los primeros miles de pulsos y tiene menor variación conforme el número de pulsos aumenta. Esto podría indicar que las nanopartículas inicialmente obtenidas de la fragmentación de las micropartículas pueden continuar sufriendo fragmentación, de manera que continúan reduciendo sus dimensiones y esta disminución se acerca a un límite. Se recuerda al lector que la curva de la figura comienza desde los 800 pulsos de fragmentación, pues el espectro correspondiente a tal número de pulsos fue el primero en el que claramente se pudo ver al plasmón de superficie.

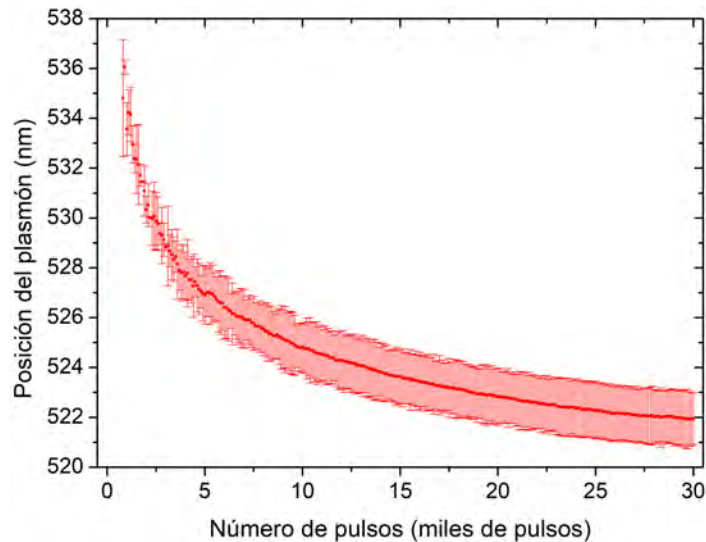


Figura 3.6: Posición del plasmón de superficie para la muestra irradiada con 1064 nm.

En la figura 3.7 se muestra la absorbancia de los pulsos de fragmentación y en la figura 3.8 se muestra el voltaje RMS de las señales fotoacústicas de fragmentación, ambas en función del número de pulsos. Debido a que las dos figuras exponen diferentes aspectos de los mismos fenómenos, las analizaremos de manera simultánea. Para los primeros pulsos de fragmentación, la figura 3.7 exhibe

un aumento en la absorbancia de la radiación láser incidente, mientras que la figura 3.8 muestra la reducción de la intensidad de la señal fotoacústica, para el mismo intervalo de pulsos láser. En ambos casos los valores tienden a estabilizarse después de los 12 mil pulsos de fragmentación. Las coincidencias en el comportamiento de ambas curvas no deben ser casuales. Estos resultados nos llevan a pensar que la producción de más nanopartículas y de menor tamaño reduce la posibilidad de continuar con la fragmentación. Esto podría deberse a que se favorece más el esparcimiento de la radiación incidente, que su absorción por el medio. Debe recordarse que el análisis de absorbancia no solo incluye la absorción, sino que también incluye a otros factores, como el esparcimiento. Sabemos que la intensidad de la señal fotoacústica es proporcional a la cantidad de energía de la radiación láser que es absorbida por el material (como se discutió en la sección 1.7), que a su vez depende de la densidad de energía que se logra alcanzar. De esta manera, el incremento del esparcimiento de la radiación láser conlleva la reducción de la densidad de energía que se puede alcanzar en la zona de enfoque y, por lo tanto, también se reduce la posibilidad de continuar fragmentando a las nanopartículas.

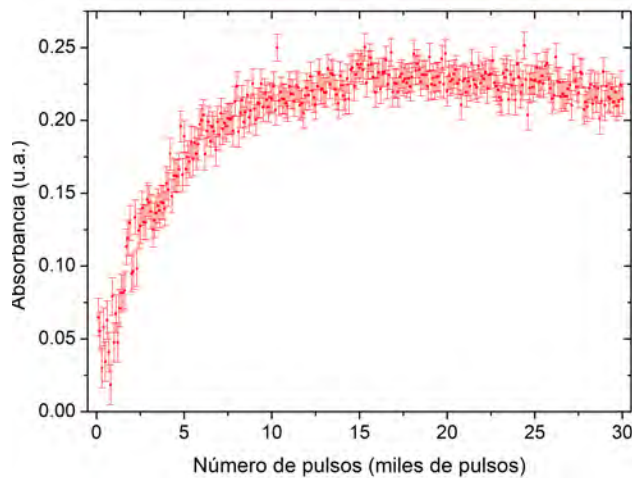


Figura 3.7: Absorbancia de los pulsos de fragmentación de la muestra irradiada con 1064 nm.

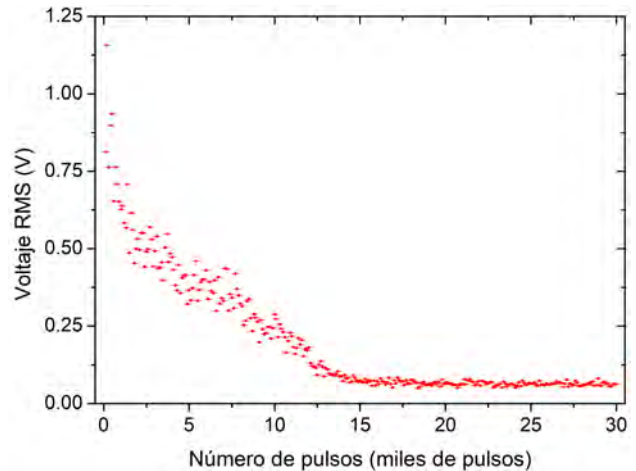


Figura 3.8: Voltaje RMS de las señales fotoacústicas de fragmentación de la muestra irradiada con 1064 nm.

El voltaje RMS de las señales fotoacústicas de baja energía presenta un comportamiento similar al de las señales de fragmentación, aunque lo hace con una magnitud mucho menor, como se muestra en la figura 3.9. La menor magnitud de la señal fotoacústica se puede explicar mediante la sección 1.7, en la que se presentaron distintos mecanismos para la generación de señales fotoacústicas y se mencionó que el rompimiento óptico (pulsos de fragmentación) es el mecanismo más eficiente para la producción de ondas acústicas mientras que los procesos termoelásticos (pulsos de baja energía) son menos eficientes. Por otra parte, el comportamiento de la curva de la figura 3.9; la caída en el voltaje RMS como función del número de pulsos de fragmentación, seguido por el alcance y mantenimiento de un valor mínimo, indica el efecto del esparcimiento, mayor al efecto de la absorción, para este experimento.

Además de los cambios en la intensidad de las señales fotoacústicas, es posible que se presenten cambios en sus contenidos espectrales de frecuencia. Es decir que, conforme ocurre el proceso de fragmentación, es posible que los modos oscilatorios del sistema se modifiquen y esto se refleje en la señal fotoacústica. En las figuras 3.10 y 3.11 se muestran los espectrogramas para las señales fotoacústicas de fragmentación y baja energía, respectivamente, en función del número de pulsos. Esto significa

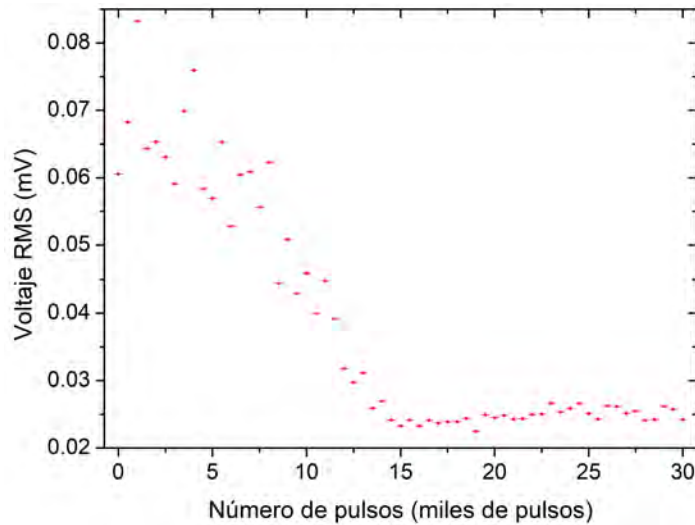


Figura 3.9: Voltaje RMS de las señales fotoacústicas de baja energía de la muestra irradiada con 1064 nm.

que, verticalmente, se muestra la transformada de Fourier asociada a cada señal fotoacústica y, horizontalmente, se contabiliza la presencia e intensidad de una frecuencia acústica particular durante el experimento. Adicionalmente, en ambas figuras los colores oscuros corresponden a intensidades bajas y los colores brillantes a intensidades altas.

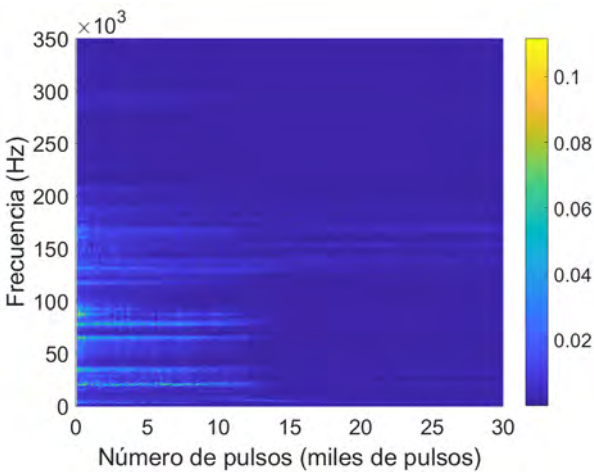


Figura 3.10: Espectrograma de las señales de fragmentación para la muestra irradiada con 1064 nm.

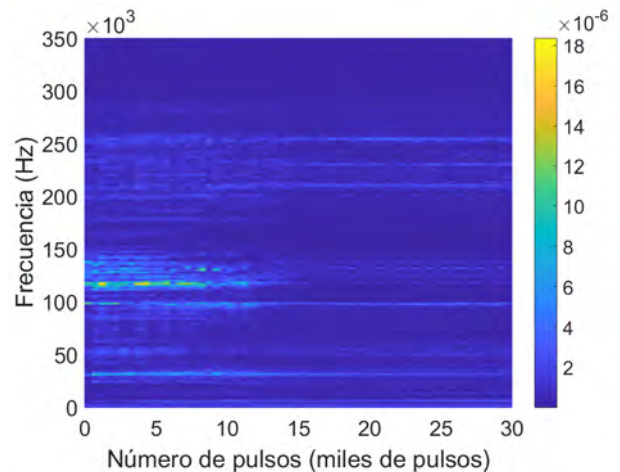


Figura 3.11: Espectrograma de las señales de baja energía para la muestra irradiada con 1064 nm.

Como se puede observar, tanto las señales fotoacústicas de fragmentación como las de baja energía presentan cambios en su contenido espectral debido a la fragmentación. Estos cambios se ven más claramente en la figura 3.12, en donde se muestran las transformadas de Fourier de las señales fotoacústicas de fragmentación correspondientes a los 0, 10 mil, 20 mil y 30 mil pulsos de fragmentación. Como se puede notar, además de los cambios en la intensidad de una señal fotoacústica a otra, también se presentan cambios en las intensidades de las diferentes frecuencias que componen a las señales fotoacústicas. Algo similar se observa en la figura 3.13, correspondiente a las transformadas

de Fourier de las señales fotoacústicas de baja energía tras 0, 10 mil, 20 mil y 30 mil pulsos de fragmentación. A pesar del comportamiento similar de los voltajes RMS para las señales fotoacústicas de fragmentación y de baja energía, podemos notar que su contenido espectral es distinto. Esto puede ser explicado pues los mecanismos que generan cada tipo de señal son distintos; el rompimiento óptico de la muestra para las señales de fragmentación y los procesos termoelásticos para las señales de baja energía. Para el trabajo a futuro se buscará obtener interpretaciones más precisas de estos resultados.

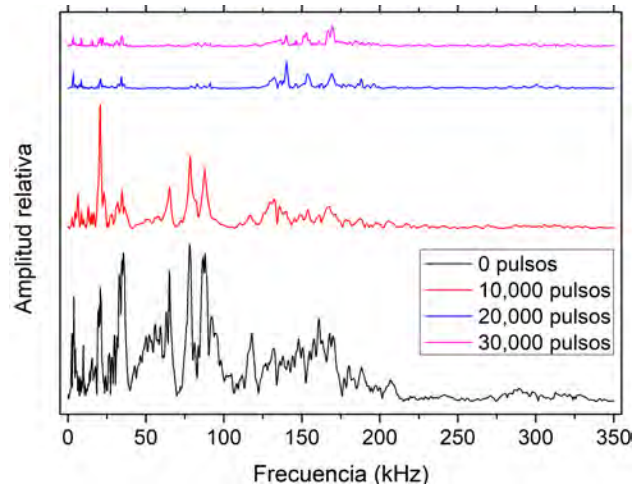


Figura 3.12: Transformadas de Fourier para algunas señales fotoacústicas de fragmentación de la muestra irradiada con 1064 nm.

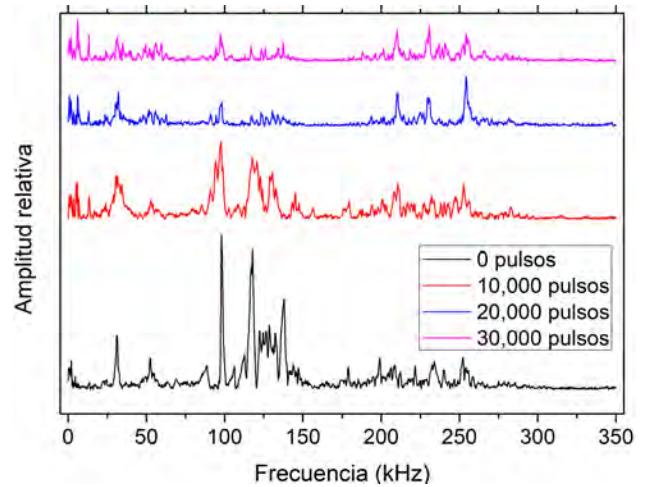


Figura 3.13: Transformadas de Fourier para algunas señales fotoacústicas de baja energía de la muestra irradiada con 1064 nm.

Para cerrar esta sección resumimos los resultados y análisis expuestos. Los resultados indican que el uso de los pulsos láser enfocados con longitud de onda de 1064 nm, bajo nuestras condiciones experimentales, conlleva la fragmentación de las micropartículas y la producción de nanopartículas que alcanzan dimensiones cercanas a los 10 nm. Además, los resultados indican que el proceso de fragmentación produce nanopartículas de manera continua, sin mostrar evidencia significativa de aglomeración de las mismas.

3.2. Muestra irradiada con 355 nm

En esta sección se presentan los resultados de los análisis realizados a la muestra irradiada con 355 nm. Estos resultados indican que el uso de los pulsos de láser enfocados, con longitud de onda de 355 nm, conlleva la fragmentación de las micropartículas, inicialmente de entre 10 μm y 20 μm , y la producción de partículas de cientos de nanómetros cuya posterior fragmentación, aparentemente, se detiene, así como de nanopartículas que alcanzan dimensiones de decenas de nanómetros. Además, los resultados indican que el proceso de fragmentación produce de manera continua nanopartículas que pueden aglomerarse. Adicionalmente, hemos propuesto que la fragmentación bajo estas condiciones experimentales puede producir la disminución gradual del tamaño de las micropartículas.

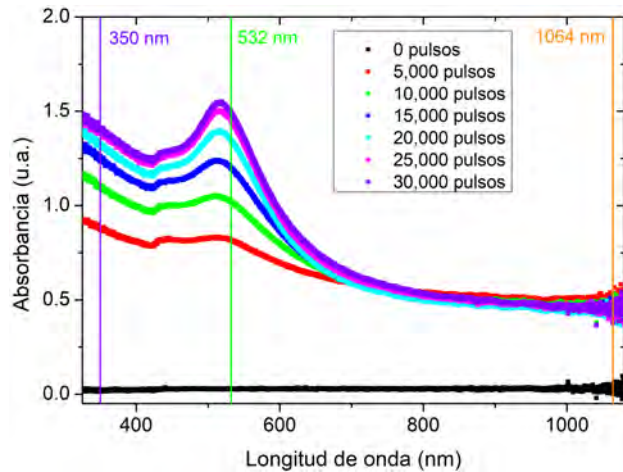


Figura 3.14: Espectros de absorción para la muestra irradiada con 355 nm después de 5 mil, 10 mil, 15 mil, 20 mil, 25 mil y 30 mil pulsos de fragmentación.

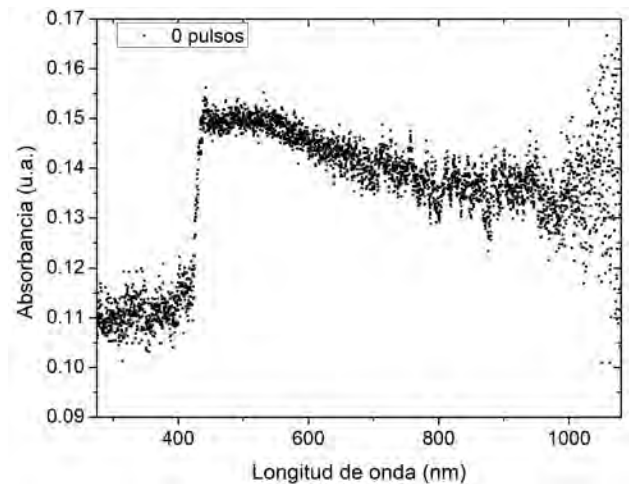


Figura 3.15: Desnivel en el primer espectro de absorción.

La figura 3.14 presenta algunos de los espectros de absorción obtenidos a lo largo de la fragmentación. Esta figura indica que, antes de iniciar la irradiación, la absorbancia de la muestra es casi nula para todas las longitudes de onda, como puede verse en el espectro de absorbancia a 0 pulsos. Las razones para esto son las mismas que para la muestra irradiada con 1064 nm: la inhomogeneidad de la distribución de las micropartículas de oro antes de la irradiación y los reducidos volúmenes y áreas de interacción de las micropartículas de oro con la luz, debido al pequeño número de micropartículas presentes. La figura muestra que, conforme el número de pulsos de fragmentación crece, las regiones ultravioleta, visible e infrarroja del espectro también lo hacen. No obstante, la región infrarroja, en unos pocos cientos de pulsos, alcanza un valor máximo y, posteriormente, varía poco respecto de él. Asimismo, se observa la aparición del plasmón de superficie, ya apreciable a los 5 mil pulsos de fragmentación, por lo que podemos confirmar la producción de nanopartículas debido a la fragmentación. Es notable que el espectro de absorbancia, como un todo, muestra un salto significativo de los 0 a 5 mil pulsos de fragmentación para después sólo aumentar en las regiones visible y ultravioleta.

Hay un importante punto por aclarar que se presenta en todos los espectros obtenidos para esta muestra: la presencia de un notorio desnivel alrededor de los 430 nm a 440 nm. Una revisión al manual de la fuente de luz de espectroscopía usada indica que ésta cuenta con dos lámparas; una de deuterio (que emite de 215 nm a 400 nm) y otra de halógeno (que emite de 360 nm a 2500 nm). Además, el desnivel se presenta desde el primer espectro de absorción, anterior al disparo de cualquier pulso de fragmentación, como se muestra en la figura 3.15. Finalmente, de la definición de la absorbancia

(ecuación 1.26) notamos que una disminución en la intensidad de la luz conlleva un aumento en la absorbancia y, debido al aumento de la absorbancia para todas las longitudes de onda por encima de 430 nm, la presencia del desnivel puede ser explicada por una disminución en la intensidad de la lámpara de halógeno.

Como se hizo para todas las muestras, se decidió dar un seguimiento más detallado a la absorbancia en regiones ultravioleta, visible e infrarroja al considerar los valores de absorbancia, para todos los espectros obtenidos, a las longitudes de onda de 350 nm, 532 nm y 1064 nm. En la figura 3.16 se muestran las curvas para esos valores de absorbancia en función del número de pulsos de fragmentación.

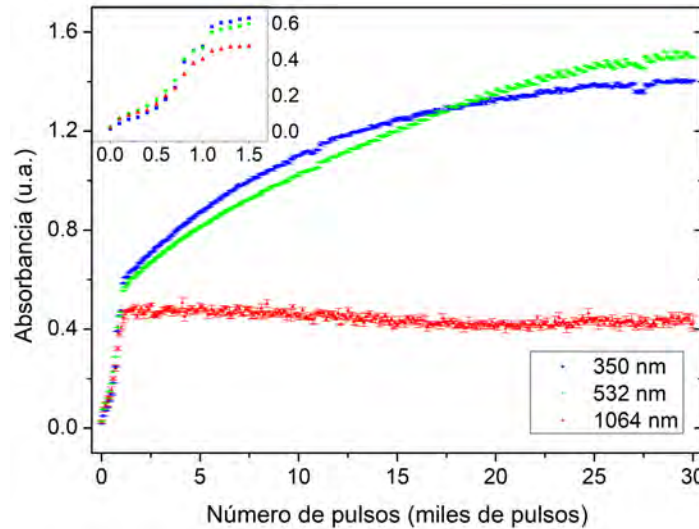


Figura 3.16: Absorbancias a 350 nm, 532 nm y 1064 nm para todos los espectros de absorción obtenidos.

El inset de la figura 3.16 muestra que, para los primeros 700 pulsos, las absorbancias para 350 nm, 532 nm y 1064 nm crecen, prácticamente, al mismo ritmo y, posteriormente, la absorbancia a 1064 nm deja de aumentar mientras que las absorbancias a 532 nm y 355 nm continúan haciéndolo. No obstante, a pesar del aumento de la absorbancia a 532 nm, sólo a los 2000 pulsos de fragmentación es que se comienza a tener indicios del plasmón de superficie. Es por esto que suponemos que, bajo estas condiciones experimentales, no hay una producción significativa de nanopartículas de manera directa o que las nanopartículas producidas tienen a agruparse, de manera que el efecto plasmónico se reduce. También hemos supuesto que la reducción de tamaño de las micropartículas ocurre de manera gradual, debido a la alta absorbancia a 1064 nm. Las referencias [121–123] indican que la absorbancia en el infrarrojo está ligada a la presencia de partículas de tamaño submicrométrico (de cientos de nanómetros), lo cual es consistente con una reducción de tamaño gradual para las micropartículas, así como con la aglomeración de nanopartículas. Sin embargo, el que la absorbancia a 1064 nm adquiera un valor constante pareciera indicar que la población de partículas de cientos de nanómetros no cambia después de los primeros miles de pulsos.

Anteriormente se mencionó que la absorbancia a 350 nm se puede asociar a la cantidad de oro en el coloide [119, 120] y cómo, en nuestro caso, la cantidad total de oro no cambia durante la fragmentación. De esta forma, el incremento de la absorbancia a 350 nm, que se observa en la figura 3.16, está asociado al aumento en la cantidad de material que interactúa con la luz conforme las micropartículas son fragmentadas. En este caso podemos notar que el crecimiento de la absorbancia

es monótono y parece tender a una asíntota, de manera que su crecimiento se hace más lento con el aumento en el número de pulsos de fragmentación. Tal decremento en el ritmo de crecimiento puede deberse a que el material que participa en la fragmentación alcanza un tamaño tal que no le permite continuar siendo fragmentado dadas las condiciones experimentales.

En el caso de la absorbancia a 532 nm, notamos que su crecimiento también es monótono y que su variación decrece conforme el número de pulsos de fragmentación aumenta. Al igual que para la absorbancia a 350 nm, tal decremento puede deberse a que el material que participa en la fragmentación deja de ser fragmentado. Adicionalmente, notamos que la absorbancia a 532 nm supera a la de 350 nm alrededor de los 17,500 pulsos de fragmentación, lo cual nos da una idea de la lentitud con la que se producen partículas menores a los cientos de nanómetros y que son responsables de generar al plasmón de superficie.

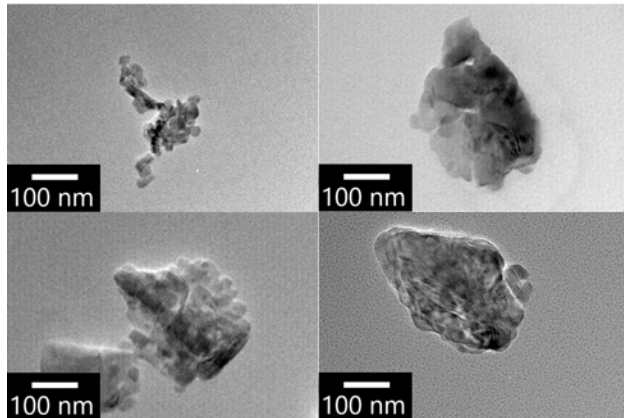


Figura 3.17: Algunas micrografías TEM para la muestra irradiada con 355 nm.

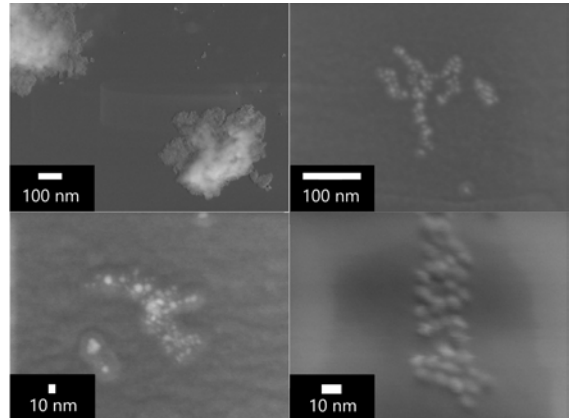


Figura 3.18: Algunas micrografías SEM para la muestra irradiada con 355 nm.

Las micrografías de la figura 3.17 muestran imágenes de microscopía electrónica de transmisión, en las que se pueden ver estructuras con dimensiones que superan los 100 nm, lo cual concuerda con nuestra hipótesis de que durante la fragmentación pudieron formarse partículas de estas dimensiones. La figura 3.18 muestran imágenes de microscopía electrónica de barrido, en las que se puede apreciar que también se produjeron nanopartículas. La razón por la que a esta muestra se le realizaron estudios por TEM y SEM fue que, visualmente, el coloide generado tras la fragmentación contaba con el tono rosáceo característico de los coloides de oro, pero al analizarlo por TEM, no fue posible encontrar partículas con tamaños menores a los 100 nm y en su lugar sólo se encontraron partículas como las de la figura 3.17. El posterior análisis por SEM permitió ignorar a las partículas de mayor tamaño y sólo enfocarse en las de menor tamaño, que se muestran en la figura 3.18. Desafortunadamente, encontrar tales partículas no fue una tarea rápida, por lo que el número de micrografías obtenidas fue bajo y no fue posible realizar análisis sobre la distribución de tamaño de las nanopartículas presentes.

En las micrografías obtenidas, tanto por TEM como por SEM, se observa la presencia de partículas de tamaño mayor a los 100 nm, las cuales son consistentes con el esparcimiento de luz cercana al infrarrojo y el consecuente valor elevado en la absorbancia a 1064 nm de los espectros UV-Vis-NIR de las figuras 3.14 y 3.16. Asimismo, las micrografías obtenidas por SEM permiten confirmar la presencia de nanopartículas de oro (que habían sido indicadas por la presencia del plasmón de superficie) y nos dan una idea de la distribución de tamaños presentes en el coloide: una distribución de nanopartículas menores a 100 nm (dado el plasmón de superficie) y una distribución de partículas con tamaño de cientos de nanómetros (dadas las micrografías de TEM).

La presencia de las partículas de cientos de nanómetros no sólo es consistente con la elevada absorbancia a 1064 nm, sino que también es evidencia de que la fragmentación de las micropartículas pudo proceder de manera gradual y que, para algunas de las partículas que resultaron de la fragmentación de las micropartículas originales, la fragmentación se detuvo o se hizo extremadamente lenta. Una explicación para esto se puede dar considerando que el incremento, tanto de la absorción como del esparcimiento, provoca la reducción de la densidad de energía que llega a la zona de enfoque de los pulsos de fragmentación, por lo que ésta se hace menos eficiente.

Como las referencias [42, 43] indican, es posible asociar la posición del máximo de la resonancia del plasmón de superficie, que se muestra en la figura 3.19 en función del número de pulsos de fragmentación, con el tamaño promedio de las nanopartículas. Se recuerda al lector que tal gráfica comienza desde los 2 mil pulsos de fragmentación, pues antes de éstos el plasmón de superficie no era apreciable.

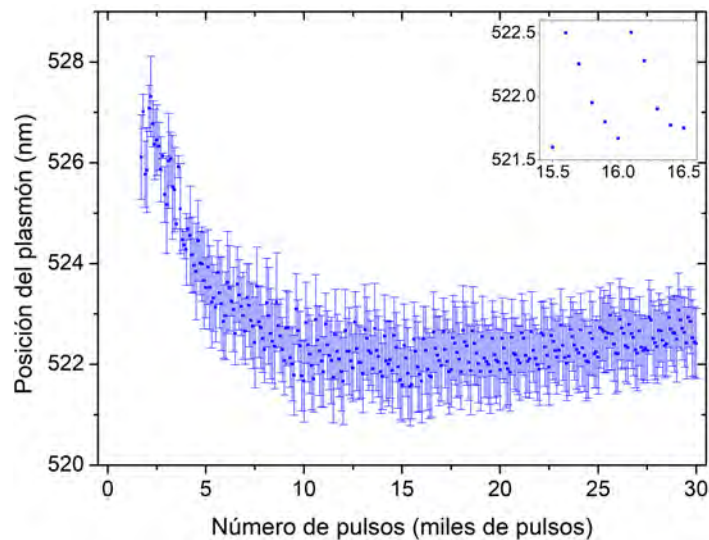


Figura 3.19: Posición del plasmón de superficie para la muestra irradiada con 355 nm.

La figura 3.19 presenta un desplazamiento hacia longitudes de onda menores para la posición del máximo del pico del plasmón de superficie. Esto se puede asociar con la disminución de tamaño de las nanopartículas del coloide, conforme éstas son fragmentadas. Notamos además que, después de los 5 mil pulsos de fragmentación, la posición del plasmón de superficie tiene una dispersión de sus valores, como si estuviera saltando entre valores muy cercanos. Finalmente, en algunas regiones de la curva ocurre lo que se muestra en el recuadro interior de la figura 3.19. En este se muestra que hay una regularidad en la variación de la posición del plasmón, siendo ésta de 4 puntos de disminución por cada punto de aumento. Tales puntos en los que la posición del plasmón aumenta ocurren cada 500 pulsos de fragmentación y coinciden con la irradiación de los pulsos de baja energía y sin enfocar, utilizados para los análisis de fotoacústica de baja energía. En cambio, los puntos en los cuales la posición del plasmón disminuye coinciden con los de los pulsos de fragmentación. Al contabilizar el número de veces que este patrón se presentó entre el número total de 5 series de pulsos de fragmentación seguidas por una serie de pulsos de baja energía del experimento, tenemos que el patrón se presentó el 53 % de los casos y se presentó con mayor frecuencia tras los 6,500 pulsos de fragmentación. Esto podría significar que la fotoacústica de baja energía provoca el aumento de la posición del máximo del pico del plasmón. Sabemos que la radiación de 355 nm, utilizada para el análisis fotoacústico de baja energía, puede provocar el calentamiento del oro [3, 127, 128], el cual

es un factor que puede favorecer la aglomeración de las nanopartículas previamente producidas, lo que a su vez puede afectar al espectro de absorción. Considerando que la fluencia utilizada para los pulsos de baja energía de este experimento fue de $(23.4 \pm 0.6) \text{ mJ cm}^{-2}$, nos encontramos dentro del intervalo de fluencias utilizadas para la fundición de las nanopartículas, de manera que si éstas se encuentran muy próximas se puede inducir su aglomeración.

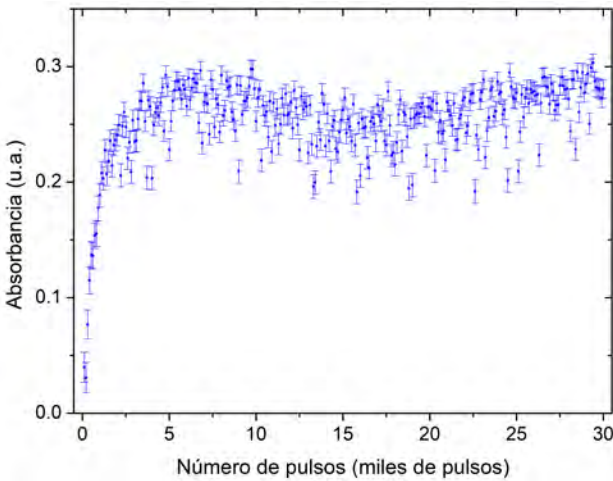


Figura 3.20: Absorbancia de los pulsos de fragmentación de la muestra irradiada con 355 nm.

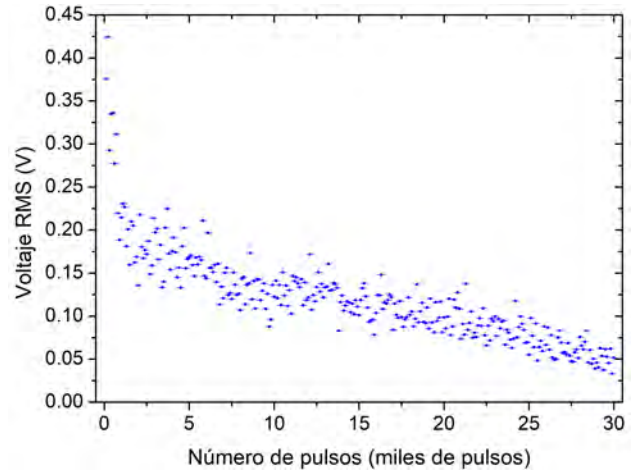


Figura 3.21: Voltaje RMS de las señales fotoacústicas de fragmentación de la muestra irradiada con 355 nm.

En la figura 3.20 se muestra la absorbancia de los pulsos de fragmentación y en la figura 3.21 se muestra el voltaje RMS de las señales fotoacústicas de fragmentación, ambas en función del número de pulsos. La figura 3.20 exhibe, para los primeros 1000 pulsos de fragmentación, un aumento en la absorbancia de la radiación láser incidente, mientras que la figura 3.21 muestra la reducción de la intensidad de la señal fotoacústica, para el mismo intervalo de pulsos láser. Este intervalo de pulsos del láser coincide con el intervalo, en la figura 3.16, en el que la absorbancia a 1064 nm se incrementa hasta alcanzar un punto estable. Esto podría confirmar la suposición de que durante este intervalo de pulsos prevaleció la formación de partículas de cientos de nanómetros, las cuales favorecen el aumento tanto de la absorción como del esparcimiento de la radiación láser. Esto, a su vez provoca, una reducción de la densidad de energía en la zona de enfoque. Como resultado de todo esto, se reduce la señal fotoacústica producida por los pulsos de fragmentación. En la figura 3.20, después de los 1000 pulsos los valores de absorbancia se mueven en una zona estable, aunque con una dispersión significativa, indicando el equilibrio entre la cantidad absorbida y esparcida de la radiación láser incidente. Por otro lado, en ese mismo intervalo de pulsos, la figura 3.21 muestra una disminución en la intensidad de las señales fotoacústicas que tiene una pendiente casi constante. Este resultado coincide con los resultados, para este mismo intervalo de pulsos, de los espectros de UV-Vis-NIR (figura 3.14), que indican que se tenía un incremento de la producción de nanopartículas, aunque con tendencia a una saturación. Este incremento dificulta más la posibilidad de enfoque de la radiación del láser, reduciendo la intensidad de la señal fotoacústica de fragmentación.

En el caso de las señales fotoacústicas de baja energía, que se muestran en la figura 3.22 como función del número de pulsos de fragmentación, se tiene un comportamiento similar al de la curva de absorbancia a 350 nm de la figura 3.16. Ambas exhiben un crecimiento monótono que tiende a una asíntota. Estos son resultados consistentes, debido a que la señal fotoacústica de baja energía está directamente relacionada con la cantidad de energía absorbida por el medio, a diferencia de las señales

fotoacústicas de fragmentación, en las que existen más fenómenos que dan origen a la señal. Como confirmación de eso, puede verse que las magnitudes de las señales fotoacústicas de fragmentación son mucho mayores a las de las señales fotoacústicas de baja energía pues, en el caso de las señales de fragmentación, se tienen procesos como el rompimiento óptico del coloide, mientras que las señales de baja energía surgen principalmente de los procesos termoelásticos, los cuales son menos eficientes para producir señales acústicas.

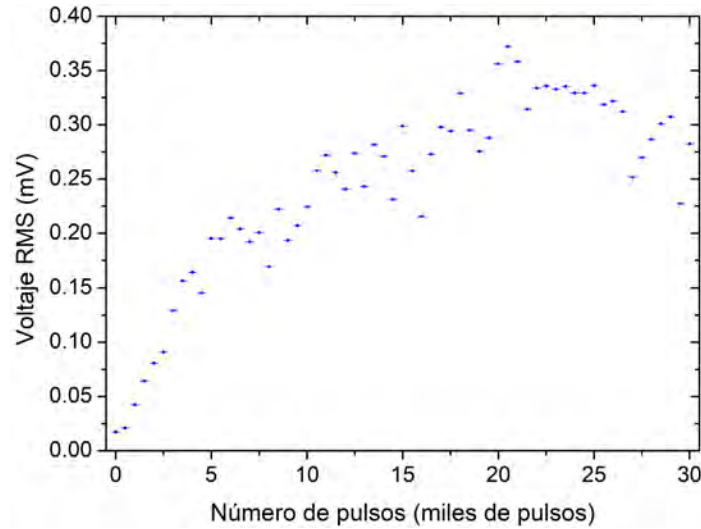


Figura 3.22: Voltaje RMS de las señales fotoacústicas de baja energía de la muestra irradiada con 355 nm.

En las figuras 3.23 y 3.24 se muestran los espectrogramas para las señales fotoacústicas de fragmentación y baja energía, respectivamente, en función del número de pulsos.

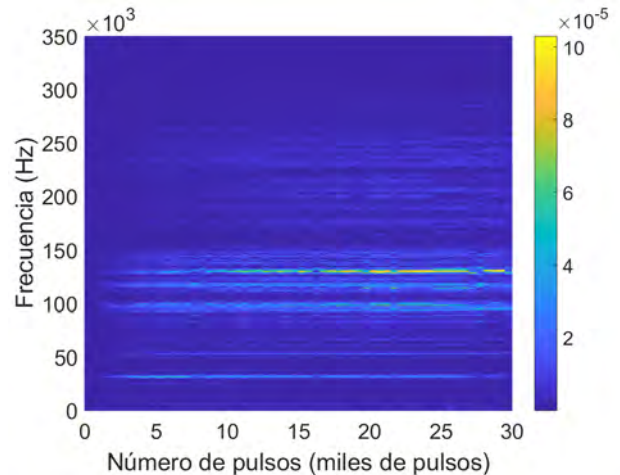
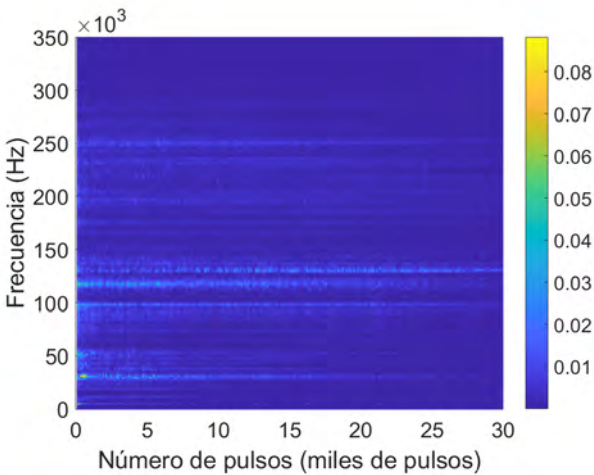


Figura 3.23: Espectrograma de las señales de fragmentación para la muestra irradiada con 355 nm.

Figura 3.24: Espectrograma de las señales de baja energía para la muestra irradiada con 355 nm.

Como se puede observar, tanto las señales fotoacústicas de fragmentación como las de baja energía presentan cambios en su contenido espectral debido a la fragmentación. En la figura 3.25 se muestran las transformadas de Fourier de las señales fotoacústicas de fragmentación correspondientes a los 0,

10 mil, 20 mil y 30 mil pulsos de fragmentación. Como se puede notar en la figura 3.26, además de los cambios en la intensidad de una señal fotoacústica a otra, también se presentan cambios en las intensidades de las diferentes frecuencias que componen a las señales fotoacústicas. Algo similar se observa en la figura 3.24, correspondiente a las transformadas de Fourier de las señales fotoacústicas de baja energía tras 0, 10 mil, 20 mil y 30 mil pulsos de fragmentación. A pesar del comportamiento similar de los voltajes RMS para las señales fotoacústicas de fragmentación y de baja energía, podemos notar que su contenido espectral es distinto. Como antes, esto puede ser explicado pues los mecanismos que generan cada tipo de señal son distintos. Como se mencionó anteriormente, el análisis a fondo de las señales fotoacústicas se realizará como trabajo a futuro.

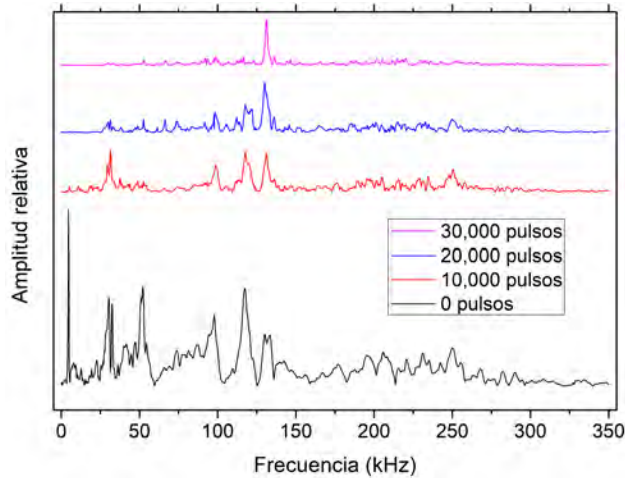


Figura 3.25: Transformadas de Fourier para algunas señales fotoacústicas de fragmentación de la muestra irradiada con 355 nm.

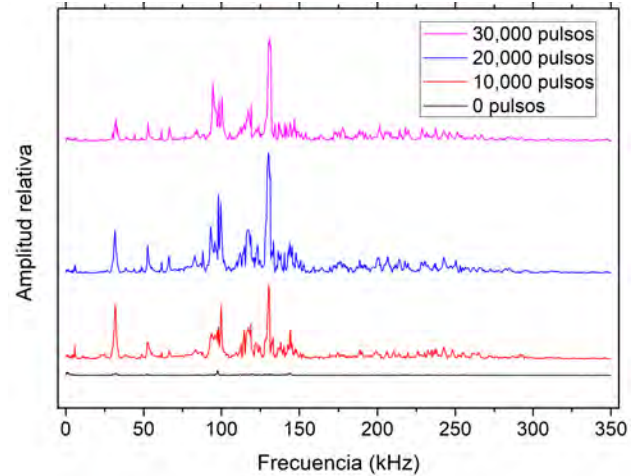


Figura 3.26: Transformadas de Fourier para algunas señales fotoacústicas de baja energía de la muestra irradiada con 355 nm.

Para cerrar esta sección resumimos los resultados y análisis expuestos. Los resultados indican que el uso de los pulsos láser enfocados con longitud de onda de 355 nm conlleva inicialmente a la fragmentación de las micropartículas, produciendo partículas de cientos de nanómetros. Posteriormente, debido a la fragmentación, se obtienen nanopartículas que alcanzan dimensiones de decenas de nanómetros. Además, los resultados indican que el proceso de fragmentación produce de manera continua nuevas nanopartículas y que existe la aglomeración de las mismas.

3.3. Muestra irradiada con 532 nm

En esta sección se presentan los resultados de los análisis realizados a la muestra irradiada con 532 nm. Estos indican que el uso de los pulsos láser enfocados, con longitud de onda de 532 nm, conlleva la fragmentación de las micropartículas, inicialmente de entre 10 μm y 20 μm , y la producción de nanopartículas que alcanzan dimensiones de decenas de nanómetros. La producción de estas nanopartículas no es necesariamente directa desde las micropartículas y se tiene una disminución gradual del tamaño de las micropartículas. Además, los resultados indican que el proceso de fragmentación produce de manera continua nuevas nanopartículas que tienden a aglomerarse.

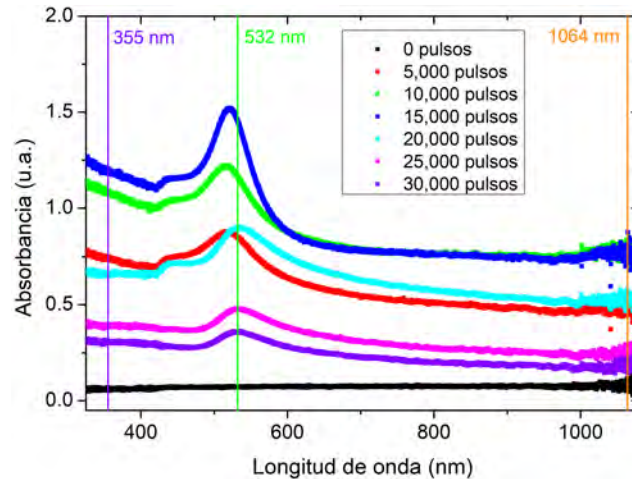


Figura 3.27: Espectros de absorción para la muestra irradiada con 532 nm después de 0, 5 mil, 10 mil, 15 mil, 20 mil, 25 mil y 30 mil pulsos de fragmentación.

La figura 3.27 muestra algunos de los espectros de absorción obtenidos a lo largo del experimento. Tal figura muestra que, antes de comenzar la irradiación, la absorbancia de la muestra es casi nula, como se puede observar en el espectro obtenido a los 0 pulsos de fragmentación. La explicación ofrecida para esto es la misma que para las muestras irradiadas con 1064 nm y 355 nm: la inhomogeneidad de la distribución de las micropartículas de oro antes de la irradiación y los reducidos volúmenes y áreas de interacción de las micropartículas de oro con la luz, debido al pequeño número de micropartículas presentes. La figura muestra tanto el crecimiento como la posterior disminución de la absorbancia de todas las longitudes de onda, a medida que se incrementa el número de pulsos de fragmentación. El plasmón de superficie ya es visible desde los 5 mil pulsos de fragmentación y su valor aumenta hasta los 15 mil pulsos, tras lo cual decrece. Estos resultados nos permiten constatar la producción de nanopartículas, debido a la presencia y crecimiento del plasmón de superficie, así como la presencia de partículas de cientos de nanómetros, o la aglomeración de las nanopartículas producidas, debido al aumento en la absorbancia de 600 nm hasta la región infrarroja [121–123].

Como ocurrió con la muestra irradiada con 355 nm, se puede apreciar la presencia de un desnivel entre los 430 nm y 440 nm para algunos espectros de la figura 3.27. Tal desnivel está presente desde el primer espectro de absorción, antes del disparo de cualquier pulso de fragmentación, y perdura hasta el espectro correspondiente a los 23,100 pulsos de fragmentación, tras el cual desaparece. Así como se hizo para la muestra irradiada con 355 nm, se considera que tal desnivel se debe al cambio de la intensidad de la lámpara de halógeno de la fuente de luz de espectrometría utilizada. Esto permite explicar tanto la aparición del desnivel como su desaparición.

Para dar un mejor seguimiento al comportamiento de la absorbancia en las regiones ultravioleta,

visible e infrarroja, en la figura 3.28 se presentan las curvas de absorbancia en función del número de pulsos de fragmentación para las longitudes de onda de 350 nm, 532 nm y 1064 nm.

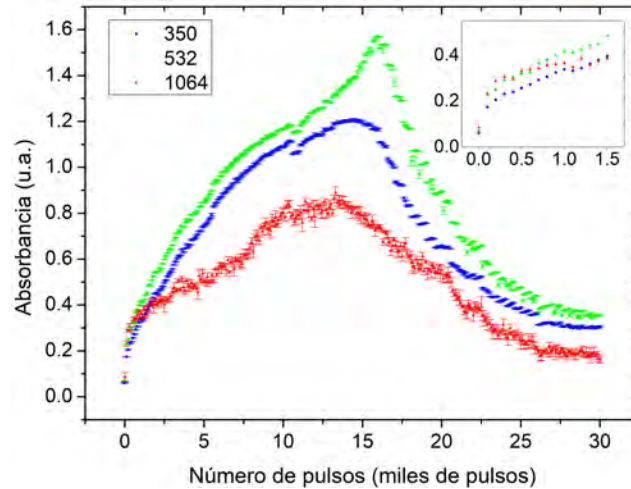


Figura 3.28: Absorbancias a 350 nm, 532 nm y 1064 nm para todos los espectros de absorción obtenidos.

Las figuras 3.27 y 3.28 revelan lo diferente que fue este experimento con respecto a los otros dos, por lo que la presentación y la discusión de los resultados se hará de una manera ligeramente distinta: algunos de los gráficos se presentarán de la manera acostumbrada y en este caso presentaremos nuestro análisis de todos los resultados de manera simultánea, refiriéndonos a las figuras correspondientes conforme sean necesarias.

La figura 3.28 muestra que, para los primeros 1,000 pulsos de fragmentación, las absorbancias a 350 nm, 532 nm y 1064 nm crecen a un ritmo similar. Este resultado es consistente con los de los otros experimentos, en los que es posible que se hayan formado partículas de cientos de nanómetros, que incrementan la absorbancia del medio. La producción de partículas de cientos de nanómetros coincide con el incremento en la absorbancia para los pulsos de fragmentación, durante los primeros 1,000 pulsos, como se puede ver en la figura 3.29. Durante este mismo intervalo de pulsos de fragmentación, los valores del voltaje RMS de las señales fotoacústicas de fragmentación muestran una rápida caída, como muestra la figura 3.30. El aumento en la población de partículas de cientos de nanómetros incrementa al esparcimiento y la absorción de todo el medio, lo que reduce la densidad de energía que puede arribar a la zona de enfoque de los pulsos de fragmentación. De esta manera se reduce la intensidad de la señal fotoacústica de fragmentación. Es posible que, durante este intervalo de pulsos, se hayan producido nanopartículas, pero el efecto de las mismas en los espectros de absorbancia no sea significativo. Se puede apreciar que la absorbancia a 532 nm aumenta desde el inicio del experimento, pero no fue sino hasta los 800 pulsos de fragmentación que el plasmón de superficie puede ser apreciado.

Después de los 1,000 pulsos de fragmentación, se observa que la absorbancia a 1064 nm crece con un menor ritmo a como sucedió para los pulsos anteriores. El incremento de la absorbancia a 532 nm, mostrado en la figura 3.28 ocurre de manera continua, debido al aumento en la población de nanopartículas. Este incremento en la absorbancia, por sí mismo, puede favorecer la posterior fragmentación de las nanopartículas que lo originan, así como la reducción de tamaño de las mismas, como se indica en el corrimiento de la posición del plasmón de superficie, mostrado en la figura 3.33. Este corrimiento procede hasta los 12,500 pulsos de fragmentación. Es notable que, a diferencia de los otros experimentos, la absorbancia a 1064 nm no se estabiliza. La figura 3.28 muestra que

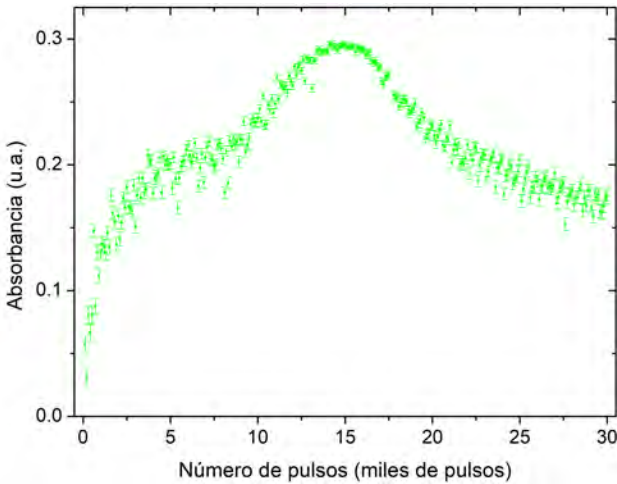


Figura 3.29: Absorbancia de los pulsos de fragmentación de la muestra irradiada con 532 nm.

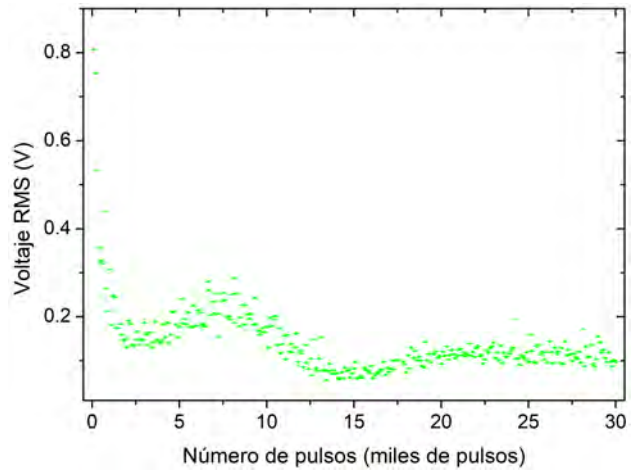


Figura 3.30: Voltaje RMS de las señales fotoacústicas de fragmentación de la muestra irradiada con 532 nm.

la absorbancia a 1064 nm aumenta hasta alcanzar un máximo, también cerca de los 12,500 pulsos. Esto puede significar que se tiene un proceso de producción y cambio de tamaño de las partículas de cientos de nanómetros, así como se tiene para las nanopartículas, ya sea por la fragmentación de las partículas o por la aglomeración y fragmentación de las nanopartículas. Durante este intervalo de pulsos de fragmentación, también se tiene un incremento de la absorbancia de los pulsos de fragmentación, como se puede ver en la figura 3.29.

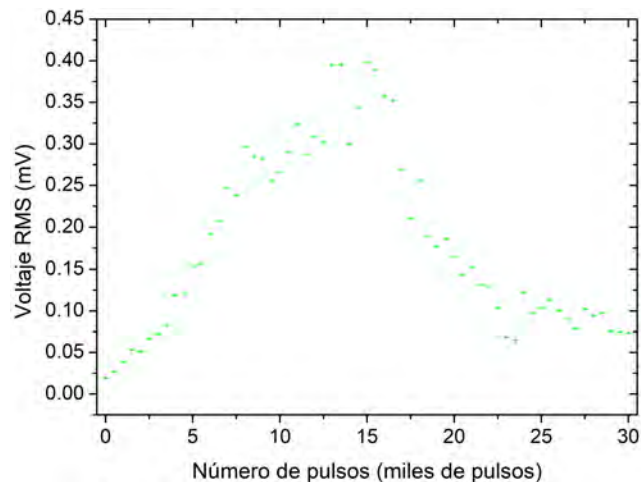


Figura 3.31: Voltaje RMS de las señales fotoacústicas de baja energía de la muestra irradiada con 532 nm.

Para el intervalo entre 12,500 y 17,500 pulsos de fragmentación, se tienen cambios muy notables en las absorbancias e intensidades de las señales fotoacústicas. Consideremos el incremento significativo, casi de 20 nm, en la posición del pico del plasmón de superficie, mostrado en la figura 3.33. Este cambio ocurre de manera simultánea al alcance de los valores máximos para las absorbancias a 350 nm y 532 nm, mostradas en la figura 3.28, y al máximo valor del voltaje RMS de las señales fotoacústicas de baja energía, mostrado en la figura 3.31. Asimismo, es claro que el voltaje RMS de las señales

de baja energía presenta un comportamiento parecido al de la absorbancia a 532 nm. Para explicar todos estos cambios, nuestra hipótesis es que debió presentarse alguna combinación de factores que favorecieron que las nanopartículas y partículas comenzaran a aglomerarse. De manera específica, los factores pudieron ser los siguientes:

- La reducción del tamaño de las nanopartículas. Debido a esto, las nanopartículas tienen una mayor movilidad y pueden interactuar, entre sí, con mayor frecuencia.
- El aumento en la absorción de luz por las nanopartículas. Tal aumento da lugar al incremento en su temperatura, el cual favorece su aglomeración si están separadas por distancias cortas.
- La posible interacción eléctrica entre las cargas superficiales de nanopartículas vecinas. La radiación de 532 nm, además calentar al oro [128] por su absorción, puede aumentar su temperatura por la interacción entre los campos eléctricos de múltiples nanopartículas vecinas. Si la distancia entre las nanopartículas es larga, la interacción es dipolo a dipolo mientras que, para distancias cortas, tiene un carácter multipolar [127]. Debido a esto, un sistema formado por múltiples nanopartículas puede dar lugar a hot spots, sitios en los que el campo eléctrico y el calentamiento inducido son amplificadas por la presencia de nanopartículas vecinas [129]. Notemos que esto se puede presentar tanto para los pulsos de fragmentación como los de baja energía, debido a su fluencia de $(23.60 \pm 0.48) \text{ mJ cm}^{-2}$, lo cual los pone por encima del umbral de fundición.

Después de los 15 mil pulsos de fragmentación, las tres regiones del espectro decrecen con el número de pulsos y es claro que el plasmón de superficie decrece en tamaño, como muestra la figura 3.28. Estos resultados indican que tanto la población de nanopartículas disminuyó, como lo hizo la población de partículas de cientos de nanómetros. En cuanto a la disminución de las curvas de absorbancia, debido a la gran cantidad de nanopartículas presentes y a su mayor absorción de los pulsos láser incidentes, es posible que, si éstas se encontraban agrupadas, se indujera su fundición parcial y se formaran estructuras de mayor tamaño. Esto permitiría explicar la caída en la absorbancia a 532 nm por la población decreciente de nanopartículas, así como la caída en la absorbancia a 350 nm por el menor volumen y superficie de interacción entre la luz y las partículas. Sin embargo, si se tienen estructuras de mayor tamaño, ¿cómo es posible explicar que la absorbancia a 1064 nm no aumente? Por un lado, es posible que no se tenga una población suficiente de partículas que resulten de la aglomeración de nanopartículas como para elevar la absorbancia del infrarrojo, por otro lado, también es posible que la aglomeración de nanopartículas no llegue a formar estructuras de cientos de nanómetros, pero que las estructuras generadas tengan una morfología tal que inhibe la producción del plasmón de superficie. Queda claro que es crítico estudiar las micrografías de esta muestra para determinar qué es lo que ha pasado. Éstas se muestran en la figura 3.32 y revela la presencia de estructuras de cientos de nanómetros con una forma irregular, las cuales pueden resultar de la aglomeración de las nanopartículas. También es apreciable la ausencia de nanopartículas, aunque sabemos que están presentes debido al plasmón de superficie. La aglomeración observada permite explicar la disminución en las absorbancias, pues se cuenta con una menor superficie y volumen de interacción entre la luz y el oro.

Así como sucedió con la muestra irradiada con 355 nm, a partir del pulso 18,500 notamos que los valores para la posición del plasmón presentan una gran dispersión. Además, también presentan el patrón de 4 puntos de disminución por cada punto de aumento en la posición del plasmón. Tales puntos en los que la posición del plasmón aumenta ocurren cada 500 pulsos de fragmentación y coinciden con el momento de la irradiación de los pulsos de baja energía y sin enfocar, utilizados para los análisis de fotoacústica de baja energía. En cambio, los puntos en los cuales la posición del

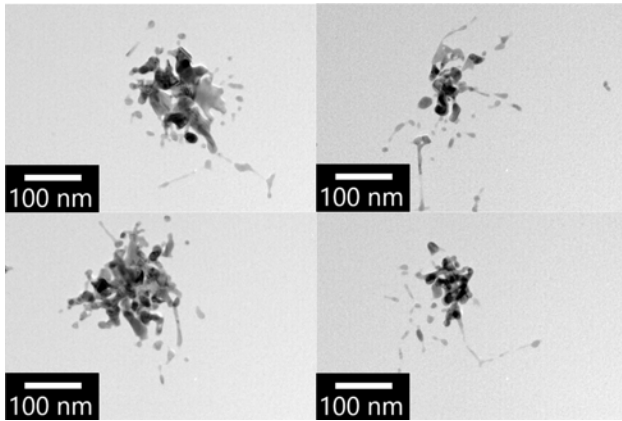


Figura 3.32: Algunas micrografías TEM para la muestra irradiada con 532 nm.

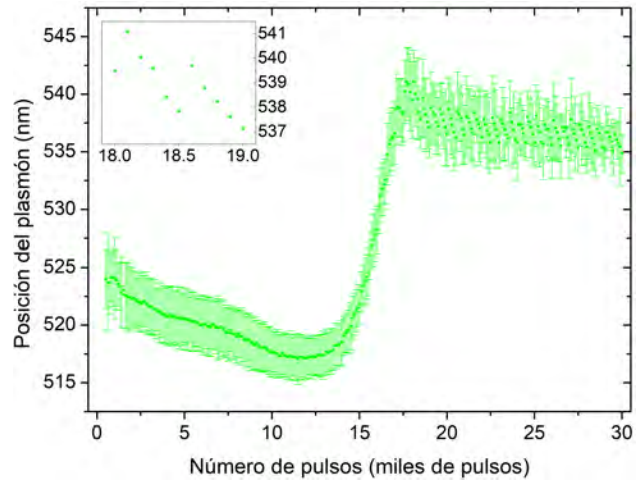


Figura 3.33: Posición del plasmón de superficie para la muestra irradiada con 532 nm.

plasmón disminuye coinciden con los de los pulsos de fragmentación. Aunque algo similar ocurrió con la muestra irradiada con 355 nm, es difícil aseverar que la fotoacústica de baja energía provocó el aumento en la posición del pico del plasmón. Esto se debe a que tal aumento sólo ocurrió después de los 18,500 pulsos, en lugar de los primeros 5 mil, como en la muestra irradiada con 355 nm.

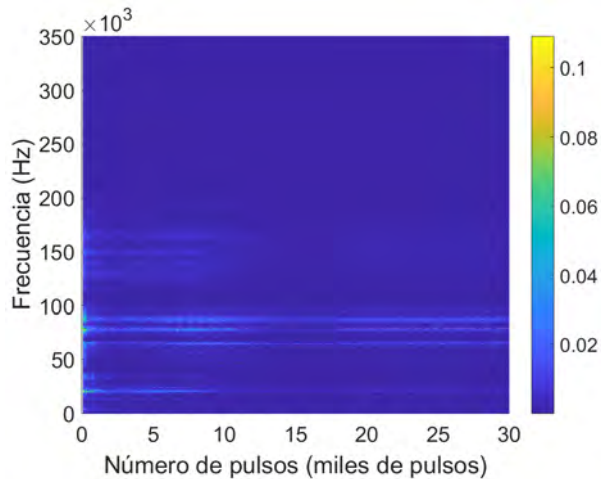


Figura 3.34: Espectrograma de las señales de fragmentación para la muestra irradiada con 532 nm.

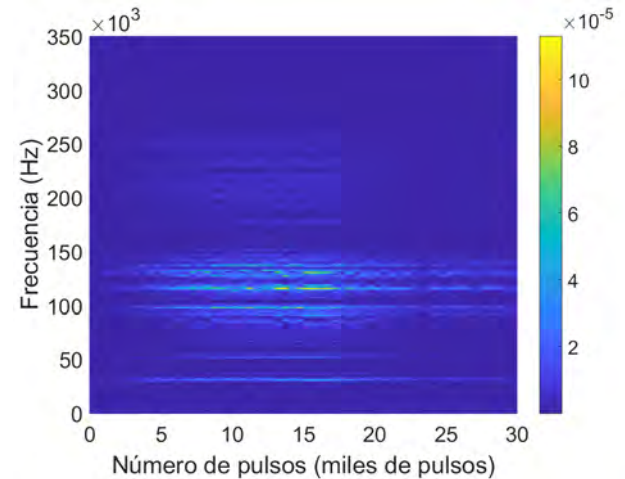


Figura 3.35: Espectrograma de las señales de baja energía para la muestra irradiada con 532 nm.

En cuanto a los cambios en el contenido espectral de frecuencias de las señales de fragmentación y baja energía, los espectrogramas de cada tipo de señal se muestran en las figuras 3.34 y 3.35, respectivamente. De ambas figuras podemos notar que el contenido espectral de una es diferente al de la otra y que los contenidos de ambas cambian en función del número de pulsos. Como las figuras 3.34 y 3.35 no permiten hacer un análisis más puntual de frecuencias que componen a las señales fotoacústicas de fragmentación o de baja energía, en las figuras 3.36 y 3.37 se presentan las transformadas de Fourier de algunas señales específicas.

Como se puede notar en la figura 3.36, además de los cambios en la intensidad de una señal

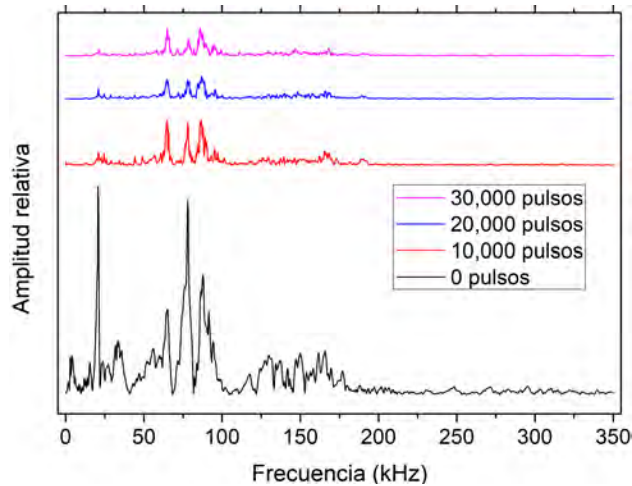


Figura 3.36: Transformadas de Fourier para algunas señales fotoacústicas de fragmentación de la muestra irradiada con 532 nm.

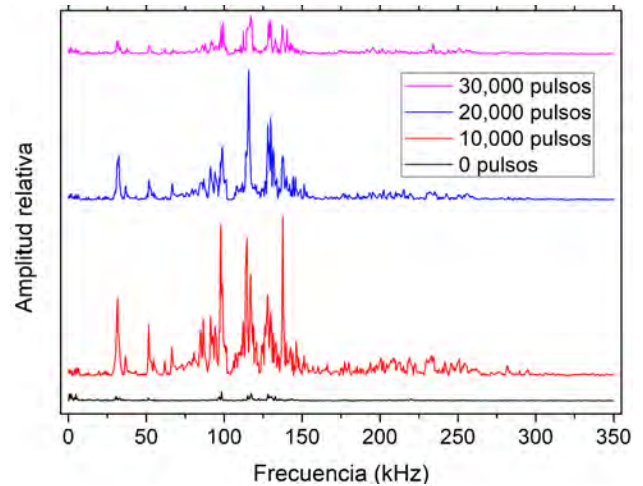


Figura 3.37: Transformadas de Fourier para algunas señales fotoacústicas de baja energía de la muestra irradiada con 532 nm.

fotoacústica a otra, también se presentan cambios en las intensidades de las diferentes frecuencias que componen a las señales fotoacústicas. Algo similar se observa en la figura 3.37, correspondiente a las transformadas de Fourier de las señales fotoacústicas de baja energía tras 0, 10 mil, 20 mil y 30 mil pulsos de fragmentación. A pesar del comportamiento similar de los voltajes RMS para las señales fotoacústicas de fragmentación y de baja energía, podemos notar que su contenido espectral es distinto. Esto puede ser explicado pues los mecanismos que generan cada tipo de señal son distintos; el rompimiento óptico de la muestra para las señales de fragmentación y los procesos termoelásticos para las señales de baja energía. Como se mencionó anteriormente, el análisis a fondo de las señales fotoacústicas se realizará como trabajo a futuro.

Para cerrar esta sección resumamos los resultados y análisis expuestos. Los resultados indican que el uso de los pulsos láser enfocados con longitud de onda de 532 nm conlleva la fragmentación de las micropartículas, inicialmente de entre 10 nm y 20 nm, y la producción de nanopartículas que alcanzan decenas de nanómetros. La producción de estas nanopartículas no necesariamente es directa desde las micropartículas y se tiene una disminución gradual del tamaño de las micropartículas. Además, los resultados indican que el proceso de fragmentación produce, de manera continua, nuevas nanopartículas, aunque existe evidencia de la aglomeración de las mismas.

3.4. Comparación entre las tres muestras

Como la presencia del plasmón de superficie indica en las figuras 3.1, 3.27 y 3.14, el uso de pulsos láser enfocados de 1064 nm, 532 nm y 355 nm, bajo las condiciones experimentales propuestas, permite fragmentar micropartículas de oro dispersas en agua y así obtener coloides nanoestructurados. Debido a que la interacción del oro con diferentes longitudes de onda tiene efectos distintos, cada uno de los coloides producidos cuenta con características propias. De esta manera, la comparación de los resultados obtenidos de la producción de cada coloide nos permite tener una idea más clara de las posibilidades que el procedimiento de síntesis puede ofrecer, así como de sus limitaciones.

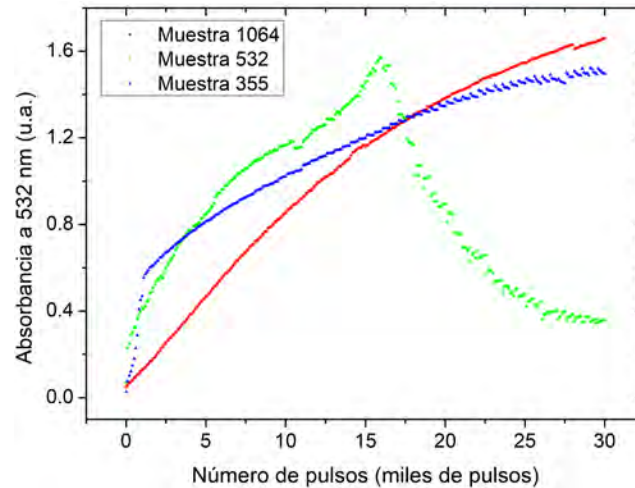


Figura 3.38: Absorbancia a 532 nm para las tres muestras.

La figura 3.38 nos permite notar que, aunque la irradiación con 1064 nm permite obtener el mayor número de nanopartículas, debido a que presenta la mayor absorbancia a 532 nm tras 30 mil pulsos de fragmentación, también es la irradiación menos eficiente, siendo claramente superada por las irradiaciones con 532 nm y 355 nm desde los primeros cientos de pulsos. Esto es consistente con los resultados de la figura 3.39, en los que la posición del plasmón para la irradiación con 1064 nm comienza con el valor más alto y asintóticamente se desplaza a longitudes de onda menores. A su vez, este comportamiento también es consistente con las figuras 3.40 y 3.41, las cuales nos llevan a suponer que, como la absorbancia de los pulsos de fragmentación de 1064 nm es la menor de todas y estos pulsos cuentan con las señales fotoacústicas de fragmentación de mayor intensidad, es posible que la irradiación con 1064 nm ofrezca el mayor control del tamaño de partícula. Esto último coincide con los resultados expuestos en la figura 3.39, en la que la posición del plasmón tiene el mayor intervalo de valores para la irradiación con 1064 nm. Asimismo, la ausencia de una dispersión notable en la posición del plasmón para la irradiación con 1064 nm también sustenta esta aseveración. No obstante, el tamaño de partícula que la irradiación con 1064 nm permite alcanzar no es el más bajo, como muestra la curva correspondiente en la figura 3.39, en la que la menor posición del plasmón corresponde a la irradiación con 532 nm. Finalmente, la figura 3.4 nos indica que, aunque las nanopartículas producidas por la irradiación con 1064 nm se encuentran muy cercanas entre sí, no exhiben la aglomeración de las partículas producidas por las otras irradiaciones.

Mientras que la fragmentación con 1064 nm es la menos eficiente, de acuerdo con la figura 3.38, la fragmentación con 355 nm es un tanto más eficiente, pues alcanza los valores más altos, en la absorbancia a 532 nm, en un menor tiempo y es superada por la irradiación con 1064 nm sólo después de los 15 mil pulsos. Asimismo, alcanza una productividad alta, siendo superada sólo por la irradiación

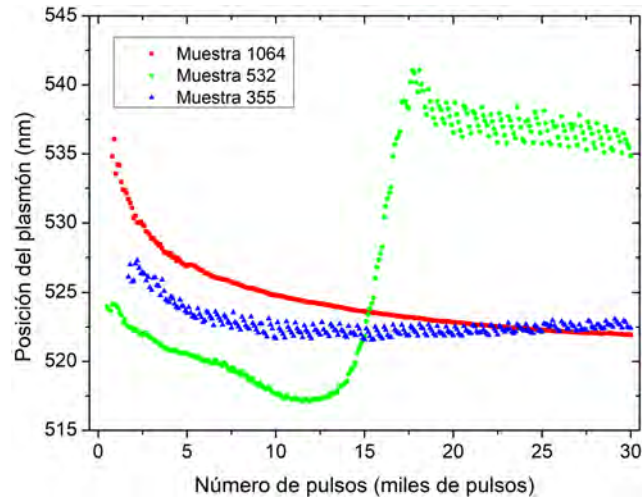


Figura 3.39: Posición del pico del plasmón de superficie, en función del número de pulsos de fragmentación, para las tres muestras. Se han retirado las incertidumbres para mejorar la claridad.

con 1064 nm. Esto es consistente con la figura 3.39, en la que la primera posición del plasmón de superficie es menor a la de la irradiación con 1064 nm. Aunque la posición del plasmón también parece desplazarse asintóticamente hacia longitudes de onda menores, lo hace a lo largo de un intervalo menor de valores y además tiene una dispersión no despreciable en ellos, por lo que su control del tamaño de partícula no es tan alto como en la irradiación con 1064 nm. El comportamiento de las curvas de absorbancia y voltaje RMS de las figuras 3.40 y 3.41 también da cuenta de esto, pues la absorbancia de los pulsos de fragmentación es la mayor y la intensidad de las señales fotoacústicas de fragmentación es la menor, prácticamente desde el inicio de la irradiación, lo cual nos indica que buena parte de la energía de los pulsos de fragmentación no se utiliza para realizar la fragmentación. Adicionalmente, este comportamiento es consistente con la figura 3.38, en la que la pendiente de la curva de absorbancia a 532 nm para la irradiación con 355 nm es la menor de todas. También podemos notar que la posición mínima del plasmón para esta irradiación es similar a la de la irradiación con 1064 nm, y mayor a la de la irradiación con 532 nm, por lo que no permite obtener el menor tamaño de partícula posible. En cuanto a sus micrografías, las figuras 3.17 y 3.18, no es posible ignorar la presencia de partículas de cientos de nanómetros, lo cual puede explicar su menor productividad, en comparación con la irradiación con 1064 nm, así como la posibilidad de la aglomeración de las nanopartículas producidas.

En cuanto a la irradiación con 532 nm, ésta es la más eficiente, de acuerdo con la figura 3.38, pues alcanza una absorbancia a 532 nm mayor a las otras dos irradiaciones en el menor tiempo posible. Su productividad, antes de los 15 mil pulsos es la más alta, aunque resulta ser la menor después de concluir la irradiación, como muestra la figura 3.38. Esta irradiación parece alcanzar el tamaño de partícula más pequeño, como muestra la figura 3.39, en la que la posición del plasmón es la mínima para los primeros 15 mil pulsos, en los cuales también se cuenta con una dispersión despreciable en la posición del plasmón. Sin embargo, después de los 15 mil pulsos, la posición del plasmón es la mayor y su dispersión también lo es, por lo que se tiene un control muy pobre del tamaño después de los 15 mil pulsos. Esto se ve reflejado en las curvas de absorbancia y voltaje RMS de las figuras 3.40 y 3.41, en las que la absorbancia es similar a la de la irradiación con 1064 nm, al menos hasta que vuelve a aumentar a partir de los 12,500 pulsos. Esto no significa que la mayor parte de la energía de los pulsos de fragmentación se destine a realizar la fragmentación pues, como muestra la

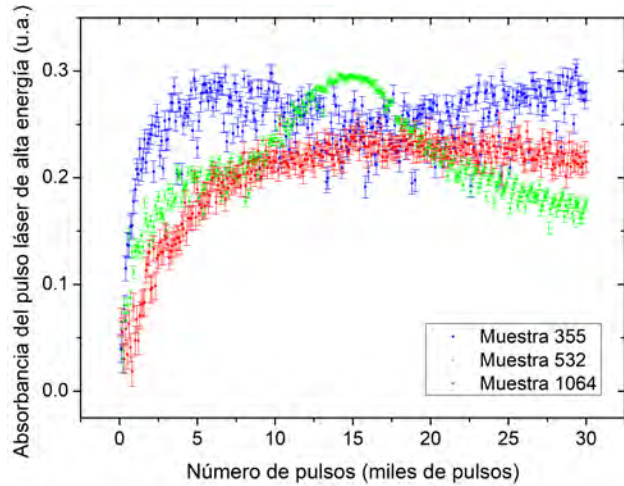


Figura 3.40: Absorbancia de los pulsos de fragmentación para todas las muestras.

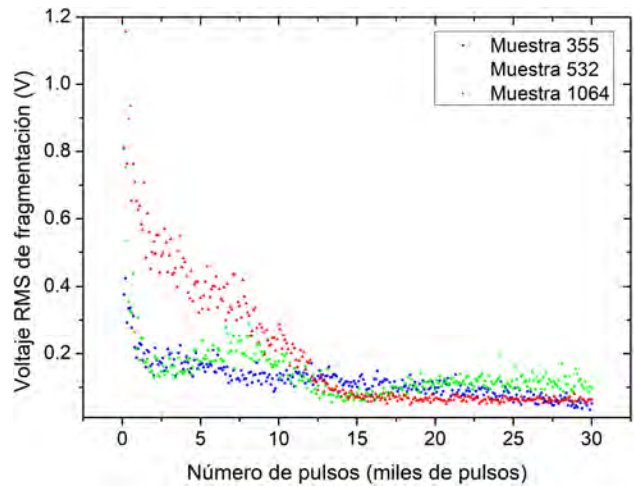


Figura 3.41: Voltaje RMS de las señales de fragmentación para todas las muestras.

figura 11, la intensidad de la señal fotoacústica de fragmentación es similar a la de la irradiación con 355 nm. Las micrografías de esta muestra presentan una aglomeración notable, así como la ausencia de una cantidad significativa de nanopartículas, lo que pone a la irradiación con 532 nm en una clara desventaja, con respecto a las otras irradiaciones, si el objetivo es la producción de la mayor población posible de nanopartículas.

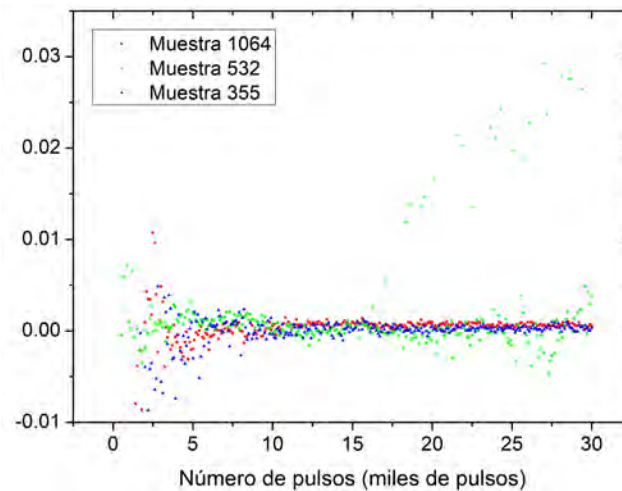


Figura 3.42: Factor de simetría, en función del número de pulsos de fragmentación, para las tres muestras.

Finalmente, vale la pena dedicar un momento para evaluar el desempeño del ajuste gaussiano propuesto para determinar la posición del plasmón de superficie. Se recuerda al lector que, para esta evaluación, se había propuesto al factor de simetría, el cual permite calcular qué tanto se aleja el ajuste gaussiano de los valores experimentales por los costados del plasmón de superficie. La figura 3.42 muestra los valores determinados por el factor de simetría para todas las irradiaciones, en función del número de pulsos. Como es fácil de notar, para las irradiaciones con 1064 nm y 355 nm, al inicio de la irradiación se tiene una gran dispersión que se reduce con el número de pulsos de fragmentación.

Esto es de esperarse pues los primeros espectros a los que se les ajusta la gaussiana tienen una baja absorbancia, de manera que es más difícil distinguir al plasmón del resto del espectro y la razón señal a ruido es menor. Una vez que el plasmón se hace más aparente, la razón señal a ruido aumenta y el factor de simetría tiende a cero, lo cual nos indica que el ajuste propuesto es válido. En cuanto a la irradiación con 532 nm, el factor de simetría tiende a reducirse hasta alcanzar los 15 mil pulsos, tras los cuales la dispersión del factor de simetría vuelve a hacerse notable. Es posible dar un par de explicaciones para esto: por un lado, el plasmón de superficie vuelve a reducirse después de los 15 mil pulsos, por lo que la razón señal a ruido vuelve a aumentar y el factor de simetría vuelve a ser disperso; por otro lado, de la figura 3.27 podemos notar que los espectros de absorbancia, después de los 15 mil pulsos, parecen extenderse hacia longitudes de onda mayores, lo cual reduce la simetría del plasmón.

Conclusiones y trabajo a futuro

En este trabajo se diseñó e implementó un sistema experimental que permite estudiar los procesos de fragmentación de micropartículas de oro dispersas en agua al ser irradiadas con pulsos láser enfocados de 1064 nm, 532 nm y 355 nm. Tal estudio se basa en la fotoacústica de los pulsos de fragmentación y los de baja energía con los que la muestra es irradiada, la espectroscopía UV-Vis-NIR y la transmitancia de los pulsos de fragmentación, todas ellas in situ. Hacer esto implicó el control del equipo utilizado (láser pulsado, generador de pulsos, espectrómetro y un osciloscopio), así como la automatización de su operación. Esta es la primera vez que la espectroscopía UV-Vis-NIR es incorporada, in situ, a los estudios de formación de nanopartículas en líquido en el Laboratorio de Fotofísica y Películas Delgadas del ICAT, así como la primera vez que la fragmentación de micropartículas es estudiada en este mismo laboratorio.

La fragmentación realizada con pulsos de 1064 nm permitió obtener nanopartículas con un tamaño promedio de (9.78 ± 0.42) nm y aunque fue la fragmentación menos eficiente, en términos de la cantidad de nanopartículas producidas por cada serie de pulsos de fragmentación, produjo nanopartículas con baja aglomeración. Asimismo, aunque esta fragmentación no permite alcanzar los tamaños de partícula más bajos, parece ofrecer el mayor intervalo de tamaño posible para las nanopartículas producidas. Debido a la baja eficiencia y a este amplio intervalo de tamaños, es posible que la fragmentación con esta longitud de onda permita el mayor control posible sobre la reducción de tamaño para las nanopartículas. Los resultados obtenidos para esta fragmentación nos llevan a pensar que se producen nanopartículas de manera directa desde las micropartículas.

Por otro lado, la fragmentación realizada con pulsos de 355 nm permitió obtener nanopartículas con dimensiones de decenas de nanómetros, así como partículas de cientos de nanómetros. Aunque la fragmentación fue más eficiente para esta longitud de onda que la realizada con 1064 nm, la presencia de partículas de cientos de nanómetros indica que su productividad final es menor. Los tamaños de partícula que esta fragmentación permite obtener no parecen ser menores a los de la fragmentación con 1064 nm y es posible que exista una competencia entre la fragmentación de las partículas y su crecimiento por aglomeración. Dada una mayor eficiencia de producción de partículas y un menor intervalo de tamaños de producción, así como la competencia entre la fragmentación y la aglomeración, la fragmentación con esta longitud de onda ofrece un limitado control sobre la reducción del tamaño de partícula. Los resultados obtenidos para esta fragmentación nos llevan a pensar que, aunque se pueden producir nanopartículas directamente de las micropartículas, principalmente se tiene una gradual reducción de tamaño desde las micropartículas.

En cuanto a la fragmentación realizada con pulsos de 532 nm, ésta permitió obtener nanopartículas con dimensiones de decenas de nanómetros y, debido a la aglomeración de éstas, partículas con formas irregulares de cientos de nanómetros. En este caso la eficiencia de producción de nanopartícu-

las, por cada serie de pulsos de fragmentación, fue la mayor y, potencialmente, ofrece el menor tamaño de partícula posible. El intervalo de los posibles tamaños de producción también es mayor que el de la fragmentación con 355 nm lo cual, aunado a su alta eficiencia de producción, resulta en un pobre control sobre la reducción de tamaño para las nanopartículas. Los resultados obtenidos para esta fragmentación nos llevan a pensar que, además de poder producir nanopartículas directamente desde las micropartículas, principalmente se tiene una gradual reducción de tamaño desde las micropartículas.

Las señales fotoacústicas de las tres fragmentaciones mostraron ser diferentes en sus intensidades y en sus contenidos espectrales para una misma fragmentación. Tanto la diferencia en intensidades, como la diferencia en el contenido espectral se pueden explicar pues el rompimiento óptico es responsable de la generación de las señales fotoacústicas de fragmentación, mientras que los procesos termoelásticos son los causantes de las señales fotoacústicas de baja energía. No obstante, para el trabajo a futuro se planea hacer un estudio más detallado de los cambios en el contenido espectral.

Asimismo, las señales de absorbancia de los pulsos de fragmentación para las irradiaciones mostraron una correlación con las señales fotoacústicas correspondientes. Para todas las irradiaciones realizadas, los cambios presentados por ambos tipos de señal durante los primeros miles de pulsos se pueden asociar a la producción de partículas de cientos de nanómetros y al consecuente aumento de la absorbancia por el medio que resulta en la disminución de la señal fotoacústica de fragmentación.

Para todos los experimentos de fragmentación presentados, la microscopía electrónica se realizó al final de la síntesis del coloide y buena parte de nuestra especulación sobre la reducción de tamaño y la producción de nanopartículas se basó en los resultados de la fotoacústica y de la espectroscopía UV-Vis-NIR. Es imposible realizar estudios de microscopía electrónica con la misma frecuencia que los de las otras técnicas. Sin embargo, sería muy interesante estudiar el estado intermedio de los coloides durante la fragmentación. Esto permitiría desechar o confirmar nuestra especulación y realizar una mejor correlación entre los resultados entregados por las diferentes técnicas.

Adicionalmente, como sugerencia para trabajos futuros proponemos el uso de la técnica de esparramiento dinámico de la luz (DLS, por sus siglas en inglés). El DLS permite estudiar la distribución de tamaño de las partículas del coloide, así como su estabilidad. Para los últimos experimentos de este proyecto, el DLS fue utilizado de manera exploratoria. Debido a que este fue nuestro primer acercamiento a la técnica, los estudios realizados tuvieron algunas dificultades en su ejecución y los resultados obtenidos parecieron ser contradictorios y se decidió no continuar con ellos, hasta que se realizaron los estudios por microscopía electrónica que los confirmaron. La incorporación de esta técnica a estudios futuros podría permitir la determinación de la distribución de tamaño de una manera más simple y frecuente que la microscopía electrónica. Además, se podría estudiar la evolución temporal del tamaño y la estabilidad de las partículas de los coloides.

En cuanto a posibles cambios al experimento, se sugiere remover la lente de enfoque para los pulsos de fragmentación. Esto permitiría eliminar el gradiente de fluencia introducido por la lente, también sería posible utilizar fluencias mayores sin poner en riesgo a la cubeta de fragmentación y la duración del experimento se reduciría al no tener que colocar y remover lente alguna. Esto se podría combinar con la implementación de un sistema que permita mantener al contenido de la cubeta de fragmentación en circulación constante sin utilizar al agitador magnético. De esta forma se podría trabajar con un mayor volumen de agua y así obtener mayores cantidades de coloide para estudiar.

Como última sugerencia, proponemos el uso de menores energías para los pulsos de baja energía. Es claro que para las irradiaciones con 532 nm y 355 nm, los pulsos de la fotoacústica de baja energía pueden tener una influencia no despreciable en la producción del coloide. La manera más sencilla de reducir esta influencia al mínimo sería en utilizar la menor energía posible para tales pulsos, siempre y cuando sea posible generar las señales fotoacústicas correspondientes.

Apéndices

5.1. Teoría de Mie para el esparcimiento

En esta sección se presenta una versión muy resumida de la teoría de Mie para el esparcimiento, basada en el cuarto capítulo de la referencia [33]. La intención no es convertir al lector en un experto, sino darle las nociones más básicas de la teoría de manera que sea consciente de su complejidad y riqueza.

Supongamos que contamos con una partícula con tamaño, forma y propiedades ópticas conocidas. Ésta es iluminada con luz monocromática linealmente polarizada. El ejercicio consiste en determinar el campo electromagnético para todo punto en el interior de la partícula, así como para todo punto del medio en el cual ésta se encuentra embebida. Denotemos al campo electromagnético al interior de la partícula por (\vec{E}_p, \vec{H}_p) y al campo en el medio por (\vec{E}_m, \vec{H}_m) . El campo en el medio es el resultado de la superposición del campo que incide sobre la partícula (\vec{E}_i, \vec{H}_i) y el campo que ésta esparce $(\vec{E}_{esp}, \vec{H}_{esp})$. Es decir

$$\vec{E}_m = \vec{E}_i + \vec{E}_{esp} \quad (5.1)$$

$$\vec{H}_m = \vec{H}_i + \vec{H}_{esp} \quad (5.2)$$

En donde los campos eléctrico y magnético incidentes están dados por

$$\vec{E}_i = \vec{E}_0 e^{i\vec{k}\cdot\vec{x} - \omega t} \quad (5.3)$$

$$\vec{H}_i = \vec{H}_0 e^{i\vec{k}\cdot\vec{x} - \omega t} \quad (5.4)$$

En estas ecuaciones las magnitudes de \vec{E}_0 y \vec{H}_0 son las magnitudes de los campos eléctrico y magnético, k es la magnitud del vector de onda y está dada por $k^2 = \frac{\omega^2}{c^2} \epsilon \mu$, \vec{x} es el vector de posición, ω es la frecuencia angular de la onda y t es el tiempo. Los campos eléctrico y magnético deben cumplir, en todo punto del espacio, con las ecuaciones de Maxwell, dadas, para un medio lineal, isotrópico y homogéneo, por [33]

$$\nabla \cdot \vec{E} = 0 \quad (5.5)$$

$$\nabla \cdot \vec{H} = 0 \quad (5.6)$$

$$\nabla \times \vec{E} = \frac{i\omega\mu}{c} \vec{H} \quad (5.7)$$

$$\nabla \times \vec{H} = -\frac{i\omega\epsilon}{c}\vec{E} \quad (5.8)$$

en donde ϵ es permitividad eléctrica y μ es la permeabilidad magnética. De las ecuaciones 5.5, 5.6, 5.7 y 5.8 se obtienen las ecuaciones de onda que cada componente del campo electromagnético debe cumplir, las cuales están dadas por la ecuación de Helmholtz para cada campo estacionario por

$$\nabla^2 \vec{E} = -k^2 \vec{E} \quad (5.9)$$

$$\nabla^2 \vec{H} = -k^2 \vec{H} \quad (5.10)$$

Para resolver la ecuación 5.9 se construirá una función vectorial generadora \vec{M} . Para construir tal función se utilizará una función escalar ψ y un vector constante e irrotacional \vec{C} mediante

$$\vec{M} = \nabla \times (\psi \vec{C}) \quad (5.11)$$

Notamos que, por construcción, la divergencia de \vec{M} es nula, es decir

$$\nabla \cdot \vec{M} = 0 \quad (5.12)$$

Además, por tratarse de una función escalar, ψ cumple con

$$\nabla \times \nabla \psi = 0 \quad (5.13)$$

Y finalmente, la ecuación 5.11 también nos permite notar que

$$\vec{M} \cdot \vec{C} = 0 \quad (5.14)$$

Consideremos las identidades vectoriales siguientes [130]:

$$\nabla \times (\vec{A} \times \vec{B}) = A(\nabla \cdot \vec{B}) - B(\nabla \cdot \vec{A}) - (\vec{B} \cdot \nabla) \vec{A} - (\vec{A} \cdot \nabla) \vec{B} \quad (5.15)$$

$$\nabla (\vec{A} \cdot \vec{B}) = \vec{A} \times (\nabla \times \vec{B}) + \vec{B} \times (\nabla \times \vec{A}) + (\vec{B} \cdot \nabla) \vec{A} + (\vec{A} \cdot \nabla) \vec{B} \quad (5.16)$$

Las cuales, al aplicarse sobre 5.11 y 5.13 nos permiten obtener la ecuación

$$\nabla^2 \vec{M} + k^2 \vec{M} = \nabla \times [\vec{C} (\nabla^2 \psi + k^2 \psi)] \quad (5.17)$$

De donde, para que \vec{M} cumpla con su propia ecuación de Helmholtz, ψ debe cumplir con la suya. Es decir, que

$$\nabla^2 \psi + k^2 \psi = 0 \quad (5.18)$$

A partir de \vec{M} es posible definir otra función vectorial \vec{N} , considerando la condición de ortogonalidad dada por la ecuación 5.14 mediante

$$\vec{N} = \frac{\nabla \times \vec{M}}{k} \quad (5.19)$$

Al igual que \vec{M} , notamos que \vec{N} tiene una divergencia nula por construcción. Nuevamente, utilizamos las identidades 5.15 y 5.16 sobre \vec{N} para obtener la ecuación de Helmholtz para \vec{M} , dada por

$$\nabla^2 \vec{N} + k^2 \vec{N} = 0 \quad (5.20)$$

Además, \vec{M} cumple con

$$\nabla \times \vec{N} = \frac{1}{k} \nabla \times \nabla \times \vec{M} = -\frac{1}{k} \nabla^2 k \vec{M} = k \vec{M} \quad (5.21)$$

De las ecuaciones 5.17, 5.21, 5.20 y 5.19 notamos que \vec{M} y \vec{N} cumplen con las propiedades de un campo electromagnético: cumplen sus propias ecuaciones de onda (ecuaciones 5.20 y 5.17), tienen rotacionales mutuamente proporcionales (ecuaciones 5.21 y 5.19) y sus divergencias son nulas. De esto se sigue que el problema se ha reducido a resolver la ecuación 5.18, por lo que a ψ se le conoce como la *función generadora* de \vec{M} y \vec{N} . Para comenzar a resolver la ecuación 5.18 es necesario considerar la posible simetría del problema en cuestión. Como en este caso se tratará el esparcimiento por partículas esféricas, se propondrá una función $\psi(r, \theta, \phi)$ que dependa de las coordenadas esféricas y un vector $\vec{C} = \vec{r} = r\hat{e}_r$ que no es sino el vector radial. De esta forma, al escribir la ecuación 5.18 en coordenadas esféricas tenemos que

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2} \right) + k^2 \psi = 0 \quad (5.22)$$

Al proponer una solución con variables separables dada por

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r) \Theta(\theta) \Phi(\phi) \quad (5.23)$$

y sustituirla en la ecuación 5.22, podemos obtener tres ecuaciones distintas, cada una de ellas dependiente de una única variable pero que se encuentran conectadas entre sí mediante constantes de separación m y n . Las tres ecuaciones obtenidas son las siguientes:

$$\frac{d^2 \Phi}{d\phi^2} + m^2 \Phi = 0 \quad (5.24)$$

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \left[n(n+1) - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} \right] \Theta = 0 \quad (5.25)$$

$$\frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \left[k^2 r^2 - n(n+1) \right] R = 0 \quad (5.26)$$

De las tres ecuaciones obtenidas, la ecuación 5.24 corresponde a la ecuación de un oscilador armónico con soluciones, linealmente independientes, pares (Φ_p) e impares (Φ_i) dadas por

$$\Phi_p = \cos m\phi \quad (5.27)$$

$$\Phi_i = \sin m\phi \quad (5.28)$$

Como las funciones $\cos x$ y $\sin x$ tienen un periodo de 2π , entonces se debe de cumplir una condición de periodicidad dada por

$$\Phi(2\pi + \phi) = \Phi(\phi) \quad (5.29)$$

Lo cual implica que m es cero o toma valores enteros. Finalmente, debido a la paridad e imparidad de las funciones $\cos x$ y $\sin x$, notamos que basta con que m tome valores enteros positivos y cero, pues a partir de ellos se pueden generar todas las soluciones linealmente independientes.

En cuanto a la ecuación 5.25, ésta es una ecuación diferencial de Legendre y aquellas soluciones que son finitas para $\theta = 0$ y $\theta = \pi$ son los polinomios asociados de Legendre de primer género, denotados por $P_n^m(\cos\theta)$, en donde n es el grado del polinomio y m es su orden. Tales polinomios son funciones ortogonales y cumplen con

$$\int_{-1}^1 P_n^m(\gamma) P_{n'}^m(\gamma) d\gamma = \delta_{n,n'} \frac{2}{n+1} \frac{(n+m)!}{(n-m)!} \quad (5.30)$$

$$\gamma = \cos\theta \quad (5.31)$$

En donde $\delta_{n,n'}$ denota a la delta de Kronecker, la cual es igual a la unidad si $n = n'$ y cero en cualquier otro caso.

Finalmente, para resolver la ecuación 5.26 se hace un cambio de variable dado por

$$z = kr \quad (5.32)$$

y se define a la función $Z(z)$ de manera que la ecuación 5.26 puede ser escrita como [33]

$$\rho \frac{d}{d\rho} \left(\rho \frac{dZ}{d\rho} \right) + \left[\rho^2 - \left(n + \frac{1}{2} \right)^2 \right] Z = 0 \quad (5.33)$$

La cual es la ecuación diferencial de Bessel y sus soluciones son las funciones de Bessel de primera (J_ν) y segunda especie (Y_ν) y orden ν en donde $nu = n + \frac{1}{2}$. De esta forma, las soluciones a la ecuación 5.26 son las funciones de Bessel esféricas, las cuales están dadas por

$$j_n(\rho) = \sqrt{\frac{\pi}{2\rho}} J_{n+\frac{1}{2}}(\rho) \quad (5.34)$$

$$y_n(\rho) = \sqrt{\frac{\pi}{2\rho}} Y_{n+\frac{1}{2}}(\rho) \quad (5.35)$$

$$h_n^{(1)}(\rho) = j_n(\rho) + iy_n(\rho) \quad (5.36)$$

$$h_n^{(2)}(\rho) = j_n(\rho) - iy_n(\rho) \quad (5.37)$$

En donde $h_n^{(1)}$ y $h_n^{(2)}$ son las funciones de Bessel de tercera especie. Como j_n y y_n son soluciones de la ecuación 5.26, entonces una combinación lineal de ellas también será una solución. Las funciones j_n , y_n , $h_n^{(1)}$ y $h_n^{(2)}$ son linealmente independientes entre sí y cada una de ellas cumple que es ortogonal a otras funciones de la misma especie si son de grados diferentes.

Una vez que se conocen las soluciones asociadas a cada variable, la función ψ puede ser escrita de manera par (ψ_{pmn}) o manera impar (ψ_{imn}) de acuerdo con

$$\psi_{pmn} = \cos m\phi P_n^m(\cos\theta) z_n(kr) \quad (5.38)$$

$$\psi_{imn} = \sin m\phi P_n^m(\cos\theta) z_n(kr) \quad (5.39)$$

En donde $z_n(kr)$ es alguna de las funciones de Bessel de primera, segunda o tercera especie. Las ecuaciones 5.38 y 5.39 son después sustituidas en las ecuaciones 5.21 y 5.19, obteniendo así dos familias de funciones vectoriales ortogonales.

$$\vec{M}_{pmn} = \nabla \times (\vec{r}\psi_{pmn}) \quad (5.40)$$

$$\vec{M}_{imn} = \nabla \times (\vec{r}\psi_{imn}) \quad (5.41)$$

$$\vec{N}_{pmn} = \frac{\nabla \times \vec{M}_{pmn}}{k} \quad (5.42)$$

$$\vec{N}_{imn} = \frac{\nabla \times \vec{M}_{imn}}{k} \quad (5.43)$$

Una vez que se han construido las funciones vectoriales \vec{M}_{pmn} , \vec{M}_{imn} , \vec{N}_{pmn} y \vec{N}_{imn} , éstas son utilizadas para determinar la expansión, en funciones vectoriales esféricas, de los campos eléctrico y magnético las ondas planas que inciden sobre la partícula. Tal expansión resulta en una ecuaciones de la forma

$$\vec{E}_i = E_0 \sum_{n=1}^{\infty} i^n \frac{2n+1}{n(n+1)} \left(M_{iln}^{(1)} - iN_{pln}^{(1)} \right) \quad (5.44)$$

$$\vec{H}_i = \frac{-kE_0}{\omega\mu} \sum_{n=1}^{\infty} i^n \frac{2n+1}{n(n+1)} \left(M_{pln}^{(1)} + iN_{iln}^{(1)} \right) \quad (5.45)$$

En donde el superíndice (1) denota que se han tomado las funciones de Bessel de primera especie. Los campos esparcidos e interior a la partícula también pueden ser expandidos de la misma forma, pero es necesario considerar las condiciones de frontera del problema, las cuales están dadas por

$$\left(\vec{E}_i + \vec{E}_{esp} - \vec{E}_p \right) \times \hat{e}_r = \left(\vec{H}_i + \vec{H}_{esp} - \vec{H}_p \right) \times \hat{e}_r = 0 \quad (5.46)$$

De tales condiciones de frontera, resultan las expansiones para los campos electromagnéticos esparcidos e interiores a la esfera siguientes:

$$\vec{E}_p = \sum_{n=1}^{\infty} E_n \left(c_n \vec{M}_{iln}^{(1)} - id_n \vec{N}_{pln}^{(1)} \right) \quad (5.47)$$

$$\vec{H}_p = -\frac{k_p}{\omega\mu_p} \sum_{n=1}^{\infty} E_n \left(d_n \vec{M}_{pln}^{(1)} + ic_n \vec{N}_{iln}^{(1)} \right) \quad (5.48)$$

$$\vec{E}_{esp} = \sum_{n=1}^{\infty} E_n \left(ia_n \vec{N}_{pln}^{(3)} - b_n \vec{M}_{iln}^{(3)} \right) \quad (5.49)$$

$$\vec{H}_{esp} = \frac{-k}{\omega\mu} \sum_{n=1}^{\infty} E_n \left(ib_n \vec{N}_{iln}^{(3)} + a_n \vec{M}_{pln}^{(3)} \right) \quad (5.50)$$

$$E_n = i^n E_0 \frac{2n+1}{n(n+1)} \quad (5.51)$$

En donde μ_l es la permeabilidad de la partícula, el superíndice (3) denota el uso de las funciones de Bessel de tercera especie y a_n , b_n , c_n y d_n son los coeficientes de Mie. Los coeficientes de Mie corresponden al peso asociado a cada una de las funciones armónicas esféricas, las cuales son los modos normales electromagnéticos de la partícula. Para cada valor de n , existen dos tipos de modos normales: los modos transversales magnéticos, para los cuales no hay componente radial, y los modos transversales eléctricos, para los cuales tampoco hay componente radial. La presencia de menor o

mayor número de modos normales electromagnéticos está asociada al tamaño de la partícula, pues al aumentar éste, un mayor número de modos normales participa en el esparcimiento.

La determinación explícita de los coeficientes de Mie requiere de la aplicación de las condiciones de frontera a lo largo de cada componente angular, es decir

$$E_{i\theta} + E_{esp\theta} = E_{p\theta} \quad (5.52)$$

$$E_{i\phi} + E_{esp\phi} = E_{p\phi} \quad (5.53)$$

$$H_{i\theta} + H_{esp\theta} = H_{p\theta} \quad (5.54)$$

$$H_{i\phi} + H_{esp\phi} = H_{p\phi} \quad (5.55)$$

A partir de las cuales se obtienen los coeficientes de Mie gracias a las expresiones:

$$a_n = \frac{\mu m^2 j_n(mx) [x j_n(x)]' - \mu_p j_n(x) [m x j_n(mx)]'}{\mu m^2 j_n(mx) [x h_n^{(1)}(x)]' - \mu_p h_n^{(1)}(x) [m x j_n(mx)]'} \quad (5.56)$$

$$b_n = \frac{\mu_p j_n(mx) [x j_n(x)]' - \mu j_n(x) [m x j_n(mx)]'}{\mu_p m^2 j_n(mx) [x h_n^{(1)}(x)]' - \mu h_n^{(1)}(x) [m x j_n(mx)]'} \quad (5.57)$$

$$c_n = \frac{\mu_p j_n(x) [x h_n^{(1)}(x)]' - \mu_p h_n^{(1)}(x) [x j_n(x)]'}{\mu_p j_n(mx) [x h_n^{(1)}(x)]' - \mu h_n^{(1)}(x) [m x j_n(mx)]'} \quad (5.58)$$

$$d_n = \frac{\mu_p m j_n(x) [x h_n^{(1)}(x)]' - \mu_p m h_n^{(1)}(x) [x j_n(x)]'}{\mu m^2 j_n(mx) [x h_n^{(1)}(x)]' - \mu_p h_n^{(1)}(x) [m x j_n(mx)]'} \quad (5.59)$$

$$m = \frac{k_p}{k} = \frac{N_p}{N} \quad (5.60)$$

$$x = ka = \frac{2\pi Na}{\lambda} \quad (5.61)$$

En donde N_p y N son los índices de refracción de la partícula y del medio, respectivamente, a es el radio de la partícula y $[]'$ denota la diferenciación de lo que se encuentre dentro de los corchetes respecto a x . Una vez que los coeficientes de Mie han sido determinados, las secciones eficaces de extinción C_{ext} , esparcimiento C_{esp} y absorbanza C_{abs} pueden ser determinadas. Tales secciones están dadas por

$$C_{esp} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) (|a_n|^2 + |b_n|^2) \quad (5.62)$$

$$C_{ext} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \Re(a_n + b_n) \quad (5.63)$$

$$C_{abs} = C_{ext} - C_{esp} \quad (5.64)$$

Finalmente, una vez que las secciones eficaces de extinción, esparcimiento y absorción han sido determinadas, las eficiencias de extinción, esparcimiento y absorbanza también pueden ser calculadas mediante:

$$Q_{esp} = \frac{C_{esp}}{\pi a^2} \quad (5.65)$$

$$Q_{ext} = \frac{C_{ext}}{\pi a^2} \quad (5.66)$$

$$Q_{abs} = \frac{C_{abs}}{\pi a^2} \quad (5.67)$$

5.2. Caracterización del transductor PZT y contenido espectral del golpeteo del agitador magnético

Parte del estudio in situ de la fragmentación se realizó mediante la captura y análisis de las señales fotoacústicas generadas durante el proceso. Para la captura de tales señales utilizó un transductor PZT (circonato-titanato de plomo) que fue diseñado y armado por el Laboratorio de Fotofísica y Películas Delgadas del Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología (ICAT) de la UNAM. Un diagrama del diseño del transductor se muestra en la figura 5.1.

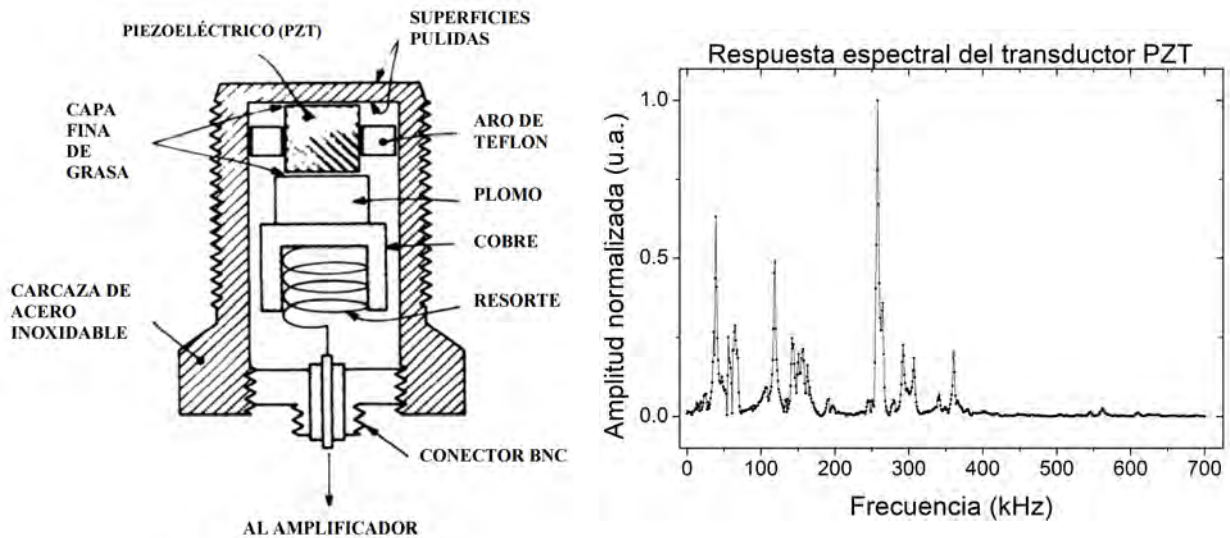


Figura 5.1: Diagrama del transductor PZT utilizado en este experimento. Figura 5.2: Espectrograma del transductor PZT utilizado en este experimento.

La respuesta acústica del transductor fue caracterizada de la manera siguiente: el transductor se colocó en su posición usual para fragmentación, como se muestra en la figura 2.1, con la precaución de remover la lente L3 y sin colocar diafragma alguno en su lugar. El láser de Nd:YAG fue disparado a una frecuencia de 10 Hz, con una longitud de onda de 532 nm.

De esta forma, una parte de cada pulso láser incidió sobre el transductor y se generó una señal eléctrica que fue captada y almacenada por el osciloscopio. Esto se repitió hasta capturar tres señales que posteriormente fueron analizadas para determinar su contenido espectral. En la figura 5.2 se muestra la transformada de Fourier de una de las tres señales, en la cual se puede apreciar que el transductor tiene un ancho de banda que alcanza los (640 ± 1) kHz y una frecuencia de resonancia de (258 ± 1) kHz.

Debido a que que el agitador magnético constantemente golpea a la cubeta al girar, es necesario saber qué tanto influyen tales golpes sobre las señales fotoacústicas adquiridas. Para hacer esta determinación se colocó al agitador magnético en el interior de la cubeta de fragmentación con (3.50 ± 0.01) mL de agua tridestilada y se le puso a girar como si se tratase de un experimento de fragmentación usual. Por la parte superior de la cubeta se introdujo y sumergió al transductor PZT utilizado para los experimentos de fragmentación y se capturaron veinte señales resultado de los golpes del agitador magnético con las paredes de la cubeta. De cada una de estas señales se obtuvo su espectro de frecuencias y en la figura 5.3 se muestra uno de ellos.

Aunque sólo se muestra uno de los espectros obtenidos, se aprecia que no presenta frecuencias

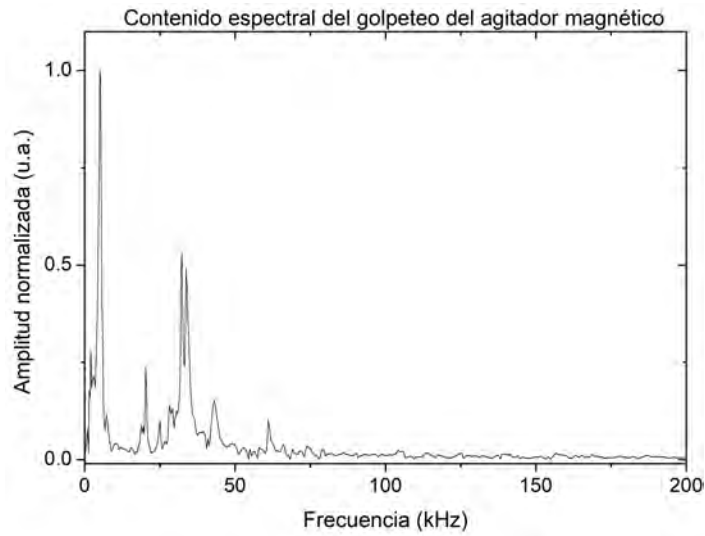


Figura 5.3: Espectro de frecuencias para el agitador magnético.

por encima de los 100 kHz, lo cual también se observó en los otros espectros. Es debido a esto y a los espectrogramas obtenidos de los experimentos de fragmentación que consideramos que el efecto del golpeteo del agitador magnético sobre las señales fotoacústicas obtenidas es despreciable. Finalmente, es importante aclarar que el agitador magnético sólo actúa cuando se capturan las señales fotoacústicas de fragmentación, por lo su efecto sobre las señales fotoacústicas de baja energía es nulo.

5.3. Espectro UV-Vis-NIR de referencia

Para poder realizar comparaciones entre los espectros de absorción de los experimentos realizados en esta tesis, es necesario garantizar que contamos con un espectro de absorción común a todos ellos, contra el cual todos son referenciados. Para esto, previamente a cada experimento de fragmentación nos aseguramos que el espectro de transmisión la lámpara DH-2000-BAL de la marca OceanOptics coincida con nuestro espectro de referencia. Tal espectro se muestra en la figura 5.4 y es el resultado de utilizar un tiempo de integración de 0.1 s y no promediar mediciones.

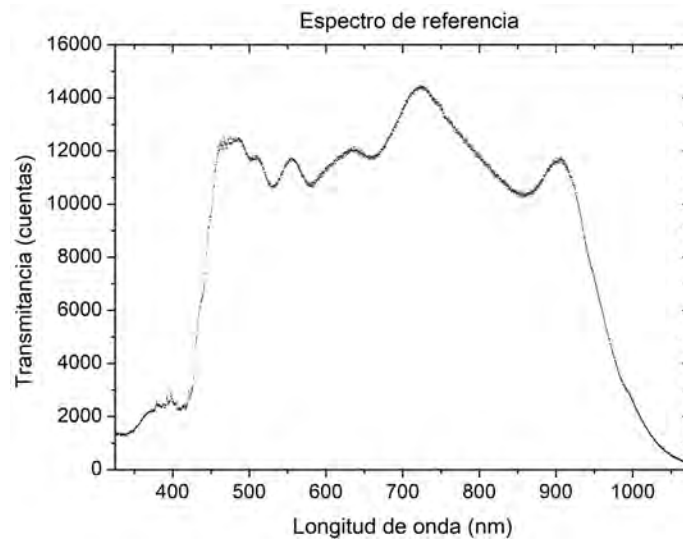


Figura 5.4: Espectro de referencia para las mediciones de espectrometría.

5.4. Fabricación de la cubeta de papel para micropesado

Para este proyecto se fabricó una cubeta de papel que permitiese medir la masa de oro utilizada en cada experimento, así como transferirla a la cubeta de fragmentación. Hacer una cubeta para micropesado como la utilizada para esta tesis es relativamente sencillo. Basta con comenzar con una hoja de papel cuadrada y seguir las instrucciones de la figura 5.5. Para este trabajo se fabricaron cubetas con papel encerado, pues mostraron una poca adherencia a las micropartículas de oro.

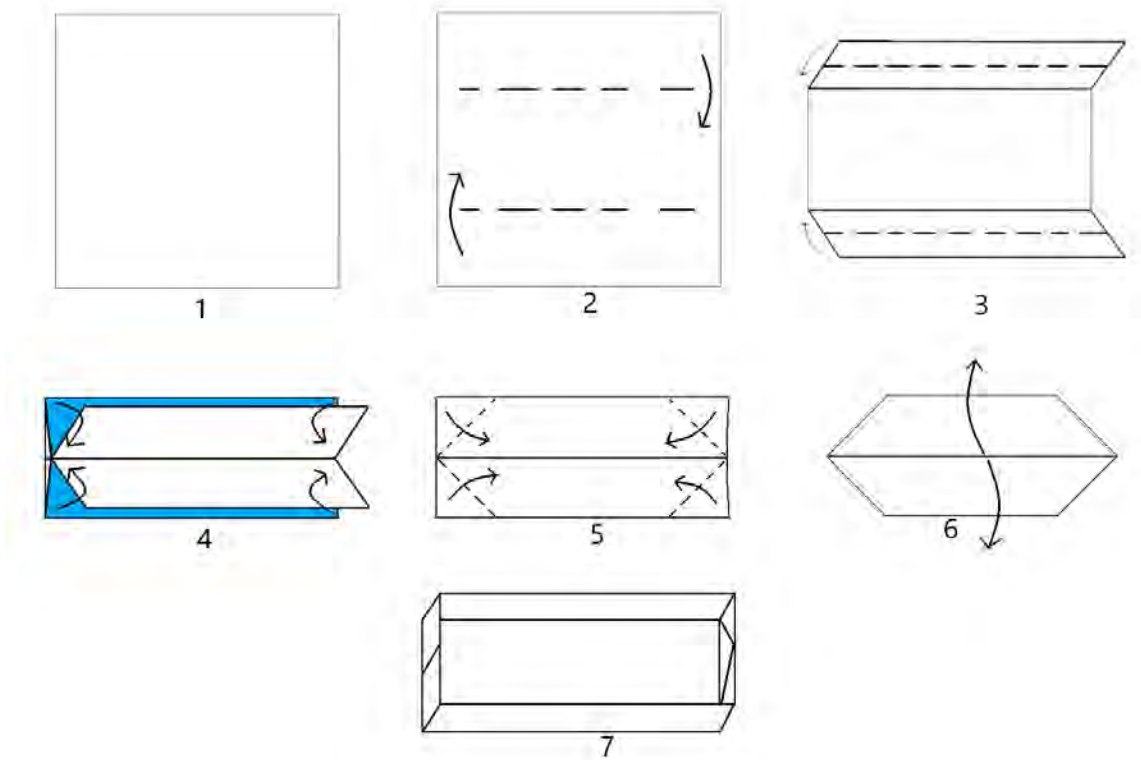


Figura 5.5: Instrucciones para hacer una cubeta para micropesado.

5.5. Programa para la fragmentación de micropartículas

```

%% Programa para controlar al generador de pulsos DG535 de Stanford
    Research
% Systems, controlar al osciloscopio TDS 5052B y tomar mediciones de
% espectrometria UV-vis con el espectrometro HR4000CG-UV-NIR de
% OceanOptics.

% Antes de usar el programa hay que revisar las variables
% tiempo_de_integracion, numero_de_pulsos, q_switch,
% numero_de_pulsos_por_burst, file, path y drive.

% 02 / 02 / 18

%% Borramos todas las variables, limpiamos la pantalla, cerramos las
    figuras
% y eliminamos todas las conexiones con instrumentos.
clear;
clc;
close all;
instrreset;

%% Establecemos la duracion del experimento, en horas.
duracion = 1;
% Y la convertimos a segundos.
duracion_del_experimento = duracion * 3600;
% Y el tiempo, en segundos, entre cada captura sucesiva.
captura_cada_x_segundos = 9;

%% Parametros de adquisicion del espectrometro
% Tiempo de integracion del espectrometro, en microsegundos.
% microsegundos).
tiempo_de_integracion = 0.1;
% Indice del espectrometro. Si hay varios espectrometros conectados, a cada
% uno se le asigna un indice.
indice_del_espectrometro = 0;
% Canal a usar para el espectrometro. Si hay varios espectrometros
% conectados, a cada uno se le asigna un canal.
canal_del_espectrometro = 0;
% Variable para conectarnos con el espectrometro. 1 = conexion, 0 = no hay
% conexion.
enable = 1;
% Numero de promedios a realizar.
promedios_espectrometro = 20;

%% Parametros para el control del generador de pulsos.
% Frecuencia de disparo del generador del pulsos. Se encuentra en Hz.
freq_de_disparo = 10;
% Retraso del Q-Switch. De acuerdo con el manual del laser, el retraso debe
% ser de, al menos, 230 microsegundos. Pero aumentamos tal retraso para
% asegurar que el programa funcione bien.
q_switch = 230E;

```

```

% Numero de pulsos
numero_de_pulsos = duracion_del_experimento * freq_de_disparo;

% Numero de pulsos por cada burst.
numero_de_pulsos_por_burst = captura_cada_x_segundos * freq_de_disparo;
% Triggers entre cada burst.
triggers_entre_bursts = numero_de_pulsos_por_burst +1;
% Numero total de bursts.
numero_de_bursts = ((numero_de_pulsos)/(numero_de_pulsos_por_burst));
% Construimos las matrices para almacenar los datos de longitud de onda y
% del espectro. No tocar el valor de 3648, pues es la resolucio del
% espectrometro para la longitud de onda.
longitud_de_onda = zeros(numero_de_bursts,3648);
espectro = zeros(numero_de_bursts,3648);
absorbancia = zeros(numero_de_bursts,3648);
matriz_promedios = zeros(promedios_espectrometro,3648);

%% Parametros para el control del osciloscopio.
% Inicio del nombre que llevaran los archivos wfm que se guardaran en el
% disco duro del osciloscopio. Prohibido tener espacios en blanco.
file = 'Au_25_02_';
file_2 = 'Au_25_02_baja_energia_';
% Directorio del osciloscopio en el que se almacenaran los archivos de las
% senales.
path = '18_02_15';
% Disco del osciloscopio en el que se almacenaran los archivos.
drive = 'c: ';
% Canales del osciloscopio que guardaremos.
%source_1 = 'CH1';
source_2 = 'CH2';
source_3 = 'CH3';
%source_4 = 'CH4';
% Numero de digitos para los archivos del osciloscopio.
numero_de_digitos = 7;
numero_de_digitos_2 = 4;
% Porcentaje de la senal que se muestra antes del trigger. Toma valores de
% 0 a 100.
trigger_position = 5;
% Modo de adquisicion del osciloscopio; puede ser HIRes, SAMPLE, AVERAGE.
modo_de_adquisicion = 'HIRes';
% Establecemos la configuracion del guardado de las senales.
drive_path = strcat(drive, '\', path);
filename = strcat(drive_path, '\', file);
filename_2 = strcat(drive_path, '\', file_2);

%% Conexion con el generador de pulsos.
% Creamos el objeto visa-gpib. La direccion (15 en este caso) se controla
% desde el generador de pulsos desde el boton GPIB.
generador_de_pulsos = visa('ni', 'GPIB1::15::INSTR');
% Nos conectamos al objeto visa-gpib.
fopen(generador_de_pulsos);

% Comando CL del generador de pulsos para limpiar las opciones de
% comunicacion gel generador.

```

```

fprintf(generator_de_pulsos, 'CL');
% Se elige el modo AB o -AB (OM 4) y el valor 0 corresponde a TTL.
fprintf(generator_de_pulsos, 'OM_4,0');
% Se elige el modo CD o -CD (OM 7) y el valor 0 corresponde a TTL.
fprintf(generator_de_pulsos, 'OM_7,0');

% Se establecen los retardos para las senales. Ver la pagina 30 del manual
% del generador de pulsos para ver un diagrama de la relacion entre los
% retardos de cada canal y la duracion de los pulsos AB, CD.
fprintf(generator_de_pulsos, 'DT_2,1,0'); % A = T + 0 microsegundos.
fprintf(generator_de_pulsos, 'DT_3,2,1E-5'); % B = A + 10 microsegundos.
fprintf(generator_de_pulsos, ['DT_5,2,' num2str(q_switch)]); % C = A +
    q_switch.
fprintf(generator_de_pulsos, 'DT_6,5,1E-5'); %D = C + 10 microsegundos.

% El generador de pulsos se establece en modo single shot, hacemos esto
% para poder asignar las demas variables del generador de pulsos sin que
% este se dispare.
fprintf(generator_de_pulsos, 'TM_2');
% Establecemos el trigger rate del generador de pulsos en modo burst (TR 1)
% a 10 Hz
fprintf(generator_de_pulsos, ['TR_1,' num2str(freq_de_disparo)]);
% Establecemos el numero de triggers que se cuentan entre cada burst.
fprintf(generator_de_pulsos, ['BP' num2str(triggers_entre_bursts)]);
% Establecemos el numero de pulsos por burst. Se deben dar valores entre 2
% y 32766.
fprintf(generator_de_pulsos, ['BC' num2str(numero_de_pulsos_por_burst)]);

%% Conexion con el espectrometro
% Creamos el objeto para el espectrometro
espectrometro = icdevice('OceanOptics_OmniDriver.mdd');
% Nos conectamos al espectrometro
connect(espectrometro);
% Establecemos los parametros de adquisicion del espectrometro
% Para el tiempo de integracion
invoke(espectrometro, 'setIntegrationTime', indice_del_espectrometro,
    canal_del_espectrometro, tiempo_de_integracion);
% Corregimos la no linealidad del detector
invoke(espectrometro, 'setCorrectForDetectorNonLinearity',
    indice_del_espectrometro, canal_del_espectrometro, enable);
% Corregimos dark current (respuesta electrica de un sensor sin estimulo).
invoke(espectrometro, 'setCorrectForElectricalDark',
    indice_del_espectrometro, canal_del_espectrometro, enable);

%% Conexion con el osciloscopio y configuracion para la captura de senales.
% Crea el objeto del osciloscopio.
osciloscopio = visa('ni', 'GPIB1::1::INSTR');
% Nos conectamos a el.
fopen(osciloscopio);

% Configuramos la informacion para la captura de las senales del
% osciloscopio. Comando para que el osciloscopio solo responda el argumento
% de lo que pidamos.
fprintf(osciloscopio, 'HEADER_OFF');

```

```

% Comando para deshabilitar el retraso de la captura de la senal tras la
% captura del trigger.
fprintf(osciloscopio, 'HORizontal:MAIn:DELAy:MODE OFF');
% Comando que fija la posicion de la senal sobre el eje horizontal. En este
% caso ponemos 5% de la senal a la izquierda del trigger.
fprintf(osciloscopio, ['HORizontal:POSition' num2str(trigger_position)]);
% Comando para que el osciloscopio solo responda el argumento de lo que
% pidamos.
fprintf(osciloscopio, 'HEADER OFF');
% Comando para establecer el modo de adquisicion. Elegimos HiRes.
fprintf(osciloscopio, ['acquire:mode' modo_de_adquisicion]);
% Comando para crear el directorio en el que guardaremos las senales del
% osciloscopio.
fprintf(osciloscopio, ['FILESystem:MKDir' '' drive_path '']);
% Comando que detiene al osciloscopio hasta que reciba otro comando.
fprintf(osciloscopio, '*WAI');

%% Captura del espectro del agua tridestilada
fprintf('Presiona alguna tecla para capturar el espectro del agua.\n');
pause

for c = 1:promedios_espectrometro
    matriz_promedios(c,:) = invoke(espectrometro, 'getSpectrum',
        indice_del_espectrometro);
end

longitud_de_onda(1,:) = invoke(espectrometro, 'getWavelengths',
    indice_del_espectrometro, canal_del_espectrometro);
espectro(1,:) = mean(matriz_promedios);
plot(longitud_de_onda(1,:), espectro(1,:))
clear matriz_promedios;

%% Captura de la lampara apagada
fprintf('Presiona alguna tecla para capturar el espectro de la lampara
    apagada.\n');
pause

for c = 1:promedios_espectrometro
    matriz_promedios(c,:) = invoke(espectrometro, 'getSpectrum',
        indice_del_espectrometro);
end

longitud_de_onda(2,:) = invoke(espectrometro, 'getWavelengths',
    indice_del_espectrometro, canal_del_espectrometro);
espectro(2,:) = mean(matriz_promedios);
plot(longitud_de_onda(2,:), espectro(2,:))
clear matriz_promedios;

%% Captura del espectro del agua con microparticulas de oro
fprintf('Presiona alguna tecla para capturar el espectro del agua con
    microparticulas.\n');
pause

for c = 1:promedios_espectrometro

```

```

    matriz_promedios(c,:) = invoke(espectrometro, 'getSpectrum',
        indice_del_espectrometro);
end

longitud_de_onda(3,:) = invoke(espectrometro, 'getWavelengths',
    indice_del_espectrometro, canal_del_espectrometro);
espectro(3,:) = mean(matriz_promedios);
plot(longitud_de_onda(3,:),espectro(3,:))
clear matriz_promedios;

%% Loop para el disparo del generador de pulsos con captura de espectros
% UV-vis entre bursts, junto con captura de senales fotoacusticas.

% Z es un contador para darle el nombre correcto a los archivos. No
% modificarlo.

fprintf('Presiona una tecla para comenzar el experimento.\n');
pause

z = 0;

%Ciclo para la fotoacustica de baja energia.
p = 1;
fprintf('Comienza el ciclo para la fotoacustica de baja energia.\n');
pause
fprintf(generator_de_pulsos, 'TM2');

% Comando para que el osciloscopio solo responda el argumento de lo que
% pidamos.
fprintf(osciloscopio, 'HEADER OFF');
% Modo de adquisicion del osciloscopio; puede ser HIRes, SAMPLE, AVERAGE.
modo_de_adquisicion = 'AVERAGE';
% Comando para establecer el modo de adquisicion. Elegimos HiRes.
fprintf(osciloscopio, ['acquire:mode' modo_de_adquisicion]);
% Comando para establecer el numero de promediaciones que el
% osciloscopio hara.
fprintf(osciloscopio, 'ACQUIRE:NUMAVG 100')

% Comando para que el osciloscopio adquiera senales una por una.
fprintf(osciloscopio, 'acquire:stopafter SEQUENCE');

% Comando para iniciar la adquisicion de senales.
fprintf(osciloscopio, 'acquire:state ON');

for b = 1:120
    %Disparamos un pulso laser.
    fprintf(generator_de_pulsos, 'SS');
    pause(1)
    b = b + 1;
end

fprintf('Captura de baja energia numero 0.\n', z);

```

```

% Comandos para guardar las senales del osciloscopio.
z_string = num2str(z);
numero_de_ceros = numero_de_digitos - length(z_string);
cero_string = '0';
if numero_de_ceros ~= 0
    for j = 1:numero_de_ceros
        cero_string = strcat(cero_string,'0');
    end
end

% Archivos en los que se guardara cada canal.
nombre_archivo_canal_2_2 = strcat(filename_2, '_', source_2, '_', cero_string,
    z_string, '.wfm');
archivo_canal_2 = ['SAVe:WAVEform_', source_2, ', ', '"',
    nombre_archivo_canal_2_2, '"'];
fprintf(oscilloscopio, '*WAI');
fprintf(oscilloscopio, archivo_canal_2);
fprintf(oscilloscopio, '*WAI');

% Archivos en los que se guardara cada canal.
nombre_archivo_canal_3_3 = strcat(filename_2, '_', source_3, '_', cero_string,
    z_string, '.wfm');
archivo_canal_3 = ['SAVe:WAVEform_', source_3, ', ', '"',
    nombre_archivo_canal_3_3, '"'];
fprintf(oscilloscopio, '*WAI');
fprintf(oscilloscopio, archivo_canal_3);
fprintf(oscilloscopio, '*WAI');

fprintf(oscilloscopio, 'acquire:state OFF');
fprintf(oscilloscopio, '*WAI');

fprintf('Presiona alguna tecla para comenzar la ablacion.\n');
pause

z = 1;
a = 1;
tic
while a < numero_de_bursts + 1

    % Re-establecemos los valores del generador de pulsos.
    % Comando CL del generador de pulsos para limpiar las opciones de
    % comunicacion del generador.
    fprintf(generator_de_pulsos, 'CL');
    % Se elige el modo AB o -AB (OM 4) y el valor 0 corresponde a TTL.
    fprintf(generator_de_pulsos, 'OM4,0');
    % Se elige el modo CD o -CD (OM 7) y el valor 0 corresponde a TTL.
    fprintf(generator_de_pulsos, 'OM7,0');

    % Reestablecemos el valor del q_switch.
    q_switch = 260;
    fprintf(generator_de_pulsos, 'DT2,1,0'); % A = T + 0 microsegundos.
    fprintf(generator_de_pulsos, 'DT3,2,1E-5'); % B = A + 10 microsegundos.
    fprintf(generator_de_pulsos, ['DT5,2, num2str(q_switch)']); % C = A +
    q_switch.

```

```

fprintf(generator_de_pulsos,'DT_6,5,1E-5'); %D = C + 10 microsegundos.

% El generador de pulsos se establece en modo single shot, hacemos esto
% para poder asignar las demas variables del generador de pulsos sin
    que
% este se dispare.
fprintf(generator_de_pulsos,'TM_2');
% Establecemos el trigger rate del generador de pulsos en modo burst (
    TR 1)
% a 10 Hz
fprintf(generator_de_pulsos,['TR_1,' num2str(freq_de_disparo)]);
% Establecemos el numero de triggers que se cuentan entre cada burst.
fprintf(generator_de_pulsos,['BP' num2str(triggers_entre_bursts)]);
% Establecemos el numero de pulsos por burst. Se deben dar valores
    entre 2
% y 32766.
fprintf(generator_de_pulsos,['BC' num2str(numero_de_pulsos_por_burst)])
    ;

% Comando para que el osciloscopio solo responda el argumento de lo que
% pidamos.
fprintf(osciloscopio,'HEADER_OFF');
% Modo de adquisicion del osciloscopio; puede ser HIRes, SAMPLE,
    AVERAGE.
modo_de_adquisicion = 'HIRes';
% Comando para establecer el modo de adquisicion. Elegimos HiRes.
fprintf(osciloscopio,['acquire:mode_' modo_de_adquisicion]);
% Comando para que el osciloscopio adquiera senales una por una.
fprintf(osciloscopio,'acquire:stopafter_RUNSTOP');
fprintf(osciloscopio,'acquire:state_ON');

% Disparamos al laser
fprintf(generator_de_pulsos,'TM_3');

% Esperamos 10 segundos
pause(5*captura_cada_x_segundos/6);
toc
% Comando para que el osciloscopio adquiera senales una por una.
fprintf(osciloscopio,'acquire:stopafter_SEQUENCE');

pause(captura_cada_x_segundos/6);

% Comandos para guardar las senales del osciloscopio.
z_string = num2str(z);
numero_de_ceros = numero_de_digitos - length(z_string);
cero_string = '';
if numero_de_ceros ~= 0
    for j = 1:numero_de_ceros
        cero_string = strcat(cero_string,'0');
    end
end

fprintf('Captura_numero_00%i.\n', z);

```



```

% Archivos en los que se guardara cada canal.
nombre_archivo_canal_2 = strcat(filename, '_', source_2, '_', cero_string,
    z_string, '.wfm');
archivo_canal_2 = ['SAVe:WAVEform_', source_2, ', ', nombre_archivo_canal_2, ''];
fprintf(osciloscopio, '*WAI');
fprintf(osciloscopio, archivo_canal_2);
fprintf(osciloscopio, '*WAI');

% Archivos en los que se guardara cada canal.
nombre_archivo_canal_3 = strcat(filename, '_', source_3, '_', cero_string,
    z_string, '.wfm');
archivo_canal_3 = ['SAVe:WAVEform_', source_3, ', ', nombre_archivo_canal_3, ''];
fprintf(osciloscopio, '*WAI');
fprintf(osciloscopio, archivo_canal_3);
fprintf(osciloscopio, '*WAI');

fprintf(osciloscopio, 'acquire:state_OFF');
fprintf(osciloscopio, '*WAI');

% Se detiene al generador de pulsos.
fprintf(generator_de_pulsos, 'TM_2');

% Capturamos el espectro UV-Vis
fprintf('Capturando_espectro.\n');
for c = 1:promedios_espectrometro
    matriz_promedios(c,:) = invoke(espectrometro, 'getSpectrum',
        indice_del_espectrometro);
end
espectro(z + 3,:) = mean(matriz_promedios);
longitud_de_onda(z + 3,:) = invoke(espectrometro, 'getWavelengths',
    indice_del_espectrometro, canal_del_espectrometro);
clear matriz_promedios;

%Graficamos el espectro de absorcion UV-Vis
absorbancia(z,:) = -log((espectro(z + 3,:)-espectro(2,:))./(espectro
    (1,:)-espectro(2,:)));
plot(longitud_de_onda(1,:), absorbancia(z,:))

pause(2)

if rem(a,25) == 0 %Captura cada 2500 pulsos.
    %Ciclo para la fotoacustica de baja energia.
    p = 1;
    fprintf('Comienza_el_ciclo_para_la_fotoacustica_de_baja_energia.\n'
        );
    pause

    % Re-establecemos los valores del generador de pulsos.
    fprintf(generator_de_pulsos, 'CL');
    fprintf(generator_de_pulsos, 'OM_4,0');
    fprintf(generator_de_pulsos, 'OM_7,0');

```

```

% Reestablecemos el valor del q_switch.
q_switch = 230;
fprintf(generator_de_pulsos, 'DT_2,1,0'); % A = T + 0 microsegundos.
fprintf(generator_de_pulsos, 'DT_3,2,1E-5'); % B = A + 10
    microsegundos.
fprintf(generator_de_pulsos, ['DT_5,2,' num2str(q_switch)]); % C = A
    + q_switch.
fprintf(generator_de_pulsos, 'DT_6,5,1E-5'); %D = C + 10
    microsegundos.

fprintf(generator_de_pulsos, 'TM_2');

% Comando para que el osciloscopio solo responda el argumento de lo
    que
    %pidamos.
fprintf(osciloscopio, 'HEADER_OFF');
% Modo de adquisicion del osciloscopio; puede ser HIRes, SAMPLE,
    AVERAGE.
modo_de_adquisicion = 'AVERage';
% Comando para establecer el modo de adquisicion. Elegimos HiRes.
fprintf(osciloscopio, ['acquire:mode_' modo_de_adquisicion]);
% Comando para establecer el numero de promediaciones que el
    % osciloscopio hara.
fprintf(osciloscopio, 'ACQUIRE:NUMAVG_100');

% Comando para que el osciloscopio adquiera senales una por una.
fprintf(osciloscopio, 'acquire:stopafter_SEQUENCE');

% Comando para iniciar la adquisicion de senales.
fprintf(osciloscopio, 'acquire:state_ON');

for b = 1:120
    %Disparamos un pulso laser.
    fprintf(generator_de_pulsos, 'SS');
    pause(1)
    b = b + 1;
end

fprintf('Captura_de_baja_energia_numero_ %i.\n', z);

% Archivos en los que se guardara cada canal.
nombre_archivo_canal_2_2 = strcat(filename_2, '_', source_2, '_',
    cero_string, z_string, '.wfm');
archivo_canal_2 = ['SAVE:WAVEform_', source_2, ',', '"',
    nombre_archivo_canal_2_2, '"'];
fprintf(osciloscopio, '*WAI');
fprintf(osciloscopio, archivo_canal_2);
fprintf(osciloscopio, '*WAI');

% Archivos en los que se guardara cada canal.
nombre_archivo_canal_3_3 = strcat(filename_2, '_', source_3, '_',
    cero_string, z_string, '.wfm');
archivo_canal_3 = ['SAVE:WAVEform_', source_3, ',', '"',
    nombre_archivo_canal_3_3, '"'];

```

```
fprintf(osciloscopio, '*WAI');
fprintf(osciloscopio, archivo_canal_3);
fprintf(osciloscopio, '*WAI');

fprintf(osciloscopio, 'acquire:state_OFF');
fprintf(osciloscopio, '*WAI');

    pause
else
end
pause(2)

% Actualizamos los contadores.
z = z + 1;
a = a + 1;
end

% Se detiene al generador
fprintf(generator_de_pulsos, 'TM_2');

%% Guardado de las variables de trabajo.
save espectro espectro
save longitud_de_onda longitud_de_onda

%% Housekeeping!
fclose(osciloscopio);
delete(osciloscopio);
clear osciloscopio;
fclose(generator_de_pulsos); %cierra VISA-GPIB objec.
delete(generator_de_pulsos); %Borra la variable de VISA-GPIB objec.
clear generator_de_pulsos; %limpia la memoria de VISA-GPIB objec.
disconnect(espectrometro);
delete(espectrometro);
fclose all;
```

5.6. Programa para el análisis de los espectros UV-Vis

```

% Programa para realizar el analisis de los espectros de transmision UV-VIS
% del experimento de fragmentacion de NPs.
% 19/01/18

%% Borramos variables, cerramos imagenes y limpiamos pantalla.
clear
close all
clc

%% Variables de inicio.
numero_de_archivos = 303;
mediciones = 1:numero_de_archivos;
numero_de_pulsos = [1:numero_de_archivos] * 100;
load('espectro.mat');
load('longitud_de_onda.mat');
bw = 3648; %es el ancho de banda del espectrometro.
filtrado = 0; %0 para no filtrar los datos, 1 para filtrarlos y suavizar
    los espectros.
orden_de_filtrado = 5; %no pasar de 10

%% Calculamos la absorbancia tras corregir por la linea base de la lampara.
for i = 3:numero_de_archivos
    matriz_de_absorbancia(i,:) = -log((espectro(i,:)-espectro(2,:))./(
        espectro(1,:)-espectro(2,:)));
    if filtrado == 1
        % Hacemos el filtrado de los datos por el metodo de promedios
        moviles.
        n = orden_de_filtrado; %Numero de promedios, orden del filtro.
        a = 1; %???
        b = ones(1,n)/n;
        matriz_de_absorbancia(i,:) = filter(b,a, matriz_de_absorbancia(i,:))
            );
    else
    end
end

% Graficamos la absorbancia
figure('units','normalized','outerposition',[0 0 1 1])
plot(longitud_de_onda(1,255:3335), matriz_de_absorbancia(:,255:3335));
xlabel('\fontsize{14} Longitud de onda (nm)')
ylabel('\fontsize{14} Absorbancia (u.a.)')
title('\fontsize{18} Absorbancia contra longitud de onda')
saveas(gcf,'abs_vs_longitud_de_onda.png')

% Graficamos curvas selectas de la absorbancia
figure('units','normalized','outerposition',[0 0 1 1])
plot(longitud_de_onda(1,255:3335), matriz_de_absorbancia(1:floor(
    numero_de_archivos/5):numero_de_archivos,255:3335));
legends = [1:floor(numero_de_archivos/5):numero_de_archivos] * 100;
leyendas = string(legends);
leyendas = strcat(leyendas,' pulsos');

```

```

xlabel('\fontsize{14} Longitud de onda (nm)')
ylabel('\fontsize{14} Absorbancia (u.a.)')
title('\fontsize{18} Absorbancia contra longitud de onda')
legend(leyendas)
saveas(gcf,'abs_vs_longitud_de_onda_c.png')
pause
close all

%% Analisis del desplazamiento del plasmon y su crecimiento.
% Ciclo para ajustar una gaussiana a cada espectro de absorcion.
%De cada ajuste se obtienen los coeficientes asociados al ajuste y se
almacenan.
for i = 11:numero_de_archivos
    i
    % Valores para la ventana sobre la cual se realizara el ajuste. NO
    % corresponden a los valores de longitud de onda.
    posicion_x(1) = 1135;
    posicion_x(2) = 1350;
    f = fit(longitud_de_onda(1,posicion_x(1):posicion_x(2)).',
        matriz_de_absorbancia(i,posicion_x(1):posicion_x(2)).', 'gauss1');
    desplazamiento_de_plasmon(i,:) = coeffvalues(f);
    [a,b]=min(abs(0.98*desplazamiento_de_plasmon(i,1)-matriz_de_absorbancia
        (i,posicion_x(1):posicion_x(2))));
    casi_error = longitud_de_onda(1,posicion_x(1)+b);
    error(i,:) = abs(casi_error - desplazamiento_de_plasmon(i,2));
    % plot(f,longitud_de_onda(1,posicion_x(1):posicion_x(2)),
    matriz_de_absorbancia(i,posicion_x(1):posicion_x(2)))
    % hold on
    % plot(longitud_de_onda(1,posicion_x(1)+b),0.98*
    desplazamiento_de_plasmon(i,1),'-s','MarkerFaceColor','red')
    % pause(0.5)
    % close all
    if i >= 3
        [c,a] = min(find(round(longitud_de_onda(1,:)) == round(
            desplazamiento_de_plasmon(i,2))));
        [d,a] = max(find(round(longitud_de_onda(1,:)) == round(
            desplazamiento_de_plasmon(i,2))));
        error_absorbancia(i,:) = std(matriz_de_absorbancia(i,c - b :d + b))
            /(2 * sqrt(posicion_x(2)-posicion_x(1)));
    else
        end
end

%% Graficamos.
figure('units','normalized','outerposition',[0 0 1 1])
errorbar(numero_de_pulsos(11:end).',desplazamiento_de_plasmon(11:end,2),
    error(11:end));
xlabel('\fontsize{14} Numero de pulsos')
ylabel('\fontsize{14} Longitud de onda (nm)')
title('\fontsize{18} Desplazamiento del plasmon contra numero de pulsos')
%ax = gca;
%ax.YAxis.Exponent = -3;
%ax.XAxis.Exponent = 3;
saveas(gcf,'Desplazamiento_plasmon_vs_pulsos.png')

```

```

figure('units','normalized','outerposition',[0 0 1 1])
plot(numero_de_pulsos(11:end),desplazamiento_de_plasmon(11:end,1),'.',
      numero_de_pulsos(11:end),desplazamiento_de_plasmon(11:end,1),'b');
xlabel('\fontsize{14}Numero de pulsos')
ylabel('\fontsize{14}Absorbancia del plasmon (u.a.)')
title('\fontsize{18}Crecimiento del plasmon contra numero de pulsos')
%ax = gca;
%ax.YAxis.Exponent = -3;
%ax.XAxis.Exponent = 3;
saveas(gcf,'Crecimiento_plasmon_vs_pulsos.png')

%% Determinamos el valor de la absorbancia en torno a 350 nm
for i = 11:1:numero_de_archivos
    promedio_350(i) = mean(matriz_de_absorbancia(i,563:603));
    error_promedio_350(i) = std(matriz_de_absorbancia(i,563:603));
end

figure('units','normalized','outerposition',[0 0 1 1])
plot(numero_de_pulsos(11:end),promedio_350(11:end),'.',numero_de_pulsos(11:
    end),promedio_350(11:end),'b');
xlabel('\fontsize{14}Numero de pulsos')
ylabel('\fontsize{14}Absorbancia (u.a.)')
title('\fontsize{18}Absorbancia a 350 nm')
%ax = gca;
%ax.YAxis.Exponent = -3;
%ax.XAxis.Exponent = 3;
saveas(gcf,'Crecimiento_350_vs_pulsos.png')

%% Determinamos el valor de la absorbancia en torno a 1064 nm
for i = 11:1:numero_de_archivos
    promedio_1064(i) = mean(matriz_de_absorbancia(i,3398:3400));
    error_promedio_1064(i) = std(matriz_de_absorbancia(i,3398:3400));
end

figure('units','normalized','outerposition',[0 0 1 1])
plot(numero_de_pulsos(11:end),promedio_1064(11:end),'.',numero_de_pulsos
    (11:end),promedio_1064(11:end),'b');
xlabel('\fontsize{14}Numero de pulsos')
ylabel('\fontsize{14}Absorbancia (u.a.)')
title('\fontsize{18}Absorbancia a 1064 nm')
%ax = gca;
%ax.YAxis.Exponent = -3;
%ax.XAxis.Exponent = 3;
saveas(gcf,'Crecimiento_1064_vs_pulsos.png')

%% Determinamos el valor de la absorbancia en torno a 532 nm
for i = 11:1:numero_de_archivos
    promedio_532(i) = mean(matriz_de_absorbancia(i,1274:1277));
    error_promedio_532(i) = std(matriz_de_absorbancia(i,1274:1277));
end

figure('units','normalized','outerposition',[0 0 1 1])
plot(numero_de_pulsos(11:end),promedio_532(11:end),'.',numero_de_pulsos(11:

```

```
    end),promedio_532(11:end),'b');
xlabel('\fontsize{14}Numero de pulsos')
ylabel('\fontsize{14}Absorbancia (u.a.)')
title('\fontsize{18}Absorbancia a 532 nm')
%ax = gca;
%ax.YAxis.Exponent = -3;
%ax.XAxis.Exponent = 3;
saveas(gcf,'Crecimiento_532_vs_pulsos.png')

%% Guardamos las variables
save longitud_de_onda longitud_de_onda
save matriz_de_absorbancia matriz_de_absorbancia
save desplazamiento_de_plasmon desplazamiento_de_plasmon
save error error
save promedio_350 promedio_350
save error_promedio_350 error_promedio_350
save promedio_1064 promedio_1064
save error_promedio_1064 error_promedio_1064
save error_absorbancia error_absorbancia
save promedio_532 promedio_532
save error_promedio_532 error_promedio_532
```

5.7. Sobre el ajuste gaussiano

Consideremos el espectro de absorción que se muestra en la imagen 5.6. Aunque sólo es uno de los espectros de absorción obtenidos durante este proyecto de maestría, presenta características comunes a la mayoría de ellos. Notamos que no presenta discontinuidades en la absorbancia sino hasta alcanzar los límites de medición del espectrómetro y el resto del espectro parece ser diferenciable, dada la suavidad de la curva, al menos hasta el límite de resolución del espectrómetro.

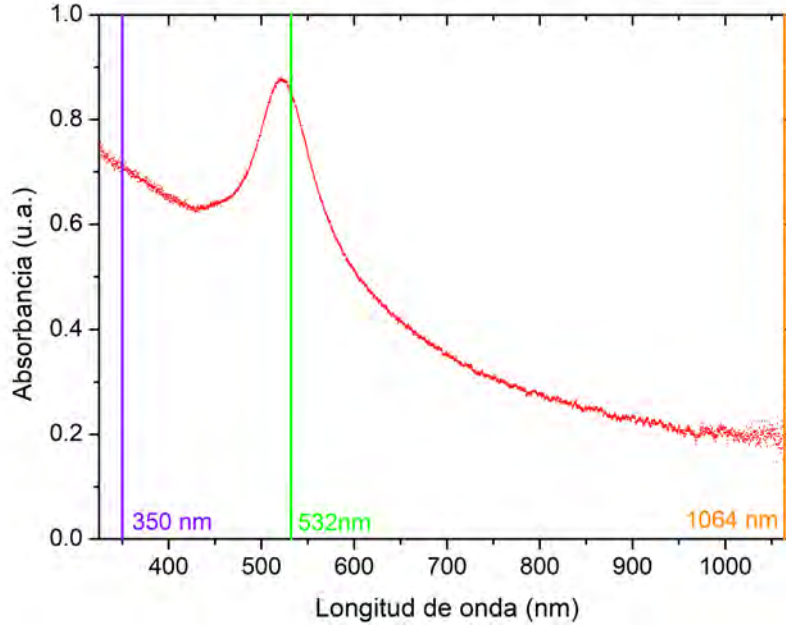


Figura 5.6: Espectro de absorción correspondiente a la muestra 1064 tras 10,000 pulsos de fragmentación.

Dadas estas observaciones, podemos plantear como hipótesis que los espectros de absorción obtenidos pueden ser considerados y tratados como funciones diferenciables de grado $n \leq 2$, en donde la magnitud del grado de diferenciable surge del cambio de concavidad en torno a la resonancia del plasmón de superficie y a la existencia de un máximo local. Debido a esto, consideremos la serie de Taylor que aproxima a la absorbancia en torno al pico de la resonancia del plasmón de superficie, la cual está dada por

$$A(\lambda) = A(\lambda_0) + (\lambda - \lambda_0) \left. \frac{dA}{d\lambda} \right|_{\lambda_0} + \frac{(\lambda - \lambda_0)^2}{2!} \left. \frac{d^2A}{d\lambda^2} \right|_{\lambda_0} + \dots \quad (5.68)$$

En donde λ_0 corresponde a la posición de la resonancia del plasmón de superficie, λ es la longitud de onda y A es la absorbancia. Cuando $\lambda = \lambda_0$ tenemos que la primera derivada es igual a cero pues λ_0 es la posición del máximo local. Asimismo, siempre es posible sumar o sustraer un valor constante a la absorbancia para corregir posibles variaciones en la emisión de la lámpara con la que iluminamos a la muestra. Esto último nos permite sustraer $A(\lambda_0)$ de la ecuación 5.68 y así obtener

$$\tilde{A}(\lambda) = A(\lambda) - A(\lambda_0) \approx \frac{(\lambda - \lambda_0)^2}{2!} \left. \frac{d^2A}{d\lambda^2} \right|_{\lambda_0} = \frac{k}{2} (\lambda - \lambda_0)^2 \quad (5.69)$$

En donde k es el valor de la segunda derivada de la absorbancia evaluada en λ_0 . Nótese que la ecuación 5.69 nos permite afirmar que, en torno a un valor máximo o mínimo, una función puede ser aproximada mediante una función cuadrática. Esto será importante más tarde y vale la pena tenerlo presente. También es importante tener en cuenta que no hemos establecido el intervalo de convergencia para la función definida por la ecuación 5.69, pero si, de momento, sólo estamos interesados en estudiar el comportamiento de la absorción en torno a λ_0 , entonces la ecuación 5.69 nos garantiza una alta convergencia.

La función gaussiana, cuenta con un desarrollo en serie de Taylor dado por la ecuación 5.70

$$G(x) = c \exp - \left(\frac{x-d}{f} \right)^2 = c \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\left(-\frac{(d-x)^2}{f} \right)^n}{n!} \quad (5.70)$$

en donde notamos que a partir de $n = 1$, el desarrollo ya adquiere un término cuadrático, el cual necesitamos de acuerdo con la discusión anterior. Debido a esto, el ajuste gaussiano es atractivo si limitamos nuestro estudio a los valores de absorbancia cercanos a λ_0 , como se ha hecho en este trabajo. De igual manera, la introducción del factor de simetría por la ecuación 2.5 nos permite evaluar la calidad del ajuste y su utilidad, como se reporta en la sección de 3.

5.8. Programa para el análisis de las señales fotoacústicas y de transmitancia de la energía para los pulsos de fragmentación

```
% Programa para abrir archivos wfm, convertirlos a ASCII, quitarles el
% quitarles su offset, graficar la energia transmitida, realizar los
% analisis de estabilidad, correlacion, pico a pico, RMS y maximo.
% 18/01/18

%% Borramos variables, cerramos imagenes y limpiamos pantalla.
clear
close all
clc

%% Variables de inicio.
numero_de_archivos = 300;
mediciones = 1:1:numero_de_archivos;
numero_de_pulsos = mediciones * 100;

%% Ciclo para abrir los archivos wfm y convertirlos al formato de matlab.
for i = 1:1:numero_de_archivos
    i
    % p impone el numero de ceros despues del tek.
    p = 10000000;
    s1 = num2str(p+i);
    L = length(s1);
    s = s1(2:L);
    nombre_2 = ['Au_25_02_', '_CH2_', s, '.wfm'];
    nombre_3 = ['Au_25_02_', '_CH3_', s, '.wfm'];
    [out_d, canal_2, tiempo_2] = wfm2ascii_tds5000(nombre_2);
    [descipcion_3, canal_3, tiempo_3] = wfm2ascii_tds5000(nombre_3);
    Canal_2(i,:) = canal_2;
    Tiempo_2(i,:) = tiempo_2;
    Canal_3(i,:) = canal_3;
    Tiempo_3(i,:) = tiempo_3;

    % Variables de trabajo para los analisis.
    % Frecuencia de muestreo.
    f_s = out_d.Fs;
    % Tiempo de muestreo.
    t_s = out_d.Ts;
    % Duracion de la senal.
    T = out_d.N;
end

%% Borramos las variables inutiles.
clear p s1 s nombre_2 nombre_3 canal_2 canal_3 tiempo_2 tiempo_3

%% Se quitan los offset de los canales 2 y 3 y se resta el fondo de cada
    canal.
for i = 1:1:numero_de_archivos
    i
    tiempo_inicial = find(Tiempo_2(i,:) == 0);
```

5.8. Programa para el análisis de las señales fotoacústicas y de transmitancia de la energía para los pulsos de fragmentación

```

tiempo_final(:) = find(Tiempo_2(i,:) >= 2.0E-3);
tiempo_final = tiempo_final(1,1);
Tiempo_2_c(i,:) = Tiempo_2(i,tiempo_inicial:tiempo_final);
Canal_2_c(i,:) = Canal_2(i,tiempo_inicial:tiempo_final) - mean(Canal_2(
    i,1:tiempo_inicial));
Canal_3_c(i,:) = Canal_3(i,tiempo_inicial:end) - mean(Canal_3(i,1:
    tiempo_inicial));
%   figure('units','normalized','outerposition',[0 0 1 1])
%   subplot(1,2,1)
%   plot(Tiempo_2_c(i,:),Canal_2_c(i,:))
%   subplot(1,2,2)
%   plot(Tiempo_3(i,tiempo_inicial:end),Canal_3_c(i,:))
%   pause(0.5)
clear tiempo_final
%   close all
end

%% Se determina la transmision de energia, el voltaje pico a pico, el
    voltaje maximo y se grafican.
for i = 1:1:numero_de_archivos
    i
    % Energia transmitida.
    Energia(i) = max(Canal_3(i,:)) / 1.95;
    Transmitancia(i) = Energia(i)/22.44E-3;
    % Y absorbancia
    Absorbancia(i) = exp(-Transmitancia(i));
    % Voltaje pico a pico.
    Pico_a_pico(i) = peak2peak(Canal_2_c(i,:));
    %Voltaje maximo.
    Voltaje_maximo(i) = max(Canal_2_c(i,:));
    %Voltaje minimo.
    Voltaje_minimo(i) = abs(min(Canal_2_c(i,:)));
    % Analisis RMS
    RMS(i)=rms(Canal_2_c(i,:));
    error_rms(i) = std(Canal_2_c(i,:))/T;
    %   plot(Tiempo_2_c(i,:),Canal_2_c(i,:))
    %   hold
    %   pause
end

% Graficamos la energia en funcion de mediciones y pulsos.
figure('units','normalized','outerposition',[0 0 1 1])
plot(numero_de_pulsos,Transmitancia,',' ,numero_de_pulsos,Transmitancia,'b')
;
xlabel('\fontsize{14}Numero de pulsos')
ylabel('\fontsize{14}Transmitancia de la energia')
title('\fontsize{18}Transmitancia de la energia vs Numero de pulsos')
% ax = gca;
% ax.YAxis.Exponent = -3;
% ax.XAxis.Exponent = 3;
saveas(gcf,'Energia_vs_Pulsos.png')

% Graficamos el voltaje pico a pico.
figure('units','normalized','outerposition',[0 0 1 1])

```

5.8. Programa para el análisis de las señales fotoacústicas y de transmitancia de la energía para los pulsos de fragmentación

```
plot(numero_de_pulsos ,Pico_a_pico ,'.',numero_de_pulsos ,Pico_a_pico ,'b');
xlabel('\fontsize{14}Numero_de_pulsos')
ylabel('\fontsize{14}Voltaje_pico_a_pico(V)')
title('\fontsize{18}Voltaje_pico_a_pico_vs_Numero_de_pulsos')
% ax = gca;
% ax.YAxis.Exponent = -3;
% ax.XAxis.Exponent = 3;
saveas(gcf,'Voltaje_pico_a_pico_vs_Pulsos.png')

% Graficamos el voltaje maximo.
figure('units','normalized','outerposition',[0 0 1 1])
plot(numero_de_pulsos ,Voltaje_maximo ,'.',numero_de_pulsos ,Voltaje_maximo ,'b
');
xlabel('\fontsize{14}Numero_de_pulsos')
ylabel('\fontsize{14}Voltaje_maximo(V)')
title('\fontsize{18}Voltaje_maximo_vs_Numero_de_pulsos')
% ax = gca;
% ax.YAxis.Exponent = -3;
% ax.XAxis.Exponent = 3;
saveas(gcf,'Voltaje_maximo_vs_Pulsos.png')

% Graficamos el voltaje RMS.
figure('units','normalized','outerposition',[0 0 1 1])
plot(numero_de_pulsos ,RMS ,'.',numero_de_pulsos ,RMS ,'b');
xlabel('\fontsize{14}Numero_de_pulsos')
ylabel('\fontsize{14}Voltaje_RMS(V)')
title('\fontsize{18}Voltaje_RMS_vs_Numero_de_pulsos')
% ax = gca;
% ax.YAxis.Exponent = -3;
% ax.XAxis.Exponent = 3;
saveas(gcf,'RMS_vs_Pulsos.png')

%% Hacemos el analisis de correlacion del canal 2.
for i=1:numero_de_archivos
    y12(:,i)=xcorr(Canal_2_c(1,:),Canal_2_c(i,:),'coeff');
end
for i=1:numero_de_archivos-1
    y112(:,i)=xcorr(Canal_2_c(i,:),Canal_2_c(i+1,:),'coeff');
end

%Obtenemos los maximos de correlacion.
[pmax12,m12]=max(y12);
[px12,m112]=min(pmax12);
[pmax112,m21]=max(y112);
[px112,m31]=min(pmax112);

%Graficamos los resultados de correlacion.
figure('units','normalized','outerposition',[0 0 1 1])
plot(numero_de_pulsos ,pmax12 ,'.',numero_de_pulsos ,pmax12 ,'b');
xlabel('\fontsize{14}Numero_de_pulsos')
ylabel('\fontsize{14}Correlacion_Estandar')
% ax = gca;
% ax.XAxis.Exponent = 3;
title('\fontsize{18}Analisis_de_correlacion_vs_Pulsos')
```

5.8. Programa para el análisis de las señales fotoacústicas y de transmitancia de la energía para los pulsos de fragmentación

```
saveas(gcf,'Correlacion_vs_Pulsos_C2.png')

figure('units','normalized','outerposition',[0 0 1 1])
plot(numero_de_pulsos(1:numero_de_archivos-1),pmax112,'.',numero_de_pulsos
      (1:numero_de_archivos-1),pmax112,'b');
xlabel('\fontsize{14}Numero de pulsos')
ylabel('\fontsize{14}Estabilidad')
% ax = gca;
% ax.XAxis.Exponent = 3;
title('\fontsize{18}Análisis de estabilidad vs Pulsos')
saveas(gcf,'Estabilidad_vs_Pulsos_C2_alta.png')

figure('units','normalized','outerposition',[0 0 1 1])
plot(numero_de_pulsos,Absorbancia);
xlabel('\fontsize{14}Numero de pulsos')
ylabel('\fontsize{14}Estabilidad')
% ax = gca;
% ax.XAxis.Exponent = 3;
title('\fontsize{18}Absorbancia del pulso laser vs Pulsos')
saveas(gcf,'Absorbancia_vs_Pulsos_alta.png')

%% Guardamos las variables utiles.
save Transmitancia Transmitancia
save Energia Energia
save Absorbancia Absorbancia
save Pico_a_pico Pico_a_pico
save Voltaje_maximo Voltaje_maximo
save Voltaje_minimo Voltaje_minimo
save RMS RMS
save numero_de_pulsos numero_de_pulsos
save Correlacion pmax12
save Estabilidad pmax112
save error_rms error_rms
```

5.9. Programa para el análisis de las señales fotoacústicas para los pulsos de baja energía

```

% Programa para abrir archivos wfm, convertirlos a ASCII, quitarles el
% quitarles su offset, graficar la energia transmitida, realizar los
% analisis de estabilidad, correlacion, pico a pico, RMS y maximo.
% 18/01/18

%% Borramos variables, cerramos imagenes y limpiamos pantalla.
clear
close all
clc

%% Variables de inicio.
numero_de_archivos = 13;
mediciones = 0:1:numero_de_archivos - 1;
numero_de_pulsos = mediciones * 2500;

%% Ciclo para abrir los archivos wfm y convertirlos al formato de matlab.
k = 1;
for i = 0:25:300
    i
    % p impone el numero de ceros despues del tek.
    p = 10000000;
    s1 = num2str(p+i);
    L = length(s1);
    s = s1(2:L);
    nombre_2 = ['Au_25_02_baja_energia_', '_CH2_', s, '.wfm'];
    [out_d, canal_2, tiempo_2] = wfm2ascii_tds5000(nombre_2);
    Canal_2(k,:) = canal_2;
    Tiempo_2(k,:) = tiempo_2;

    % Variables de trabajo para los analisis.
    % Frecuencia de muestreo.
    f_s = out_d.Fs;
    % Tiempo de muestreo.
    t_s = out_d.Ts;
    % Duracion de la senal.
    T = out_d.N;

    k = k + 1;
end

%% Borramos las variables inutilis.
clear p s1 s nombre_2 canal_2 tiempo_2

%% Se quitan los offset de los canales 2 y 3 y se resta el fondo de cada
    canal.
for i = 1:1:numero_de_archivos
    i
    tiempo_inicial = find(Tiempo_2(i,:) == 0);
    tiempo_final(:) = find(Tiempo_2(i,:) >= 3E-3);

```

```

tiempo_final = tiempo_final(1,1);
Tiempo_2_c(i,:) = Tiempo_2(i,tiempo_inicial:tiempo_final);
Canal_2_c(i,:) = Canal_2(i,tiempo_inicial:tiempo_final) - mean(Canal_2(
    i,1:tiempo_inicial));
%   figure('units','normalized','outerposition',[0 0 1 1])
%   subplot(1,2,1)
%   plot(Tiempo_2_c(i,:),Canal_2_c(i,:))
%   subplot(1,2,2)
%   plot(Tiempo_3(i,tiempo_inicial:end),Canal_3_c(i,:))
%   pause(0.5)
clear tiempo_final
%   close all

end

%% Se determina el voltaje pico a pico, el voltaje maximo y se grafican.
for i = 1:1:numero_de_archivos
    i
    % Voltaje pico a pico.
    Pico_a_pico(i) = peak2peak(Canal_2_c(i,:));
    %Voltaje maximo.
    Voltaje_maximo(i) = max(Canal_2_c(i,:));
    %Voltaje minimo.
    Voltaje_minimo(i) = abs(min(Canal_2_c(i,:)));
    % Analisis RMS
    RMS(i)=rms(Canal_2_c(i,:));
    error_rms(i) = std(Canal_2_c(i,:))/T;
    %   plot(Tiempo_2_c(i,:),Canal_2_c(i,:))
    %   hold on
    %   pause
end

% Graficamos el voltaje pico a pico.
figure('units','normalized','outerposition',[0 0 1 1])
plot(numero_de_pulsos,Pico_a_pico, '.',numero_de_pulsos,Pico_a_pico,'b');
xlabel('\fontsize{14}Numero de pulsos')
ylabel('\fontsize{14}Voltaje pico a pico (V)')
title('\fontsize{18}Voltaje pico a pico vs Numero de pulsos')
% ax = gca;
% ax.YAxis.Exponent = -3;
% ax.XAxis.Exponent = 3;
saveas(gcf,'Voltaje_pico_a_pico_vs_Pulsos_baja.png')

% Graficamos el voltaje maximo.
figure('units','normalized','outerposition',[0 0 1 1])
plot(numero_de_pulsos,Voltaje_maximo, '.',numero_de_pulsos,Voltaje_maximo,'b
');
xlabel('\fontsize{14}Numero de pulsos')
ylabel('\fontsize{14}Voltaje maximo (V)')
title('\fontsize{18}Voltaje maximo vs Numero de pulsos')
% ax = gca;
% ax.YAxis.Exponent = -3;
% ax.XAxis.Exponent = 3;
saveas(gcf,'Voltaje_maximo_vs_Pulsos_baja.png')

```

```

% Graficamos el voltaje RMS.
figure('units','normalized','outerposition',[0 0 1 1])
plot(numero_de_pulsos,RMS,'.',numero_de_pulsos,RMS,'b');
xlabel('\fontsize{14}\_Numero\_de\_pulsos')
ylabel('\fontsize{14}\_Voltaje\_RMS\_ (V)')
title('\fontsize{18}\_Voltaje\_RMS\_vs\_Numero\_de\_pulsos')
% ax = gca;
% ax.YAxis.Exponent = -3;
% ax.XAxis.Exponent = 3;
saveas(gcf,'RMS_vs_Pulsos_baja.png')

%% Hacemos el analisis de correlacion del canal 2.
for i=1:numero_de_archivos
    y12(:,i)=xcorr(Canal_2_c(1,:),Canal_2_c(i,),'coeff');
end
for i=1:numero_de_archivos-1
    y112(:,i)=xcorr(Canal_2_c(i,:),Canal_2_c(i+1,),'coeff');
end

%Obtenemos los maximos de correlacion.
[pmax12,m12]=max(y12);
[px12,m112]=min(pmax12);
[pmax112,m21]=max(y112);
[px112,m31]=min(pmax112);

%Graficamos los resultados de correlacion.
figure('units','normalized','outerposition',[0 0 1 1])
plot(numero_de_pulsos,pmax12,'.',numero_de_pulsos,pmax12,'b');
xlabel('\fontsize{14}\_Numero\_de\_pulsos')
ylabel('\fontsize{14}\_Correlacion\_Estandar')
% ax = gca;
% ax.XAxis.Exponent = 3;
title('\fontsize{18}\_Analisis\_de\_correlacion\_vs\_Pulsos')
saveas(gcf,'Correlacion_vs_Pulsos_C2_baja.png')

figure('units','normalized','outerposition',[0 0 1 1])
plot(numero_de_pulsos(1:numero_de_archivos-1),pmax112,'.',numero_de_pulsos
    (1:numero_de_archivos-1),pmax112,'b');
xlabel('\fontsize{14}\_Numero\_de\_pulsos')
ylabel('\fontsize{14}\_Estabilidad')
% ax = gca;
% ax.XAxis.Exponent = 3;
title('\fontsize{18}\_Analisis\_de\_estabilidad\_vs\_Pulsos')
saveas(gcf,'Estabilidad_vs_Pulsos_C2_baja.png')

figure('units','normalized','outerposition',[0 0 1 1])
plot(numero_de_pulsos,Absorbancia);
xlabel('\fontsize{14}\_Numero\_de\_pulsos')
ylabel('\fontsize{14}\_Estabilidad')
% ax = gca;
% ax.XAxis.Exponent = 3;
title('\fontsize{18}\_Absorbancia\_del\_pulso\_laser\_vs\_Pulsos')
saveas(gcf,'Absorbancia_vs_Pulsos_baja.png')

```



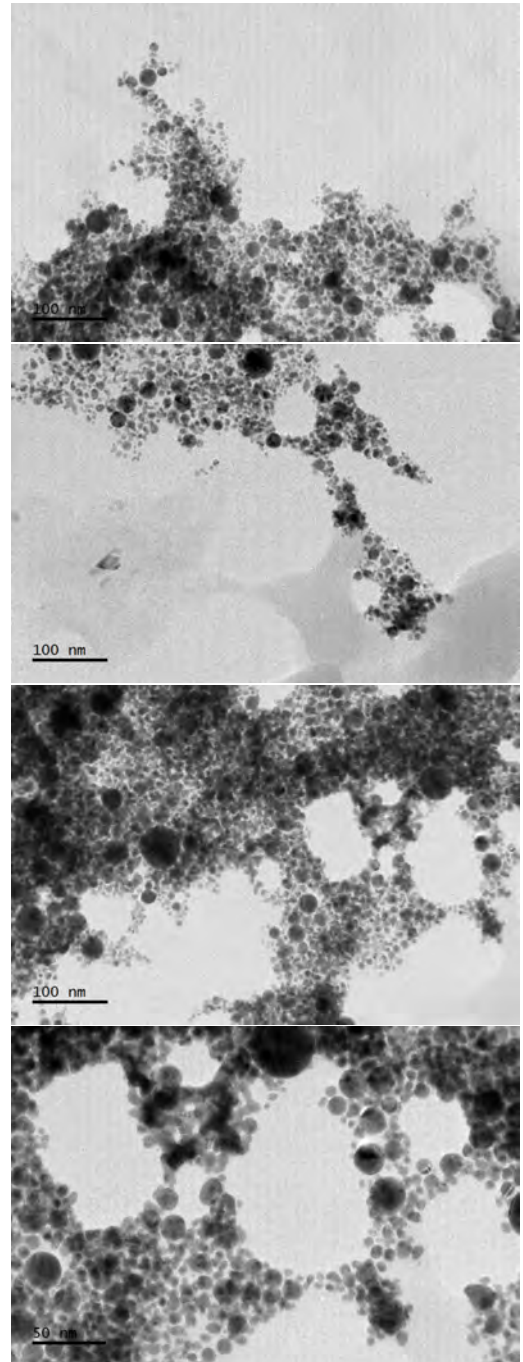
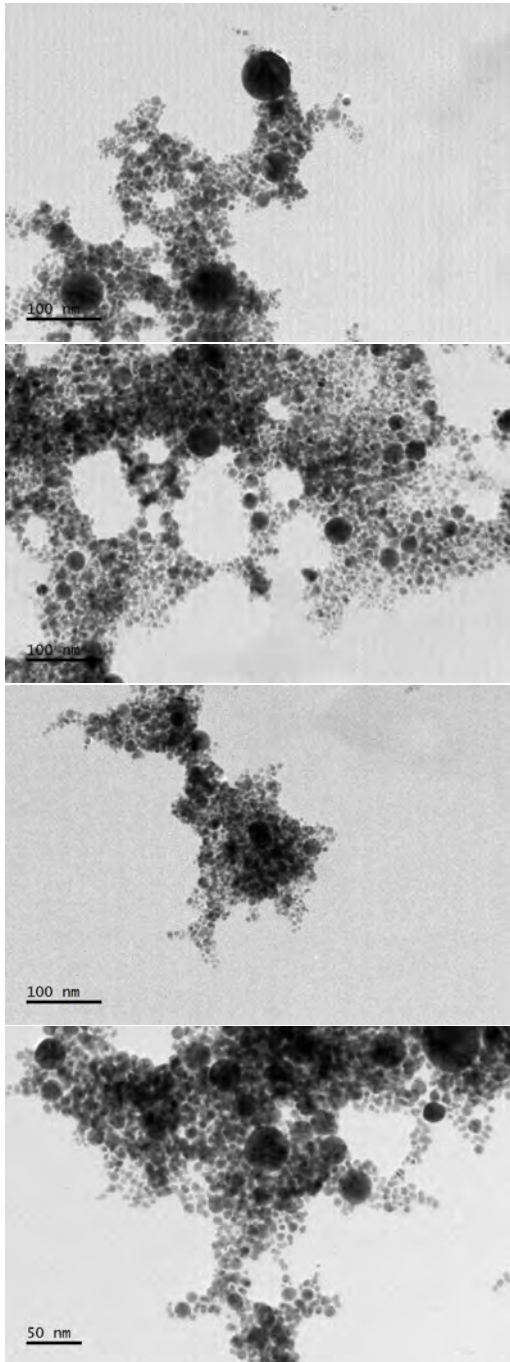
```
%% Guardamos las variables utiles.  
save Pico_a_pico_baja Pico_a_pico  
save Voltaje_maximo_baja Voltaje_maximo  
save Voltaje_minimo_baja Voltaje_minimo  
save RMS_baja RMS  
save numero_de_pulsos  
save Correlacion_baja pmax12  
save Estabilidad_baja pmax112  
save error_rms_baja error_rms
```

5.10. Micrografías adicionales

En esta sección se presentan todas las micrografías obtenidas para cada muestra y se incluyen como un complemento a las micrografías presentadas en la sección de resultados.

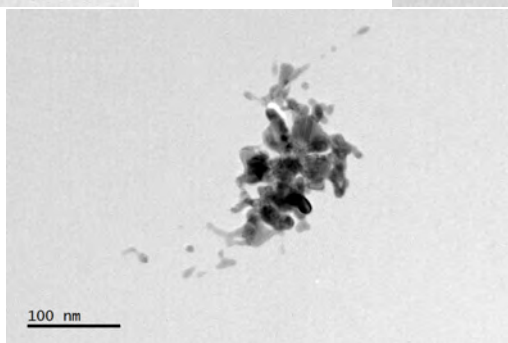
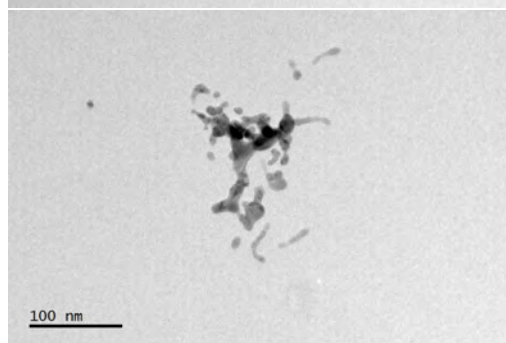
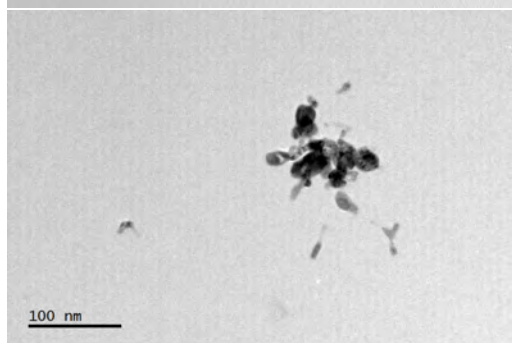
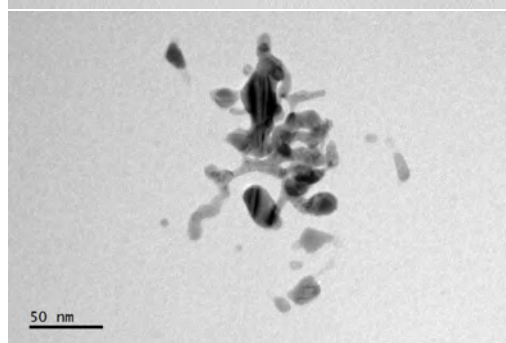
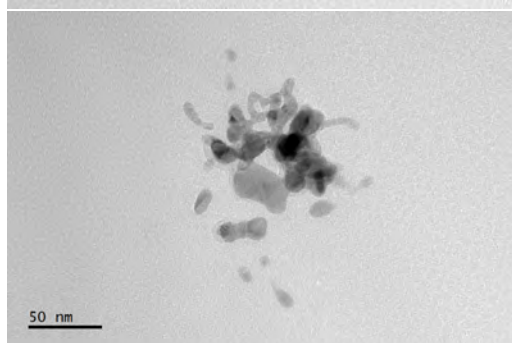
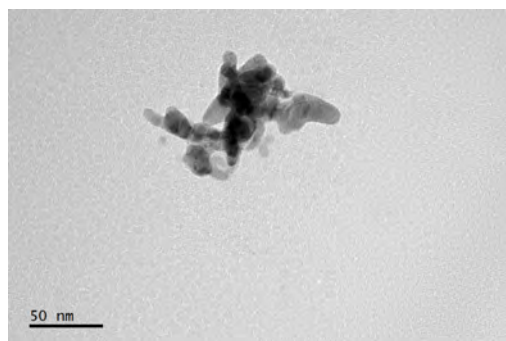
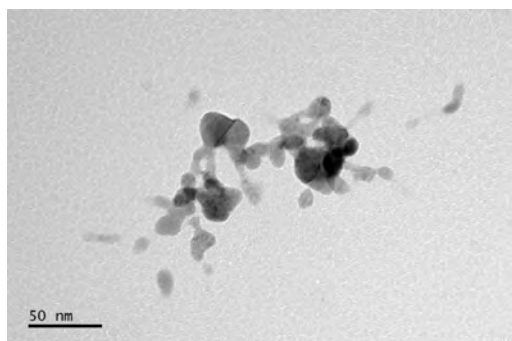
5.10.1. Muestra 1064 (TEM)

Se recuerda al lector que todas las micrografías obtenidas para la muestra 1064 fueron utilizadas para determinar la distribución de tamaño de las partículas.



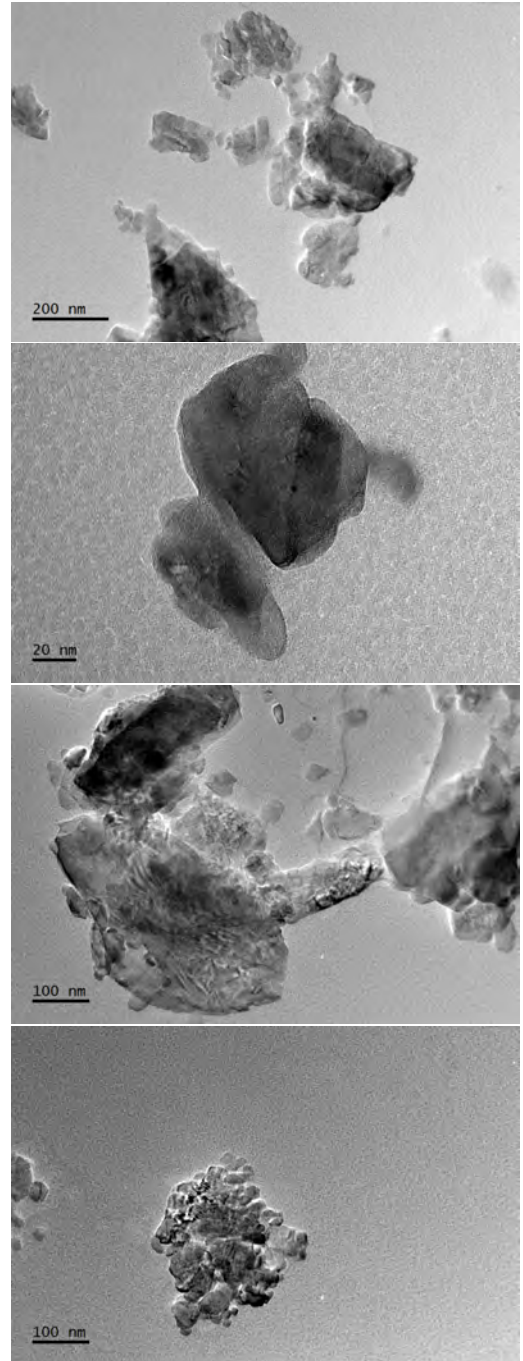
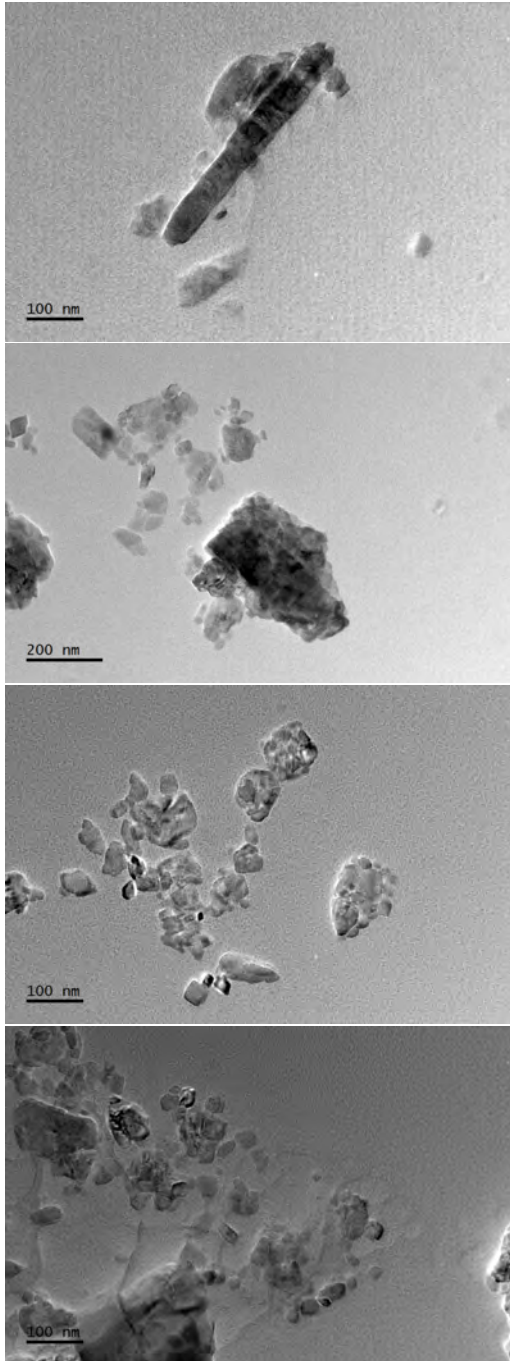
5.10.2. Muestra 532 (TEM)

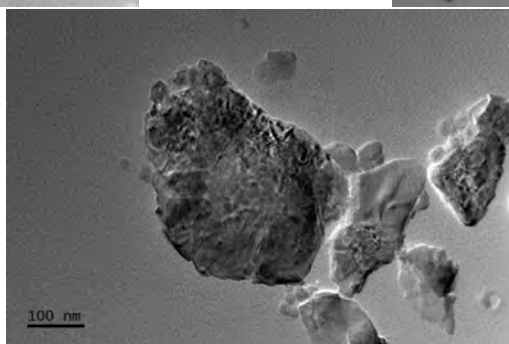
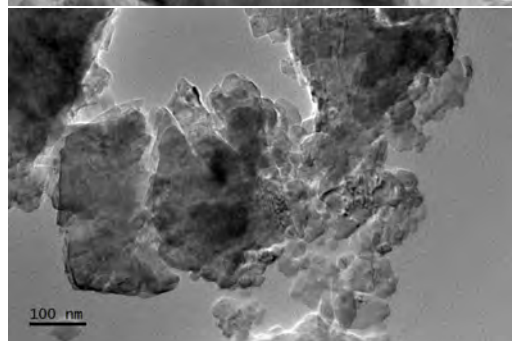
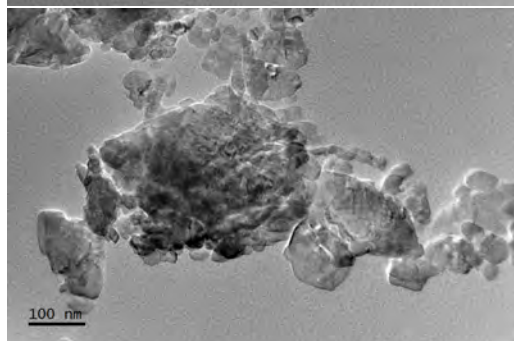
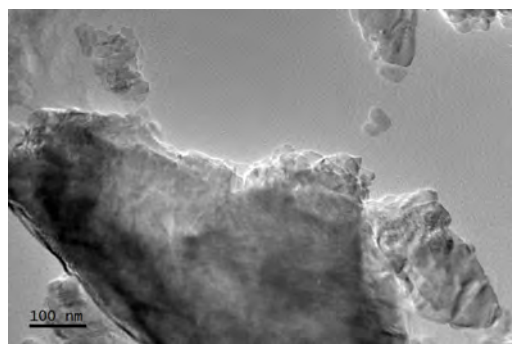
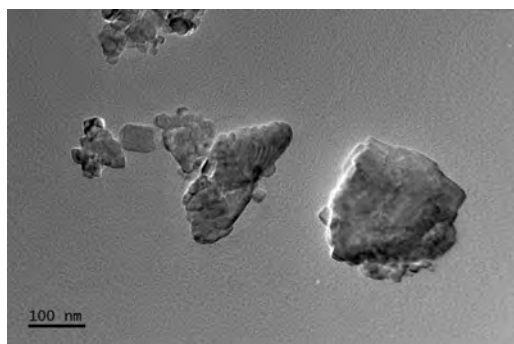
En cuanto a la muestra 532, las micrografías obtenidas no permitieron caracterizar la distribución de tamaño de las partículas.



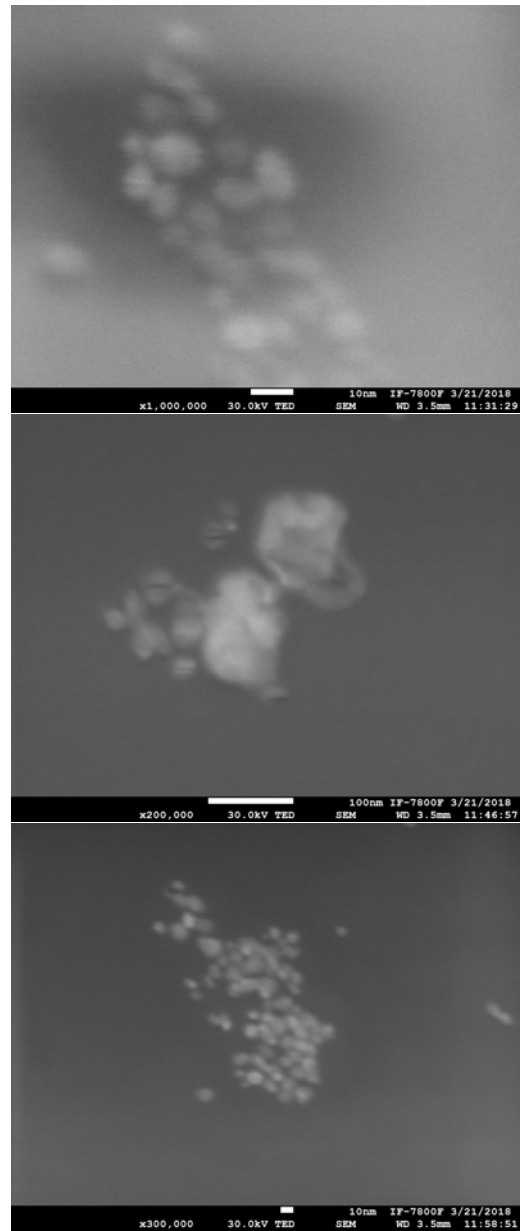
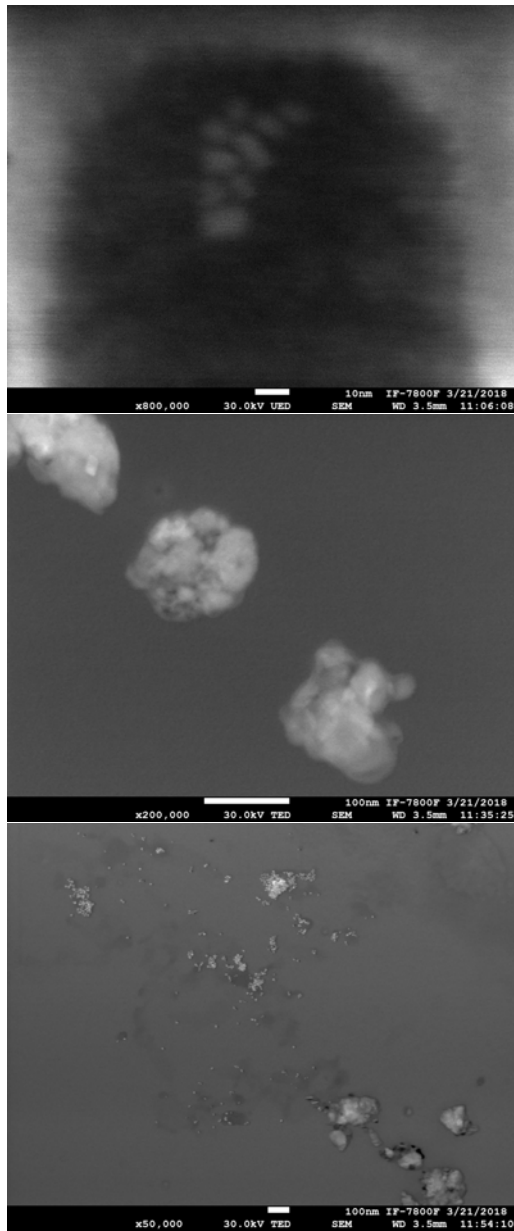
5.10.3. Muestra 355 (TEM)

En el caso de la muestra 355, las micrografías obtenidas por TEM no permitieron caracterizar la distribución de tamaño de las partículas presentes y se realizó un estudio posterior por SEM. Aunque tal estudio nos permitió constatar la producción de nanopartículas con tamaño menor a los 100 nm, la cantidad de nanopartículas presentes no es suficiente como para caracterizar su distribución de tamaño.





5.10.4. Muestra 355 (SEM)



Referencias

- [1] Matthew Rycenga, Claire M Cobley, Jie Zeng, Weiyang Li, Christine H Moran, Qiang Zhang, Dong Qin, and Younan Xia. Controlling the synthesis and assembly of silver nanostructures for plasmonic applications. *Chemical Reviews*, 111(6):3669–3712, 2011.
- [2] RM Tilaki, SM Mahdavi, et al. Stability, size and optical properties of silver nanoparticles prepared by laser ablation in different carrier media. *Applied Physics A*, 84(1-2):215–219, 2006.
- [3] Dongshi Zhang, Bilal Gokce, and Stephan Barcikowski. Laser synthesis and processing of colloids: fundamentals and applications. *Chemical Reviews*, 117(5):3990–4103, 2017.
- [4] S. Besner, A. V. Kabashin, and 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(2):269–272, 2007.
- [5] Sébastien Besner, Andrei V Kabashin, and Michel Meunier. Fragmentation of colloidal nanoparticles by femtosecond laser-induced supercontinuum generation. *Applied Physics Letters*, 89(23):233122, 2006.
- [6] Yoshie Ishikawa, Qi Feng, and Naoto Koshizaki. Growth fusion of submicron spherical boron carbide particles by repetitive pulsed laser irradiation in liquid media. *Applied Physics A*, 99(4):797–803, 2010.
- [7] Ryan M. Richards Kenneth J. Klabunde, editor. *Nanoscale Materials in Chemistry*. John Wiley & Sons, 2009.
- [8] *Nanoparticles*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1 edition, 2014.
- [9] Yunfeng Lu, Hongyou Fan, Aaron Stump, Timothy L Ward, Thomas Rieker, and C Jeffrey Brinker. Aerosol-assisted self-assembly of mesostructured spherical nanoparticles. *Nature*, 398(6724):223, 1999.
- [10] Matthew McEachran and Vladimir Kitaev. Direct structural transformation of silver platelets into right bipyramids and twinned cube nanoparticles: morphology governed by defects. *Chemical Communications*, (44):5737–5739, 2008.
- [11] Kang Hyun Park, Kwonho Jang, Hae Jin Kim, and Seung Uk Son. Near-monodisperse tetrahedral rhodium nanoparticles on charcoal: the shape-dependent catalytic hydrogenation of arenes. *Angewandte Chemie International Edition*, 46(7):1152–1155, 2007.

-
- [12] Nikhil R Jana, Latha Gearheart, Catherine J Murphy, et al. Seed-mediated growth approach for shape-controlled synthesis of spheroidal and rod-like gold nanoparticles using a surfactant template. *Advanced Materials*, 13(18):1389, 2001.
- [13] Kaushik N Thakkar, Snehit S Mhatre, and Rasesh Y Parikh. Biological synthesis of metallic nanoparticles. *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*, 6(2):257–262, 2010.
- [14] J Prasad Rao and Kurt E Geckeler. Polymer nanoparticles: preparation techniques and size-control parameters. *Progress in Polymer Science*, 36(7):887–913, 2011.
- [15] Zhongkui Hong, Rui L Reis, and Joao F Mano. Preparation and in vitro characterization of scaffolds of poly (l-lactic acid) containing bioactive glass ceramic nanoparticles. *Acta Biomaterialia*, 4(5):1297–1306, 2008.
- [16] Eugenii Katz, Itamar Willner, and Joseph Wang. Electroanalytical and bioelectroanalytical systems based on metal and semiconductor nanoparticles. *Electroanalysis*, 16(1-2):19–44, 2004.
- [17] Zu Rong Dai, Z Wei Pan, and Zhong L Wang. Novel nanostructures of functional oxides synthesized by thermal evaporation. *Advanced Functional Materials*, 13(1):9–24, 2003.
- [18] Bingsheng Yin, Houyi Ma, Shuyun Wang, and Shenhao Chen. Electrochemical synthesis of silver nanoparticles under protection of poly (n-vinylpyrrolidone). *The Journal of Physical Chemistry B*, 107(34):8898–8904, 2003.
- [19] VM Chakka, B Altuncevahir, ZQ Jin, Y Li, and JP Liu. Magnetic nanoparticles produced by surfactant-assisted ball milling. *Journal of Applied Physics*, 99(8):08E912, 2006.
- [20] Clarence Charnay, Allen Lee, Shi-Qing Man, Cristin E Moran, Corey Radloff, R Kelley Bradley, and Naomi J Halas. Reduced symmetry metallodielectric nanoparticles: chemical synthesis and plasmonic properties. *The Journal of Physical Chemistry B*, 107(30):7327–7333, 2003.
- [21] Katherine L McGilvray, Matthew R Decan, Dashan Wang, and Juan C Scaiano. Facile photochemical synthesis of unprotected aqueous gold nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society*, 128(50):15980–15981, 2006.
- [22] Guowei Yang. *Laser ablation in liquids: principles and applications in the preparation of nanomaterials*. CRC Press, 2012.
- [23] Paul Boyer, David Ménard, and Michel Meunier. Nanoclustered Co-Au Particles Fabricated by Femtosecond Laser Fragmentation in Liquids. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(32):13497–13500, 2010.
- [24] Marcus Lau. *Laser Fragmentation and Melting of Particles*. Springer, 2016.
- [25] Ksenia Maximova, Andrei Aristov, Marc Sentis, and Andrei V Kabashin. Size-controllable synthesis of bare gold nanoparticles by femtosecond laser fragmentation in water. *Nanotechnology*, 26(6):065601, 2015.
- [26] Yu-Hung Chen and Chen-Sheng Yeh. Laser ablation method: use of surfactants to form the dispersed Ag nanoparticles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 197(1):133–139, 2002.
- [27] Mildred Dresselhaus, Gene Dresselhaus, Stephen B Cronin, and Antonio Gomes Souza Filho. *Solid State Properties: From Bulk to Nano*. Springer, 2018.

-
- [28] Vasily Klimov. *Nanoplasmonics*. CRC Press, 2014.
- [29] J David Jackson. *Electrodynamics*. Wiley Online Library, 1975.
- [30] George Bekefi and Alan Hildreth Barrett. *Electromagnetic vibrations, waves, and radiation*. MIT Press, 1977.
- [31] Franco Bassani and Giuseppe Pastori Parravicini. *Electronic states and optical transitions in solids*. Pergamon, 1975.
- [32] Manuel Cardona and Y Yu Peter. *Fundamentals of semiconductors*. Springer, 2005.
- [33] Craig F Bohren and Donald R Huffman. *Absorption and scattering by a sphere*. Wiley Online Library, 1983.
- [34] Robert L Olmon, Brian Slovick, Timothy W Johnson, David Shelton, Sang-Hyun Oh, Glenn D Boreman, and Markus B Raschke. Optical dielectric function of gold. *Physical Review B*, 86(23):235147, 2012.
- [35] AV Andrade-Neto. Dielectric function for free electron gas: comparison between Drude and Lindhard models. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, 39(2), 2017.
- [36] Shuichi Hashimoto, Daniel Werner, and Takayuki Uwada. Studies on the interaction of pulsed lasers with plasmonic gold nanoparticles toward light manipulation, heat management, and nanofabrication. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 13(1):28–54, 2012.
- [37] Uwe Kreibig and Michael Vollmer. *Optical properties of metal clusters*, volume 25. Springer Science & Business Media, 2013.
- [38] Thomas Hendel, Maria Wuithschick, Frieder Kettmann, Alexander Birnbaum, Klaus Rademann, and Jorg Polte. In situ determination of colloidal gold concentrations with uv–vis spectroscopy: limitations and perspectives. *Analytical Chemistry*, 86(22):11115–11124, 2014.
- [39] Miguel A Garcia. Surface plasmons in metallic nanoparticles: fundamentals and applications. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 44(28):283001, 2011.
- [40] T. Rangel, D. Kecik, P. E. Trevisanutto, G.-M. Rignanese, H. Van Swygenhoven, and V. Olevano. Band structure of gold from many-body perturbation theory. *Phys. Rev. B*, 86:125125, Sep 2012.
- [41] Mark L Brongersma and Pieter G Kik. *Surface plasmon nanophotonics*. Springer, 2007.
- [42] Stephan Link and Mostafa A El-Sayed. Size and temperature dependence of the plasmon absorption of colloidal gold nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry B*, 103(21):4212–4217, 1999.
- [43] Luis M Liz-Marzán. Tailoring surface plasmons through the morphology and assembly of metal nanoparticles. *Langmuir*, 22(1):32–41, 2006.
- [44] I Skolnik Merrill et al. *Introduction to radar systems*. McGraw-Hill, 2001.

-
- [45] Hongqiang Wang, Kenji Kawaguchi, Alexander Pyatenko, Xiangyou Li, Zaneta Swiatkowska-Warkocka, Yukiko Katou, and Naoto Koshizaki. General bottom-up construction of spherical particles by pulsed laser irradiation of colloidal nanoparticles: A case study on cuo. *Chemistry-A European Journal*, 18(1):163–169, 2012.
- [46] Alexander Pyatenko, Hongqiang Wang, Naoto Koshizaki, and Takeshi Tsuji. Mechanism of pulse laser interaction with colloidal nanoparticles. *Laser and Photonics Reviews*, 7(4):596–604, 2013.
- [47] Prashant K Jain, Kyeong Seok Lee, Ivan H El-Sayed, and Mostafa A El-Sayed. Calculated absorption and scattering properties of gold nanoparticles of different size, shape, and composition: applications in biological imaging and biomedicine. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(14):7238–7248, 2006.
- [48] AJ Cox, Alan J DeWeerd, and Jennifer Linden. An experiment to measure Mie and Rayleigh total scattering cross sections. *American Journal of Physics*, 70(6):620–625, 2002.
- [49] Marcos A Gelesky, Alexandre P Umpierre, Giovanna Machado, Ricardo RB Correia, Wictor C Magno, Jonder Morais, Gunter Ebeling, and Jairton Dupont. Laser-induced fragmentation of transition metal nanoparticles in ionic liquids. *Journal of the American Chemical Society*, 127(13):4588–4589, 2005.
- [50] Romuald Intartaglia, Komal Bagga, and Fernando Brandi. Study on the productivity of silicon nanoparticles by picosecond laser ablation in water: towards gram per hour yield. *Optics Express*, 22(3):3117–3127, 2014.
- [51] Shuichi Hashimoto, Takayuki Uwada, Hiroshi Masuhara, and Tsuyoshi Asahi. Fabrication of gold nanoparticle-doped zeolite L crystals and characterization by optical microscopy: laser ablation-and crystallization inclusion-based approach. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(39):15089–15093, 2008.
- [52] Sébastien Besner and Michel Meunier. Femtosecond laser synthesis of AuAg nanoalloys: photoinduced oxidation and ions release. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(23):10403–10409, 2010.
- [53] Christian A Schaumberg, Markus Wollgarten, and Klaus Rademann. Metallic copper colloids by reductive laser ablation of nonmetallic copper precursor suspensions. *The Journal of Physical Chemistry A*, 118(37):8329–8337, 2014.
- [54] Annamaria Poletti, Giulio Fracasso, Giamaica Conti, Roberto Pilot, and Vincenzo Amendola. Laser generated gold nanocorals with broadband plasmon absorption for photothermal applications. *Nanoscale*, 7(32):13702–13714, 2015.
- [55] PG Kuzmin, GA Shafeev, AA Serkov, NA Kirichenko, and ME Shcherbina. Laser-assisted fragmentation of Al particles suspended in liquid. *Applied Surface Science*, 294:15–19, 2014.
- [56] Marcus Lau and Stephan Barcikowski. Quantification of mass-specific laser energy input converted into particle properties during picosecond pulsed laser fragmentation of zinc oxide and boron carbide in liquids. *Applied Surface Science*, 348:22–29, 2015.
- [57] W Liu, O Kosareva, IS Golubtsov, A Iwasaki, A Becker, VP Kandidov, and SL Chin. Femtosecond laser pulse filamentation versus optical breakdown in H₂O. *Applied Physics B*, 76(3):215–229, 2003.

-
- [58] Paul Boyer and Michel Meunier. Modeling solvent influence on growth mechanism of nanoparticles (Au, Co) synthesized by surfactant free laser processes. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(14):8014–8019, 2012.
- [59] Khaled Metwally, Serge Mensah, and Guillaume Baffou. Fluence threshold for photothermal bubble generation using plasmonic nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(51):28586–28596, 2015.
- [60] NG Semaltianos. Nanoparticles by laser ablation. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 35(2):105–124, 2010.
- [61] Nikolai Aleksandrovich Kirichenko, Il'ya Andreevich Sukhov, Georgii A Shafeev, and Mariya Evgen'evna Shcherbina. Evolution of the distribution function of Au nanoparticles in a liquid under the action of laser radiation. *Quantum Electronics*, 42(2):175, 2012.
- [62] Akinori Takami, Hideaki Kurita, and Seiichiro Koda. Laser-induced size reduction of noble metal particles. *The Journal of Physical Chemistry B*, 103(8):1226–1232, 1999.
- [63] Michael Strasser, Kenji Setoura, Uwe Langbein, and Shuichi Hashimoto. Computational modeling of pulsed laser-induced heating and evaporation of gold nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(44):25748–25755, 2014.
- [64] Etienne Boulais, Remi Lachaine, and Michel Meunier. Plasma mediated off-resonance plasmonic enhanced ultrafast laser-induced nanocavitation. *Nano Letters*, 12(9):4763–4769, 2012.
- [65] Winston A Saunders. Metal-cluster fission and the liquid-drop model. *Physical Review A*, 46(11):7028, 1992.
- [66] Ulrich Näher, S Bjørnholm, S Frauendorf, F Garcias, and C Guet. Fission of metal clusters. *Physics Reports*, 285(6):245–320, 1997.
- [67] Kunihiro Yamada, Ken Miyajima, and Fumitaka Mafuné. Thermionic emission of electrons from gold nanoparticles by nanosecond pulse-laser excitation of interband. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(30):11246–11251, 2007.
- [68] W Marbach, AN Asaad, and P Krebs. Optical absorption of solvated electrons in water and tetrahydrofuran/water mixtures. *The Journal of Physical Chemistry A*, 103(1):28–32, 1999.
- [69] Christoph Rehbock, Janina Zwartscholten, and Stephan Barcikowski. Biocompatible gold submicrometer spheres with variable surface texture fabricated by pulsed laser melting in liquid. *Chemistry Letters*, 43(9):1502–1504, 2014.
- [70] Kosuke Kawasoe, Yoshie Ishikawa, Naoto Koshizaki, Tetsuji Yano, Osamu Odawara, and Hiroyuki Wada. Preparation of spherical particles by laser melting in liquid using tin as a raw material. *Applied Physics B*, 119(3):475–483, 2015.
- [71] Takeshi Tsuji, Yuuma Higashi, Masaharu Tsuji, Hideki Fujiwara, Yoshie Ishikawa, and Naoto Koshizaki. Fabrication of spherical-shaped submicron particles of ZnO using laser-induced melting of submicron-sized source materials. *Journal of Laser Micro Nanoengineering*, 8(3):292, 2013.
- [72] H Wang, A Pyatenko, N Koshizaki, H Moehwald, and D Shchukin. Single-crystalline ZnO spherical particles by pulsed laser irradiation of colloidal nanoparticles for ultraviolet photodetection. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6(4):2241–2247, 2014.

-
- [73] Christoph Rehbock, Jurij Jakobi, Lisa Gamrad, Selina Van der Meer, Daniela Tiedemann, Ulrike Taylor, Wilfried Kues, Detlef Rath, and Stephan Barcikowski. Current state of laser synthesis of metal and alloy nanoparticles as ligand-free reference materials for nano-toxicological assays. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 5:1523, 2014.
- [74] Hongqiang Wang, Alexander Pyatenko, Kenji Kawaguchi, Xiangyou Li, Zaneta Swiatkowska-Warkocka, and Naoto Koshizaki. Selective pulsed heating for the synthesis of semiconductor and metal submicrometer spheres. *Angewandte Chemie International Edition*, 49(36):6361–6364, 2010.
- [75] Ashwini Rahul Akkineni Anja Lode Michael Gelinsky Davud Kilian, Tilman Ahlfeld. Three-dimensional bioprinting of volumetric tissues and organs. *MRS Bulletin*, 48(2):585–592, 2017.
- [76] Marcus Lau, Ina Haxhiaj, Philipp Wagener, Romuald Intartaglia, Fernando Brandi, Junji Nakamura, and Stephan Barcikowski. Ligand-free gold atom clusters adsorbed on graphene nano sheets generated by oxidative laser fragmentation in water. *Chemical Physics Letters*, 610:256–260, 2014.
- [77] Rui-Chun Luo, Chao Li, Xi-Wen Du, and Jing Yang. Direct conversion of bulk metals to size-tailored, monodisperse spherical non-coinage-metal nanocrystals. *Angewandte Chemie International Edition*, 54(16):4787–4791, 2015.
- [78] Tor Grande Svein Stølen. *Chemical Thermodynamics of Materials: Macroscopic and Microscopic Aspects*. John Wiley and Sons, 2004.
- [79] Xiangyou Li, Jianguo Liu, Xiaoye Wang, Ming Gao, Zemin Wang, and Xiaoyan Zeng. Preparation of silver spheres by selective laser heating in silver-containing precursor solution. *Optics Express*, 19(4):2846–2851, 2011.
- [80] Shinya Okamoto, Kazuhiro Inaba, Takuya Iida, Hajime Ishihara, Satoshi Ichikawa, and Masaaki Ashida. Fabrication of single-crystalline microspheres with high sphericity from anisotropic materials. *Scientific Reports*, 4:5186, 2014.
- [81] C-D Chen, Y-T Yeh, and CRC Wang. The fabrication and photo-induced melting of networked gold nanostructures and twisted gold nanorods. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 62(9-10):1587–1597, 2001.
- [82] Stephan Link, Clemens Burda, MB Mohamed, B Nikoobakht, and Mostafa A El-Sayed. Laser photothermal melting and fragmentation of gold nanorods: energy and laser pulse-width dependence. *The Journal of Physical Chemistry A*, 103(9):1165–1170, 1999.
- [83] Stephan Link, Clemens Burda, B Nikoobakht, and Mostafa A El-Sayed. Laser-induced shape changes of colloidal gold nanorods using femtosecond and nanosecond laser pulses. *The Journal of Physical Chemistry B*, 104(26):6152–6163, 2000.
- [84] Dilong Liu, Cuncheng Li, Fei Zhou, Tao Zhang, Honghua Zhang, Xinyang Li, Guotao Duan, Weiping Cai, and Yue Li. Rapid synthesis of monodisperse Au nanospheres through a laser irradiation-induced shape conversion, self-assembly and their electromagnetic coupling SERS enhancement. *Scientific Reports*, 5:7686, 2015.
- [85] Alexander Pyatenko, Munehiro Yamaguchi, and Masaaki Suzuki. Mechanisms of size reduction of colloidal silver and gold nanoparticles irradiated by Nd: YAG laser. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(21):9078–9085, 2009.

-
- [86] Vincenzo Amendola and Moreno Meneghetti. Controlled size manipulation of free gold nanoparticles by laser irradiation and their facile bioconjugation. *Journal of Materials Chemistry*, 17(44):4705–4710, 2007.
- [87] Ksenia Maximova, Andrei Aristov, Marc Sentis, and Andrei V Kabashin. Size-controllable synthesis of bare gold nanoparticles by femtosecond laser fragmentation in water. *Nanotechnology*, 26(065601), 2015.
- [88] Takeshi Tsuji, Kenzo Iryo, Yukio Nishimura, and Masaharu 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(3):201–207, 2001.
- [89] Boris N Chichkov, C Momma, Stefan Nolte, F Von Alvensleben, and A Tünnermann. Femtosecond, picosecond and nanosecond laser ablation of solids. *Applied Physics A*, 63(2):109–115, 1996.
- [90] Daniel Werner and Shuichi Hashimoto. Improved working model for interpreting the excitation wavelength-and fluence-dependent response in pulsed laser-induced size reduction of aqueous gold nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(12):5063–5072, 2010.
- [91] Laure Delfour and Tatiana E Itina. Mechanisms of ultrashort laser-induced fragmentation of metal nanoparticles in liquids: numerical insights. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(24):13893–13900, 2015.
- [92] Abubaker Hamad, Lin Li, and Zhu Liu. A comparison of the characteristics of nanosecond, picosecond and femtosecond lasers generated Ag, TiO₂ and Au nanoparticles in deionised water. *Applied Physics A*, 120(4):1247–1260, 2015.
- [93] E Akman, B Genc Oztoprak, M Gunes, E Kacar, and A Demir. Effect of femtosecond Ti:Sapphire laser wavelengths on plasmonic behaviour and size evolution of silver nanoparticles. *Photonics and Nanostructures-Fundamentals and Applications*, 9(3):276–286, 2011.
- [94] Daniel Werner, Shuichi Hashimoto, and Takayuki Uwada. Remarkable photothermal effect of interband excitation on nanosecond laser-induced reshaping and size reduction of pseudospherical gold nanoparticles in aqueous solution. *Langmuir*, 26(12):9956–9963, 2010.
- [95] Emilia Giorgetti, Maurizio Muniz-Miranda, Paolo Marsili, David Scarpellini, and Francesco Giammanco. Stable gold nanoparticles obtained in pure acetone by laser ablation with different wavelengths. *Journal of Nanoparticle Research*, 14(1):648, 2012.
- [96] Pavel Aleksandrovich Danilov, Dmitrii Al’bertovich Zayarnyi, Andrei Alekseevich Ionin, Sergei Ivanovich Kudryashov, Vasilii Nikolaevich Lednev, Sergei Vladimirovich Makarov, Sergei Mikhailovich Pershin, Andrei Andreevich Rudenko, Irina Nikolaevna Saraeva, and Vladislav Il’ich Yurovskikh. Photofragmentation of colloidal solutions of gold nanoparticles under femtosecond laser pulses in IR and visible ranges. *Quantum Electronics*, 45(5):472, 2015.
- [97] R Intartaglia, G Das, K Bagga, A Gopalakrishnan, A Genovese, M Povia, E Di Fabrizio, R Cingolani, A Diaspro, and F Brandi. Laser synthesis of ligand-free bimetallic nanoparticles for plasmonic applications. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15(9):3075–3082, 2013.
- [98] Philipp Wagener, Marcus Lau, Sandra Breitung-Faes, Arno Kwade, and Stephan Barcikowski. Physical fabrication of colloidal ZnO nanoparticles combining wet-grinding and laser fragmentation. *Applied Physics A*, 108(4):793–799, 2012.

-
- [99] E Akman, OC Aktas, B Genc Oztoprak, M Gunes, E Kacar, O Gundogdu, and A Demir. Fragmentation of the gold nanoparticles using femtosecond Ti: Sapphire laser and their structural evolution. *Optics & Laser Technology*, 49:156–160, 2013.
- [100] Reza Zamiri, Hossein Abbastabar Ahangar, and GP Drummen. Nanoparticle production for biomedical applications via laser ablation synthesis in solution. *Bioengineered Nanomaterials*, pages 241–265, 2013.
- [101] Mitsuo Kawasaki and Naoya Nishimura. 1064 nm laser fragmentation of thin Au and Ag flakes in acetone for highly productive pathway to stable metal nanoparticles. *Applied Surface Science*, 253(4):2208–2216, 2006.
- [102] Hongqiang Wang, Lichao Jia, Liang Li, Xiangyou Li, Zaneta Swiatkowska-Warkocka, Kenji Kawaguchi, Alexander Pyatenko, and Naoto Koshizaki. Photomediated assembly of single crystalline silver spherical particles with enhanced electrochemical performance. *Journal of Materials Chemistry A*, 1(3):692–698, 2013.
- [103] GX Chen, MH Hong, TC Chong, HI Elim, GH Ma, and W Ji. Preparation of carbon nanoparticles with strong optical limiting properties by laser ablation in water. *Journal of Applied Physics*, 95(3):1455–1459, 2004.
- [104] Ren-De Sun and Takeshi Tsuji. Preparation of antimony sulfide semiconductor nanoparticles by pulsed laser ablation in liquid. *Applied Surface Science*, 348:38–44, 2015.
- [105] Alexander Graham Bell. Art. xxxiv.– On the production and reproduction of sound by light. *American Journal of Science (1880-1910)*, 20(118):305, 1880.
- [106] Allan Rosencwaig and Allen Gersho. Theory of the photoacoustic effect with solids. *Journal of Applied Physics*, 47(1):64–69, 1976.
- [107] Markus W Sigrist. Laser generation of acoustic waves in liquids and gases. *Journal of Applied Physics*, 60(7):R83–R122, 1986.
- [108] D Kim, M Ye, and CP Grigoropoulos. Pulsed laser-induced ablation of absorbing liquids and acoustic-transient generation. *Applied Physics A*, 67(2):169–181, 1998.
- [109] Sergey I Kudryashov, Kevin Lyon, and Susan D Allen. Photoacoustic study of relaxation dynamics in multibubble systems in laser-superheated water. *Physical Review E*, 73(5):055301, 2006.
- [110] Tomonori Fukasawa, Hiroyuki Shinto, Hiroyuki Aoki, Shinzaburo Ito, and Masahiro Ohshima. Size-dependent effect of gold nanospheres on the acoustic pressure pulses from laser-irradiated suspensions. *Advanced Powder Technology*, 25(2):733–738, 2014.
- [111] Minghua Xu and Lihong V Wang. Photoacoustic imaging in biomedicine. *Review of Scientific Instruments*, 77(4):041101, 2006.
- [112] Yun-Sheng Chen, Wolfgang Frey, Salavat Aglyamov, and Stanislav Emelianov. Environment-dependent generation of photoacoustic waves from plasmonic nanoparticles. *Small*, 8(1):47–52, 2012.
- [113] Martín G González, Xiangjiang Liu, Reinhard Niessner, and Christoph Haisch. Strong size-dependent photoacoustic effect on gold nanoparticles by laser-induced nanobubbles. *Applied Physics Letters*, 96(17):174104, 2010.

-
- [114] Carolyn L Bayer, Seung Yun Nam, Yun-Sheng Chen, and Stanislav Y Emelianov. Photoacoustic signal amplification through plasmonic nanoparticle aggregation. *Journal of Biomedical Optics*, 18(1):016001, 2013.
- [115] Ye Liu Yan Yan Shery Huang, Duo Zhang. Bioprinting of three-dimensional culture models and organ-on-a-chip systems. *MRS Bulletin*, 48(2):593–599, 2017.
- [116] SCIENTECH, 5649 Arapahoe Avenue Boulder, Colorado 80303 U.S.A. *Vector Series Laser Power/Energy Meters*.
- [117] Sadao Adachi. *The Handbook on Optical Constants of Metals*. WORLD SCIENTIFIC, 2012.
- [118] David W Lynch and W.R. Hunter. Comments on the Optical Constants of Metals and an Introduction to the Data for Several Metals. In Edward D Palik, editor, *Handbook of Optical Constants of Solids*, pages 275 – 367. Academic Press, Boston, 1985.
- [119] Maria Wuithschick, Alexander Birnbaum, Steffen Witte, Michael Sztucki, Ulla Vainio, Nicola Pinna, Klaus Rademann, Franziska Emmerling, Ralph Kraehnert, and Jorg Polte. Turkevich in new robes: key questions answered for the most common gold nanoparticle synthesis. *ACS Nano*, 9(7):7052–7071, 2015.
- [120] Leonardo Scarabelli, Ana Sánchez-Iglesias, Jorge Pérez-Juste, and Luis M. Liz-Marzán. A “tips and tricks” practical guide to the synthesis of gold nanorods. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 6(21):4270–4279, 2015. PMID: 26538043.
- [121] Steven D Perrault and Warren CW Chan. Synthesis and surface modification of highly monodispersed, spherical gold nanoparticles of 50- 200 nm. *Journal of the American Chemical Society*, 131(47):17042–17043, 2009.
- [122] Hui Wang and Naomi J Halas. Mesoscopic Au “meatball” particles. *Advanced Materials*, 20(4):820–825, 2008.
- [123] Jeeyoung Lee and Myeongkyu Lee. Laser-induced conversion of Au powders to highly stable nanoparticles with a narrow size distribution. *The Journal of Physical Chemistry C*, 120(24):13256–13262, 2016.
- [124] Miguel Ángel Valverde Alva. *Producción de nanopartículas de plata en función de parámetros de la ablación láser en etanol*. Tesis de doctorado, UNAM, 2016.
- [125] MA Valverde-Alva, T García-Fernández, E Esparza-Alegría, M Villagrán-Muniz, C Sánchez-Aké, R Castañeda-Guzmán, MB de la Mora, CE Márquez-Herrera, and JL Sánchez Llamazares. Laser ablation efficiency during the production of Ag nanoparticles in ethanol at a low pulse repetition rate (1–10 Hz). *Laser Physics Letters*, 13(10):106002, 2016.
- [126] MA Valverde-Alva, T García-Fernández, M Villagrán-Muniz, C Sánchez-Aké, R Castañeda-Guzmán, E Esparza-Alegría, CF Sánchez-Valdés, JL Sánchez Llamazares, and CE Márquez Herrera. Synthesis of silver nanoparticles by laser ablation in ethanol: a pulsed photoacoustic study. *Applied Surface Science*, 355:341–349, 2015.
- [127] Alexander O Govorov, Wei Zhang, Timur Skeini, Hugh Richardson, Jaebeom Lee, and Nicholas A Kotov. Gold nanoparticle ensembles as heaters and actuators: melting and collective plasmon resonances. *Nanoscale Research Letters*, 1(1):84, 2006.

- [128] Alexander O Govorov and Hugh H Richardson. Generating heat with metal nanoparticles. *Nano Today*, 2(1):30–38, 2007.
- [129] ZB Wang, BS Luk'yanchuk, W Guo, SP Edwardson, DJ Whitehead, L Li, Z Liu, and KG Watkins. The influences of particle number on hot spots in strongly coupled metal nanoparticles chain. *The Journal of Chemical Physics*, 128(9):094705, 2008.
- [130] Jerrold Eldon Marsden and Anthony Tromba. *Vector calculus*. Macmillan, 2003.