



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

ESTUDIO DE LA RESPUESTA ÓPTICA NO LINEAL DE
TERCER ORDEN DE NANOPARTÍCULAS DE ORO EN
ZAFIRO: EFECTOS DE TAMAÑO Y DE FORMA

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

FÍSICO

P R E S E N T A:

OSWALDO SÁNCHEZ DENA

TUTOR: DR. JORGE ALEJANDRO REYES
ESQUEDA

2013





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.

“The organs of sense are not for enabling the soul to perceive the species of things in its sensorium, but only for conveying them thither; and God has no need of such organs, He being everywhere present to the things themselves. And since space is divisible in infinum, and matter is not necessarily in all places, it may also be allowed that God is able to create particles of matter of several sizes and figures, and in several proportions to space, and perhaps of different densities and forces, and thereby to vary the laws of Nature, and make world of several sorts in several parts of the Universe.”

OPTICS: BOOK III, Sir Isaac Newton

HOJA DE DATOS DEL JURADO

1. Datos del alumno

Oswaldo Sánchez Dena

ossdena@gmail.com

osvaldo@fisica.unam.mx

Universidad Nacional Autónoma de México

Facultad de Ciencias

Física

40705646-4

2. Datos del tutor

Dr. Jorge Alejandro Reyes Esqueda

reyes@fisica.unam.mx

3. Datos del sinodal 1

Dr. Alejandro Crespo Sosa

crespo@fisica.unam.mx

4. Datos del sinodal 2

Dr. Víctor Manuel Velázquez Aguilar

vicvela@ciencias.unam.mx

5. Datos del sinodal 3

Dra. Lis Tamayo Rivera

listamayo@gmail.com

6. Datos del sinodal 4

Dr. Carlos Torres Torres

ctorrest@ipn.mx

7. Datos del trabajo escrito

Estudio de la respuesta óptica no lineal de tercer orden de nanopartículas de oro en zafiro: efectos de tamaño y forma.

102 p

2013

AGRADECIMIENTOS

Primero y más importante que nada, quiero hacer énfasis en el siguiente hecho: si por medio de este trabajo de tesis finalmente obtengo el título de físico, y si a esto se le considera como un logro, éste, grande o pequeño, no es un logro únicamente mío. Así como cada fracaso de cada uno de los miembros de mi familia no es del miembro que directamente lo ejerce sino de toda la familia, la culminación de esta tesis ha sido un logro de todos y cada uno de los miembros de mi familia.

Dedico esta tesis a mis padres, Herminio Sánchez de León y María del Rosario Dena Rodríguez, porque no sólo me procrearon sino que también me criaron. Creo firmemente en el hecho de que nadie sabe, exactamente, cómo educar a sus hijos y estoy seguro que en el momento que yo nací, mis padres no contaban ni con la madurez ni con los medios económicos para criar a un hijo. Aun así, con base en el trabajo duro y el amor por sus hijos han formado seres humanos, si bien con muchos defectos, pero capaces de amar y de ser amados. Por esto, estaré eternamente agradecido con ustedes.

También está dedicada a mis hermanos, Andrés y Alejandra. A pesar de una diferencia de cinco años, Andrés y yo hemos tenido una relación muy estrecha, y desde el momento en que nació, ha sido una parte importantísima de mi vida. Andrés, tú has sido y serás siempre mi único mejor amigo, aquél incondicional, en quién puedo confiar ciegamente y que nunca me deseará un mal. Mi cariño por ti, Alejandra, también es incondicional. Tu fuerte carácter y determinación son grandes enseñanzas para toda la familia.

Quiero también dedicar esta tesis a la familia Durán Dena, especialmente a mi tía Adriana Dena y su hijo mayor Gilberto Durán Dena, por quienes tengo profunda estima y admiración.

Por último, esta tesis esta también dedicada a mi novia y futura esposa, Marta Graciela Guerrero Hernández. ¡Gracias Graciela por todo tu amor y comprensión! Aprovecho también este párrafo para agradecer la amistad que me ha brindado Omar, hermano de Graciela, así como la hospitalidad y tan amable trato que me han brindado sus padres, el señor Artemio Hernández Guerrero y la señora Marta Hernández Lozano.

Agradezco a todos los demás miembros de mi familia. Especialmente a mis abuelos paternos, Herminio y Elena, y maternos, Ángel y Amparo. A todos mis tíos de la familia Dena: Juana, José Ángel, Celia, Gabriela, Rodolfo, Claudia. A mis tíos Manuel y Salvador Sánchez y a sus respectivas familias por su estrecha relación que han tenido con mi familia.

Antes de agradecer a mis amigos y compañeros, quisiera agradecer a mi tutor, el Dr. Jorge Alejandro Reyes Esqueda. Gracias por confiarme este trabajo y por ser, en efecto, un tutor y no un amigo. Así como es absolutamente necesario que un padre no sea amigo de su hijo para poder educarlo propiamente, el Dr. Reyes me ha venido formando en el ámbito profesional sin necesidad de llevar nuestra relación a un nivel personal. Gracias por todo esto y por su paciencia. Espero que una vez concluida mi formación, podamos ser buenos amigos.

Agradezco también a mis sinodales, Dr. Alejandro Crespo Sosa, Dr. Víctor Manuel Velázquez Aguilar, Dra. Lis Tamayo Rivera y el Dr. Carlos Torres Torres por tomarse el tiempo de revisar esta tesis.

Es preciso también reconocer las enseñanzas y el apoyo brindados por la Dra. Tamayo, quien durante su estancia post-doctoral en el Laboratorio de Óptica de Superficies, fue de trascendental importancia en mi formación como

físico experimental. Su experiencia con la técnica de bombeo-prueba fue de gran ayuda para la implementación de esta técnica dentro de esta tesis. Asimismo, el apoyo del Dr. Alejandro Crespo ha sido fundamental para el desarrollo de esta tesis pues gracias a su trabajo, dirigido a la fabricación y caracterización (por medios no ópticos) de materiales compuestos de nanopartículas metálicas embebidas en un medio dieléctrico, se contó con las muestras que fueron estudiadas en este trabajo de tesis.

Quiero agradecer a todos mis compañeros del Laboratorio de Óptica de Superficies: Luis Carlos Méndez Reséndiz, el “Dr.” Jhovani Bornacelli, Erika Colín – *la capi-*, Juan Gómez, Pablo Ernesto Mota Santiago, la Dra. Beatriz de la Mora y la Dra. Emma García Ramírez. En particular, he formado una buena amistad con Luis Carlos y el “Dr.” Jhovani, mejor conocidos como “Los Manes” y, a quienes agradezco, entre otras cosas, las ricas pláticas que hemos tenido juntos y por separado acerca de temas como ciencia, literatura, cine, filosofía e historia, etcétera. Quiero agradecer al M. en C. Roberto Carlos Fernández Hernández por su amistad y primeras enseñanzas en lo referente a la técnica Z-scan por transmisión. También a todas las grandes amistades que he formado en la universidad: David Israel Raymundo –*uglysexy-*, Omar Corona Tejeda –*el Vera-*, Alden Omar Luna Zuñiga –*el diente chulo-*, Ezequiel Ordoñez Flores, Iván Salgado García, Benito Licona, Hiram Hernández Flores, Isaac Jacob Reynoso Rojas. A mis compañeros de clase: Alejandro, Yessenia, Silvia, Erasto, Omar Franca, Miguel, Gaby y Youssef.

Agradezco igualmente aquellos profesores de la Facultad de Ciencias que tuvieron un gran impacto en mis estudios: Fís. Andrés Valentín Porta Contreras, Dr. Enrique Yépez Mulia, Dr. Jorge Fujioka Rojas, Dr. Eugenio Ley Koo, Dr. Víctor Manuel Romero Rochín y el Dr. Miguel Alcubierre Moya.

Por su ayuda en la operación del acelerador Pelletron, doy gracias a los técnicos del Pelletron, Karim López Guzmán, Francisco Jaimes Beristain y Mauricio Escobar Reyes; a Juan Gabriel Morales Morales por su ayuda con la preparación de las muestras.

Por último, quiero agradecer también a los proyectos del ICyTDF PICCT08-80 y CONACyT 102937 y 123143, mediante los cuales se mantiene funcionando el acelerador Pelletron, al proyecto DGAPA-PAPIIT IN108113 por su apoyo para el “Estudio de la deformación de nanopartículas metálicas en zafiro”, así como al apoyo económico brindado por el proyecto DGAPA-PAPIIT IT102013, durante la etapa final del desarrollo de este trabajo.

CONTENIDO

HOJA DE DATOS DEL JURADO	I
AGRADECIMIENTOS	II
CONTENIDO	IV
ACRÓNIMOS	VII
NOTACIÓN	IX
RESUMEN	XIV

PARTE I

PANORAMA GENERAL

ESTRUCTURA DE LA TESIS

MARCO TEÓRICO.....	1
Prólogo.....	2
Introducción.....	2
Estructura de la tesis.....	7
Capítulo 1	
Óptica no lineal.....	8
1-1 Precisando la noción de fenómeno óptico no lineal.....	10
1-1-1 Descripción clásica.....	10
1-1-2 Descripción cuántica.....	13
1-2 Procesos ópticos no lineales de tercer orden.....	15
1-3 Biestabilidad óptica.....	19
1-4 La conmutación enteramente óptica vía el efecto Kerr óptico.....	20
Capítulo 2	
Plasmónica.....	23
2-1 Plasmones de superficie.....	24
2-2 El modelo de Drude.....	25
2-3 Óptica de campo cercano.....	26
2-4 Nanopartículas metálicas y la relevancia de su respuesta óptica lineal: resonancias del plasmón de superficie (localizado).....	29

PARTE II

TÉCNICAS Y MÉTODOS EXPERIMENTALES

DESARROLLOS EXPERIMENTALES.....	33
Capítulo 3	
Técnicas y métodos experimentales.....	34
3-1 Respuesta óptica lineal.....	34
3-1-1 Absorción óptica.....	34
3-1-2 Determinación de la presencia de nanopartículas de oro.....	37
3-2 Respuesta óptica no lineal.....	38
3-2-1 La técnica Z-scan por transmisión.....	38
3-2-2 El método de la navaja.....	44
3-3 Dinámica de la absorción óptica no lineal.....	47
Capítulo 4	
Desarrollos experimentales.....	49
4-1 Formación y caracterización de nanopartículas metálicas.....	49
4-2 Absorción óptica.....	50
4-3 Respuesta óptica no lineal.....	51
4-4 Dinámica de la absorción óptica no lineal.....	53

PARTE III

PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS.....	55
Capítulo 5	
Resultados.....	56
5-1 Absorción óptica.....	56
5-1-1 Nanopartículas esféricas.....	56
5-1-2 Nanopartículas deformadas.....	57
5-2 Radio de la cintura del haz enfocado.....	58
5-3 Respuesta óptica no lineal.....	60
5-3-1 Nanopartículas esféricas.....	60
5-3-2 Nanopartículas deformadas.....	64
5-4 Dinámica de la respuesta óptica no lineal en los sistemas Au:Al ₂ O ₃ isótropos.....	67

Conclusiones y perspectivas.....	69
<u>BIBLIOGRAFÍA</u>	71
<u>APÉNDICES</u>	
Apéndice 1	
Generalidades acerca de la naturaleza de la luz.....	77
Apéndice 2	
Procesos ópticos no lineales de segundo orden.....	83
Apéndice 3	
Estructura de bandas y transiciones electrónicas.....	85

ACRÓNIMOS

(En orden alfabético)

ANL	absorción no lineal: 6, 18, 20, 22, 23, 34, 39, 40, 42-44, 47, 48, 53, 61-70
CA	con apertura: 6, 7, 18, 22, 39-43, 51-53, 56, 60, 61, 65, 66, 69
CANL	coeficiente de absorción no lineal: 18, 34, 38, 42, 44, 56-58, 62, 63, 66, 67
CCD	“Charged Coupled Device”: 45
CEO	conmutación enteramente óptica: 4-7, 18, 20, 22, 23, 67, 69
CO	campo óptico: 8-10, 12-14, 16, 19, 20
DEO	dispositivo enteramente óptico: 4-7, 20, 22, 23, 67, 69, 70
DO	densidad óptica: 36
EKO	efecto Kerr óptico: 7, 16, 17, 20, 21, 40, 47, 67, 68
EM	electromagnético(a): 4, 5, 8-10, 13, 15, 23-30, 34, 35, 77, 79, 80, 81, 83, 84
E/O	electrónica-óptica: 3, 4
FDMs	figuras de mérito: 6, 7, 23, 56, 67
FO	fibra óptica: 3, 4, 37
IFUNAM	Instituto de Física de la UNAM: 15
IRNL	índice de refracción no lineal: 16, 17, 34, 38, 41, 43, 53, 56-58, 62, 63, 66
NPs	nanopartículas: 5-7, 10, 15, 22-24, 29-32, 34-38, 49-53, 56-58, 60-70, 86
OL	óptica lineal: 7-10, 29, 31, 57, 69
ONL	óptica no lineal: 5-11, 15, 18, 21-24, 29, 34, 47, 52, 69
OPG	“optical parametric generator”: 57, 70
O/E	óptica-electrónica: 3, 4
PONL	proceso óptico no lineal: 7, 10, 12, 14-20, 22, 40, 43, 47, 57, 84
PPS	plasmón polaritón de superficie: 7, 23-26, 28, 29
PS	plasmón de superficie: 7, 24-26, 28, 29

PsSL	plasmones de superficie localizados: 23
RBS	“Rutherford Backscattering Spectroscopy”: 34, 40, 50
RNL	refracción no lineal: 6, 18, 20, 22, 23, 39-44, 47, 61-67, 69
RONLTO	respuesta óptica no lineal de tercer orden: 5, 6, 22, 34, 38, 44, 51-53, 57, 58, 62, 64, 66, 69, 70
RPS	resonancia del plasmón de superficie: 5-7, 23, 24, 29, 31, 32, 36, 44, 57, 58, 66, 69, 70, 86
SA	sin apertura: 6, 18, 22, 39, 42-44, 52, 53, 56, 60, 61, 65, 66
SERS	“Surface Enhanced Raman Spectroscopy”: 5
SI	Sistema de Unidades Internacional: 11, 78
TE	transversal eléctrico: 27, 28
TEM	“Transmission Electron Microscopy”: 37, 50
TM	transversal magnético: 27

NOTACIÓN

(En orden de aparición)

Introducción

Au:Al ₂ O ₃	materiales nanoestructurados de NPs de oro (Au) embebidas en una matriz de zafiro (Al ₂ O ₃), sintetizados mediante la técnica de implantación de iones
Ag	plata
Cu	cobre

Capítulo 1

λ	longitud de la onda de la luz
$\tilde{\mathbf{E}}$	campo eléctrico
$\tilde{\mathbf{P}}$	polarización eléctrica total de un medio
\mathbf{p}	momento dipolar eléctrico
$\tilde{\mathbf{P}}_L$	polarización eléctrica lineal de un medio
$\tilde{\mathbf{P}}_{NL}$	polarización eléctrica no lineal de un medio
ϵ_0	permitividad eléctrica en el vacío
$\chi^{(1)}$	susceptibilidad eléctrica lineal
$\chi^{(2)}$	susceptibilidad óptica no lineal de segundo orden
$\chi^{(3)}$	susceptibilidad óptica no lineal de tercer orden
E_{at}	campo eléctrico dentro de un átomo
e	carga del electrón
a_0	radio de Bohr
$\chi_{ijk}^{(2)}(\omega_n + \omega_m, \omega_n, \omega_m)$	tensor de susceptibilidad de segundo orden
$\chi_{ijkl}^{(3)}(\omega_o + \omega_n + \omega_m, \omega_o, \omega_n, \omega_m)$	tensor de susceptibilidad de tercer orden
n	índice de refracción de un medio
c	velocidad de la luz en el vacío
p	momento lineal (fotón)
\hbar	$\frac{h}{2\pi}$, en donde h es la constante de Planck

τ	tiempo de vida del estado virtual (relación de incertidumbre de Heisenberg)
ΔE	diferencia de energía entre el estado virtual de una molécula y su estado excitado más cercano a éste (relación de incertidumbre de Heisenberg)
$ 0\rangle$	estado base de un sistema cuántico de dos niveles
$ 1\rangle$	estado excitado de un sistema cuántico de dos niveles
ω	frecuencia de oscilación de la luz, relacionado con λ por medio de $\omega = \frac{c}{\lambda}$
n_0	índice de refracción lineal
n_2	índice de refracción no lineal
I	irradiancia
$Re\{\chi^{(3)}\}$	parte real de la susceptibilidad óptica no lineal de tercer orden
CS_2	disulfuro de carbono
$\Delta\Phi$	cambio de la fase óptica no lineal de un haz incidente en un medio no lineal
L_{eff}	longitud efectiva de la muestra
L	espesor de la muestra
α	absorción total de un medio no lineal
α_0	coeficiente de absorción lineal
β	coeficiente de absorción no lineal
$Im\{\chi^{(3)}\}$	parte imaginaria de la susceptibilidad óptica no lineal de tercer orden
I_s	irradiancia de saturación
r	coeficiente de reflexión de un divisor de haz
t	coeficiente de transmisión de un divisor de haz
R	reflectancia
T	transmitancia
W	FDM de un fotón (relevante para la realización de la CEO)
T	FDM de dos fotones (relevante para la realización de la CEO)
γ_d	constante de amortiguamiento debida a una dispersión de electrones (en el modelo de Drude)

Capítulo 2

m_e	masa efectiva del electrón (en el modelo de Drude)
\mathbf{E}_0	amplitud del campo eléctrico aplicado (en el modelo de Drude)
ω	frecuencia angular del campo eléctrico aplicado (en el modelo de Drude)
ϵ_D	función dieléctrica de Drude
ϵ_b	función dieléctrica del medio de referencia de fondo
ω_p	frecuencia del plasma (gas de electrones)
\mathbf{k}	vector de propagación de la onda (luz)
$\epsilon(\omega, a)$	función dieléctrica de una NP metálica esférica de radio a , según la teoría de Mie
$\epsilon_{exp}(\omega)$	función dieléctrica medida experimentalmente para el metal en bulto
$\frac{1}{\tau}$	constante de amortiguamiento debida a la dispersión de los electrones por los iones
$\frac{1}{\tau(a)}$	término de amortiguamiento debido a la dispersión de los electrones por la superficie de la partícula
v_F	velocidad de Fermi

Capítulo 3

α_{ext}	coeficiente de extinción
C_{abs}	sección eficaz de absorción
C_{dis}	sección eficaz de esparcimiento
DO	densidad óptica
Z_0	longitud de Rayleigh
ω_0	radio de la cintura del haz enfocado
S	fracción de luz transmitida en el plano de la apertura
r_a	radio de la apertura
ω_a	radio del haz de luz en el plano de la apertura
T_{CA}	transmitancia medida en el plano de la apertura en presencia de la apertura y de la muestra (colocada en una posición fuera de la longitud de Rayleigh)

T_{SA}	transmitancia medida en el plano de la apertura con la apertura completamente abierta y en presencia de la muestra (colocada en una posición fuera de la longitud de Rayleigh)
$ \Delta\Phi_0 $	magnitud en el cambio de la fase óptica de la luz, a partir de la configuración Z-scan CA
ΔT_{p-v}	diferencia entre la transmitancia normalizada del pico (T_p) y del valle (T_v)
I_0	irradiancia pico
τ	duración del pulso (26 ps)
z	posición relativa de la muestra en la técnica Z-scan por transmisión
$G(x, y)$	función que describe el perfil espacial de un haz de luz láser gaussiano
I	valor máximo de $G(x, y)$
$\frac{1}{\rho}$	radio al cual $G(x, y)$ decae 1/e su valor máximo I
$R(x_b)$	función de respuesta normalizada en el método de la navaja
x_b	posición relativa de la navaja
$N(\xi)$	distribución de probabilidad Normal
$f(\xi)$	función analítica de Khosrofian y Garetz para la generación de los valores de ξ
d	diámetro de la cintura del haz enfocado
$t = t_1 + t_2$	tiempo de vida efectivo en la técnica de bombeo-prueba
Δt	tiempo de retraso en la técnica de bombeo-prueba
Δd	distancia recorrida por el haz de prueba

Apéndices

E	vector eléctrico
B	inducción magnética
J	corriente eléctrica
D	vector de desplazamiento
H	vector magnético
P	vector de polarización
M	vector de magnetización
$\chi_m^{(1)}$	susceptibilidad lineal magnética

$\epsilon^{(1)}$	constante dieléctrica lineal
$\mu_m^{(1)}$	permeabilidad magnética lineal
u	densidad de energía del campo EM
W	energía total del campo EM (contenida en un volumen V)
\mathbf{S}	vector de Poynting

RESUMEN

El presente trabajo se inscribe en la línea de investigación que ha tomado el Grupo de Análisis y Modificación de Materiales con Aceleradores de Iones (GAMMAI). Dicho grupo ha explorado y evaluado la respuesta óptica, tanto en régimen lineal como no lineal, en toda una gama de materiales para su posible explotación en dispositivos tecnológicos, que hacen uso de conmutadores ópticos, y en el manejo de la información a través de métodos cuánticos.

Esta es una investigación de carácter experimental, cuyo objetivo concreto es estudiar respuesta óptica no lineal de tercer orden de materiales compuestos, es decir sintetizados con base en nanopartículas de oro embebidas en una matriz de zafiro por medio de la técnica de implantación de iones, en función del tamaño y la forma de las nanopartículas. El tamaño de las nanopartículas se varió controlando el tiempo del tratamiento térmico efectuado en atmosfera reductora para cada muestra, después de la implantación de iones. De esta manera se obtuvieron tres diferentes sistemas Au:Al₂O₃ isótropos con nanopartículas de oro esféricas de radio promedio de 5.1, 13.4 y 14.2 nm. La forma de las nanopartículas se cambió de esférica a esferoide-prolata por medio de una irradiación de iones Si³⁺ efectuada sobre NPs esféricas con un radio promedio de 7nm, previo a la deformación. Esto es un sistema Au:Al₂O₃ anisótropo, compuesto de nanopartículas de oro deformadas, las cuales quedan orientadas en la dirección del haz de iones de silicio; teniendo así, una dependencia de la respuesta óptica, lineal y no lineal, de la dirección y la polarización de la luz incidente.

Con respecto al estudio óptico, los resultados experimentales obtenidos a partir de mediciones Z-scan realizadas con pulsos de luz láser de 26ps y con una longitud de onda 532nm (cercana a las resonancias del plasmón de superficie de los sistemas), reflejan una absorción no lineal negativa que incrementa con el tamaño, y una refracción no lineal positiva independiente del tamaño de las nanopartículas esféricas. Asimismo, para el caso de las nanopartículas deformadas existe una dependencia en la polarización de la luz incidente: absorción no lineal negativa (nula) cuando la luz incidente está linealmente polarizada y paralela al eje menor (mayor) de las nanopartículas, y en cuanto a la refracción no lineal, ésta es nula (positiva) bajo las mismas condiciones experimentales apenas descritas. Por último, bajo las condiciones experimentales de excitación del eje mayor, el sistema anisótropo satisface la calidad y características de aquellos materiales que podrían ser utilizados como futuros dispositivos enteramente ópticos, a saber, un material que posea tanto una pequeña absorción lineal y no lineal como una gran refracción no lineal, así como una relajación temporal ultra-rápida de estas cantidades.

PARTE I

PANORAMA GENERAL

ESTRUCTURA DE LA TESIS

MARCO TEÓRICO

Prólogo

El conocimiento científico y sus aplicaciones son cruciales para el desarrollo económico de las sociedades modernas. La revolución industrial, ocurrida en la segunda mitad del siglo XVIII y principios del siglo XIX, generó en Inglaterra y en el resto de Europa un conjunto de transformaciones sociales, económicas y tecnológicas, reemplazando la economía basada en la agricultura y el trabajo manual, por otra dominada por la industria y la mecanización. Durante la segunda mitad de ese mismo siglo se desarrolló otra gran revolución tecnológica: el invento del transistor, seguido por el de los circuitos integrados, permitiendo un avance vertiginoso de la industria electrónica así como de la computación. Por otra parte, la necesidad de estas mismas industrias en reducir el tamaño de sus dispositivos está dando origen a lo que parece ser una nueva revolución tecnológica: la de las *nanociencias* y la *nanotecnología*.

La nanociencia es el estudio de los procesos que ocurren en las estructuras del tamaño entre 1 y 100 nanómetros, las cuales se conocen como nanoestructuras. Por su parte, la nanotecnología es el área de investigación que estudia, diseña y fabrica materiales a escalas nanoscópicas y los usa para alguna aplicación práctica. En la nanotecnología se conjuntan la física, la biología, la química, la ingeniería y las ciencias sociales y su objetivo es comprender, caracterizar, manipular y explotar las características físicas de la materia a la nanoescala, para generar innovaciones tecnológicas teniendo en consideración un impacto social y ambiental. Las áreas en las que la nanotecnología tiene aplicaciones potenciales son muy variadas, como en la industria farmacéutica, de cosméticos, de construcción, de comunicaciones, electrónica y de computación, automotriz y aeroespacial, por mencionar algunas. Se trata de una tecnología clave que constituye una de las áreas que aportará el mayor desarrollo en el siglo XXI, que será el detonante de un nuevo desarrollo tecnológico a nivel mundial equiparable a la revolución industrial del siglo XVIII¹, debido a que las posibilidades de creación de nuevos materiales y dispositivos a partir de átomos y moléculas parecen ilimitadas [1].

Comprender las propiedades de sistemas físicos a escalas nanoscópicas es un reto teórico que se acomete por la gran utilidad que han demostrado tener en las aplicaciones tecnológicas y por las promesas que ofrecen para el futuro. La interdisciplinariedad que se requiere para abordar los problemas de la nanotecnología es abrumadora y las aplicaciones de esta disciplina abarcan prácticamente todos los aspectos de la sociedad moderna. Estando la óptica actual en expansión e inmersa en un ambiente de desarrollo acelerado en lo referente a nanotecnología, no sorprende que ésta sea una disciplina medular de los estudios en nanociencia.

Introducción

La idea de tener mayor capacidad de cómputo en dispositivos electrónicos cada vez más pequeños y ligeros se ha permeado de manera natural en la cultura e idiosincrasia del hombre del siglo XXI. Basta admitir el impacto reciente que ha logrado tener en nuestra vida cotidiana la emergente tecnología de los *teléfonos inteligentes* o

¹Se estima, que en el año 2015, los productos que incorporen desarrollos nanotecnológicos contribuirán a la economía global con un mercado de mil millones de dólares anuales; esto generará alrededor de dos millones de empleos en todo el orbe [2].

smartphones para entender que la noción moderna de progreso en el ámbito científico y tecnológico, en gran medida, se une a la tendencia actual de miniaturización de dispositivos de uso común. Actualmente los microprocesadores de punta utilizan transistores ultra-rápidos con dimensiones alrededor de los 22nm; sintetizar transistores cada vez más rápidos y diminutos se ha convertido en una empresa relativamente sencilla². Empero, el nuevo reto tecnológico consiste en transportar las señales electrónicas de una frontera del microprocesador, cuyas dimensiones pueden ser de algunos centímetros, a otra.

Los microprocesadores manipulan y transportan hoy día señales electrónicas por medio de alambres de cobre conectados entre sí, y a diferencia de los transistores para los cuales el rendimiento mejora a menor escala, en cuestión de tiempo el ajuste en dimensiones podría llegar a ser insuficiente para realizar las conexiones necesarias de un número de transistores que crece dramáticamente conforme a la Ley de Moore³. Dicha insuficiencia representaría una limitante sustancial en la rapidez de procesamiento de información; una limitante que se ha vuelto más evidente en la última década conforme la tasa anual de frecuencia de reloj en los procesadores ha venido disminuyendo de manera significativa [3,4]. Y es que esta no tan aparente “lerez” para procesar información resulta obvia cuando recordamos uno de los grandes logros de la tecnología moderna: el uso de fibras ópticas como medio de transporte de información digital. Esta es la tecnología que ha revolucionado la industria de las telecomunicaciones y que ha desempeñado un papel importante en el advenimiento de la era de la información.

Para visualizar esta obviedad, primero tengamos presente que hoy por hoy el globo terráqueo se encuentra cubierto por fibras ópticas (FO) que mediante la canalización de pulsos de luz, transmiten vastas cantidades de datos que llevan desde correos electrónicos hasta transferencias continuas (“*streaming*”) de video. La transmisión de información a través de FO es digital: cuando aparece un “uno” en un código binario que deseamos transmitir de una locación a otra (distancias medidas en kilómetros), se envía un pulso luminoso a través de la FO y cuando aparece un “cero” se mantiene apagada la fuente de luz. Así, aparte de la capacidad pantagruélica que poseen las FO para acarrear datum, estas lo hacen a velocidades extraordinariamente altas, ni siquiera pensadas para sus antecesores, los alambres de cobre y cables coaxiales⁴. En cambio la información transferida de un ordenador a otro se sigue procesando y movilizándolo (ya dentro de estos) a la antigua, es decir, sin explotar la enorme ventaja que tienen los fotones –la unidad básica de la luz- de viajar mucho más rápido que los electrones, teniendo pues un conglomerado *híbrido* de dispositivos que transportan (unos) y procesan (los otros) información a velocidades significativamente desiguales⁵. Esto, para fines de diseño de redes de telecomunicaciones necesariamente implica el tener que lidiar con conversiones de señales tipo óptica-electrónica (O/E) y electrónica-óptica (E/O): una señal lumínica proveniente de la FO 1 llega al destino A y es convertida a una señal electrónica, la cual pasa por un centro de control donde es reconvertida a una señal lumínica que emprende su camino por la FO 2 hacia el destino B... Una serie de procesos que sin lugar a duda merman la potencial rapidez del “*networking*” e incrementa su

²Microprocesadores Ivy Bridge, desarrollados en 2012 por Intel Corporation.

³La ley de Moore establece que el número de transistores en un circuito integrado (microprocesador) se duplica aproximadamente cada dos años: los microprocesadores 16-Core SPARC T3 del 2010 cuentan con aproximadamente mil millones de transistores, en contraste con los Ivy Bridge cuyo número asciende hasta cinco mil millones.

⁴Para tener una idea de la rapidez con que las fibras ópticas desplazaron a los cables metálicos de las telecomunicaciones, es interesante observar que el séptimo cable submarino TransAtlántico (el TAT-7) colocado en 1983 era metálico, mientras que el siguiente cable transatlántico (el TAT-8), que se puso en operación en 1988, ya era de fibras ópticas [5].

⁵A estos híbridos en la literatura, abundante en la lengua inglesa, se les denota como “*optoelectronic devices*” y juegan un papel central en los “*Fiber-Optic Communication Systems*” [6-9].

consumo de energía y costo. Procesos innecesarios que hoy día exacerbaban al problema bien conocido y denotado en inglés como “ *the electronic bottleneck*”⁶, que nos invita a remplazar a los dispositivos electrónicos por *dispositivos fotónicos* –que guían y manipulan la luz, especialmente en los espectros visible e infrarrojo cercano– haciendo el prospecto de procesar información con fotones extremadamente tentador.

La visionaria iniciativa de *controlar luz con luz* tiene sus raíces en la fotónica, un término que se empezó a utilizar a finales de la década de los ochenta para englobar a las disciplinas de la óptica moderna cuyas principales ramas de estudio convergen en la generación, transmisión, detección y modulación de fotones: electro-óptica, optoelectrónica, electrónica cuántica, óptica cuántica y “*lightwave technology*” [11]. El surgimiento de este campo de estudio se debe principalmente al uso de luz láser en investigación científica y desarrollo tecnológico; con el advenimiento de esta fuente de luz brillante, monocromática y coherente, nacieron nuevas oportunidades para hacer uso de la luz, de las cuales quizás la más notable es la adopción de la luz como un portador de información. Mas la fotónica no se limita, también explora las formas de utilizar los fotones para procesar y almacenar información. En efecto, un *circuito óptico integrado* puede, en principio, ser construido con un nuevo tipo de materiales, llamados *cristales fotónicos no lineales* – arreglos periódicos (a escalas nanoscópicas) de materiales dieléctricos tales que al interactuar con luz cambian, entre otras cosas, su función dieléctrica- que pueden de manera selectiva transmitir o reflejar luz en función de su longitud de onda [11,12-15]. De esta manera el término “fotónica” refleja la importancia de la naturaleza corpuscular de la luz (fotón) para la descripción del funcionamiento de una gran cantidad de *dispositivos enteramente ópticos* (DEOs), futuras cariatídes sobre las que descansará la completa realización de una fascinante aplicación: la *conmutación enteramente óptica* (CEO)⁷.

Desafortunadamente, tanto el desempeño como las dimensiones de DEOs están restringidos por una limitante, la *difracción*. Cuando las dimensiones de un componente óptico son comparables con la longitud de la onda, la propagación de la luz es obstruida debido a difracción óptica, restringiendo así el tamaño mínimo de lentes, fibras ópticas y circuitos ópticos integrados [11]. Por otro lado, los cristales fotónicos se componen de nanoestructuras metalo-dieléctricas periódicas que afectan la propagación de las ondas electromagnéticas (EM) en la misma forma en que un potencial periódico, dentro de un cristal semiconductor, afecta el movimiento de los electrones. Y puesto que el fenómeno físico involucrado se basa esencialmente en la difracción, la periodicidad de la estructura cristalina deberá de ser de al menos la mitad de la longitud de onda de las ondas EM, es decir, alrededor de los 200 nm (azul) a los 350 nm (rojo) para cristales fotónicos operando en el régimen visible del espectro de radiación EM [12]. De esta manera la fabricación de dispositivos fotónicos se convierte en una tarea engorrosa y compleja. Sin embargo, recién se ha venido trabajando en una técnica que posibilite transmitir señales ópticas a través de estructuras minúsculas con dimensiones del orden de los nanómetros. Esto es, el estudio de la interacción de la luz con nanoestructuras metálicas que ha dado lugar a una nueva rama de investigación denotada como *plasmónica*. La plasmónica promete con ser la tecnología capaz de explotar las singulares propiedades ópticas de las nanoestructuras metálicas que faciliten la manipulación de la luz a escalas nanométricas.

Es claro entonces que se pretende obtener un cambio fundamental en el diseño de redes de telecomunicación. Y claro es también que la CEO es el ingrediente principal para el advenimiento de la nueva generación de sistemas

⁶El problema surge a raíz de la disparada tasa de crecimiento entre ambas tecnologías: electrónica y fotónica. La segunda raudamente superará a la primera y pronto ya no será suficiente el utilizar FO para transmitir la información a grandes distancias sino que también tendrá que ser procesada sin necesidad de las hoy imprescindibles conversiones E/O y O/E [6,10].

⁷ En el idioma inglés: “*all-optical devices*” y “*all-optical switching*,” respectivamente. [11, 16-18].

ultra-rápidos de comunicación y de procesamiento de señales ópticas. Pero, ¿cuál sería el camino hacia la realización de la CEO? ¿Cómo logramos sintetizar DEOs? ¿Qué estrategia de trabajo seguimos? Bueno, en primer lugar se debe admitir la posibilidad de que la respuesta a estas preguntas no es única. No obstante todo parece indicar que el principio básico de la CEO residirá en controlar luz con luz con la ayuda de un *material no lineal*, por lo que se responde: la plasmónica y la *óptica no lineal* (ONL) serán factores determinantes para sintetizar DEOs y, por ende, también en la realización de la CEO... la estrategia de trabajo a seguir es un estudio sistemático (experimental) de la *respuesta óptica no lineal de tercer orden* (RONLTO) de materiales compuestos por *nanopartículas (NPs) metálicas*. Si bien no es posible asegurar que estas disciplinas y métodos de investigación son la única alternativa, sí es importante agregar que hay gran consenso dentro de la comunidad científica, que hoy día investiga el cómo controlar luz con luz, en lo referente a el *incremento efectivo* de la respuesta ONL de los materiales debido a la presencia de *efectos plasmónicos*⁸. Tales efectos surgen a partir de las oscilaciones coherentes de los electrones de conducción cercanos a la superficie de estructuras con NPs metálicas, dando lugar a los que es mejor conocido como la *resonancia del plasmón de superficie* (RPS) [20-22]. En particular, se ha encontrado que materiales con NPs embebidas en una matriz dieléctrica posibilitan el confinamiento cuántico del campo EM en donde los electrones del metal oscilan acorde a la intensidad del campo eléctrico [23]. Juntos, el confinamiento cuántico de la luz en diminutas NPs metálicas y la oscilación colectiva del gas de electrones, recién ha acaparado un especial interés en la preparación, caracterización y la explotación de la RPS en materiales compuestos por una matriz dieléctrica que contenga NPs metálicas tales como Au, Ag y Cu. Éste interés radica principalmente en existentes y pronosticadas aplicaciones tecnológicas en diferentes áreas de la óptica, entre las cuales figuran la ONL [24-26], espectroscopia [27-29], metamateriales [30], plasmónica [31] y bioluminiscencia [32].

Entre todas las posibles combinaciones que se tienen al fabricar un material compuesto, aquellos hechos por NPs de Au embebidas en una matriz dieléctrica son de gran importancia, dada su intensa RPS en la región visible del espectro EM. Esto se traduce en la existencia de propiedades ópticas únicas, lineales y no lineales (especialmente de tercer orden), de los materiales que podrían ser de gran utilidad en el advenimiento de aplicaciones potenciales como la CEO, entre otras: restricción óptica (“*optical limiting*”)[33-35], grabado óptico (“*optical recording*”) [36, 37], computación óptica[38, 39], información cuántica [40, 41], conversión de energía solar [42], tratamiento térmico de cáncer [43-45], biomedicina [46], SERS (“*Surface Enhanced Raman Spectroscopy*”) [47-50]. Así pues, NPs de Au embebidas en diferentes medios dieléctricos han sido extensivamente estudiadas dadas las propiedades ópticas que poseen debido a su particular RPS, la cual tiene una fuerte dependencia en el tamaño y la geometría de las NPs, así como en sus alrededores [24, 51-52]. No obstante, los mecanismos físicos involucrados en la RONLTO de este tipo de sistemas aún no se comprenden, por completo. Y puesto que la ciencia es naturalmente una disciplina experimental, sólo los resultados experimentales pueden hacer de las nociones conceptuales una Realidad. Ergo, el objetivo principal de éste trabajo de tesis es: con base en resultados

⁸ Como se verá más adelante, la ONL es inevitable para la *biestabilidad óptica*, una manifestación fenomenológica de la RONLTO que acomete con ser un camino viable hacia la CEO. En general, las magnitudes de respuestas ópticas no lineales son inherentemente *débiles*, de esta manera la plasmónica juega un papel importante hacia la viabilidad de la CEO, pues un incremento efectivo de dichas magnitudes se puede lograr a través de efectos plasmónicos. Una alternativa diferente se propone en un artículo reciente: “*Controlling light-with-light without nonlinearity*” por J. Zhang et. al, donde la idea principal es la del control de luz con luz mediante la interacción de dos haces de luz coherente y de *baja intensidad* (evitando efectos ópticos no lineales), con una película nanométrica hecha de un *metamaterial*, de tal manera que un haz module al otro [19].

experimentales, contribuir a un mejor entendimiento de los mecanismos que dan lugar a procesos ópticos no lineales de tercer orden dentro de un material plasmónico.

En esta tesis específicamente se estudia la RONLTO de NPs de Au embebidas en zafiro ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), en función del tamaño y forma de las NPs. El material nanoestructurado resultante es sintetizado mediante la técnica de *implantación de iones* y será referido de aquí en adelante como Au:Al₂O₃. En una primera instancia se tienen NPs de Au con geometría esférica, lo cual representa sistemas Au:Al₂O₃ isótropos, pues sus respuestas ópticas, lineal y no lineal, no depende de la dirección ni de la polarización de la luz incidente; el tamaño de las NPs esféricas se varió controlando el tiempo del tratamiento térmico efectuado en atmosfera reductora para cada muestra, después de la implantación de iones [53]. Luego, NPs deformadas con geometría esferoide-prolata se obtienen mediante la irradiación (“*swift heavy-ion irradiation*”) de iones Si³⁺ efectuada sobre NPs esféricas con un radio promedio de 7nm, previo a la deformación [54]. Las NPs deformadas quedan orientadas en la dirección del haz de iones de silicio y, por ende su respuesta óptica sí depende de la dirección y la polarización de la luz incidente.

Las propiedades ópticas no lineales de tercer orden se midieron, tanto para los sistemas isótropos como para el sistema anisótropo, mediante la técnica Z-scan por transmisión, empleando dos configuraciones distintas: 1) Z-scan sin apertura (SA), que es sensible a la absorción no lineal (ANL), y 2) Z-scan con apertura (CA), la cual es sensible tanto a ANL como a la refracción no lineal (RNL) [23, 55]. Los resultados experimentales obtenidos a partir de mediciones Z-scan realizadas con pulsos de luz láser de 26ps y con una longitud de onda 532nm, reflejan una ANL negativa que incrementa con el tamaño, y una RNL positiva independiente del tamaño de las NPs esféricas. Asimismo, para el caso de las NPs deformadas existe una dependencia en la polarización de la luz incidente: ANL negativa (nula) cuando la luz incidente está linealmente polarizada y paralela al eje menor (mayor) de las NPs, y en cuanto a la RNL, ésta es nula (positiva) bajo las mismas condiciones experimentales apenas descritas. En la literatura es posible encontrar trabajos previos en dónde se revelan interesantes propiedades ópticas no lineales de tercer orden para sistemas isótropos similares a los de aquí y con una longitud de onda lejana a la RPS (1064nm), sin embargo, ni el tamaño ni la forma de las NPs fueron tomadas en cuenta en dichos estudios [56, 57].

Por último, el sistema isótropo también resulta satisfacer, bajo ciertas condiciones experimentales, la calidad y características de aquellos materiales que podrían ser utilizados como DEOs, a saber, un material que posea tanto una pequeña absorción lineal y no lineal como una gran RNL, así como una *relajación temporal* ultra-rápida (del orden de ps) de estas cantidades [16-18]. El requisito de la absorción lineal pequeña casi siempre se satisface en este tipo de materiales nanoestructurados. El requisito que concierne a las magnitudes de ANL y RNL, se puede resumir en dos parámetros adimensionales denotados como *figuras de mérito* (FDMs): W (FDM de un fotón) y T (FDM de dos fotones). Para empezar, un buen candidato para DEO deberá satisfacer ambas condiciones, $W > 1$ y $T < 1$ [58-60]. Los valores de W y T calculados para el caso de las NPs deformadas siendo estimuladas con luz linealmente polarizada y paralela a su eje mayor, reflejan la posibilidad de este material para ser empleado en CEO. Respecto a la dinámica de la respuesta ONL, con ayuda de la técnica *bombeo-prueba* (“*pump-probe spectroscopy*”), se midieron los tiempos de vida (relajación temporal) de la ANL para el caso de NPs esféricas [61, 62]. Del ajuste teórico realizado a la curvas experimentales obtenidas, se puede inferir que la relajación temporal del Au:Al₂O₃ es de alrededor de los 30 ps.

Estructura de la tesis

Hasta aquí sólo se ha presentado un panorama general que circunscribe, y en cierta manera justifica, la *razón de ser* de ésta tesis. También se han introducido breve y cualitativamente los principales resultados obtenidos. En las páginas que subsiguen (caps. 1 y 2) se “pulirán” algunos de los conceptos ya usados, presentarán algunos más y discutirán los aspectos que conforman el marco teórico de la tesis.

En el primer capítulo se empieza por introducir el concepto de ONL de manera intuitiva, y se presentan las principales características que distinguen a la ONL de la óptica lineal (OL). Luego, se precisa la noción de *fenómeno óptico no lineal* a partir de dos diferentes marcos teóricos: la electrodinámica clásica y la mecánica cuántica. Se describen algunos de los procesos ópticos no lineales (PONLs) de tercer orden. Se discute también, el *efecto Kerr óptico* (EKO) como un caso particular del fenómeno de *biestabilidad óptica* y se discute la posibilidad de concebir la CEO vía este PONL de tercer orden. Este capítulo se termina presentando las relaciones que permiten evaluar las FDM (T y W) para determinar si el Au:Al₂O₃ anisótropo podría utilizarse como DEO.

En el Capítulo 2, se presenta una breve explicación teórica de lo que representa la hipótesis general de esta investigación, a saber, el hecho de un incremento efectivo de la respuesta ONL de los materiales debido a la presencia de efectos plasmónicos. De la misma manera que en el Capítulo 1, en este capítulo se empieza dando una descripción intuitiva de lo que son los efectos plasmónicos y la RPS. Luego se entra en detalle de lo que son los *plasmones polaritones de superficie* (PsPS) y los *plasmones de superficie* (PsS). Se discute también como la excitación de estos entes se relaciona con la *óptica de campo cercano* (“*near-field optics*”). Brevemente se discute el *modelo de Drude*, el cual representa el primer intento de describir la respuesta mecánica de una partícula metálica bajo la acción de un campo EM. El capítulo se termina introduciendo los efectos plasmónicos asociados con NPs metálicas y se discute la relevancia de la respuesta óptica lineal en este tipo de sistemas.

En la PARTE II se presenta tanto la teoría como los arreglos de laboratorio de los experimentos llevados a cabo en el transcurso de la investigación. En el Capítulo 3 se describen, de manera general, las técnicas y métodos empleados en los experimentos. Específicamente, se discuten las técnicas y conceptos fundamentales relacionados con los estudios ópticos a los cuales fueron sometidas las muestras: absorción lineal, experimentos Z-scan y *bombeo-prueba*. En el Capítulo 4 se describen las condiciones experimentales y los pormenores relacionados con los desarrollos experimentales que se llevaron a cabo. Con la información presentada hasta el capítulo 3, se podrá visualizar la importancia de algunos parámetros experimentales que aquí se presentan: coeficiente de absorción lineal (α_0), radio de la cintura del haz enfocado (ω_0), longitud de Rayleigh, fracción de luz transmitida en el plano de la apertura en mediciones Z-scan CA (S), coeficiente de absorción no lineal (β), índice de refracción no lineal (n_2), entre otros.

En la PARTE III los resultados experimentales se presentan y discuten de manera simultánea en el Capítulo 5. Después, se dan las conclusiones de este trabajo, y se comentan los posibles estudios que aún quedan por realizarse. Por último, al final de la tesis se agregan tres apéndices en donde se discuten algunos aspectos teóricos que complementan este trabajo.

Capítulo 1

Óptica no lineal

En el campo de estudio de la óptica en general se trabaja bajo la consideración de que existen materiales que poseen ciertas *propiedades ópticas*, las cuales se manifiestan dependiendo de *cómo* interactúa la luz con el interior y con las fronteras del material. Por ejemplo, una gran cantidad de materiales son dispersivos; cuando se hace incidir luz blanca dentro de un prisma, la luz emergente se descompone en colores —caracterizados por su respectiva longitud de onda λ —debido al fenómeno de dispersión, teniendo como resultado un índice de refracción que depende de λ . Otro ejemplo es el de los *materiales birrefringentes* que se identifican por una dependencia de su índice de refracción en la dirección y polarización de la luz incidente, con λ fija. Entonces, sin pérdida de generalidad, se puede decir que la óptica es aquella rama de la física que se encarga del estudio de la interacción de la luz con la materia y con ella misma. Así pues, se dice que la ONL es la disciplina que estudia los *cambios* de dichas propiedades ópticas en los materiales dada su interacción con la luz, en particular, los cambios en la absorción y el índice de refracción. Típicamente, sólo un láser es capaz de generar luz suficientemente intensa como para modificar las propiedades ópticas de un material.

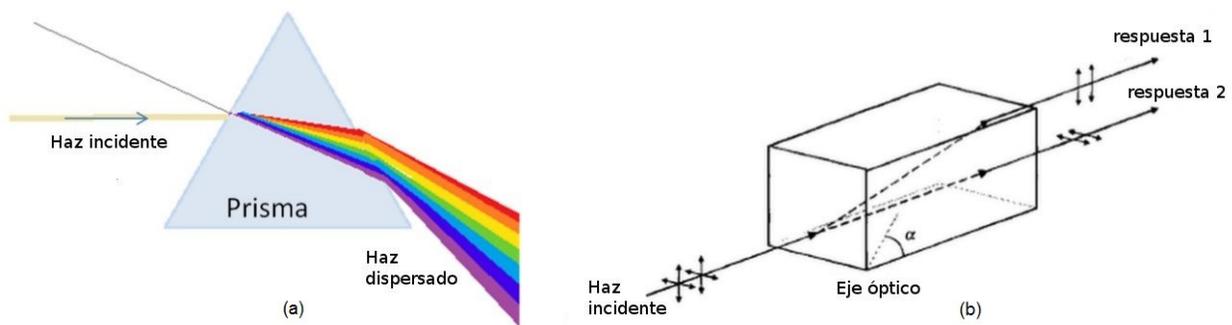


Figura 1.1. Esquemización de: (a) Luz dispersada por un prisma triangular y (b) Un material birrefringente.

La ONL difiere de la OL específicamente en el hecho de que a los *parámetros ópticos* (índice de refracción, coeficiente de absorción, etc.) —que se le asignan a los materiales para describir a los fenómenos ópticos básicos tales como reflexión, refracción, absorción, difracción, dispersión, entre otros— ya no se les considera como constantes respecto a la intensidad de la luz aplicada sino como dependientes de tal cantidad física [63]. Dicho de otra manera, en la ONL los fenómenos ópticos son *no lineales* en el sentido de que ocurren cuando la respuesta del material a un campo óptico (CO) aplicado, depende de alguna manera en la intensidad del campo, es decir, depende de la magnitud de su *campo eléctrico* elevada a una potencia mayor que la unidad⁹. La *no linealidad* en la óptica sólo fue palpable hasta que, con la invención del láser a inicios de 1960, se pudo estudiar el comportamiento de la luz en la materia a intensidades mayores que las previamente disponibles¹⁰. Los campos eléctricos asociados con haces de luz de fuentes ordinarias, o si se prefiere, tradicionales, son demasiado pequeños como para que tal comportamiento sea fácilmente observable. Fue por esta razón, junto con una carencia inicial de

⁹ En una onda EM la densidad total de energía es compartida por ambos campos que la constituyen: el campo eléctrico y el campo magnético. Puesto que el primero es considerablemente más efectivo para ejercer fuerzas y hacer trabajo sobre cargas, a éste usualmente se le refiere como CO.

¹⁰ La primera demostración de un láser en operación se dio en 1960 por Theodore H. Maiman [65].

proezas técnicas, que el tema tuvo que esperar pacientemente el advenimiento del láser a fin de que se pudiera traer suficiente fuerza bruta a la región óptica del espectro visible de la radiación EM [64].

Mas no confundamos: linealidad o no linealidad es una propiedad del medio a través del cual se propaga la luz y no una propiedad de la luz en sí. El comportamiento no lineal no se manifiesta cuando la luz se propaga a través del vacío o, para fines prácticos, cuando el medio es el aire. ¡La luz interactúa con sí misma vía el medio material! La presencia del CO (intenso) modifica las propiedades del medio el cual, a la vez, modifica a otros COs o incluso al CO original. Estos comportamientos de la luz no son evidentes o al menos no lo son para la experiencia cotidiana, pero sus orígenes se dilucidan al considerar la interacción de la luz con la materia a escalas atómicas. Enseguida se enlistan los principales aspectos de la luz que sí son evidentes a escalas macroscópicas, es decir, en el régimen de la OL, para luego contrastarlos con los principales aspectos que describen al régimen de la ONL [11]:

Consecuencias de la OL

- Los parámetros ópticos, tales como el índice de refracción y el coeficiente de absorción, son independientes de la intensidad de la luz.
- Se satisface el *Principio de Superposición*, el cual establece, dentro de este contexto, que las respuestas ópticas debidas a la aplicación de dos o más COs en cualquier punto de un medio, simplemente se suman algebraicamente o se sobreponen de modo independiente.
- Cuando luz monocromática se propaga a través de un medio material, no se modifica su longitud de onda o frecuencia.
- La luz no puede interactuar con luz; dos haces de luz incidentes sobre la misma región de un material no pueden ejercer efecto el uno sobre el otro, es decir, no se puede controlar luz con luz.

Consecuencias de la ONL

- El índice de refracción de la luz, y por ende, la velocidad de la luz en un material, sí cambia con la intensidad de la luz.
- El principio de superposición no se satisface.
- La longitud de onda de la luz sí puede cambiar cuando ésta se propaga a través de un medio no lineal.
- ¡Es posible controlar luz con luz!

En principio, todo material que sea susceptible a un CO aplicado (i.e que posea propiedades ópticas lineales) deberá ser también un material no lineal en el sentido de que bastará simplemente con aplicarle un CO con suficiente intensidad para propiciar su respuesta óptica no lineal. Pero en la práctica la gran mayoría de los materiales sufren cambios irreversibles en cuanto a su estructura atómica o molecular –dada la presencia de daños ocasionados atribuidos principalmente a efectos térmicos— antes de exhibir fenómenos ópticos no lineales. Estos daños se evitaron al máximo en todos los experimentos realizados para éste trabajo de tesis. En la *PARTE II*,

cuando se discuten las técnicas y desarrollos experimentales, se indica la estrategia seguida para detectar daños en las muestras¹¹.

1-1 Precisando la noción de fenómeno óptico no lineal

Puesto que la luz puede considerarse desde un punto de vista clásico, como una onda EM, o desde un punto de vista más moderno, como un flujo de fotones, es permisible pensar que la interacción luz-materia se pueda describir a partir de dos diferentes marcos teóricos, a saber, la electrodinámica clásica y la mecánica cuántica. Veamos entonces cómo se describen los fenómenos ópticos asociados con la OL y la ONL a partir de estos marcos teóricos. Si se desea indagar sobre las generalidades acerca de la naturaleza de la luz (ver el Apéndice 1); estos conceptos nos ayudarán a comprender con mayor facilidad las bases de la ONL pues, conceptualmente hablando, este campo de estudio de la óptica se aborda principalmente con la teoría EM de la luz pero siempre teniendo en cuenta su dinámica desde el punto de vista cuántico; en particular, la descripción de la dinámica en los PONLs está llena de matices propios del modelo cuántico de la luz.

1-1-1 Descripción clásica

En la descripción clásica de la interacción entre luz y materia, el CO o perturbación óptica se describe como una onda EM plana, y el acoplamiento entre ésta y el medio, caracterizado por su polarización eléctrica \mathbf{P} , es a una primera aproximación, una colección de dipolos eléctricos [66]¹². Cuando una perturbación óptica se propaga a través de un material dieléctrico, la oscilación del campo eléctrico ejerce una fuerza de polarización sobre las partículas cargadas del medio, cambiando su configuración electrónica de alguna manera. Dicho cambio se interpreta como una redistribución de cargas debida a la presencia del campo eléctrico y que resulta en una colección de momentos dipolares eléctricos inducidos \mathbf{p} , tal y como se muestra en la Figura 1.2. Es de esperarse que las partículas cargadas oscilen en el tiempo acorde a la oscilación del campo eléctrico, y por ende que actúen como antenas microscópicas de las cuales se transmita radiación EM; por supuesto, la frecuencia de la onda transmitida será la misma que la de la onda plana aplicada [67]. Consecuentemente, en caso de existir momentos dipolares permanentes dentro del medio, éstos no se tomarán en cuenta pues no oscilarán a frecuencias ópticas y por tanto no propiciarán radiación EM.

¹¹ De ahora en adelante, se entenderá por *daño* precisamente a cualquier tipo de cambio en la estructura del material y que se detecta cuando las propiedades ópticas no lineales cambien significativamente con respecto a las mismas propiedades previamente estudiadas para COs aplicados de mucha menor intensidad. Tratándose de daños en sistemas dieléctricos con NPs metálicas, una gran cantidad de efectos pueden presentarse: coalescencia, fusión y evaporización de las NPs, por mencionar algunas posibilidades.

¹² Se define como dipolo eléctrico a la configuración de dos cargas iguales y opuestas separadas por una distancia d . En las ecuaciones que describen los dipolos eléctricos, se observa que la magnitud de la carga q en los componentes y su separación d con frecuencia ocurren como el producto qd . Conviene definir esta magnitud como el *momento dipolar eléctrico* $\mathbf{p}=qd$.

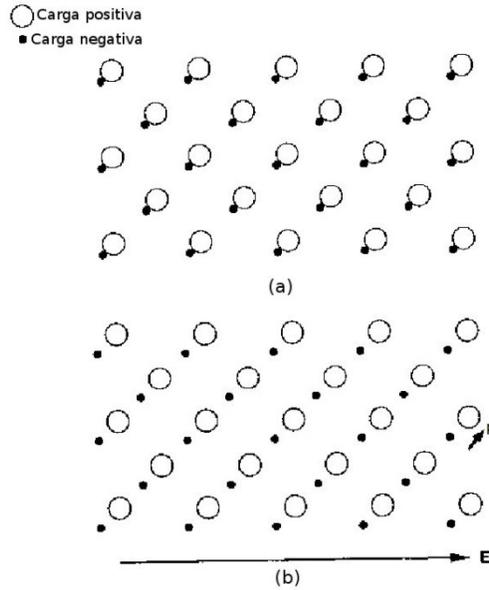


Figura 1.2. Esquematación de la respuesta de un medio dieléctrico debido a la aplicación de campo eléctrico. (a) En ausencia del campo. (b) En presencia del campo.

La polarización eléctrica se define como el promedio del momento dipolar (inducido) neto por unidad de volumen y está dado por la siguiente ecuación¹³

$$\tilde{\mathbf{P}} = N\langle\tilde{\mathbf{p}}\rangle \quad (1.1)$$

dónde N es el número de los momentos dipolares (microscópicos) por unidad de volumen. Pero introduciendo explícitamente al tiempo, vemos que la capacidad del campo eléctrico $\tilde{\mathbf{E}}(t)$ para movilizar a las partículas cargadas se expresa, a primer orden, en términos de la polarización lineal $\tilde{\mathbf{P}}_L(t)$ [68]

$$\tilde{\mathbf{P}} \approx \tilde{\mathbf{P}}_L(t) = \epsilon_0\chi^{(1)}\tilde{\mathbf{E}}(t) \quad (1.2)$$

Esta ecuación es meramente una aproximación, dando cabida a la presencia de efectos no lineales asociados con magnitudes del campo eléctrico elevado a potencias mayores a la unidad. A la constante ϵ_0 se le conoce como la permitividad eléctrica en el vacío y $\chi^{(1)}$ es la *susceptibilidad eléctrica* lineal¹⁴. La ecuación está escrita en el Sistema de Unidades Internacional (SI) pues en la ONL, tratándose de cuestiones experimentales, la mayoría de los parámetros relevantes se miden en este sistema de unidades para el cual ϵ_0 tiene unidades de faradio por metro (F/m) y $\chi^{(1)}$ es adimensional. Ahora bien, si las características corpusculares y ondulatorias de la luz no son más que diferentes representaciones de una misma cosa, ¿cómo podemos describir la interacción luz-materia

¹³En el contexto de la óptica los campos vectoriales eléctrico y magnético son funciones dependientes del tiempo que varían muy rápidamente. En lo consecutivo, de cuando en cuando se usará la tilde (\sim) para denotar cantidades que varíen rápidamente en el tiempo. Por ejemplo, $\tilde{\mathbf{E}}$ significa campo vectorial eléctrico que varía rápidamente en el tiempo. Aquellas cantidades que sean constantes o que varíen lentamente en el tiempo se escribirán sin la tilde.

¹⁴Una manera experimental de estudiar un sistema físico dado es, externamente, cambiarle una de sus propiedades y medir el cambio de otra. Las cantidades que nos dicen como los sistemas reaccionan ante cambios o perturbaciones externas se llaman *susceptibilidades*. Literalmente, nos indican que tan susceptible es un sistema ante un cambio o perturbación externa. Estas cantidades son muy importantes ya que la manera de estudiar las propiedades de un sistema es “haciéndoles algo”; las susceptibilidades miden respuestas ante tal interacción.

cuando $\tilde{\mathbf{E}}(t)$ se representa con una onda plana? La respuesta reside en la generalización de (1.2), mediante el desarrollo en serie de potencias de la polarización con respecto a $\tilde{\mathbf{E}}(t)$, dado por

Polarización eléctrica total (medio óptico no lineal)

$$\tilde{\mathbf{P}}(t) = \tilde{\mathbf{P}}_L(t) + \tilde{\mathbf{P}}_{NL}(t) = \epsilon_0 [\chi^{(1)}\tilde{\mathbf{E}}(t) + \chi^{(2)}\tilde{\mathbf{E}}^2(t) + \chi^{(3)}\tilde{\mathbf{E}}^3(t) + \dots] \quad (1.3)$$

en donde las cantidades $\chi^{(2)}$, $\chi^{(3)}$ se conocen como *susceptibilidades ópticas no lineales* de segundo y tercer orden, respectivamente. Estas susceptibilidades adquieren una naturaleza tensorial al momento de considerar la naturaleza vectorial de los campos; en este caso $\chi^{(2)}$, $\chi^{(3)}$, ..., etc., se convierten en tensores de segundo orden, tercer orden, ..., y así sucesivamente [68]. Los procesos físicos que ocurren como resultado de la presencia de una polarización de segundo orden, definida como $\tilde{\mathbf{P}}^{(2)} = \epsilon_0 \chi^{(2)} \tilde{\mathbf{E}}^2$, son distintos de aquellos que se presentan como resultado de la presencia de una polarización de tercer orden $\tilde{\mathbf{P}}^{(3)} = \epsilon_0 \chi^{(3)} \tilde{\mathbf{E}}^3$. Nótese, por ejemplo, que la susceptibilidad lineal $\chi^{(1)}$ es en principio, mucho mayor a los coeficientes de términos no lineales $\chi^{(2)}$, $\chi^{(3)}$, ..., $\chi^{(m)}$. Visualicemos esto con la ayuda de una estimación simple de órdenes de magnitud para el caso común en el que los PONLs deban su origen principalmente a la movilidad de los electrones en un átomo. Cuando el campo aplicado $\tilde{\mathbf{E}}$ es del orden de la del campo eléctrico dentro de un átomo

$$E_{at} = \frac{e}{4\pi\epsilon_0 a_0^2} \quad (1.4)$$

—donde e es la carga del electrón y a_0^2 el radio de Bohr para el átomo del hidrogeno— es de esperarse que el primer término no lineal de $\tilde{\mathbf{P}}_{NL}$ (i.e. $\tilde{\mathbf{P}}^{(2)}$) sea comparable al asociado a $\tilde{\mathbf{P}}_L$. Considerando condiciones de no resonancia de sistema se puede esperar que $\chi^{(2)}$ sea del orden de $\chi^{(1)}/E_{at}$, y que $\chi^{(3)}$ sea del orden de $\chi^{(1)}/E_{at}^2$. Teniendo en cuenta que para materia condensada $\chi^{(1)} \approx 1$, y recordando que $E_{at} = 5.14 \times 10^{11}$ V/m, vemos que

$$\left. \begin{aligned} \chi^{(2)} &\approx 1.94 \times 10^{-12} \frac{m}{V}, \\ \chi^{(3)} &\approx 3.78 \times 10^{-24} \frac{m^2}{V^2} \end{aligned} \right\} \quad (1.5)$$

Aunado a esto, también se ha observado que los PONLs de segundo orden sólo se presentan bajo la ausencia de la *centro-simetría* en la frontera de un cristal, esto es, en cristales que no presentan la *simetría de inversión*; mientras que los PONLs de tercer orden pueden ocurrir tanto en medios centro-simétricos como no centro-simétricos [69]. Al escribir las ecuaciones (1.2) y (1.3), se ha supuesto que la polarización al tiempo t sólo depende del valor instantáneo de la magnitud del campo eléctrico, lo que a la vez implica que sólo se satisfacen para el caso particular de un medio (no lineal) sin pérdidas de energía y no dispersivo (“*lossless and dispersionless nonlinear medium*”) [68]. En un caso más general, donde se considere un material dispersivo o que presente pérdidas de energía, se debe considerar la naturaleza vectorial del campo eléctrico. De esta manera tanto el campo eléctrico como la polarización total del medio se vuelven dependientes de la posición y de la frecuencia del CO aplicado. Así la ecuación (1.3) se escribe de manera más general en la siguiente forma

$$\tilde{\mathbf{P}}(\mathbf{r}, t) = \sum_n \mathbf{P}(\omega_n) e^{-i\omega_n t} \quad (1.6)$$

en donde la suma se efectúa en las componentes frecuenciales del CO positivas y negativas. Asimismo, se definen las componentes del *tensor susceptibilidad* de segundo orden $\chi_{ijk}^{(2)}(\omega_n + \omega_m, \omega_n, \omega_m)$ como las constantes de proporcionalidad que relacionan a la amplitud de la polarización no lineal con el producto de las amplitudes en las otras componentes del campo eléctrico, es decir

$$P_i(\omega_n + \omega_m) = \epsilon_0 \sum_{jk} \sum_{(nm)} \chi_{ijk}^{(2)}(\omega_n + \omega_m, \omega_n, \omega_m) E_j(\omega_n) E_k(\omega_m) \quad (1.7)$$

en donde los índices ijk denotan las componentes espaciales de los campos. La notación (nm) indica que, al hacer la suma sobre n y m , el valor de la suma $\omega_n + \omega_m$ se quede fijo, a pesar de que cada una, ω_n y ω_m sí cambien. La amplitud $E(\omega_n)$ se asocia con la dependencia temporal $e^{-i\omega_n t}$; y la amplitud $E(\omega_m)$ se asocia con $e^{-i\omega_m t}$. Entonces su producto $E(\omega_n)E(\omega_m)$ se asocia con la dependencia temporal $e^{-i(\omega_n + \omega_m)t}$. Esto es una contribución de la polarización no lineal oscilando a una frecuencia $\omega_n + \omega_m$, tal y como lo sugiere la notación empleada en la ecuación (1.7). Análogamente, se definen las componentes del tensor susceptibilidad de tercer orden $\chi_{ijkl}^{(3)}(\omega_o + \omega_n + \omega_m, \omega_o, \omega_n, \omega_m)$ de acuerdo a la siguiente ecuación

$$P_i(\omega_o + \omega_n + \omega_m) = \epsilon_0 \sum_{jkl} \sum_{(mno)} \chi_{ijkl}^{(3)}(\omega_o + \omega_n + \omega_m, \omega_o, \omega_n, \omega_m) E_j(\omega_o) E_k(\omega_n) E_l(\omega_m) \quad (1.8)$$

La razón por la cual la polarización juega un papel preponderante en la descripción clásica de los procesos ópticos no lineales se debe a que una polarización que varía en el tiempo puede actuar como una fuente de nuevas componentes del campo EM. Esto se observa en la ecuación de onda no homogénea para medios ópticos no lineales

Ecuación de onda (medio óptico no lineal)

$$\nabla^2 \tilde{\mathbf{E}} - \frac{n^2}{c^2} \frac{\partial^2 \tilde{\mathbf{E}}}{\partial t^2} = \frac{1}{\epsilon_0 c^2} \frac{\partial^2 \tilde{\mathbf{P}}_{NL}}{\partial t^2} \quad (1.9)$$

en donde n es el índice de refracción del medio y c la velocidad de la luz en el vacío. Esta ecuación expresa el hecho de que, cuando el término al lado derecho de la ecuación es diferente de cero, hay cargas aceleradas y, de acuerdo al *teorema de Larmor*, estas cargas aceleradas generan radiación EM [70, 71].

1-1-2 Descripción cuántica

Cuando se considera a la luz como un flujo de fotones, su interacción con la materia se describe como una dispersión de los fotones debida a los electrones en los átomos o moléculas del material. Cada fotón porta un momento lineal $p = \frac{E}{c}$ que, en el instante de interacción, es transferido parcialmente a las moléculas. Los electrones permanecen ligados a los átomos en las moléculas y para el caso de bajas intensidades del CO, por razones prácticas, se pensara en este proceso como una dispersión elástica, es decir, se conserva la energía y por ende la frecuencia de los fotones dispersados será la misma que la de los fotones incidentes [67]. En el instante de

la interacción, los fotones se consideran como *absorbidos* y a las moléculas como alcanzando un *estado de excitación virtual* cuya energía es intermedia respecto a los estados estacionarios del sistema. No obstante, la duración temporal de esta interacción o el tiempo de vida τ del estado virtual, es suficientemente pequeño como para no violar la relación de incertidumbre

$$\tau\Delta E \leq \frac{\hbar}{2} \quad (1.10)$$

en donde ΔE denota la diferencia de energía entre el estado virtual de la molécula y su estado excitado más cercano a éste. Si se representa a la molécula mediante un sistema de dos niveles, el estado virtual estará a un nivel energético cercano al estado $|1\rangle$. La relajación del sistema, es decir, la transición del estado virtual a al estado base $|0\rangle$ se interpreta como la *emisión espontánea* de los fotones dispersados y se asocia con procesos ópticos lineales.

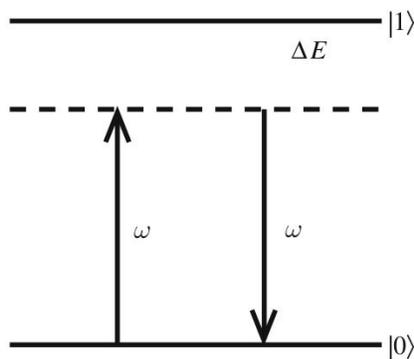


Figura 1.3. Dispersión elástica de fotones incidentes con frecuencia ω .

Para altas intensidades del CO aplicado, la radiación incidente incrementa la probabilidad de interacciones multifotónicas simultáneas con una sola molécula. Es decir, dos o más fotones se “destruyen” y absorben por una molécula en un mismo proceso cuántico. En este caso, la frecuencia de los fotones dispersados no es la misma de los fotones absorbidos. Por ejemplo, dos fotones de frecuencia ω (cada uno) se pueden destruir, creando un tercer fotón de frecuencia 2ω ; este es un ejemplo de un PONL de segundo orden conocido como *generación de segundo armónico*, el cual se explota para la aplicación tecnológica de conversión de la frecuencia de la luz [67].

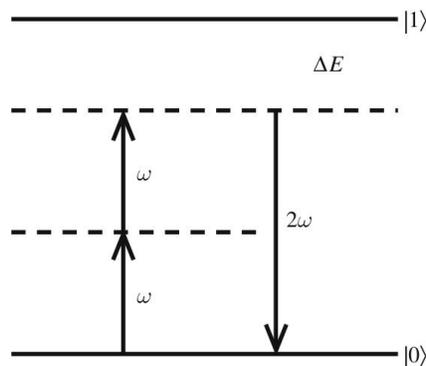


Figura 1.4. Generación de segundo armónico en donde se involucran dos fotones incidente de frecuencia ω y se genera un fotón de frecuencia 2ω .

A partir de estos principios básicos se pueden describir una gran cantidad de interacciones multi-fotónicas cuando se considera incidencia de fotones de diferentes frecuencias. Sin embargo, es importante mencionar que cuando $\Delta E \rightarrow 0$, los procesos ópticos resultantes de la interacción no se pueden considerar como de dispersión instantánea debido a que se debe considerar absorción en el estado excitado de la molécula [1]. El tratamiento teórico en la descripción cuántica de la interacción luz-materia requiere de la solución de la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo mediante métodos de aproximación descritos en la teoría cuántica de perturbaciones, entre otras consideraciones. Este tema está fuera del alcance de ésta tesis y si se desea abordarlo, en las referencias [67] (Cap. 3, págs. 10-27) y [68] (Cap. 3, págs. 135-185) se discute detalladamente.

1-2 Procesos ópticos no lineales de tercer orden

Como ya se ha mencionado, los PONLs de segundo orden son distintos de los de tercer orden. En la presente sección se describen algunos de los PONLs de tercer orden; la descripción de los PONLs de segundo orden más comunes se presenta en el Apéndice 2. Considérese la contribución de tercer orden de la polarización no lineal $\tilde{\mathbf{P}}^{(3)} = \epsilon_0 \chi^{(3)} \tilde{\mathbf{E}}^3$. El caso general en el que el campo eléctrico incidente se compone de varias frecuencias, el tratamiento es bastante complicado, por lo que se analizará el caso particular de un campo monocromático dado por

$$\tilde{\mathbf{E}}(t) = E \cos(\omega t) \quad (1.11)$$

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

$$\tilde{\mathbf{P}}^{(3)}(t) = \frac{1}{4} \epsilon_0 \chi^{(3)} E^3 \cos(3\omega t) + \frac{3}{4} \epsilon_0 \chi^{(3)} E^3 \cos(\omega t) \quad (1.12)$$

donde se puede ver que la polarización no lineal de segundo orden se compone de una contribución de frecuencias 3ω (primer término) y una frecuencia de ω (segundo término). De acuerdo a la ecuación de onda de un medio no lineal (1.9), el primer término es el responsable de la generación de radiación EM en la frecuencia de tercer armónico, proceso mejor conocido como *generación de tercer armónico*. Una aplicación común de este proceso (al igual que la generación de segundo armónico) es el de la conversión de la frecuencia de la luz emitida por un láser Nd: YAG, en el cual, la emisión fundamental se encuentra en el infrarrojo cercano (1064nm), mientras su segundo y tercer armónicos se encuentran a la mitad del visible (532nm) y el ultravioleta (355nm), respectivamente. En el Laboratorio de Óptica de Superficies del Instituto de Física en la UNAM (IFUNAM) se cuenta con un láser Nd: YAG de la marca EKSPLA que emite luz pulsada (pulsos de 26ps) con una longitud de onda fundamental de 1064nm; la emisión fundamental se convierte a emisión de segundo y tercer armónico con la ayuda de cristales no lineales KDP. La luz saliente con $\lambda = 532\text{nm}$ es la que se utiliza como fuente para los experimentos de ONL realizados en esta tesis, donde también se investigan fenómenos ópticos no lineales de tercer orden de materiales compuestos con NPs metálicas y que se describirán más adelante.

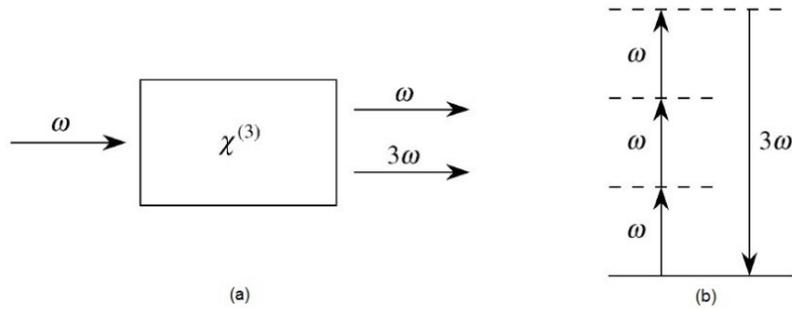


Figura 1.5. Generación de tercer armónico. (a) Esquema de la interacción. (b) Descripción por medio de un sistema cuántico energético de dos niveles.

El segundo término de la ecuación (1.12) describe una contribución no lineal a la polarización, de frecuencia igual al del campo incidente y refleja una dependencia del índice de refracción en la intensidad del CO aplicado [68]

Índice de refracción total de un medio no lineal $n = n_0 + n_2 I \quad (1.13)$

en donde n_0 es el índice de refracción lineal, I la *irradiancia* de la luz incidente y n_2 el índice de refracción no lineal (IRNL), el cual puede ser positivo o negativo y se relaciona con la parte real de la susceptibilidad óptica no lineal de tercer orden por medio de la siguiente ecuación

$$Re\{\chi^{(3)}\} = 2n_0^2 \epsilon_0 c n_2 \quad (1.14)$$

A partir de ahora se discutirá la dependencia de los PONLs en términos de la irradiancia en vez de la intensidad, ya que en la irradiancia se considera tanto la intensidad como el área transversal del haz de luz que incide sobre un material. Por convención, una gran cantidad de autores de libros y artículos científicos relacionados con el tema reportan los valores de la irradiancia en unidades de $\frac{W}{cm^2}$, por lo que el IRNL usualmente se reporta en unidades de $\frac{cm^2}{W}$. En éste trabajo de tesis se sigue tal convención.

El IRNL se puede interpretar burdamente como una reorientación electrónica y nuclear del material, de manera que se pierda la isotropía y por tanto, el índice de refracción sobre el campo eléctrico de la luz incidente varíe con respecto al de otras direcciones [66]. Esta diferencia incrementa con I y a ésta *birrefringencia ópticamente inducida* se le conoce como efecto Kerr óptico (EKO). La birrefringencia ópticamente inducida es un proceso físico en el cual se modifican de manera temporal las propiedades de un material al cual se le hace incidir luz. En este caso la modificación de las propiedades del material dan lugar al fenómeno óptico conocido como birrefringencia, es decir, el material es susceptible a un cambio en su índice de refracción. Dicho fenómeno no es permanente, ya que en general, solo se presenta mientras se esté iluminando al material; en la mayoría de los casos el material vuelve a su configuración inicial una vez que se le deja de excitar con luz. El EKO es similar al *efecto electro-óptico Kerr*, para el cual la birrefringencia no es ópticamente inducida sino que es inducida por la presencia de un campo eléctrico de baja frecuencia o electrostático. Una vez más el efecto neto es un cambio en el índice de refracción temporal en el material, cuya dependencia con la magnitud del campo eléctrico aplicado es

cuadrática¹⁵. Una aplicación práctica del EKO es la de la construcción de la *compuerta óptica Kerr*, un arreglo experimental que permite obtener información de la dinámica de PONLs en líquidos como el *disulfuro de carbono* (CS₂) en donde el mecanismo principal de la no linealidad es una reorientación molecular¹⁶ [72].

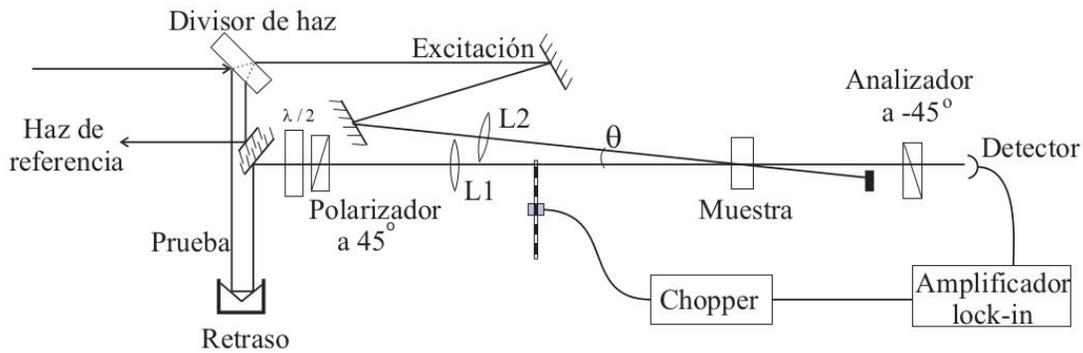


Figura 1.6. Arreglo experimental de la compuerta óptica Kerr

Otro tipo de PONLs de tercer orden que surgen como consecuencia de una dependencia del índice de refracción en la irradiancia del CO aplicado son los llamados *efectos de acción propia* (“*self-action effects*”) en los cuales la luz incidente en un material modifica por sí misma su propagación dentro del mismo material. De estos, el más relevante para este trabajo de tesis es el de *autoenfocamiento* de la luz, ya que se explota en la principal técnica experimental usada en este trabajo; la técnica Z-scan por transmisión. El autoenfocamiento de la luz es un proceso en el cual la luz incidente modifica las propiedades ópticas del material ocasionando un enfocamiento del haz de luz dentro del material; el haz de luz induce una variación en el índice de refracción (dado por la ec. (1.13) y en donde $n_2 > 0$) dentro del material con un valor de este parámetro mayor en el centro del haz respecto a los alrededores. De esta manera, el material se comporta como si fuese una lente positiva pues el haz se concentra en un “foco” dentro del mismo material [68]. El proceso análogo e inverso también existe y se denota como *auto-desenfocamiento* de la luz; en este caso el IRNL del material es negativo y, por tanto, el material se comporta como una lente negativa causando una divergencia del haz.

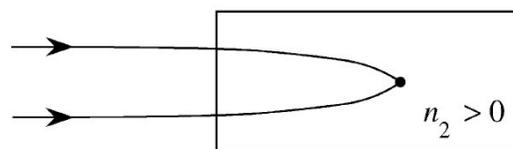


Figura 1.7. Autoenfocamiento de la luz. El medio no lineal es susceptible al EKO y se comporta como una lente positiva cuya distancia focal depende de la intensidad de la luz incidente.

Otro efecto de acción propia de importancia bajo el contexto de esta tesis es el de la *automodulación de la fase* en donde la fase óptica de la luz (con longitud de onda λ) que incide sobre el material no lineal sufre un cambio dado por

¹⁵ Otro efecto muy similar al EKO es el *efecto Pockels* o *efecto electro-óptico lineal*. En este caso el cambio en el índice de refracción también es inducido por un campo electrostático, pero a diferencia del efecto electro-óptico Kerr, la dependencia de la birrefringencia inducida respecto a la magnitud del campo electrostático aplicado, es lineal.

¹⁶ El CS₂ es un material no lineal ópticamente isótropo formado por moléculas anisótropas orientadas al azar; sin embargo, cuando un campo eléctrico fuerte es aplicado, las moléculas tienden a alinearse con el eje de mayor polarizabilidad en dirección del campo eléctrico incidente. El resultado es una birrefringencia inducida en la muestra debido a la anisotropía de las moléculas.

Cambio de la fase ONL de un haz incidente en un medio no lineal

$$\Delta\Phi = \frac{2\pi}{\lambda} n_2 I L_{eff} \quad (1.15)$$

en donde L_{eff} es la *longitud efectiva* del material, dada por

$$L_{eff} = \frac{1 - e^{-\alpha_0 L}}{\alpha_0} \quad (1.16)$$

con α_0 el coeficiente de absorción lineal y L el espesor de la muestra. La ecuación (1.15) es de trascendental importancia en el desarrollo de esta tesis pues $\Delta\Phi$ es un parámetro que es fácilmente obtenible a través de una curva característica Z-scan CA y a partir de éste se puede calcular el valor de n_2 que representa la RNL de medio y es la cantidad física que se desea determinar en los subsiguientes experimentos. Además, el valor $\Delta\Phi$ es determinante para la realización de la CEO, tal y como se verá en la sección 1-4 del presente capítulo.

Por otro lado, en analogía con la ecuación (1.13), también es posible generalizar la absorción de un material en presencia de efectos no lineales por medio de la siguiente ecuación

Absorción total de un medio no lineal

$$\alpha = \alpha_0 + \beta I \quad (1.17)$$

en donde β es el coeficiente de absorción no lineal (CANL). Al igual que n_2 , β también puede tomar valores positivos y negativos pero se relaciona con la parte imaginaria de $\chi^{(3)}$ por medio de la ecuación

$$Im\{\chi^{(3)}\} = \frac{n_0^2 \epsilon_0 c^2}{\omega} \beta \quad (1.18)$$

Siguiendo la convención de unidades descrita arriba, es conveniente reportar a los valores de β en unidades de $\frac{cm}{W}$. El valor de β representa a la ANL y también se puede determinar a partir de la técnica Z-scan por transmisión pero ahora en su configuración SA. La curva característica Z-scan SA se ajusta a una ecuación en donde se fijan otros parámetros experimentales de relevancia, obteniendo así el valor de β a partir del ajuste. Los detalles de este ajuste así como la expresión que relaciona a $\Delta\Phi$ con las curvas Z-scan CA se presentan en la PARTE II, Capítulo 3 en donde se discute la técnica Z-scan por transmisión. Ahora bien, un PONL no lineal de tercer orden relacionado con la absorción es el de la *saturación de la absorción*, en el cual la absorción óptica del material disminuye conforme aumenta I , es decir, se hace más transparente. Para una gran cantidad de materiales, el coeficiente de absorción medido en función de la irradiancia satisface la siguiente ecuación [68]

$$\alpha = \frac{\alpha_0}{1 + \frac{I}{I_s}} \quad (1.19)$$

en donde I_s es un parámetro conocido como *irradiancia de saturación*. Haciendo un desarrollo de series de Taylor sobre ésta ecuación se obtiene

$$\alpha \approx \alpha_0 \left(1 - \frac{I}{I_s} + \dots \right) \quad (1.20)$$

Comparando a esta expresión con la ecuación (1.17) se obtiene que $\beta = -\frac{\alpha_0}{I_s}$ que sólo es válido para el caso del PONL de tercer orden conocido como *absorción de dos fotones* (“two-photon absorption”) para el cual β siempre es un valor positivo. En la absorción de dos fotones, un átomo pasa de su estado base a un estado excitado por medio de una absorción simultánea de dos fotones; por esto a β también se le conoce como el coeficiente de absorción de dos fotones. Otros PONLs de tercer orden son la *dispersión Raman estimulada*, *conjugación de fase óptica* y *dispersión de Brillouin*.

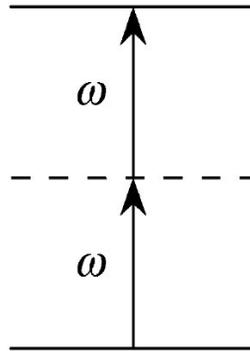


Figura 1.8. Descripción de la absorción de dos fotones por medio de un sistema cuántico energético de dos niveles.

1-3 Biestabilidad óptica

Algunos sistemas ópticos no lineales poseen la cualidad de presentar más de una respuesta para un estímulo dado. El término biestabilidad óptica se refiere a la situación en la cual dos intensidades de salida para una señal son posibles para una intensidad de entrada de la misma señal [16]. En principio, la forma más sencilla de construir un dispositivo óptico biestable es colocando un medio no lineal dentro de una *cavidad resonante Fabry-Perot*, tal y como se muestra en la siguiente figura.

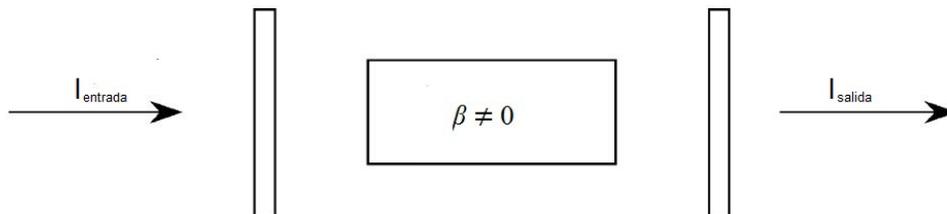


Figura 1.9. Esquematización de un dispositivo óptico biestable. Un medio no lineal experimenta un cambio en su coeficiente de absorción debido a la presencia de luz láser intensa.

En este caso, el comportamiento biestable es una consecuencia de la saturación de la absorción experimentada por el haz de luz que incide sobre el material. A medida que se incrementa la irradiancia del CO aplicado I_{entrada} , el CO dentro de la cavidad resonante también incrementa, causando una disminución en la absorción experimentada por el CO incidente (se ha supuesto un material con un $\beta < 0$), y por tanto, causando también un incremento progresivo del CO dentro de la cavidad resonante. Luego, si paulatinamente se disminuye I_{entrada} , el CO dentro de

la cavidad resonante permanece alto ya que la absorción del material aún permanece disminuida. Como resultado se tiene más de un valor para I_{salida} para cada I_{entrada} , tal y como se puede observar en un gráfica I_{entrada} vs I_{salida} .

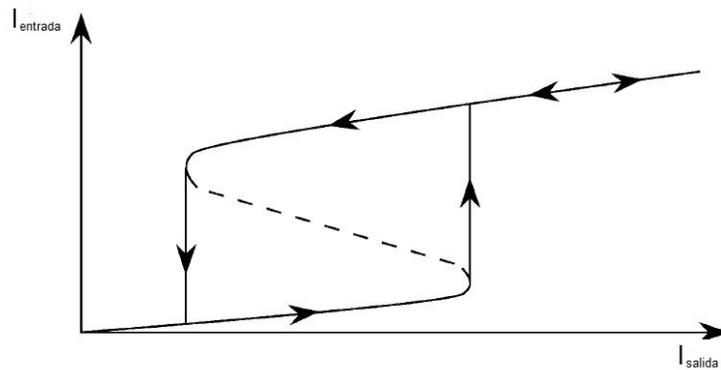


Figura 1.10. Respuesta óptica típica presentada por un sistema óptico biestable.

La biestabilidad óptica también puede darse como resultado de, únicamente, la dependencia del índice de refracción en la irradiancia del CO aplicado, en cuyo caso el EKO es relevante. En dicho caso es de trascendental importancia que $\beta \rightarrow 0$. Ya se ha mencionado que como punto de partida, para que cierto material no lineal sea considerado como un buen candidato para ser utilizable como DEO en la CEO, éste debe presentar las siguientes características: una magnitud pequeña en su absorción lineal así como una magnitud pequeña en su ANL y una magnitud grande en su RNL. En la siguiente sección se justifica dicho argumento con base en el análisis teórico de lo que representa, conceptualmente hablando, la realización más simple de la CEO vía el EKO, es decir, un *interferómetro no lineal tipo Mach-Zender*¹⁷.

1-4 La conmutación enteramente óptica vía el efecto Kerr óptico

Los *conmutadores ópticos* son un tipo de DEO en los que un haz de luz controla o modula la polarización de otro debido a la interacción con un medio no lineal. La ventaja de estos dispositivos frente a los conmutadores electro-ópticos es que no intervienen circuitos eléctricos que limitan la velocidad de la respuesta óptica [11]. Se ha pronosticado que una de las formas más viables para la realización de esta aplicación tecnológica es por medio de la explotación del EKO; la luz láser de alta intensidad que incide sobre un material altamente susceptible a este PONL, el CS_2 por ejemplo, induce una birrefringencia en el material, obteniendo así un conmutador óptico puesto que la respuesta óptica será afectada por el cambio en el índice de refracción [17, 18].

El prototipo más sencillo de un conmutador óptico es quizá el de un interferómetro tipo Mach-Zender con un medio no lineal que exhiba EKO adentro. En dicho DEO la intensidad de la señal óptica saliente (S_{r1} , S_{r2})

¹⁷ Cabe mencionar que la saturación de la absorción es un *PONL no paramétrico* en contraste con el EKO que es un *PONL paramétrico*. Esta distinción es importante porque en un proceso paramétrico la energía de un fotón siempre se conserva mientras que en un proceso no paramétrico esto no necesariamente se cumple debido a que puede existir una transferencia de energía hacia el material o viceversa. Además, otra peculiar distinción entre un tipo de proceso y otro reside en que los procesos paramétricos siempre se pueden describir en términos de la parte real de la susceptibilidad no lineal correspondiente al proceso, en contraste, la parte imaginaria de la susceptibilidad no lineal describe los procesos no paramétricos.

depende de la *diferencia de fase* entre los dos brazos del interferómetro, que a su vez, depende de la birrefringencia inducida por la señal óptica entrante S_e .

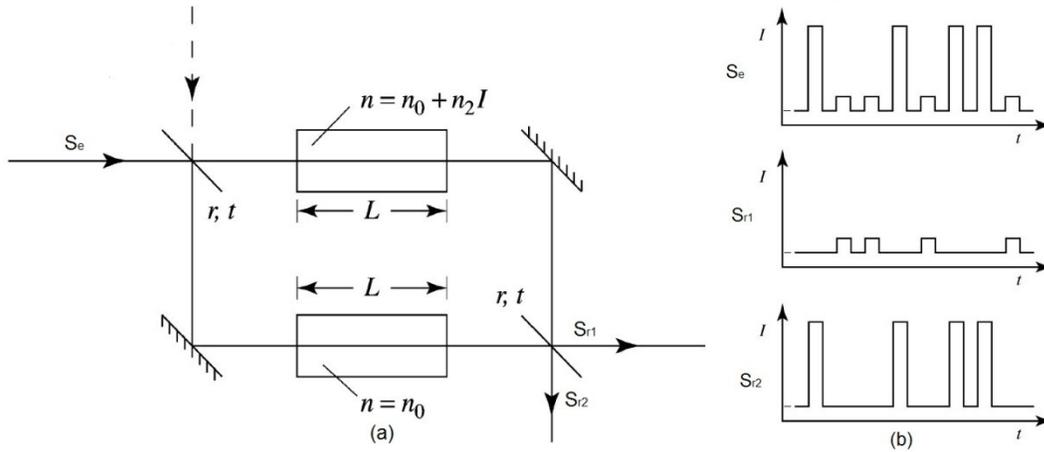


Figura 1.11. (a) Esquematación de un interferómetro no lineal tipo Mach-Zender. (b) Ilustración que muestra las posibles respuestas de un sistema biestable basado en el EKO.

Analicemos ahora este prototipo de conmutador óptico. Por simplicidad, supongamos que al dispositivo únicamente se le aplica una señal de entrada con amplitud S_e . Supóngase también que los divisores de haz son simétricos, es decir, que tienen la misma amplitud en sus coeficientes de reflexión (r) y transmisión (t) para haces de luz incidentes en cualesquiera de la caras de cada divisor de haz. De esta manera r y t se relacionan con la *reflectancia* (R) y la *transmitancia* (T) por medio de las siguientes ecuaciones

$$\left. \begin{aligned} r &= i\sqrt{R} \\ t &= \sqrt{T} \end{aligned} \right\} \quad (1.21)$$

donde se satisface $R+T=1$. Bajo estas condiciones, las amplitudes de las señales de respuesta están dadas por

$$\left. \begin{aligned} S_{r1} &= S_e (rt + rte^{i\Delta\Phi}) \\ S_{r2} &= S_e (r^2 + t^2 e^{i\Delta\Phi}) \end{aligned} \right\} \quad (1.22)$$

en donde $\Delta\Phi$ es el cambio de la fase ONL inducida en el haz incidente por el medio no lineal presente en la trayectoria del haz transmitido por el primer divisor de haz. Entonces es fácil ver que las intensidades de las señales de respuesta son iguales a

$$\left. \begin{aligned} |S_{r1}|^2 &= 2|S_e|^2 RT [1 + \cos(\Delta\Phi)] \\ |S_{r2}|^2 &= |S_e|^2 [R^2 + T^2 - 2RT \cos(\Delta\Phi)] \end{aligned} \right\} \quad (1.23)$$

en donde cabe notar que la energía se conserva

$$|S_{r1}|^2 + |S_{r2}|^2 = |S_e|^2 \quad (1.24)$$

Aunque el análisis que se acaba de hacer es sumamente sencillo debido a que sólo se considera que un haz incide sobre el interferómetro no lineal, a partir de las ecuaciones (1.23) se puede inferir que para obtener el mayor contraste entre las señales de respuesta en tal dispositivo se requiere un valor mínimo de $\Delta\Phi$ igual a π radianes. Nótese que si $\Delta\Phi = \pi$, $|S_{r1}|^2$ es igual a cero y $|S_{r2}|^2$ adquiere un valor diferente de cero. De acuerdo con la

referencia [68], el requisito de que el cambio en la fase ONL sea de al menos de π radianes es genérico para una gran cantidad de DEOs que se deseen utilizar en la CEO.

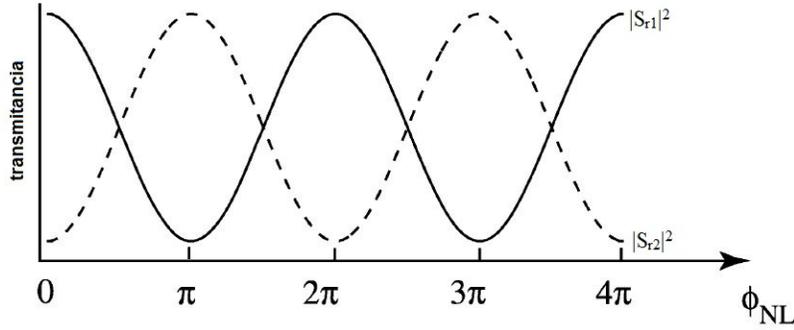


Figura 1.12. Gráfica de las ecuaciones (1.23). Para obtener el mayor contraste entre las señales de respuesta de un conmutador óptico ideal, se requiere un cambio en la fase óptica mínimo de π radianes.

Examinemos ahora bajo qué condiciones se puede satisfacer tal requisito. De las ecuaciones (1.15) y (1.16) se pueden considerar los siguientes casos límite

$$\left. \begin{aligned} \Delta\Phi &\rightarrow \frac{2\pi}{\lambda} n_2 I L && \text{para } \alpha L \ll 1 \\ \Delta\Phi &\rightarrow \frac{2\pi}{\lambda \alpha} n_2 I && \text{para } \alpha L \gg 1 \end{aligned} \right\} \quad (1.25)$$

Por tanto, para un material no lineal que presente una gran absorción lineal, $\Delta\Phi \rightarrow 0$ y dicho material, en principio, no puede utilizarse como conmutador óptico. Es importante señalar que considerando al material como una nanoestructura de NPs embebidas en una matriz dieléctrica, casi siempre se satisface el límite $\alpha L \ll 1$ pues los órdenes de magnitud para estos parámetros en este tipo de materiales, o al menos para el caso particular del Au:Al₂O₃, son de $\alpha \sim 10^4 \text{ cm}^{-1}$ y $L \sim 10^{-6} \text{ cm}$. De esta manera, en el Au:Al₂O₃ el requisito de una absorción lineal pequeña se satisface para este caso en particular y, por tanto, su posibilidad de ser utilizado en la CEO se determina a partir de sus características en la RONLTO, a saber, que posea una gran RNL y una pequeña ANL. Asimismo, para ver que en el caso del Au:Al₂O₃, $\Delta\Phi$ al menos es del orden de magnitud de π , téngase en cuenta que los órdenes de magnitud para el resto de los parámetros medidos experimentalmente son alrededor de: $n_2 \sim 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{W}$, $I \sim 10^9 \text{ W/cm}^2$ y $\lambda \sim 10^{-5} \text{ cm}$. Entonces en principio, el Au:Al₂O₃ podría satisfacer este primer requisito si se presentan las condiciones experimentales adecuadas, esto es, valores apropiados de α , n_2 , I , L_{eff} y λ .

Cuando un material no lineal presenta tanto ANL como RNL, regularmente la respuesta óptica debida a la ANL “opaca” o se sobrepone a la respuesta óptica de la RNL, haciendo despreciables, o al menos no medibles de manera directa, los PONLs que surgen como una dependencia del índice de refracción en la irradiancia de la luz¹⁸. Además, la presencia de una gran ANL también exagera la presencia de ciertos *efectos térmicos* que en general, alargan los tiempos de vida en la respuesta ONL del material. Por esto, la absorción de dos fotones representa una

¹⁸ Esto hecho se hará más evidente cuando se presenten las curvas Z-scan (CA y SA) obtenidas directamente de los experimentos. Hasta entonces se podrá palpar que en un material donde se presentan ambos efectos no lineales, la ANL domina a la RNL, lo cual se manifiesta en una curva característica Z-scan CA muy parecida a una curva característica Z-scan SA puesto que en la configuración CA, la técnica es sensible tanto a la RNL como a la ANL.

limitante en el diseño de DEOs y de aquí que se requiera una magnitud pequeña en la ANL y una magnitud grande en la RNL. En la práctica, estos requisitos se interpretan en términos de las FDM como $W > 1$ y $T < 1$, en donde W (FDM de un fotón) y T (FDM de dos fotones) se define por medio de las siguientes ecuaciones [58-60]

Figuras de mérito relevantes para la CEO

$$\left. \begin{aligned} W &= \frac{|n_2|I_s}{\lambda\alpha_0} \\ T &= \lambda \left| \frac{\beta}{n_2} \right| \end{aligned} \right\} \quad (1.26)$$

En la PARTE III, Capítulo 5 donde se presentan los resultados obtenidos, se verá que estos requisitos se satisfacen para el Au:Al₂O₃ anisótropo en el caso en que las NPs deformadas se excitan con luz linealmente polarizada y paralela a su eje mayor.

Capítulo 2

Plasmónica

En la interacción de la luz con la materia, cuando la longitud de onda de la luz es mucho más pequeña que el tamaño promedio de las partículas dispersoras, se habla del *régimen macroscópico* de la interacción. La óptica geométrica es una primera aproximación de esta interacción, la cual describe el esparcimiento de la luz por objetos macroscópicos. Por otro lado, el adjetivo *mesoscópico* es usado para definir las situaciones donde el tamaño de las partículas es del orden de λ . Y así mismo, por *nanoscópico*, generalmente se entiende la situación donde la luz interactúa con estructuras con dimensiones por debajo de los 100nm.

El estudio de la interacción de la luz con estructuras metálicas a escalas nanoscópicas ha conllevado el desarrollo de un emergente y rápidamente creciente campo de investigación científica denotado como plasmónica. La plasmónica explora cómo los campos EMs pueden ser confinados sobre dimensiones del orden de, o más pequeñas que λ [20-22]. El confinamiento del campo EM a escalas nanoscópicas posibilita la excitación colectiva del gas de electrones bajo condiciones de resonancia. Esto es la RPS la cual da lugar a un aumento del *campo* (eléctrico) *cercano*. Los efectos de campo cercano son de suma importancia pues un incremento efectivo de la respuesta ONL se puede lograr a través de la intensificación de estos efectos. Para el caso de superficies metálicas extendidas, la respuesta óptica (lineal y no lineal) surge a partir de los plasmones polaritones de superficie (PsPS) que no son más que *ondas EMs superficiales* que se propagan sobre una interfaz acotada entre un metal y un medio dieléctrico (*interfaz metalo-dieléctrica*). En el caso de NPs, la respuesta surge de los llamados *plasmones de superficie localizados* (PsSL) cuyas resonancias son altamente dependientes del tamaño y forma de las NPs [51-52,73]. Por ejemplo, cuando luz blanca incide sobre materiales que contienen NPs metálicas, el color del material queda determinado por la RPS que a su vez, depende del tamaño y forma de las NPs.



Figura 2.1. La RPS determina el color que se observa en sustancias con NPs metálicas de diferentes tamaños y formas.

En las páginas que siguen se discute de manera más detallada pero no exhaustiva a estos conceptos que son las principales componentes de la plasmónica. También se discute la relevancia de un estudio del comportamiento óptico de las NPs metálicas, previo al estudio de su respuesta ONL.

2-1 Plasmones de superficie

Los principios básicos de la plasmónica, desde un punto de vista riguroso, no pueden ser comprendidos en su totalidad a partir de puras nociones clásicas. La *teoría cuántica de campos* es el marco teórico más apropiado para describir la interacción de la materia con la luz a escalas nanoscópicas debido a que, estrictamente hablando, los *plasmones de superficie* (PSs) son cuasi-partículas *bosónicas* por lo que su origen es de naturaleza cuántica, la cual se ha verificado por medio de experimentos de *efecto túnel*, por ejemplo [74]. No obstante, una gran cantidad de aspectos básicos de la plasmónica se pueden abordar desde un marco teórico completamente clásico; esto es, la electrodinámica clásica. En esta tesis toda descripción de efectos plasmónicos y su relación con la óptica se hará a partir de este marco teórico pues es el que usualmente se utiliza para introducir los conceptos relacionados con estos temas.

En su forma más simple, un PPS es una excitación EM que se propaga en una forma ondulatoria a lo largo de una interfaz metalo-dieléctrica plana, frecuentemente el vacío, y cuya amplitud decae exponencialmente en cada medio conforme aumenta la distancia entre éstos y la interfaz. Así, un PPS es una onda EM superficial, cuyo campo EM está confinado a una vecindad cercana a la interfaz dieléctrico-metal. Este confinamiento produce un aumento del campo EM en la interfaz, resultando en una extraordinaria sensibilidad de los PsPS a las condiciones de la superficie. Dicho aumento del campo EM es responsable por el aumento en la superficie de fenómenos ópticos tales como dispersión Raman estimulada, generación de segundo y tercer armónico, fluorescencia, etc.

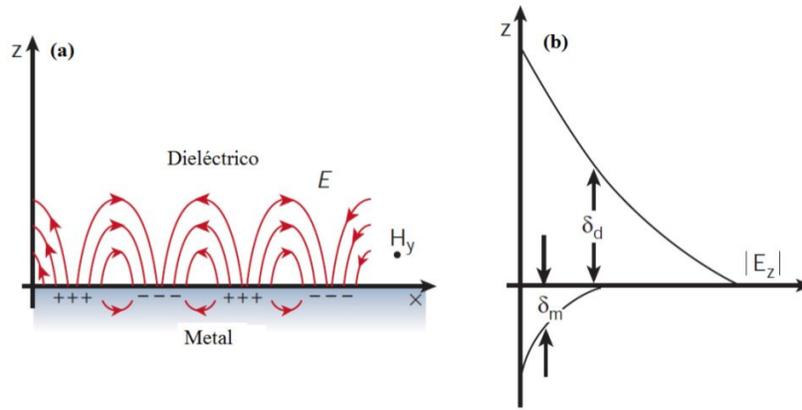


Figura 2.2. Esquema de la propagación de un PPS a lo largo de una interfaz metal-dieléctrico. (a) Los PsPS son ondas con un campo magnético transversal, y se requiere de un campo eléctrico normal a la superficie para la generación de carga superficial. (b) El campo eléctrico en la dirección perpendicular aumenta cerca de la superficie, y decae exponencialmente conforme se aleja de ella. Así queda reflejada la naturaleza, a la vez evanescente y ligada a la superficie de los PsPS.

Una subclase importante de los PsPS son los PSs. Éstos pueden verse como el caso límite de los PsPS cuando se permite que el momento de la luz sea relativamente grande. Alternativa y equivalentemente, son obtenidos como soluciones de la ecuación de onda para un campo eléctrico que se propaga en forma ondulatoria a lo largo de una interfaz metalo-dieléctrica (un medio dieléctrico diferente del vacío), y cuyas amplitudes decaen exponencialmente conforme se incrementa la distancia de la interfaz a cada medio. Son entonces *ondas electrostáticas superficiales*. Podemos pensar en ellas como relacionadas a las vibraciones colectivas que no se propagan del gas de electrones cerca de la superficie del metal [75].

2-2 El modelo de Drude

Uno de los modelos clásicos más simple y útil para describir la respuesta mecánica de una partícula metálica bajo la acción de un campo EM lo dio P. Drude junto con A. Sommerfeld, a principios del siglo XX. El modelo de Drude-Sommerfeld de un gas de electrones consiste en describir la dinámica de los electrones de un metal en el régimen macroscópico. La ecuación de movimiento que describe la dinámica de un electrón que está bajo la influencia de un campo eléctrico ondulatorio, $\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 e^{-i\omega t}$, es de la forma [76]

$$m_e \frac{\partial^2 \mathbf{r}}{\partial t^2} + m_e \gamma_d \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial t} = e \mathbf{E}_0 e^{-i\omega t} \quad (2.1)$$

donde γ_d es una constante de amortiguamiento debida a la dispersión de electrones, m_e es la masa efectiva del electrón, e la carga eléctrica del electrón y \mathbf{E}_0 , ω son la amplitud y frecuencia angular del campo eléctrico aplicado, respectivamente. Resolviendo, se encuentra que

$$\mathbf{r}(t) = \frac{e}{m_e(\omega^2 + i\gamma\omega)} \mathbf{E}(t) \quad (2.2)$$

en donde $i = \sqrt{-1}$. Ahora bien, $\mathbf{r}(t)$ nos proporciona la posición del electrón para cada instante del tiempo t . Si en $t_0=0$, $\mathbf{r}(t_0)=0$ entonces el cálculo de $\mathbf{r}(t)$ para cualquier t diferente de t_0 nos dará el desplazamiento del electrón.

Para conectar a la mecánica clásica con la electrodinámica clásica del fenómeno que se desea estudiar, se precisa recordar los conceptos de momento dipolar eléctrico ($\mathbf{p}=\mathbf{q}\mathbf{d}$) y de polarización eléctrica de un medio (ec. (1.1)). Así pues, se tiene que

$$\mathbf{P} = N\langle -e\mathbf{r}(t) \rangle = -N \left\langle \frac{e^2}{m_e(\omega^2 + i\gamma\omega)} \mathbf{E}(t) \right\rangle \quad (2.3)$$

Entonces utilizando las ecuaciones (A1.5) y (A1.9) del Apéndice 1, se obtiene

$$\epsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma_d\omega} \quad (2.4)$$

con la *frecuencia del plasma* (gas de electrones) dada por $\omega_p = \sqrt{\frac{4\pi N e^2}{m_e}}$. Como la función dieléctrica debe tender a una constante conocida cuando $\omega \rightarrow \infty$, la *función dieléctrica de Drude* se escribe

Función dieléctrica de Drude

$$\epsilon_D(\omega) = \epsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma_d\omega} \quad (2.5)$$

donde ϵ_∞ es la función dieléctrica del medio de referencia de fondo. Ahora, por simplicidad supongamos que $\epsilon_d \rightarrow 1$ y $\gamma_d \rightarrow 0$. Bajo estas condiciones se tiene

$$\epsilon_D(\omega) \approx 1 - \left(\frac{\omega_p}{\omega}\right)^2 \quad (2.6)$$

Aquí se distinguen dos posibles casos:

1. $\omega > \omega_p$: ϵ_D es siempre un valor positivo y por tanto, el índice de refracción $n = \sqrt{\epsilon_D}$ (ver ec. (A1.20) del Apéndice 1) es una cantidad real. En este caso la luz se transmite.
2. $\omega < \omega_p$: ϵ_D es siempre un valor negativo por lo que el índice de refracción es imaginario. Esto implica que la luz no se transmite sino que se refleja debido a que el gas de electrones “apantalla” la luz incidente sobre el metal.

Por el momento, quedémonos con la idea de que bajo ciertas condiciones de excitación la función dieléctrica de la partícula metálica puede adquirir valores negativos. Además recordemos que los PsS se asocian con las vibraciones colectivas del gas de electrones que no se propagan cerca de la superficie del metal. En la siguiente sección veremos como la existencia de una función dieléctrica negativa implica la existencia de las *ondas EMs evanescentes* que son ondas confinadas en una interfaz metalo-dieléctrica, y se asocian con la excitación tanto de PsPS como de PsS (bajo condiciones de frontera muy específicas).

2-3 Óptica de campo cercano

La *óptica de campo cercano* trata con fenómenos que involucran ondas EMs evanescentes, las cuales se vuelven significativas cuando el tamaño de los objetos es del orden de λ o menor [77,78]. Considérese, por ejemplo, una interfaz metalo-dieléctrica plana con constantes dieléctricas ϵ_1 (metal) y ϵ_2 (dieléctrico); ver Figura 2.3.

Investiguemos pues la propagación de una onda EM sobre dicha interfaz. Para esto, se debe resolver la ecuación de onda homogénea para el campo eléctrico \mathbf{E} en cada región del espacio caracterizada por ϵ_j con $j = 1,2$; las soluciones se acoplan imponiendo las condiciones de frontera apropiadas (ver Apéndice 1). En general, en sistemas de transmisión como *guías de onda*, la solución a las ecuaciones de Maxwell se puede separar en dos tipos de modos transversales: modos TE (transversal eléctrico) y modos TM (transversal magnético)¹⁹. La excitación plasmónica no se efectúa para modos TE [75]. Entonces éstos se descartan y la solución a la ecuación de onda se puede escribir como [79]

$$E_j = \begin{pmatrix} E_{x_j} \\ 0 \\ E_{z_j} \end{pmatrix} e^{i(k_x x - \omega t)} e^{ik_{z_j} z}, \quad j = 1,2 \quad (2.7)$$

donde la componente k_x del vector de propagación paralela a la interfaz se conserva, por lo que no es necesario discernir entre un medio u otro a través del índice “j”; ω es la frecuencia angular de la onda EM. Ahora, aplicando condiciones de frontera se obtienen las siguientes relaciones

$$\left. \begin{aligned} E_{x_1} - E_{x_2} &= 0 \\ \epsilon_1 E_{z_1} - \epsilon_2 E_{z_2} &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (2.8)$$

lo cual implica que la componente del campo eléctrico paralela a la interfaz es continua; mientras que la componente perpendicular es discontinua. Para obtener una solución diferente de la trivial de este sistema de ecuaciones lineales homogéneas, se requiere que su determinante sea igual a cero. Es decir, se tiene que

$$\epsilon_1 E_{z_1} E_{x_2} = \epsilon_2 E_{z_2} E_{x_1} \quad (2.9)$$

Entonces a partir de esta ecuación y de la ley de Gauss (ec. A1.1 del Apéndice 1), se obtienen las siguientes relaciones para el vector de propagación \mathbf{k}

$$k_x^2 + k_{z_j}^2 = \epsilon_j k^2 = \epsilon_j \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 \rightarrow k_{z_j} = \sqrt{\epsilon_j \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 - k_x^2}, \quad j = 1,2 \quad (2.10)$$

de donde se obtienen las *relaciones de dispersión* entre las componentes del vector de propagación y la frecuencia angular

Relaciones de dispersión para un plasmón de superficie

$$\left. \begin{aligned} k_x &= \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\epsilon_1 \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2}} \\ k_{z_j} &= \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\epsilon_j^2}{\epsilon_1 + \epsilon_2}} \end{aligned} \right\} \quad (2.11)$$

¹⁹ Los modos transversales de un frente de onda EM son un perfil del campo EM en un plano perpendicular (transversal) a la dirección de propagación de la onda. Son debidos a las condiciones de frontera impuestas en guías de onda. Por ejemplo una onda de radio que se propaga a lo largo de una guía hueca de paredes metálicas tendrá como consecuencia que las componentes del campo eléctrico paralelas a la dirección de propagación (eje de la guía) se anulen, y por tanto el perfil transversal del campo eléctrico estará restringido a aquellas ondas cuya longitud de onda encaje entre las paredes conductoras. En los modos TE (TM) no existe ninguna componente del campo eléctrico (magnético) en la dirección de propagación.

Y dado que se quieren soluciones de ondas propagándose por la interfaz, es necesario que k_x sea real. Esto claramente se satisface si ambas constantes dieléctricas son positivas. En este caso k_{z_j} es real para todo valor de $\epsilon_j > 0$ ($j = 1,2$) y el comportamiento de la onda es de la forma $e^{ik_{z_j}z}$ que corresponde a las ondas radiativas o propagantes a lo largo de z . Estas ondas alcanzan el campo lejano.

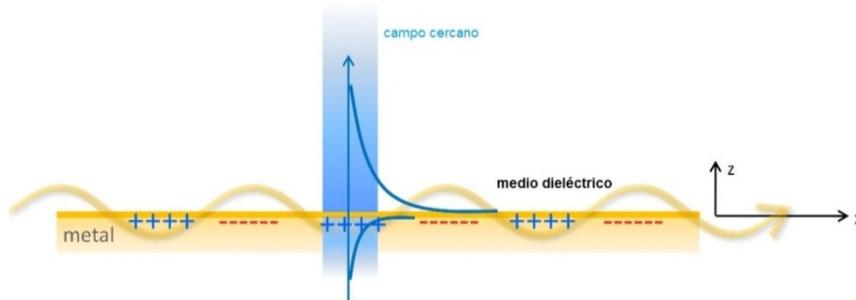


Figura 2.3. Una onda evanescente corresponde al modo TE de una onda EM que se propaga a lo largo de una interfaz metalo-dieléctrica, donde la componente z del campo eléctrico decae exponencialmente.

Pero, se tiene en cuenta la posibilidad de valores negativos para las constantes dieléctricas, tal requisito también se satisface si simultáneamente se satisfacen las siguientes condiciones

$$\left. \begin{aligned} \epsilon_1 \epsilon_2 < 0 \\ \epsilon_1 + \epsilon_2 < 0 \end{aligned} \right\} \quad (2.12)$$

Aquí k_{z_j} siempre es imaginario y el conjunto de sus valores define las *ondas no radiativas* que existen en la *zona de campo cercano*. Estas son las llamadas ondas evanescentes cuyo comportamiento es de la forma $e^{-|k_{z_j}|z}$. Su decaimiento exponencial previene que alcancen al campo lejano.

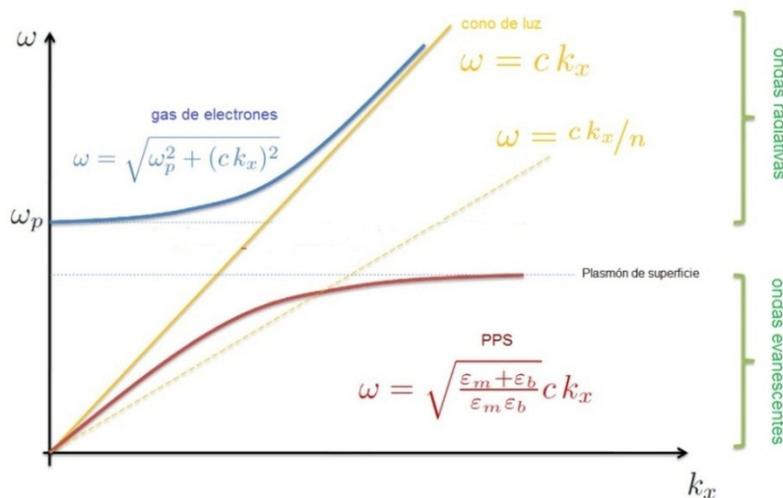


Figura 2.4. Relación de dispersión del plasmón de superficie en una interfaz metal/aire (línea sólida color amarillo) y en una inerfaz metal/dieléctrico (línea punteada colo amarillo). Los modos de transmisión por debajo de la línea horizontal corresponden a ondas no radiativas o evanescentes. Los modos de transmisión por arriba de la línea horizontal corresponden a ondas radiativas que se extienden hacia el campo lejano.

Arriba, en la Figura 2.4, se presenta la gráfica de la relación de dispersión (ω en función de k_x) en donde se considera la propagación de la luz a través de dos casos: 1) una interfaz plana entre un metal y el aire donde el

índice refracción lineal se aproxima a uno (línea sólida color amarillo), y 2) una interfaz metalo-dieléctrica donde el material dieléctrico posee algún valor de $n > 1$ (línea punteada color amarillo). Nótese que para el primer caso no es posible obtener una excitación directa de PsS mediante una onda EM debido a que la línea color rojo (que representa la excitación de PsPS) nunca interseca al cono de luz. En este caso el valor de la componente x del vector momento de la luz (definido por $\mathbf{p}=\hbar\mathbf{k}$) no es suficientemente grande. Sin embargo, es claro que la excitación de PsS se puede obtener si a la luz se le adiciona momento. Esto normalmente se logra ocasionando un cambio drástico en la trayectoria de la luz en la zona de campo cercano, es decir, la presencia de un medio dieléctrico con un índice de refracción grande (comparado con el del aire) en la interfaz favorece la excitación de PsS, una vez que ya se dio la excitación de PsPS en forma de ondas evanescentes. Nótese también que la línea color azul describe la excitación del gas de electrones para $\omega > \omega_p$; esto es, la situación que corresponde a las ondas radiativas o propagantes a lo largo de z . En la siguiente figura se presenta la esquematización de dos configuraciones experimentales distintas donde se favorece la excitación de PsS²⁰.

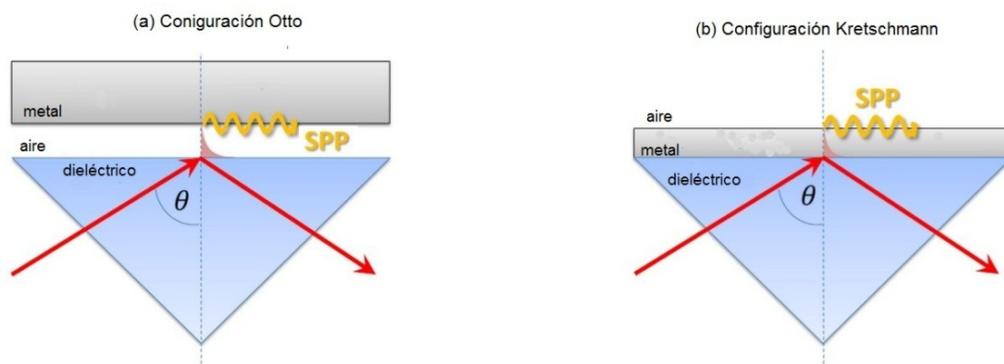


Figura 2.5. Esquematización de dos configuraciones experimentales que favorecen la excitación de PsS. (a) Configuración de Otto: el cambio drástico de la trayectoria de la luz se da en la interfaz prisma/aire lo cual genera a una onda evanescente que excita al PPS en la interfaz aire/metal. Este es un método muy útil cuando se requiere que la superficie metálica no sufra daños, pero en la práctica es complicado mantener constante a la distancia entre el prisma y el metal, que es del orden λ . (b) Configuración de Kretschmann: el cambio drástico de la trayectoria de la luz se da en la interfaz prisma/metal lo cual genera una onda evanescente que excita al PPS en la interfaz opuesta metal/aire.

2-4 Nanopartículas metálicas y la relevancia de su respuesta óptica lineal: resonancias del plasmón de superficie (localizado)

Para poder entender las propiedades ONLs de materiales compuestos, NPs metálicas embebidas en matrices dieléctricas, es necesario conocer primero su comportamiento óptico en el régimen lineal. Las propiedades OLs de pequeñas partículas metálicas suspendidas en coloides, o en vidrios dopados con ellas, han sido extensivamente estudiadas. Sus bellos colores se han atribuido a sus respectivas RPSs. Es un hecho que las propiedades ópticas de las NPs metálicas, especialmente aquellas de los metales nobles Au, Ag, y Cu, muestran importantes diferencias en comparación con sus propiedades ópticas de bulto o de películas delgadas. Por ejemplo, la Figura 2.6 muestra

²⁰ Estas configuraciones fueron propuestas de manera independiente y casi simultáneamente en 1968 por A. Otto y E. Kretschmann [80, 81].

la absorción calculada de una película delgada de oro (puntos azules), así como la de esferas de oro de 30nm de diámetro, inmersas en agua (puntos rojos), donde las propiedades de dispersión se modelaron usando datos medidos para el oro en bulto. Para las NPs, el espectro de absorción óptica se obtuvo directamente, mediante la solución de las ecuaciones de Maxwell para la dispersión de ondas EMs por objetos esféricos, tal como está establecido por la *teoría de Mie*, y reteniendo solo el termino dipolar, el cual es útil para NPs de diámetro $d \ll \lambda$, donde λ es la longitud de onda de la luz en el medio que las rodea [82].

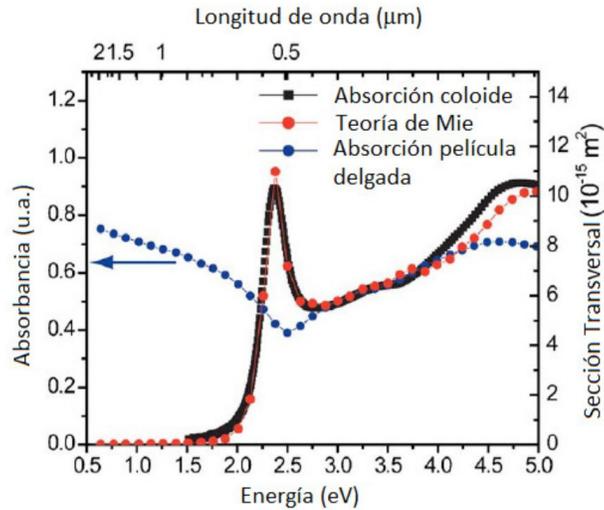


Figura 2.6. Espectro de absorción calculado para una película delgada de oro (puntos azules) y para NPs de Au de 30 nm de diámetro, inmersas en agua (puntos rojos) usando la teoría EM clásica. Un espectro de absorción medido experimentalmente para una solución acuosa de coloides de Au de 30 nm (puntos negros). Nótese que la teoría muestra un buen acuerdo con el experimento.

El comportamiento de resonancia EM de las NPs de metales nobles, se debe al confinamiento de la conducción de electrones al pequeño volumen de la partícula. Para partículas con un diámetro $d \ll \lambda$, los electrones de conducción dentro de la partícula se mueven todos en fase, en respuesta a una excitación de una onda plana de radiación EM con una longitud de onda λ , generando una polarización de cargas en la superficie de la partícula. Estas cargas actúan como una fuerza efectiva de restitución, permitiendo que ocurra una resonancia a una frecuencia específica –la frecuencia de plasma- donde la respuesta de los electrones muestra un desfase de $\pi/2$ con respecto al campo [83].

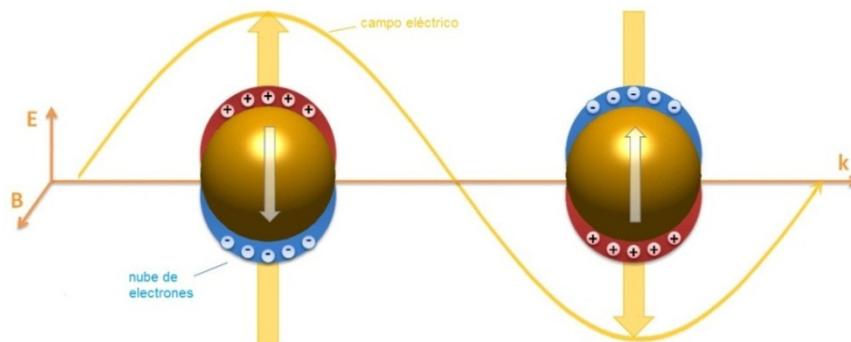


Figura 2.7. Oscilación de los electrones de conducción de NPs metálicas debido a la radiación EM incidente.

Así, un campo resonante amplificado se construye al interior de la partícula, en el límite en que dicha partícula es muy pequeña este campo es homogéneo en todo su volumen, y genera a su vez un campo dipolar fuera de la partícula. Esto produce un aumento en las secciones transversales de absorción y esparcimiento del plasma de electrones en presencia de estas ondas EMs; todo lo cual genera una fuerte amplificación del campo eléctrico en las vecindades inmediatas a la superficie de la partícula. Es este *campo cercano amplificado* por la resonancia el más promisorio para las aplicaciones de sistemas con NPs metálicas. Cada modo de oscilación colectivo con distinta distribución de carga superficial se conoce como RPS. El número de tales modos, así como su frecuencia y su ancho, son determinados por la densidad de electrones, la masa efectiva, la forma y el tamaño de la partícula, su función dieléctrica y el medio que la rodea.

La respuesta OL de las NPs queda caracterizada por su función dieléctrica y como ya se mencionó, se encuentra resolviendo las ecuaciones de Maxwell para un medio material. En 1908, G. Mie encontró la solución exacta para la respuesta óptica de una esfera de tamaño arbitrario inmerso en un medio homogéneo en presencia de una onda plana monocromática. La función dieléctrica de una NP de radio a está dada por [51-52]

Función dieléctrica de una NP metálica esférica de radio a , según la teoría de Mie

$$\varepsilon(\omega, a) = \varepsilon_{inter}(\omega) + \varepsilon_{intra}^{NP}(\omega, a) = \{\varepsilon_{exp}(\omega) - \varepsilon_{intra}(\omega)\} + \left[1 - \frac{\omega_p^2}{\omega \left(\omega + \frac{i}{\tau} + \frac{i}{\tau(a)} \right)} \right] \quad (2.13)$$

donde $\varepsilon_{exp}(\omega) = \varepsilon_{inter}(\omega) + \varepsilon_{intra}(\omega)$ es la función dieléctrica medida experimentalmente para el metal en bulto. La cantidad entre llaves corresponde a la contribución a la función dieléctrica de la NP debida a los “electrones libres”, los cuales pueden ser bien representados en el modelo de Drude, mientras que la cantidad entre corchetes toma en cuenta las contribuciones por *dispersión superficial* y *transiciones interbanda* (ver el Apéndice 3). Aquí, ω_p es la frecuencia del plasma, $\frac{1}{\tau}$ es una constante de amortiguamiento debida a la dispersión de los electrones por los iones y $\frac{1}{\tau(a)}$ es el término de amortiguamiento debido a la dispersión de los electrones por la superficie de la partícula. Cuando se tiene el caso de una NP esférica de radio a , la constante de amortiguamiento está dada como [51]

$$\frac{1}{\tau(a)} = \frac{v_F}{a} \quad (2.14)$$

donde v_F es la velocidad de Fermi de la nube electrónica. Una vez que se tiene la función dieléctrica se usan distintos métodos para encontrar las RPSs: *aproximación de dipolo discreto*, *representación espectral* y *diferencias finitas*, por mencionar algunos. Se debe tener en mente que las transiciones interbanda absorben energía, pero sin contribuir a las RPSs.

La importancia de los procesos de absorción y esparcimiento como función del tamaño de la partícula puede ser estudiada para partículas esféricas utilizando la teoría de Mie. Se ha encontrado que, en general, para NPs de menos de 40nm de diámetro los procesos de radiación por esparcimiento son despreciables y la partícula solamente absorbe energía. Por otro lado, los efectos de esparcimiento dominan la respuesta de las NPs de 100nm y mayores. Sin embargo, esto debe tratarse con cautela, pues la absorción y el esparcimiento dependen también de cada material. Para la plata, por ejemplo, los efectos de esparcimiento aparecen (aunque muy débiles) ya en NPs

>10 nm y empiezan a ser dominantes para tamaños por arriba de los 50nm [73]. En general, podemos hablar de dos casos: 1) partículas pequeñas ($\leq 40\text{nm}$) y 2) partículas grandes ($\geq 40\text{nm}$).

Partículas pequeñas ($\leq 40\text{ nm}$)

Cuando el tamaño de una partícula homogénea es mucho más pequeño que la longitud de onda de la luz incidente, las NPs “sienten” un campo espacialmente constante, pero con una fase dependiente del tiempo. Las NPs pequeñas absorben energía a través de los siguientes mecanismos:

- (i) Excitaciones colectivas de los electrones libres, los cuales dan lugar a las RPSs que son determinadas por la forma de la partícula y variaciones de su función dieléctrica.
- (ii) Transiciones electrónicas de los electrones ligados de las bandas (de bulto) ocupadas a bandas vacías, también llamadas transiciones interbanda.
- (iii) Dispersión superficial o esparcimiento de los electrones libres, cuando su camino libre medio es comparable a la dimensión de la NP. En el caso de esferas pequeñas, el desplazamiento de estas cargas se realiza de forma homogénea generando una distribución de carga dipolar en la superficie. Estas cargas dan lugar sólo a una resonancia propia, la cual queda determinada únicamente por la forma de la NP y su densidad electrónica. Dicha resonancia es independiente de la dirección de la luz incidente, de modo que sólo se encuentra un modo propio que es independiente del tamaño de la NP. Sin embargo, estas resonancias propias dependen de manera extrema de la forma de la NP. Además, mientras la partícula se vuelve menos simétrica, la distribución de carga inducida en la superficie puede resultar no sólo en modos dipolares con distintas frecuencias de resonancia, sino también en distribuciones de carga multipolares. Las RPSs multipolares siempre se localizan a longitudes de onda menores con respecto de la dipolar, la cual adicionalmente siempre se corre hacia el rojo por la presencia de un campo eléctrico generado por las distribuciones de carga multipolares.

Partículas grandes ($> 40\text{ nm}$)

Cuando el tamaño de la partícula se incrementa, los efectos de radiación por esparcimiento comienzan a ser más importantes. El desplazamiento de la nube electrónica ya no es homogéneo, incluso para partículas esféricas, y de nuevo se inducen distribuciones de carga multipolares. Además, los electrones acelerados producen una polarización adicional que depende de la razón entre el tamaño de la partícula y la longitud de onda de la luz incidente. A causa de esta radiación secundaria, los electrones pierden energía por un efecto de amortiguamiento el cual ensancha las RPSs. Así, la intensidad de los picos de la RPS se reduce por el amortiguamiento, se ensancha y se corre hacia el rojo.

PARTE II
TÉCNICAS Y MÉTODOS EXPERIMENTALES
DESARROLLOS EXPERIMENTALES

Capítulo 3

Técnicas y métodos experimentales

En este capítulo se presenta tanto la teoría como la descripción general de las técnicas y métodos experimentales que se utilizaron en el transcurso de la investigación. La absorción óptica nos indica en dónde se encuentran las longitudes de onda asociadas a las resonancias del plasmón, con lo cual también se puede determinar la forma y el tamaño de la nanoestructura estudiada mediante un análisis de acuerdo a la teoría de Mie. En este trabajo se utilizó el código Mie-Lab [84, 85] para el análisis de los espectros de absorción. La determinación del CANL (coeficiente de absorción no lineal) y el IRNL (índice de refracción no lineal), se obtuvieron mediante la técnica Z-scan por transmisión [55], en la cual es preciso conocer el valor del diámetro de la cintura de haz enfocado y la longitud de Rayleigh; el *método de la navaja* (“knife-edge method”) se usó para este propósito, pues es una manera de obtener este parámetro por medio de un método netamente óptico [86]. Por último, la dinámica de la respuesta ONL para el caso específico de la ANL en NPs esféricas se estudió por medio de la técnica bombeo-prueba [61, 62].

Es importante mencionar que, en efecto, ningún experimento relacionado con la fabricación de las muestras (implantación de iones) o la caracterización por medio de la técnica de *retrodispersión de iones* (RBS, por “*Rutherford Backscattering Spectroscopy*”) o tratamientos térmicos se realizó en esta tesis, cuyo tema central es el estudio de la RONLTO de las muestras. Los procesos de implantación de iones y el subsecuente tratamiento térmico son necesarios para la obtención de las NPs metálicas. Algunos parámetros que se determinan a partir de estos experimentos (no ópticos) son relevantes (directa e indirectamente) para el estudio óptico de las muestras. Una discusión más detallada de estos procesos, junto con las técnicas experimentales y conceptos necesarios para la obtención de NPs metálicas, se puede consultar en las referencias [84, 87-91].

Cabe mencionar también, que la referencia [84] es el trabajo de tesis que en 2010, para obtener el título de Físico (Facultad de Ciencias, UNAM) presentó el M. en C. Pablo Ernesto Mota Santiago, bajo la dirección del Dr. Alejandro Crespo Sosa. El trabajo de Pablo se puede considerar como el origen del que aquí se presenta debido a las siguientes observaciones: 1) de la ampliación de la tesis de Pablo surgió la publicación de la referencia [53] y pronto se publicará la referencia [54], 2) para efectos de este trabajo de tesis, se utilizaron algunas de las muestras reportadas en [53] (Au:Al₂O₃ isótropos con NPs esféricas con radios promedio de 5.1, 13.4 y 14.2nm) y [54] (Au:Al₂O₃ anisótropo con NPs deformadas, con un radio promedio previo a la deformación, de 7nm).

3-1 Respuesta óptica lineal

3-1-1 Absorción óptica

A nivel microscópico, cualquier obstáculo material está constituido por cargas eléctricas, las cuales se ponen en movimiento al ser excitadas con luz. La energía transportada por la onda EM disminuye en una cantidad proporcional a la que adquieren las cargas del material en su movimiento. Adoptando el marco teórico cuántico, esta disminución de energía se interpreta como un menor número de fotones presentes una vez que se ha superado el obstáculo (exactamente el mismo número que ha sido absorbido), y la energía obtenida por las cargas

que han sido excitadas en el obstáculo puede dar origen a dos procesos físicos diferentes: *esparcimiento* y *absorción*.

En el proceso de esparcimiento, las cargas re-emiten esa energía en forma de radiación EM en direcciones diferentes de la que lleva la onda incidente. En términos corpusculares, el proceso, tal como se ha definido, incluye tanto las colisiones elásticas e inelásticas entre los fotones incidentes y el medio, como la aniquilación del fotón y creación subsiguiente de otro. En las colisiones elásticas no cambia la frecuencia de la radiación (*esparcimiento de Rayleigh*), mientras que en las inelásticas el cambio de frecuencia se debe a que el estado final del obstáculo no coincide con el inicial (*esparcimientos Raman y Brillouin*). Asimismo, en el proceso de absorción, la energía de la onda se transforma en energía potencial dentro del obstáculo y finalmente se *disipa* en forma de agitación térmica o calentamiento del mismo. En última instancia, esta energía disipada también es re-emitida en forma de *radiación térmica* durante el proceso de enfriamiento del obstáculo, pero por el retardo con que aparece y por poseer una frecuencia tan diferente de la onda incidente, es más adecuado el nombre de absorción [76].

En general, el esparcimiento y la absorción ocurren de manera simultánea, aunque en ciertos casos puede predominar uno sobre otro de forma clara. La *extinción* es un proceso en el cual se engloban las pérdidas energéticas debidas tanto al esparcimiento como a la absorción, es decir,

$$extinción = esparcimiento + absorción \quad (3.1)$$

A lo largo de este trabajo, la palabra absorción se utiliza en el sentido de la extinción definida anteriormente²¹. Cuando se hace incidir luz monocromática de intensidad $I_{entrada}$ sobre una muestra de espesor L , parte de la radiación incidente, como ya se mencionó, se absorbe o se esparce, por lo que la intensidad de salida I_{salida} , en general, es distinta de la de entrada y menor que ésta en magnitud. Si el esparcimiento es despreciable la intensidad del haz luminoso es atenuada exponencialmente de acuerdo a la *ley de Lambert-Beer* [76, 78]

$$\frac{I_{salida}}{I_{entrada}} = e^{-\alpha_{ext}L} \quad (3.2)$$

en donde α_{ext} es el llamado *coeficiente de extinción* que dependen de los procesos de interacción entre el haz y la muestra, es decir, depende de la longitud de onda de la luz incidente así como de la estructura interior microscópica de la muestra. Ahora bien, cuando se considera un medio compuesto de NPs dispersas en un medio homogéneo de modo que las interacciones entre las partículas son despreciables, α_{ext} puede ser modelado como la respuesta óptica de una NP inmersa por la concentración de dichas partículas

$$\alpha_{ext} = N(C_{abs} + C_{dis}) \quad (3.3)$$

donde N es el número de partículas por unidad de volumen; C_{abs} y C_{dis} son las secciones eficaces de absorción y esparcimiento, respectivamente. Aunque ambos procesos ocurren simultáneamente, hay casos en los que uno u otro es dominante. De esta manera, se tiene que la cantidad de luz que se pierde al atravesar el medio es

$$\Delta I_{ext} = I_{entrada}(1 - e^{-N(C_{abs}+C_{dis})L}) \quad (3.4)$$

²¹ Recuérdese que para el caso de NPs de menos de 40nm de diámetro, en general, los procesos de radiación por esparcimiento son despreciables, y la partícula solamente absorbe energía.

Sin embargo, en la práctica usualmente la cantidad que se determina experimentalmente es la *densidad óptica* (DO), la cual se define por

Densidad óptica

$$DO = \log_{10} \left(\frac{I_{entrada}}{I_{salida}} \right) = \alpha_{ext} L \log_{10}(e) \quad (3.5)$$

en donde para el caso particular de esta tesis, α_{ext} se intercambia por el coeficiente de absorción lineal α_0 (introducido en el Capítulo 2) ya que sólo se estudia el caso de NPs pequeñas, es decir, con diámetro menor a los 40nm para las cuales el proceso de esparcimiento es despreciable. Nótese también que la DO es una cantidad adimensional.

Los experimentos de absorción óptica se hicieron utilizando como fuente a una lámpara de luz blanca DH-2000-BAL (marca Micropack), y como sistema de detección, un espectrofotómetro SD 2000UV marca Ocean Optics. El espectrofotómetro nos proporciona los valores de la DO para cada longitud de onda en un intervalo que va de los 300 a los 800nm. Esta información se registra en un archivo de extensión .txt con la ayuda de un software proporcionado por el fabricante (software Spectra Suite). Así, al graficar los datos se determina la longitud de onda para la cual la absorción es máxima y que se asocia con la RPS del sistema. También se determina el valor de la DO para la longitud de onda de interés (en este caso $\lambda=532\text{nm}$) y utilizando la ecuación (3.5) podemos determinar el coeficiente de absorción lineal experimentado por el haz de luz que incide sobre la muestra. En la siguiente figura se esquematiza el arreglo experimental utilizado para la toma de los espectros de absorción de las muestras estudiadas en este trabajo de tesis. Estos experimentos se hicieron con la finalidad de corroborar la existencia de NPs en la matriz, así como para determinar su relación con el tamaño y forma de las NPs. Cabe mencionar que previo a este estudio, este tipo de experimentos ya se habían realizado en las mismas muestras, por lo que, en nuestro caso se repiten para corroborar los resultados presentados en la referencias [53,54].

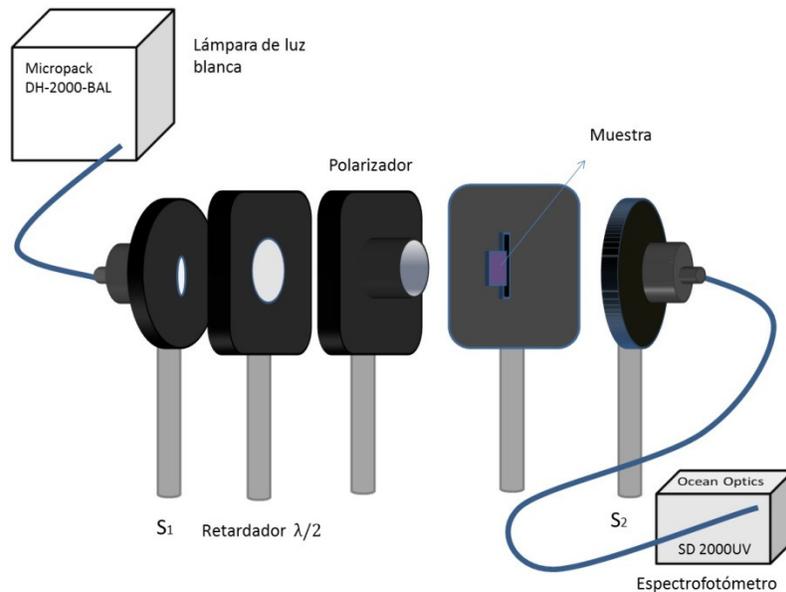


Figura 3.1. Esquema del arreglo experimental utilizado en los experimentos de absorción óptica. La polarización de la luz que incide sobre la muestra se controla por medio del polarizador lineal, las pérdidas de energía se compensan con el retardador de media longitud de onda.

Aquí la luz blanca emitida por la fuente se conduce con la ayuda de una FO (soportada por S_1) hacia la muestra, pasando primero por un retardador de media longitud de onda ($\lambda/2$) y después por un polarizador lineal²². Luego, la luz incide sobre la muestra y una vez que la atraviesa se colecta por medio de otra FO (soportada en S_2) y se conduce hacia el espectrofotómetro. El uso de cierto tipo de FOs, antes y después de la muestra, depende en general de la capacidad de la fibra óptica para transportar luz de cierta λ con las menores pérdidas de energía posibles; esta capacidad usualmente se engloba en el diámetro interior de la FO que es proporcionado por el fabricante. En el Laboratorio de Óptica de Superficies se cuenta con al menos dos FOs con diámetros interiores de 300, 600 y 1000 μm . En la experimentación, para obtener espectros de absorción satisfactorios, el uso de las FOs (antes y después de la muestra) debe ser acorde a la muestra. Si para cierta configuración de FOs se obtienen espectros de absorción satisfactorios de una muestra que presente una gran absorción lineal, la misma configuración de FOs, en general, no es la adecuada para muestras que presenten una absorción lineal muy pequeña, puesto que ahora la cantidad de luz que se transmite a través de la muestra es mucho mayor, ocasionando que el espectrofotómetro se sature; en este caso de la muestra con poca absorción es necesario cambiar alguna o ambas FOs, de manera que la cantidad de luz que llega a la muestra y/o espectrofotómetro sea menor. Esta discusión es relevante porque, como se verá más adelante, el zafiro (sin NPs de Au implantadas) que es un material transparente presenta una absorción lineal nula en comparación a la absorción lineal que presenta el zafiro en presencia de las NPs de Au (Au:Al₂O₃).

Por otro lado, el retardador $\lambda/2$ y el polarizador lineal se utilizaron con el fin de controlar la polarización de la luz incidente sobre la muestra. Para el caso de NPs esféricas se trabajó con incidencia normal y se varió la polarización de la luz (compensando energía con el retardador) para comprobar la isotropía óptica de las muestras. En el caso de NPs deformadas, la incidencia no fue normal y el control de la polarización de la luz fue fundamental para estudiar los dos casos de mayor importancia: 1) luz polarizada linealmente y paralela al eje menor de las NPs, y 2) luz polarizada linealmente y paralela al eje mayor de las NPs.

3-1-2 Determinación de la presencia de nanopartículas de oro

Una forma de determinar la presencia de NPs e incluso su distribución de tamaños y forma es por medio del estudio de su espectro de absorción. Un procedimiento usual es el del análisis de los espectros de absorción con la ayuda del código Mie-Lab, el cual hace un ajuste utilizando el espectro de absorción y acoplado la teoría de Mie para conocer el radio de las NPs en la muestra, suponiendo que son esféricas [84, 92]. La obtención del radio de las NPs por este método es sólo una aproximación. Otra técnica utilizada para conocer el radio es la caracterización directa a partir de imágenes de *microscopía de transmisión electrónica* (TEM por “*Transmission Electron Microscopy*”) de las NPs. Sin embargo, las imágenes obtenidas con esta técnica son muy locales y no representan el comportamiento de la distribución de tamaños de NPs desde un punto de vista estadístico. Se hace necesario tomar muchas imágenes para obtener un dato significativo respecto de la muestra. Además, ésta es una

²² Los polarizadores lineales se clasifican en dos tipos: polarizadores de absorción (“*absorptive polarizers*”) y polarizadores de divisor de haz (“*beam-splitting polarizers*”). En los primeros los estados de polarización que se desean eliminar son absorbidos, mientras que en los segundos el haz de luz incidente (no polarizado) se divide en dos haces polarizados con estados de polarización opuestos. En todos los experimentos de esta tesis se utilizaron polarizadores del segundo tipo.

técnica destructiva. Por estas razones utilizamos la primera opción, y por eso mismo, deben tomarse con una nota de precaución los radios aquí reportados.

El presente trabajo se basa en algunos de los parámetros elegidos para la investigación presentada en las referencias [53, 54]. En particular, se elige el material de implantación (Au) más adecuado para nuestra matriz, así como las afluencias de iones utilizadas. También se utilizaron algunos de los parámetros para el tratamiento térmico realizado a las muestras.

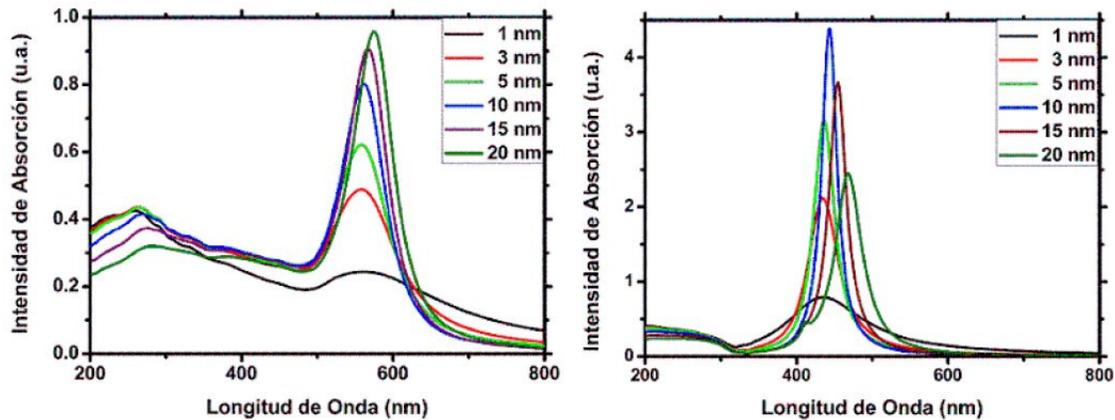


Figura 3.2. Cálculo del espectro de absorción de NPs metálicas de oro (izquierda) y plata (derecha) con diferentes radios promedio embebidos en una matriz de zafiro ($n=1.76$) utilizando la teoría de Mie. Imagen tomada de la referencia [84].

3-2 Respuesta óptica no lineal

3-2-1 La técnica Z-scan por transmisión

Es una técnica de un solo haz que permite determinar el CANL y el IRNL de manera simultánea para muestras (sólidos y líquidos) que presentan una dependencia con la irradiancia de la luz incidente en el coeficiente de absorción y/o en el índice de refracción. La técnica se ha vuelto popular debido a su fácil implementación, la facilidad con que se interpretan los resultados obtenidos y la alta sensibilidad que ofrece a cambios en la RONLTO [55]. Como lo sugiere el nombre, la técnica consiste en enfocar un *haz de luz láser Gaussiano* con una lente positiva, y haciendo un “barrido” sobre el eje z (eje de propagación de la luz) para la muestra (medio no lineal) se estudia la transmitancia (en el campo lejano) en función de la posición de la muestra²³. El barrido en z se hace desde un $-z$ hasta un $+z$ con respecto al plano focal definido en la posición $z=0$. Esto se puede ver más claramente con la ayuda de la siguiente figura.

²³ Se dice que un haz de luz es gaussiano si su distribución de intensidad transversal (a la dirección de propagación) en el espacio se describe matemáticamente con una función gaussiana.

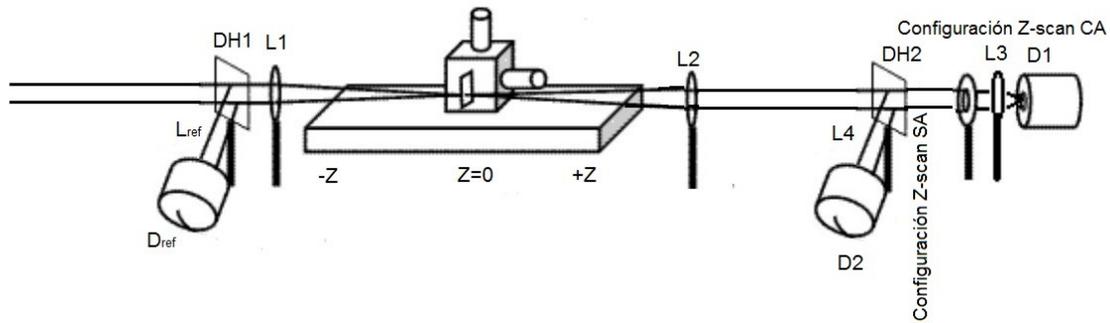


Figura 3.3. Esquematación del arreglo experimental utilizados en los experimentos de Z-scan por transmisión. La configuración SA es sensible a la ANL mientras que la configuración CA es sensible tanto a la RNL como a al ANL.

Aquí, el haz de luz láser perfectamente alineado respecto al plano de propagación (plano x-y) incide primero sobre un divisor de haz DH1, de donde emergen dos haces: uno que sale en dirección ortogonal (por así decirlo) al eje z y otro que se transmite sobre el eje z sin desviación alguna y que sigue estando alineado en plano x-y. El primero de estos haces es simplemente una señal de referencia y con la ayuda de otra lente positiva L_{ref} (de menor distancia focal) se enfoca sobre el área de detección de un fotodiodo ultra-rápido de estado sólido D_{ref} ; también se utiliza un juego de densidades ópticas para controlar la cantidad de luz que incide sobre el fotodiodo²⁴. El haz que se transmite se dirige directamente a la lente positiva L1, la cual afecta su propagación haciéndolo converger desde su posición (-z) hasta una distancia igual a la distancia focal de la lente ($z=0$), de donde empieza a divergir, pasando por la posición +z. La divergencia del haz hacia el infinito se evita colimando al haz con la ayuda de otra lente positiva L2. Para esto, es trascendental que L2 se coloque al revés (es decir, que la luz divergente incida sobre la superficie no plana o más curva de la lente) y exactamente a una distancia igual a su distancia focal, a partir de la posición $z=0$. El haz de luz sale colimado de L2 y se dirige a un segundo divisor de haz DH2 de donde, una vez más, emergen dos haces: uno que se propaga de manera paralela al haz de referencia emergente de DH1 y otro que se transmite sobre el eje z. También con la ayuda de las lentes positivas L3 y L4, ambos haces se hacen incidir sobre los fotodiodos D1 y D2, respectivamente. No obstante, en uno de los haces (digamos el primero) se coloca, antes de la lente L3, una apertura circular de manera que obstruya la propagación del haz; a esta configuración con apertura incluida es a lo que se le ha venido llamando configuración Z-scan CA y a la otra como configuración Z-scan SA. Así, una vez que se coloca la muestra y se varía su posición desde $-z$ hasta $+z$ (pasando por $z=0$), los cambios en el índice de refracción (coeficiente de absorción) se manifiestan como cambios en la transmitancia detectada por el detector D1 (D2) y medida con la ayuda de un osciloscopio de varios canales. Nótese que, a diferencia del haz de referencia, la alineación de los haces emergentes de DH2 es crítica, por lo que es importante tener un control fino en la posición y orientación de DH2; esto se logra colocando al divisor de haz sobre una montura para espejo.

Para observar efectos no lineales, la zona requerida de barrido en un experimento depende de los parámetros que caracterizan al haz incidente y la muestra. Para la muestra, un parámetro crítico es la longitud efectiva de la muestra L_{eff} que se determina a partir de la ecuación (1.16), una vez que se han determinado el coeficiente de

²⁴ Durante la experimentación, donde se tienen presentes fluctuaciones en la energía de la luz debidas al propio láser, la señal de referencia es de ayuda pues nos permite normalizar la transmitancia.

absorción lineal α_0 y el espesor de la muestra L (por medio de RBS). Respecto al haz, un parámetro crítico es el de la *longitud de Rayleigh* Z_0 que para un haz Gaussiano se define como

$$\text{Longitud de Rayleigh}$$

$$Z_0 = \frac{\pi\omega_0^2}{\lambda} \quad (3.6)$$

donde ω_0 es el radio de la cintura del haz enfocado, el cual se determina experimentalmente implementando el método de la navaja. Para muestras “delgadas” ($L \leq Z_0$), a pesar de que toda la información teóricamente está contenida dentro del rango de barrido $\pm Z_0$, los creadores de la técnica recomiendan hacer un barrido en un rango de aproximadamente $\pm 5Z_0$ [55]. Tal requisito nos permitirá llevar a cabo un análisis gráfico con mayor facilidad cuando se tengan ciertas condiciones experimentales no deseadas como superficies no totalmente lisas de la muestra o imperfecciones del haz, las cuales pueden introducir una señal de ruido al sistema de medición. Para el caso de la configuración Z-scan CA, la posición de la apertura es arbitraria, siempre y cuando su distancia medida desde el plano focal satisfaga $l \gg Z_0$. Así mismo, la sensibilidad de la técnica al EKO dependerá de la fracción de luz transmitida en el plano de la apertura S , que en función de parámetros geométricos está dada por

$$S = 1 - e^{-\frac{2r_a}{\omega_a}} \quad (3.7)$$

en donde se satisface $r_a < \omega_a$, con r_a el radio de la apertura y ω_a el radio del haz en el plano de la apertura. Sin embargo, para fines prácticos es complicado medir estos radios sin introducir a la medición errores sistemáticos que resulten en una mayor incertidumbre en la medición. Por esto es preferible determinar a S por medio de la siguiente ecuación

$$\text{Fracción de la luz transmitida en el plano de la apertura}$$

$$S = \frac{T_{CA}}{T_{SA}} \quad (3.8)$$

donde T_{CA} es la transmitancia medida en el plano de la apertura en presencia de la apertura y de la muestra, colocada en una posición fuera de la longitud de Rayleigh, es decir, en una posición en donde la irradiancia de la luz no es suficientemente grande para inducir efectos no lineales. Asimismo, T_{SA} es también la transmitancia de la luz medida en el plano de la apertura y en presencia de la muestra, pero sin la apertura, es decir, toda la luz se transmite en dicho plano. Nótese que, puesto que ambos parámetros se miden en el régimen lineal, $T_{CA} \leq T_{SA}$; por lo que los valores posibles de S están acotados por $0 \leq S \leq 1$. Si, en particular, se tiene $S = 1$, entonces $r_a \gg \omega_a$, lo cual corresponde a que se colecta toda la luz transmitida y, por tanto, la técnica es susceptible únicamente a la ANL. De acuerdo con la referencia [55], en la mayoría de los experimentos reportados en la literatura, para medir RNL se utilizan valores de S que caen dentro del rango $0.1 < S < 0.5$.

Veamos ahora como se interpretan los resultados que se obtienen a partir de ambas configuraciones experimentales. Por simplicidad, consideremos primero el caso de una muestra que no presente ANL, es decir, sólo es susceptible al EKO y recordemos que dos PONLs que surgen como una consecuencia del EKO son el autoenfocamiento y auto-des-enfocamiento de la luz, y denotemos a este caso particular como el de RNL “pura”. En la Figura 3.4 se muestran dos curvas características Z-scan CA. Iniciando el barrido desde una distancia lejana

al plano focal ($Z \approx -5Z_0$), donde la irradiancia de la luz es baja y no se observan efectos no lineales, la transmitancia es prácticamente constante. Al acercarse la muestra al plano focal, se incrementa la irradiancia de manera que los efectos no lineales comienzan a hacerse apreciables. Si la RNL es negativa (línea sólida), se tiene en particular el proceso de auto-des-enfocamiento que tiende a colimar el haz, observándose un máximo en la transmitancia. Al cruzar el plano focal, este mismo des-enfocamiento incrementa la divergencia del haz, dando lugar a un mínimo en la transmitancia, lo que sugiere la existencia de un cero al cruzar el plano focal. El experimento se completa al alejar la muestra del plano focal hasta la zona de baja irradiancia ($Z \approx +5Z_0$), en donde la transmitancia vuelve a ser constante. Así, un máximo de transmitancia pre-focal (pico) seguido de un mínimo pos-focal (valle), es la marca de una RNL positiva (patrón pico-valle). Por el contrario, un patrón valle-pico refleja la existencia de una RNL negativa. De esta manera se puede observar que al menos el signo de la RNL se puede deducir de manera sencilla y rápida a partir de las curvas Z-scan obtenidas por los experimentos.

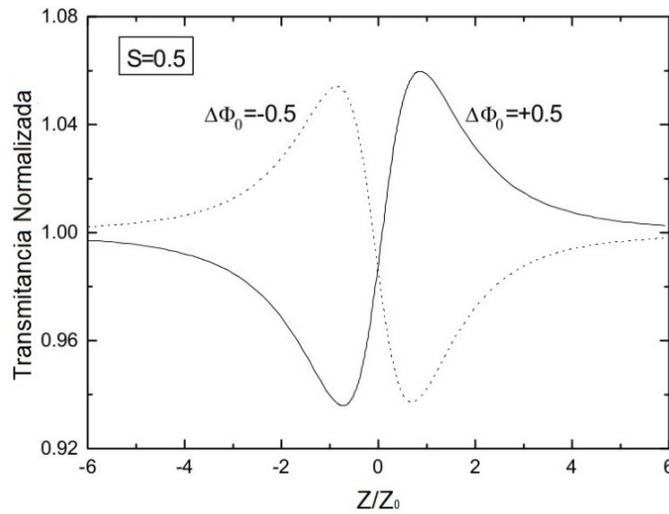


Figura 3.4. Curvas características Z-scan CA para el caso de un material no lineal que presente una RNL “pura”. Las curvas que poseen un patrón valle-pico (línea sólida) corresponden a una RNL positiva, en tanto que las curvas que poseen un patrón pico-valle (línea punteada) corresponden a una RNL negativa.

Ahora bien, la magnitud de la RNL (IRNL) también se puede determinar de manera sencilla a partir de las curvas características Z-scan CA. A partir de un gran número de observaciones experimentales se encontró que la magnitud del cambio en la fase óptica de la luz $\Delta\Phi_0$ se obtiene a partir de la siguiente ecuación [55]

Cambio de la fase óptica a partir de la configuración Z-scan CA

$$|\Delta\Phi_0| = \frac{\Delta T_{p-v}}{0.406(1-S)^{0.25}} \quad (3.9)$$

donde ΔT_{p-v} es la diferencia entre la transmitancia normalizada del pico (T_p) y del valle (T_v). Así, con esta ecuación y a partir de la ecuación (1.15) se puede determinar la magnitud del n_2 . No obstante, es importante señalar que el parámetro de la irradiancia I presente en la ecuación (1.15), para este caso se sustituye por la irradiancia pico I_0 dada por (para luz láser pulsada con perfil de intensidad Gaussiano)²⁵

²⁵ Por esto en la ecuación (3.9) se utiliza $\Delta\Phi_0$ en vez de $\Delta\Phi$.

Irradiancia pico para luz láser pulsada con perfil de intensidad Gaussiano

$$I_0 = \frac{2\sqrt{2}E}{\pi^{3/2}\omega_0^2\tau} \quad (3.10)$$

donde E es la energía del pulso, τ la duración del pulso (26 ps) y una vez más, ω_0 el radio de la cintura del haz enfocado. Experimentalmente E es un parámetro fácilmente obtenible con la ayuda de un detector de energía/potencia, $\tau=26\text{ps}$ no se mide sino que se consideran válidas las especificaciones del fabricante del láser (EKSPLA) y ω_0 se determina a partir del método de la navaja, que se discute más adelante.

Cuando hay efectos de ANL, como la saturación de la absorción o absorción de dos fotones, en el patrón de las curvas Z-scan CA se observa un cambio. Cualitativamente, la absorción de dos fotones suprime el pico y acentúa el valle, en tanto que la saturación de la absorción produce el efecto contrario. Los efectos de ANL se obtienen con la configuración Z-scan SA presentándose, para el caso límite de una RNL nula, curvas simétricas con respecto al plano focal, las cuales presentan un mínimo en la transmitancia para absorción de dos (o más) fotones (ANL positiva) o un máximo para la saturación de la absorción (ANL negativa).

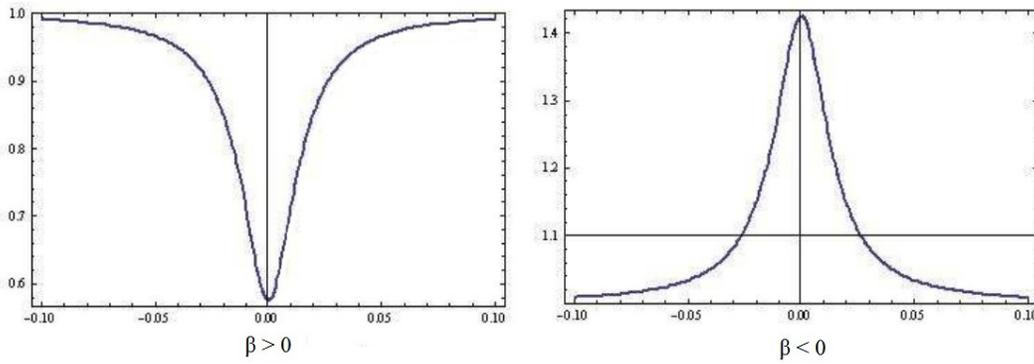


Figura 3.5. Curvas características Z-scan SA. Las curvas son simétricas respecto al origen en donde un máximo de la transmitancia corresponde a una ANL negativa y un mínimo en la transmitancia corresponde a una ANL positiva.

La magnitud del CANL se determina a partir de un ajuste teórico de las curvas características Z-scan SA dado por [55]

Ajuste teórico para las curvas Z-scan SA

$$T(z, S = 1) = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{[-q_0(z, 0)]^m}{(m + 1)^{3/2}} \quad (3.11)$$

el cual se puede utilizar en el caso límite de un RNL nula o en caso en que la muestra presenta tanto ANL como RNL, siempre y cuando se satisfaga la condición

$$|q_0| = \left| \frac{\beta I_0 L_{eff}}{1 + (z/Z_0)^2} \right| < 1 \quad (3.12)$$

Así, fijando el resto de los parámetros que se obtienen experimentalmente (I_0 , L_{eff} , Z_0), se puede determinar la magnitud del CANL ajustando con la ecuación (3.11) las curvas Z-scan SA obtenidas directamente del

experimento. El procedimiento consiste en primero utilizar la ecuación (3.11) para determinar la magnitud de β y luego, se utiliza el valor obtenido para verificar que la condición (3.12) se satisface.

Cuando la muestra presenta tanto ANL como RNL y si la ANL es muy grande, ya se ha dicho que bajo estas circunstancias la respuesta óptica de la ANL tiende a dominar a la respuesta óptica de la RNL. Como resultado los PONLs que surgen como una dependencia del índice de refracción en la irradiancia de la luz, se hacen despreciables, o al menos no medibles de manera directa. Usualmente, este fenómeno es fácilmente detectable, pues en las curvas Z-scan CA en vez de obtener patrones pico-valle (valle-pico), se obtienen curvas similares a las Z-scan SA pero sin ser simétricas con respecto al plano focal (Figura 3.6). Como se verá más adelante, este fenómeno se presenta para las muestras que aquí se estudiaron. En la referencia [55], también se plantea un procedimiento para determinar el IRNL de manera “indirecta” bajo estas circunstancias. El procedimiento consiste en sustraer la contribución de la ANL, por medio de la división $\frac{\text{curva Z-scan CA}}{\text{curva Z-scan SA}}$. En la misma referencia, los autores también argumentan que dicho procedimiento únicamente se puede realizar sí y solo sí las siguientes condiciones se satisfacen

$$\left. \begin{aligned} q(0,0) &\leq 1 \\ \frac{\beta\lambda}{4\pi n_2} &\leq 1 \end{aligned} \right\} \quad (3.13)$$

Una vez más, primero se realiza este procedimiento de la división de ambas respuestas, luego se determina el IRNL por medio de las ecuaciones (3.9) y (1.15), para después verificar las condiciones (3.13) con el valor del IRNL calculado.

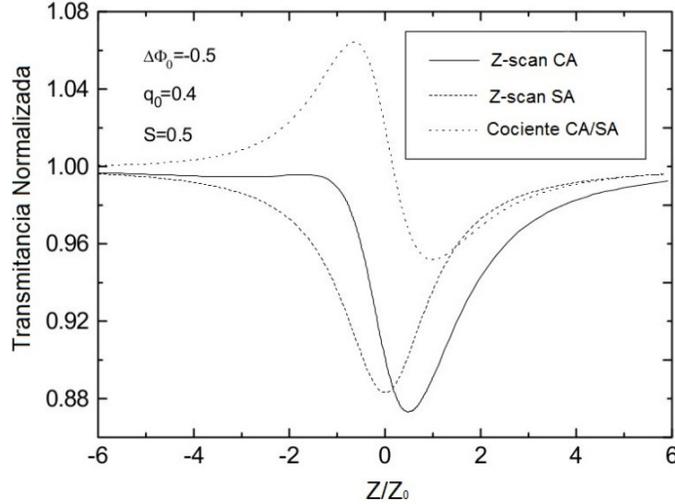


Figura 3.6. Curvas características Z-scan CA para el caso de un material no lineal que presenta tanto RNL como ANL y, en donde la ANL domina a la RNL. En estos casos se obtienen curvas parecidas a las mostradas en la Figura 3.5 pero no son simétricas respecto al origen. La RNL se puede determinar a partir del cociente CA/SA para los casos en que se satisfacen las condiciones (3.13).

De aquí en adelante se denotará por RNL (a secas) para la respuesta óptica de la RNL obtenida a partir de este procedimiento, en contraste con la RNL “pura” discutida anteriormente. Así mismo, para el caso de una RNL no es posible ajustar de manera satisfactoria a las curvas z-scan CA/SA por medio de alguna ecuación, mientras que para el caso de una RNL “pura” la curvas Z-scan CA se pueden ajustar por medio de la siguiente ecuación

Ajuste teórico para el caso de una RNL “pura”

$$T(z, \Delta\Phi_0) \cong 1 - \frac{4\Delta\Phi_0 \left(\frac{z}{Z_0}\right)}{\left[\left(\frac{z}{Z_0}\right)^2 + 9\right] \left[\left(\frac{z}{Z_0}\right)^2 + 1\right]} \quad (3.14)$$

Por último, retomemos el tema de los daños, presentado en el Capítulo 1, en donde se mencionó que éstos se detectan cuando las propiedades ópticas no lineales cambien significativamente con respecto a las mismas propiedades previamente estudiadas para COs aplicados de mucha menor intensidad. ¿Qué se quiso decir con esto? En primer lugar, debe tenerse en cuenta que es fácil (si no se tiene cuidado) inducir daños en materiales plasmónicos cuando estos se excitan con luz cuya longitud de onda sea cercana a la de la RPS. Dicho de otra manera, el umbral de daño se puede alcanzar con gran facilidad para irradiancias un poco mayores a irradiancias previas, en donde no se presentaba el daño, sobre todo si se tiene en cuenta que la irradiancia pico en la posición focal de la lente L1 del Z-scan no aumenta de manera lineal conforme se aumenta la energía promedio del pulso de luz láser. Luego, también debe tenerse en cuenta que en la técnica Z-scan por transmisión, en una primera instancia, no se pueden detectar daños. Esto se debe a que si se realiza un experimento con esta técnica bajo condiciones de daño, la curva experimental obtenida es muy parecida a las curvas Z-scan SA (tanto en el caso de ANL positiva como para el caso de ANL negativa). Así, un experimental inexperto podría asumir que la curva obtenida es la manifestación de una ANL y se dedicaría a calcular el valor del CANL por medio del ajuste presentado en la ecuación (3.11). Y es que el problema reside a que, en efecto, tales curvas sí se pueden ajustar a la ecuación mencionada y por tanto, se pueden reportar valores erróneos tanto en la ANL como en la RNL.

Solo a partir de la experiencia uno es capaz de percatarse de que cierta curva no es la manifestación de una RONLTO sino de la presencia de daños en el material. Y aun así, en ciertos casos, se puede errar. Por esto, la estrategia utilizada para asegurarse de que las curvas obtenidas a partir de los experimentos sí provienen de la manifestación de efectos ópticos no lineales y no de daños, fue la de verificar la *reversibilidad de los resultados*. Esto es, cada muestra aún no estudiada se empezó por estudiar con irradiancias muy bajas que se consiguen utilizando muy bajas energías del pulso de luz, puesto que tanto la duración del pulso como el radio de la cintura del haz se quedan fijos. Bajo condiciones de baja irradiancia no se presentan efectos no lineales, teniendo como curvas Z-scan líneas de transmitancia constantes (rectas) en todo el barrido en z. A medida que se incrementa la energía del pulso, se incrementa también la irradiancia pico, y para cierto valor de I_0 , la muestra empezará a exhibir efectos no lineales, los cuales se detectan fácilmente por curvas Z-scan no constantes. En este momento, se regresa a la irradiancia anterior en donde la curva era una recta y se verifica que la curva siga siendo una recta; si la curva aún es una recta entonces se tiene una reversibilidad de los resultados. Este proceso se repite hasta que para algún valor de I_0 se obtenga una curva no lineal de manera que al regresar a irradiancias previas en donde la curva era una recta, se observe “algo” que no sea una recta. En este caso no se tiene reversibilidad de los resultados y el umbral de daño es aquel valor de la irradiancia para el cual se observó, por primera vez, este hecho.

3-2-2 El método de la navaja

En la actualidad, existen un gran número de técnicas para determinar el diámetro de un haz de luz láser con perfil de intensidad gaussiano, como el método propuesto por A. Yoshida y T. Asakura [93], el cual consiste en colocar

un alambre delgado con sección transversal circular y de diámetro conocido enfrente de un fotodetector; así se evita que pase la luz en el centro del *spot* del haz y se determina al diámetro del haz mediante la razón de potencia transmitida sin alambre y con alambre. Este método es poco útil para haces de luz muy angostos o de baja potencia. Otro método es el desarrollado por P. D. Gupta y S. Bhargava [94], el cual se basa en la medición de la ubicación de una cintura secundaria, que se genera a partir de la transmisión de un haz gaussiano a través de una lente, mediante la potencia óptica transmitida a través de una rendija con libertad de movimiento. Este método requiere de un gran número de mediciones, la dependencia en la alineación del sistema es crítica, y es de poca precisión. También se utilizan cámaras CCD (por “*Charged Coupled Device*”) para estimar cualitativamente la sección transversal del haz, sin embargo, tanto el perfil del haz como su tamaño regularmente se distorsionan debido a la atenuación de la luz (difracción debido a la presencia un medio en la propagación del haz) que se impone con el fin de prevenir saturación o daño de la cámara [95]. En esta tesis se utiliza el método de la navaja debido a su sencillez, precisión y rápida implementación. El método consiste en eclipsar de manera gradual un haz de luz láser por medio de una navaja que se traslada ortogonalmente a la dirección de propagación del haz, mientras se mide la transmitancia por medio de un fotodetector o fotodiodo [86].

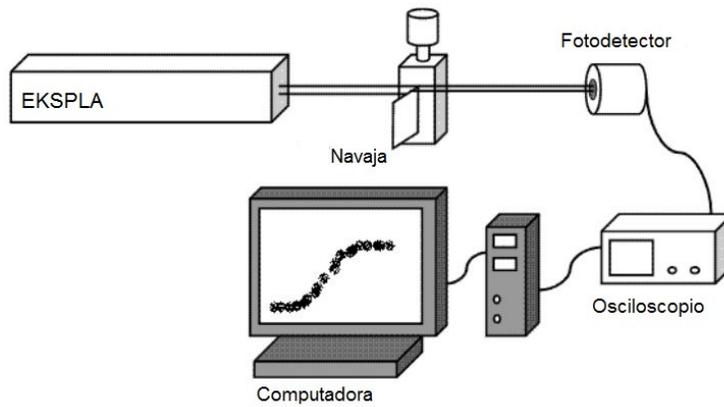


Figura 3.7. Esquemización del método de la navaja. La aplicación más simple de este método es en haces de luz no enfocados. No obstante, el método también es útil para haces enfocados, por lo que aquí se utiliza para determinar ω_0 .

Aunque por simplicidad, el análisis siguiente se hace sin enfocar el haz, no obstante, y sin pérdida de generalidad, éste mismo funciona para haces enfocados. Si suponemos que el perfil de intensidad del haz láser es del tipo Gaussiano, su perfil espacial se describe por medio de la siguiente función [86]

$$G(x, y) = Ie^{-\rho^2 r^2(x, y)} \quad (3.15)$$

donde $r(x, y) = \sqrt{(x - x_0)^2 + (y - y_0)^2}$, x_0 y y_0 definen el centro del perfil del haz, I es el valor máximo de $G(x, y)$ y ρ^{-1} es el radio al cual $G(x, y)$ decae $1/e$ veces su valor máximo I . Si eclipsamos el haz mediante una navaja que se traslada ortogonalmente a su dirección de propagación, escogiendo al eje x como el eje de traslación de la navaja, la respuesta en el fotodetector de la porción transmitida del haz, al integrar y normalizar con respecto a la intensidad total sin eclipsar ($x_b \rightarrow \infty$), nos proporciona la función respuesta normalizada

$$R(x_b) = \frac{\rho}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{x_b} e^{-\rho^2(x-x_0)^2} dx \quad (3.16)$$

donde x_b es la posición de la navaja al realizarse la medición. En principio ρ , quien determina finalmente el radio del haz, puede ser deducido al transformar la ecuación (3.16) en la distribución de probabilidad Normal

$$N(\xi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\xi} e^{-\frac{n^2}{2}} dn \quad (3.17)$$

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

$$x_b = \frac{\xi}{\sqrt{2}\rho} + x_0 \quad (3.18)$$

Se puede determinar el parámetro ρ si se conoce la correspondencia entre los puntos x_b de la traslación en el experimento y los puntos equivalentes n de la distribución Normal. Sólo es necesario conocer los puntos (ξ, x_b) para determinar esas dos cantidades, los cuales se pueden obtener de tablas de la distribución normal. No obstante, este procedimiento tiene varios inconvenientes, puesto que cada punto medido arrastra un error que se propaga a ρ a través de la ecuación (3.18). Además, no hay indicación de lo cerca que el perfil de intensidad del láser reconstruye un perfil Gaussiano. La mejor aproximación es aplicar el método de mínimos cuadrados a la ecuación (3.18) para un número grande de pares de datos. Sin embargo, aunque los valores de x_b se determinan experimentalmente, los valores de ξ se deben calcular de tablas de datos de la distribución Normal, lo cual puede ser bastante engorroso si se tiene una gran cantidad de datos.

Un procedimiento menos complicado es usar una aproximación analítica de la distribución Normal para generar los valores de ξ ; J. M. Khosrofian y B. A. Garetz proponen la siguiente función para la generación de tales valores [86]

Función analítica de Khosrofian y Garetz para la generación de los valores de ξ

$$f(\xi) = \frac{1}{1 + e^{-P(\xi)}} \quad (3.19)$$

en donde $P(\xi) = 6.71387 \times 10^{-3} + 1.15115\xi + 5.13306 \times 10^{-2}\xi^2 + 5.49164 \times 10^{-2}\xi^3$.

Así, el procedimiento para determinar el diámetro del haz es el siguiente: puesta la navaja en el soporte con tornillo micrométrico, se mide la transmitancia en el detector a pasos fijos de traslación. Estos datos se normalizan respecto al dato sin eclipsar, que es el de mayor intensidad. Cada uno de estos datos corresponde a un valor de la función $R(x_b)$ para la posición x_b , entonces se ajusta el parámetro ξ de la ecuación (3.19) por aproximaciones sucesivas, de tal manera que siempre se satisfaga la condición $f(\xi) \leq R(x_b)$, hasta llegar lo más cerca a la igualdad. De esta manera se obtienen los pares (ξ, x_b) , los cuales posteriormente se ajustan por medio de mínimos cuadrados y, de la ecuación (3.18), se tiene que la pendiente se relaciona con el diámetro del haz por medio de

Diámetro de la cintura del haz enfocado

$$d = \frac{2\sqrt{2}}{\rho} \quad (3.20)$$

Es importante mencionar que este análisis sólo sirve cuando $0.5 \leq R(x_b)$, ya que $f(\xi)$ fue definida a partir de valores positivos en el argumento de la distribución Normal. Más sin embargo, debido a la simetría de esta función, para los restantes valores (negativos de la distribución Normal) se tiene que [86]

$$R(-x_b) = \int_{-\infty}^{-x_b} G(x)dx = \int_{-\infty}^{\infty} G(x)dx - \int_{-\infty}^{x_b} G(x)dx = 1 - R(x_b) \quad (3.21)$$

quedando de la misma manera $f(-\xi) = 1 - f(\xi)$ y se repite el procedimiento anterior. Cabe destacar que este método sirve también para haces enfocados, es por esto que se usa para determinar ω_0 . Además, entre más pequeño sea el paso, se tendrá una mayor cantidad de datos y, por tanto, una mayor precisión en el cálculo del diámetro del haz. Para los experimentos realizados en esta tesis, se utiliza la mitad de la escala del micrómetro; esto es $12.7\mu\text{m}$.

3-3 Dinámica de la absorción óptica no lineal

Las *espectroscopias ultra-rápidas*, son técnicas utilizadas en el estudio de la dinámica de la respuesta óptica en materiales o componentes químicos. Estos procesos son estudiados después de que se induce una excitación sobre el material. Con la ayuda de láseres pulsados es posible estudiar PONLs que se manifiestan en tiempos ultra-rápidos con órdenes de magnitud desde los nanosegundos hasta femtosegundos. La técnica de bombeo-prueba es la forma más común de la espectroscopia ultra-rápida. En particular, la técnica es ampliamente utilizada para determinar el tiempo de vida de la respuesta ONL en un material en el que se presenta la absorción de dos fotones [61,62]. También es posible determinar la magnitud de la ANL, así como la magnitud y tiempo de vida de la RNL en materiales donde también se presente el EKO [72]. No obstante, en la presente investigación sólo se estudia el tiempo de vida de la ANL para el caso de los sistemas Au:Al₂O₃ isótopos. En la siguiente figura, se presenta un esquema del arreglo experimental utilizado para medir estos tiempos de vida y se describe la técnica de bombeo-prueba.

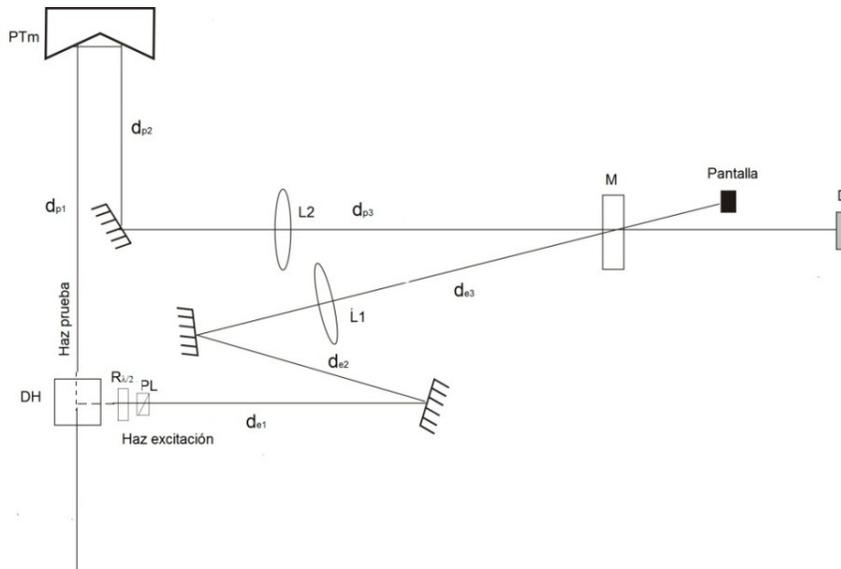


Figura 3.8. Esquemización de la técnica bombeo-prueba. Los haces de bombeo y prueba se enfocan sobre la muestra, donde habrá de darse traslación espacial y temporal de los pulsos de cada haz.

Un haz de luz láser pulsada incide sobre el divisor de haz DH de donde emergen dos haces: el *haz de bombeo* y el *haz prueba*. El haz de bombeo es un haz con una irradiancia suficientemente alta como para inducir efectos no lineales en la muestra M, considerando el efecto de convergencia del haz debido a la lente positiva L1. Este haz recorre la distancia fija $d_{e1}+d_{e2}+d_{e3}$, medida desde la posición del divisor de haz y hasta la posición de la muestra. Con el retardador $\lambda/2$ $R_{\lambda/2}$, seguido del polarizador líneal PL, se controla tanto la irradiancia como la polarización de la luz que incide sobre la muestra. En cambio, el haz prueba es un haz de baja irradiancia que no induce efectos no lineales. La función del haz de prueba, que se enfoca hacia la muestra con la lente L2, es la de monitorear la transmitancia medida por el fotodetector D en función del retraso temporal que se introduce en su trayectoria variable ($d_{p1}+d_{p2}+d_{p3}$) por medio la platina de traslación micrométrica PTm. Bajo condiciones de *traslape espacial* (ambos haces se traslapan) y de *traslape temporal* (los trenes de pulsos en ambos haces satisfacen $d_{e1}+d_{e2}+d_{e3} = d_{p1}+d_{p2}+d_{p3}$) en la muestra, el haz prueba “observa” el efecto no lineal inducido por el haz de bombeo, es decir, tratándose de ANL el haz prueba experimenta la absorción óptica del material dada por la ecuación (1.17) en donde se tiene en cuenta el factor $I\beta$. Si, por ejemplo, se tiene el caso de un β negativo, el coeficiente de absorción disminuye respecto a α_0 en una cantidad $I\beta$, lo cual repercute en una mayor transmitancia. Ahora bien, si se tiene traslape espacial pero no se tiene traslape temporal (o viceversa) el haz prueba no “observa” el efecto no lineal inducido por el haz de bombeo y, la absorción experimentada por el haz prueba es simplemente la absorción óptica lineal, por lo que la transmitancia se reduce al máximo.

Así pues, la técnica bombeo-prueba consiste en estudiar el “decaimiento” temporal de la ANL en función del *tiempo de retraso* (Δt) de los haces de bombeo y prueba. La alineación de ambos haces es crítica pues el traslape espacial es una condición que siempre deberá prevalecer, mientras que el traslape temporal se controla variando la trayectoria del haz prueba por medio de PTm [66]. Cabe mencionar también, que para que la sensibilidad de la técnica sea la mayor posible es necesario que las polarizaciones de ambos haces sean las mismas. Nótese que este arreglo es muy similar a la compuerta Kerr (Figura 1.6), excepto por el hecho de que los haces de bombeo y prueba tienen ahora la misma polarización y el analizador de salida es omitido.

El tipo de curvas (tiempo de retraso vs Transmitancia normalizada) que se obtienen a partir de estos experimentos son de tipo decaimiento exponencial, y para el caso de la absorción de fotones, comúnmente se ajustan por medio de una suma de dos exponenciales negativas de la forma

Ecuación de ajuste para determinar el tiempo de vida en la técnica bombeo-prueba

$$y = y_0 + A_1 e^{\frac{-x}{t_1}} + A_2 e^{\frac{-x}{t_2}} \quad (3.22)$$

en donde el *tiempo de vida efectivo* que se desea determinar es simplemente $t=t_1+t_2$. Experimentalmente, los parámetros que se miden son la transmitancia y las posiciones de la PTm. Éstas últimas se relacionan con el tiempo de retraso por medio de un simple cálculo, utilizando

$$\Delta t = \frac{\Delta d}{c} \quad (3.23)$$

donde c es la velocidad de la luz en el aire y Δd la distancia recorrida por el haz prueba, que es igual a dos veces la diferencias entre las posiciones, inicial y final, de la PMt. En general, los experimentos comienzan por hacerse para posiciones de PTm donde no hay traslape temporal y en donde $d_{e1}+d_{e2}+d_{e3} < d_{p1}+d_{p2}+d_{p3}$. Luego, se hace un

barrido de PTm en la dirección en que la diferencia de ambas trayectorias se vaya reduciendo, hasta que para alguna posición de PTm se obtenga el máximo traslape temporal; el máximo en la transmitancia se verá reflejado en esta posición (si $\beta < 0$) y a esta posición se le designa como el origen. El barrido continua en la misma dirección hasta que para cierta posición se pierda por completo el traslape temporal; en este caso, se tiene que $d_{e1} + d_{e2} + d_{e3} > d_{p1} + d_{p2} + d_{p3}$.

Capítulo 4

Desarrollos experimentales

En este capítulo, en primera instancia se proporciona toda la información relevante con las características de las muestras a las que se les hizo el estudio óptico. Se proporcionan algunos de los parámetros experimentales propios de la técnica de implantación de iones, así como aquellos obtenidos a partir del análisis con el software Mie Lab. Luego, se presentan los desarrollos experimentales que se efectuaron a lo largo de esta investigación. Se proporciona toda la información relevante en lo referente a las condiciones experimentales bajo las cuales se hicieron los experimentos. Se mencionan también, algunas consideraciones de trabajo y se dan los valores de algunos parámetros experimentales.

4-1 Formación y caracterización de nanopartículas metálicas

C-zafiro mono-cristalino (α -Al₂O₃ de Guild Optical Associates Inc.) fue implantado a temperatura ambiente a 8° fuera del eje óptico, para prevenir efectos de canalización, con un haz de iones de Au⁺⁺ con una energía de 1.5 MeV. Para el caso de NPs esféricas, la afluencia utilizada fue de 5×10^{16} iones/cm², produciendo una región de implantación con un FWHM (espesor efectivo) de 140nm, a una profundidad de 220nm. La corriente máxima se mantuvo por debajo de $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ para prevenir efectos térmicos durante la implantación. La muestra se cortó en varias partes y todas fueron sometidas a tratamientos térmicos post-implantación a una temperatura de 1000°C en una atmosfera reductora (50% N₂, 50% H₂), variando la duración del tratamiento térmico en 15, 60 y 90 min [53]. Para el caso de NPs deformadas, únicamente se contó con una sola muestra; en este caso, la afluencia utilizada fue de 6×10^{16} iones/cm², y el tratamiento térmico fue el mismo al anteriormente descrito, con una duración de 60 min. Después de este proceso, con el fin de obtener al sistema Au:Al₂O₃ anisótropo, se irradió a la muestra con un haz de iones de Si³⁺ con una energía de 12 MeV y afluencia de 4.5×10^{16} iones/cm², a un ángulo de 73° respecto a la normal [54]. De esta manera, el sistema anisótropo se conforma de NPs deformadas con geometría esferoideprolata y orientadas (todas) en la misma dirección del haz de iones Si³⁺, es decir, a 73° respecto a la normal. Este ángulo se escogió para poder estudiar la respuesta óptica, lineal y no lineal, de cada uno de los ejes de las NPs deformadas (menor y mayor), controlando tanto la polarización del haz incidente como la inclinación de la muestra sobre el eje de propagación de la luz²⁶.

²⁶ Nótese, que en caso de que la deformación se hubiese hecho a incidencia normal, sólo se hubiese podido estudiar la respuesta óptica en el eje menor de las NPs deformadas.

Todas las muestras se caracterizaron por medio de la técnica RBS, por espectroscopia óptica por extinción y por microscopia TEM. La medición de las distribuciones de tamaños se llevó a cabo ajustando la curva teórica, correspondiente a una distribución normal de tamaños, a los espectros de absorción óptica experimentales por medio del código Mie-Lab. Para el caso de NPs esféricas, los radios promedio obtenidos para las NPs correspondientes a duraciones del tratamiento térmico de 15, 60 y 90 min, fueron de (5.1 ± 2.0) , (13.4 ± 1.5) y (14.2 ± 1.5) nm, respectivamente [53]. En el caso de las NPs deformadas, el radio promedio de las NPs previo a la deformación fue de 7 nm [54]. Así mismo, por medio de las imágenes obtenidas por microscopia TEM, se determinó una razón de aspecto (eje mayor/eje menor) de 1.10. En la siguiente figura se muestran las imágenes obtenidas por microscopia TEM que reflejan la presencia de NPs con geometría esferoide-prolata y que corresponden al sistema al que se ha venido refiriendo como Au:Al₂O₃ anisótropo.

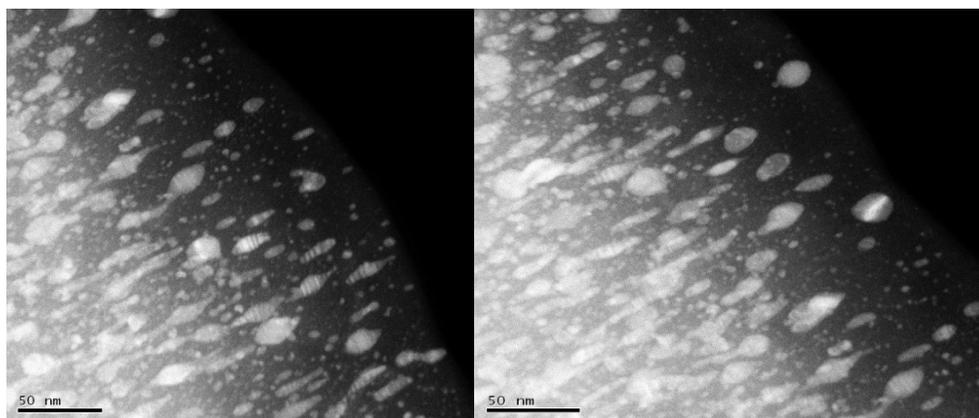


Figura 4.1. Imágenes obtenidas por microscopia TEM del sistema Au:Al₂O₃ anisótropo. Las NPs, con radio promedio 7 nm previo a la deformación, tienen una geometría esferoide-prolata con una razón de aspecto (eje mayor/eje menor) de 1.10. La deformación se hizo con un haz de iones de Si³⁺ con una energía de 12 MeV y afluencia de 4.5×10^{16} iones/cm², a un ángulo de 73° respecto a la normal. Imagen tomada de la referencia [54].

4-2 Absorción óptica

Los experimentos de absorción óptica se hicieron utilizando como fuente a una lámpara de luz blanca DH-2000-BAL (marca Micropack), y como sistema de detección, un espectrofotómetro SD 2000UV marca Ocean Optics. Para el caso de los sistemas Au:Al₂O₃ isotrópicos los experimentos se realizaron a incidencia normal. La isotropía en la respuesta óptica lineal se verificó utilizando un retardador de media longitud de onda ($\lambda/2$) y un polarizador lineal. En el caso del sistema anisótropo, la muestra se roto un ángulo de 30° respecto a la normal y en el sentido contrario de las manecillas del reloj, con el fin de obtener incidencia normal con respecto al eje mayor de las NPs deformadas. Bajo estas condiciones experimentales, el eje mayor (menor) de las NPs es paralelo a la luz polarizada verticalmente (horizontalmente).²⁷

²⁷ El valor específico de 30° se obtiene a partir de un cálculo sencillo utilizando la Ley de Snell, e donde n_i es el índice refracción del aire (~1), n_r el índice de refracción del zafiro (~1.76) y θ_r ($90^\circ - 73^\circ = 17^\circ$) el ángulo de inclinación del haz refractado por el zafiro.

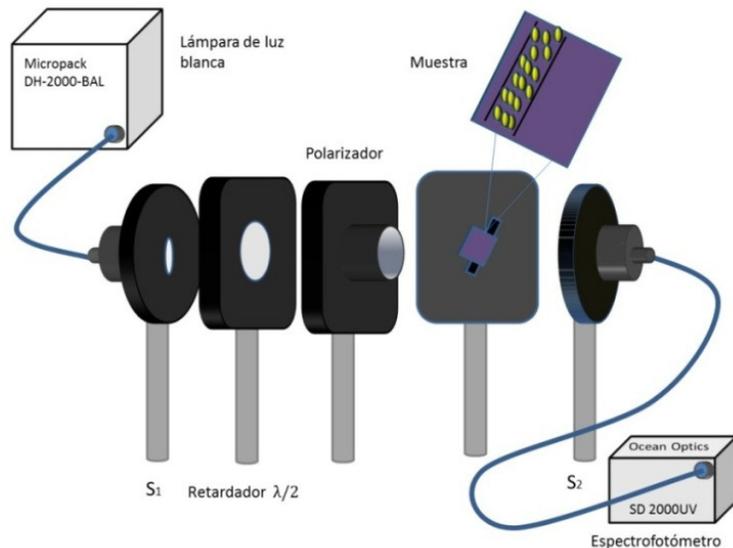


Figura 4.2. Esquema del arreglo experimental utilizado en los experimentos de absorción lineal. Al rotar la muestra por un ángulo de 30° sobre el eje de propagación, se obtiene la condición de incidencia normal de la luz con respecto al eje mayor de las NPs deformadas.

Para los materiales compuestos (zafiro + NPs de Au), los espectros de absorción lineal se obtuvieron mediante una configuración de FOs de $600 \mu\text{m}$ (lámpara-muestra) y $1000 \mu\text{m}$ (muestra-espectrofotómetro) en tanto que para el zafiro puro, es decir, sin NPs implantadas se utilizó la configuración de $300 \mu\text{m}$ (lámpara-muestra) y $600 \mu\text{m}$ (muestra-espectrofotómetro).

4-3 Respuesta óptica no lineal

La RONLTO de las muestras se estudió por medio de la técnica Z-scan por transmisión, descrita en el Capítulo 3, sección 3-2-1. Se utilizó una lente para enfocar el haz hacia la muestra con una distancia focal de 500mm . El barrido o traslación de la muestra en el eje z se hizo con la ayuda de una platina micrométrica (Newport UTM150PP1HL) controlada con la computadora por medio de un software (LabView) realizado específicamente para este propósito. El mismo software controla también al osciloscopio Tektronix MSO 4034 (350MHz) con el cual se registraron las mediciones de los haces de referencia y transmitidos (configuraciones SA y CA), que se detectaron con fotodiodos ultra-rápidos DET 10A marca Thorlabs. El barrido en z fue de 6cm para todas las muestras, con pasos de $500 \mu\text{m}$. Como fuente de luz, se utilizó un láser Nd: YAG de la marca EKSPLA (modelo PL2143A) que emite pulsos de luz de $\lambda=532\text{nm}$, con una duración de 26ps y con frecuencia de repetición de pulso variable de 1 a 10Hz . La “corta” duración del pulso permite obtener altas irradiancias pico con energías del pulso relativamente pequeñas, minimizando así efectos térmicos debidos a una disipación de energía del pulso en la muestra (“*intra-pulse heating*”) [25]. En tanto que la baja frecuencia de repetición (10Hz) minimiza los efectos térmicos debido a una acumulación de pulsos en la muestra.

La irradiancia y la polarización de la luz incidente se controlaron por medio del retardador $\lambda/2$ y el polarizador lineal previamente mencionados. El estudio también se hizo en función de la irradiancia pico I_0 , por lo que se utilizaron alrededor de cinco I_0 s distintas. Para poder comparar la RONLTO de una muestra con otra en función de I_0 , fue necesario reproducir a los valores de éstas en cada una de las muestras. Las I_0 s utilizadas para el caso de

los sistemas isótropos fueron: (3.472 ± 0.387) , (3.816 ± 0.425) , (4.140 ± 0.393) , (4.426 ± 0.420) , (4.712 ± 0.436) GW/cm^2 . Para el caso del sistema anisótropo se utilizaron los mismos valores, salvo por $I_0=4.426 \text{ GW}/\text{cm}^2$. Las I_0 s se determinaron a partir de la energía de los pulsos, que se midió directamente con un detector de potencia/energía Newport 300, y del radio de la cintura del haz enfocado ω_0 , el cual se determinó implementando el método de la navaja previamente descrito en la sección 3-2-2 del Capítulo 3.

Los experimentos relacionados con el método de la navaja se hicieron utilizando una navaja (de un solo filo) y un micrómetro manual con libertad de movimiento en las tres direcciones del plano definido por la mesa óptica y el plano normal a ésta con origen en $z=0$. También se utilizaron el osciloscopio, la platina micrométrica y un fotodiodo, previamente mencionados. La navaja se colocó de manera ortogonal al eje z en el plano x - y y con el micrómetro manual se trasladó en la dirección vertical respecto a la mesa óptica, en donde a cada paso del micrómetro se registraba la transmitancia medida con el fotodiodo. Cada paso realizado por el micrómetro fue de longitud igual a la mitad de la mínima escala del micrómetro, es decir, $12.7 \mu\text{m}$. El punto inicial de la navaja se tomó como una posición del micrómetro manual en donde el haz enfocado estuviese totalmente eclipsado, al igual que en el siguiente paso del micrómetro. Asimismo, el punto final de la navaja se tomó para una posición del micrómetro manual en donde en ese punto, y el paso anterior, el haz fuese transmitido por completo. La platina micrométrica se utilizó para hacer varios experimentos de la navaja en posiciones (en el eje z) alrededor de la vecindad del foco (500 mm), la cual se estimó visualmente. Se hicieron cinco mediciones alrededor del foco (un barrido en z de longitud igual a 1 mm con pasos de 0.2 mm) y después de analizar los datos, se determinó como ω_0 al menor de los radios obtenidos para cada posición. El valor de ω_0 medido fue de $(31.707 \pm 0.914) \mu\text{m}$.

Regresando a la descripción de los experimentos Z-scan, una vez determinado ω_0 , se calculó una longitud de Rayleigh Z_0 (ecuación (3.6)) de alrededor de 0.5 cm , por lo que la consideración de muestra “delgada” es válida ya que se satisface $L_{eff} \leq Z_0$ en todos los casos. Nótese también que con este valor de Z_0 , se ha seguido la recomendación de hacer un barrido en un rango de aproximadamente $\pm 5Z_0$ [55]. Para el caso de los sistemas isótropos, los experimentos Z-scan se hicieron a incidencia normal. En el caso del sistema anisótropo, la rotación de la muestra por 30° previamente descrita, también se efectuó. Aquí, se verificó que el hecho de inclinar la muestra no alterara las mediciones Z-scan. Esto no se hizo con el sistema anisótropo puesto que, en principio, la RONLTO sí cambia dependiendo si se excita a las NPs directamente en uno u otro de sus ejes o si excita parcialmente a ambos ejes, teniendo una RONLTO inducida por una combinación de efectos; esta es la hipótesis principal por la cual se estudia por separado la RONLTO en cada uno de los ejes de las NPs deformadas. Entonces, esto se verificó con los sistemas isótropos puesto que para NPs esféricas las propiedades ópticas no dependen de la manera en que incide el haz de luz sobre la muestra. En efecto, se observó que las curvas Z-scan CA y SA son las mismas tanto para incidencia normal como para incidencia a un ángulo de 30° respecto a la normal. Por tanto, se considera que el efecto de rotar la muestra no altera las mediciones.

La reversibilidad de los datos también se verificó. Los umbrales de daño se determinaron de manera cualitativa: alrededor de los $7 \text{ GW}/\text{cm}^2$ para los sistemas isótropos con NPs esféricas de radio 13.4 y 14.2 nm , y alrededor de $12 \text{ GW}/\text{cm}^2$ para 5.1 nm y para el sistema anisótropo. También se verificó que la respuesta ONL de la matriz $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ fuese despreciable con respecto al $\text{Au}:\text{Al}_2\text{O}_3$ (isótropo y anisótropo), para las irradiancias utilizadas.

Por último, cabe mencionar que previo a los experimentos realizados con el Au:Al₂O₃, el arreglo experimental Z-scan se calibró usando una solución de CS₂ en una cubeta de cuarzo de 1 mm de ancho. La RONLTO del CS₂ ha sido extensivamente estudiada por lo que se considera como un material estándar de calibración para el Z-scan [23, 66]. Al hacer experimentos Z-scan CA ($\lambda = 532$ nm) con este material, se pudo observar en las curvas obtenidas el bien conocido patrón valle-pico. Las curvas obtenidas a partir de los experimentos en la configuración SA reflejaron una ANL nula, como era de esperarse. Los valores de n_2 calculados coinciden de manera satisfactoria con los valores reportados en la literatura [66, 96].

En la Figura 4.3 se muestra una de las curvas Z-scan CA obtenidas en los experimentos con CS₂. Un valor para el IRNL de $n_2 = 3.242 \times 10^{-14}$ cm²/W se obtuvo, en donde $I_0 = 3.910 \times 10^9$ GW/cm², $\lambda = 532$ nm, $\omega_0^2 = 31.707$ μ m. $S = 0.1351$. Estos resultados se presentan en esta sección puesto que no se consideran como parte de esta investigación ya que dichos experimentos únicamente se realizaron con el fin de calibrar el arreglo experimental Z-scan, es decir, para asegurarse de que el arreglo estuviese propiamente montado.

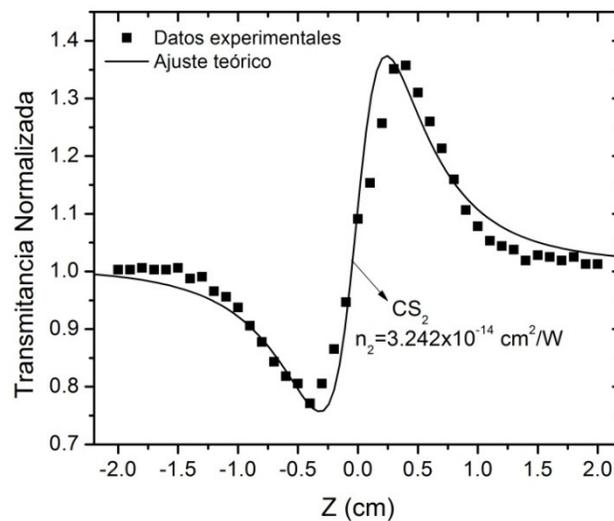


Figura 4.3. Gráfica obtenida de los experimentos Z-scan CA realizados para una muestra de CS₂ con un espesor de 1 mm.

4-4 Dinámica de la absorción óptica no lineal

La técnica de bombeo-prueba se utilizó para estudiar la dinámica de la ANL inducida en las muestras con NPs esféricas. Esta técnica ya se describió en la sección 3-3 del Capítulo 3. La relación de irradiancias en los haces de bombeo y prueba fue aproximadamente de 10:1, con una I_0 calculada para el haz de bombeo de (4.865 ± 0.523) GW/cm². En general, el ω_0 que se mide con el método de la navaja, depende de la distancia focal de la lente utilizada para enfocar al haz. Por esto, las lentes que se utilizaron en este arreglo experimental tienen una distancia focal de 500 mm, al igual que la lente utilizada en el arreglo Z-scan. Además, la técnica bombeo-prueba se ve altamente favorecida si el ángulo que forman los haces de bombeo y prueba se hace lo más pequeño posible, lo cual, en particular, se tiene si las trayectorias que forman el ángulo (d_{e3} y d_{p3} en la Figura 3.8) son grandes. En el arreglo experimental que aquí se montó, dicho ángulo es de alrededor de 6°. Con el fin de obtener la mayor

sensibilidad posible, los experimentos se realizaron bajo la condición experimental de polarizaciones lineales iguales para ambos haces.

Los focos de ambos haces se traslaparon espacialmente en el plano de la muestra con la ayuda de un “pinhole” de 100 μm . Para el traslape temporal, primero se montó el arreglo de manera que la diferencia en las trayectorias de ambos haces no fuese mayor de 2 cm. Luego, con la platina micrométrica (controlada manualmente) se varió la trayectoria del haz prueba hasta conseguir el traslape temporal, el cual era notorio pues se observó un incremento significativo en la señal medida por el fotodiodo en el osciloscopio. El retraso temporal se hizo haciendo un barrido con la platina micrométrica de longitud igual a 5 cm en pasos de 0.2 cm.

PARTE III

PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

Capítulo 5

Resultados

Se presentan aquí los resultados de los distintos experimentos realizados. De manera simultánea, según se vaya requiriendo, se interpretan estos resultados y se discuten las posibles implicaciones de cada uno de estos. Primero, se verá la dependencia de la absorción óptica lineal en función del tamaño y la forma de las NPs en cada una de las muestras previamente descritas. Luego, se presentan y discuten los resultados obtenidos con el método de la navaja y después se reportan los valores del CANL y del IRNL, calculados a partir de las curvas Z-scan SA y CA y con la ayuda de la ecuaciones (1.13), (1.15)-(1.17) y (3-6)-(3.14). Se proporcionan los valores calculados de las FDMs (T y W) para el caso del sistema Au:Al₂O₃ anisótropo y bajo condiciones experimentales de excitación con luz linealmente polarizada y paralela al eje mayor de las NPs. Este capítulo se termina proporcionando los resultados obtenidos de los experimentos realizados con base en la técnica bombeo-prueba.

5-1 Absorción óptica

5-1-1 Nanopartículas esféricas

En la Figura 5.1 se muestran los espectros de absorción obtenidos para los diferentes sistemas Au:Al₂O₃ isótropos. Esto es, NPs esféricas implantadas en la matriz de zafiro (α -Al₂O₃) sometidas a diferentes tiempos de un mismo tratamiento térmico (1000°C en una atmosfera reductora 50% N₂, 50% H₂) : 15 min (línea color negro), 60 min (línea color rojo) y 90 min (línea color azul). Como ya se ha mencionado, cada uno de estos sistemas representan NPs esféricas con una distribución de tamaños de 5.1 nm (15 min), 13.4 nm (60 min) y 14.2 nm (90 min). También se muestran los espectros de absorción obtenidos para la matriz de zafiro (sin implantar; línea color verde claro) y para la matriz implantada pero si ningún tratamiento térmico (línea color verde oscuro).

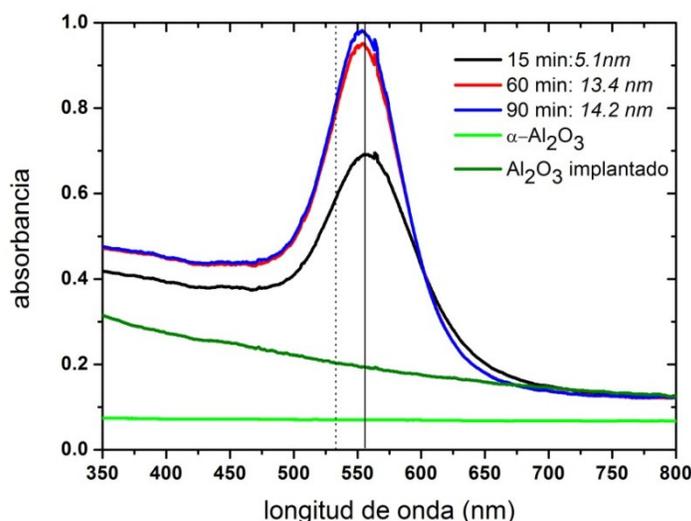


Figura 5.1. Espectros de absorción obtenidos para los sistemas Au:Al₂O₃ isótropos sometidos a diferentes tiempos de un mismo tratamientos térmico.

Como se puede apreciar, las tres muestras isotrópicas muestran una absorción lineal característica dominada por una RPS centrada alrededor de una longitud de onda de $\lambda = 560$ nm (línea vertical sólida). De acuerdo con lo discutido previamente (sección 2-4 del Capítulo 2), el máximo en la absorción lineal deberá moverse en función del tamaño de las NPs, ya que tanto la posición como el ancho de la RPS dependen fuertemente de este parámetro, la geometría de las NPs y en sus alrededores [24, 51-52]. En efecto, se puede observar como hay un ligero desplazamiento en el máximo de la absorción hacia menores longitudes de onda, conforme aumenta el radio promedio de la NPs. Las posiciones de estos máximos se ubican alrededor de los 560, 554 y 550 nm para NPs de radio igual a 5.1, 13.4 y 14.2 nm, respectivamente. Nótese también como la respuesta OL de estos sistemas plasmónicos (matriz+ NPs) muestra importantes diferencias en comparación con aquella del sistema en bulto (Au:Al₂O₃ sin tratamientos térmico) o sin implantar (α -Al₂O₃).

Como ya se ha mencionado, es de particular interés estudiar la RONLTO de estos sistemas en presencia de efectos plasmónicos, esto es, bajo condiciones de resonancia. Obsérvese como los tres sistemas Au:Al₂O₃ isotrópicos aún presentan efectos plasmónicos cuando se les excita con una $\lambda = 532$ nm (línea vertical punteada). Por esto, todos los experimentos relacionados con la RONLTO se hacen a esta longitud de onda que es la única, de las proporcionadas por el sistema láser utilizado, que cae en este rango de longitudes de onda²⁸. Entonces únicamente nos interesa los coeficientes de absorción lineal de las muestras asociados con esta longitud de onda. Estos coeficientes se obtuvieron a partir de los espectros de absorción y utilizando la ecuación (3.5): $\alpha_0 = (95,722 \pm 5,743)$, $(128,451 \pm 10,533)$ y $(129,109 \pm 9,685)$ cm⁻¹ para NPs esféricas con radios de 5.1, 13.4 y 14.2 nm, respectivamente. Estos valores se presentan más adelante en la Tabla 1 en donde también se dan los CANLs y los IRNLs determinados para cada uno de los sistemas isotrópicos.

5-1-2 Nanopartículas deformadas

En la Figura 5.2 se muestran los espectros de absorción del único sistema Au:Al₂O₃ anisótropo estudiado. La línea color negro corresponde al espectro de absorción del mismo sistema pero con NPs esféricas (previo a la deformación) de 7 nm, en tanto que la línea color rojo (azul) corresponde al espectro de absorción de las NPs deformadas cuando se excitaron con luz polarizada linealmente y paralela al eje menor (mayor). Una vez más, se puede apreciar un desplazamiento (en este caso más marcado) del máximo en la absorción lineal hacia menores y mayores longitudes de onda, respecto a la ubicación del máximo en el caso de NPs esféricas. En el caso en que las NPs deformadas se excitan con luz linealmente polarizada y paralela a su eje menor (mayor), el desplazamiento es hacia el ultravioleta (infrarrojo). Las líneas verticales sólidas muestran la ubicación de estos máximos para cada caso: alrededor de los 536 nm para el caso del eje menor y alrededor de los 602 nm para el caso del eje mayor. La línea vertical punteada corresponde a $\lambda = 532$ nm que es la longitud de onda con la cual se efectuaron los estudios de la RONLTO de este sistema. Nótese como para esta longitud de onda y en el caso de excitación paralela al eje menor, los efectos plasmónicos se presentan de manera muy intensa, en comparación con el caso de excitación

²⁸ En el Laboratorio de Óptica de Superficies también se cuenta con un *generador paramétrico óptico* (OPG por “*optical parametric generator*”) que funciona con base en el PONL de segundo orden de *suma y diferencia de frecuencias* (ver Apéndice 2) , y con el cual se puede obtener luz láser con cualquier λ desde los 230 hasta los 2100 nm. No obstante, el haz saliente de este dispositivo no es gaussiano por lo que, en principio, no se puede utilizar en experimentos Z-scan ya que en las ecuaciones que se utilizan en esta técnica se asume de antemano que el haz de luz es gaussiano.

paralela al eje mayor. Esto, como se verá más adelante, influye de manera significativa en la RONLTO del sistema.

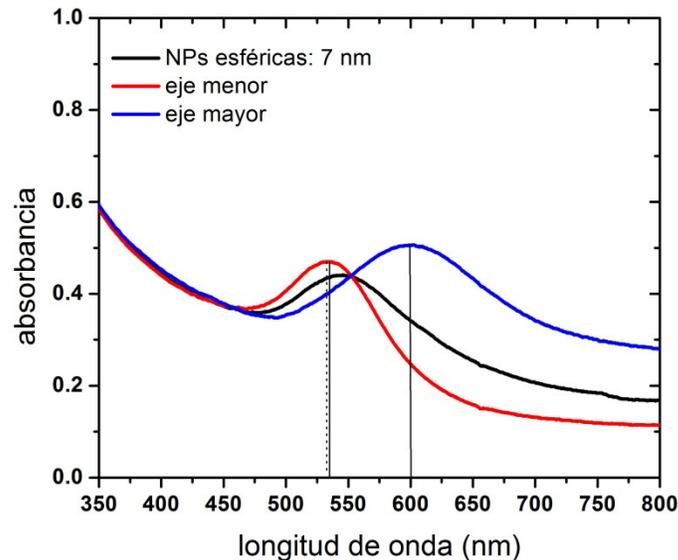


Figura 5.2. Espectros de absorción obtenidos para el sistema Au:Al₂O₃ anisótropo. Existe un desplazamiento en la ubicación de la RPS que depende de cómo se excite a la muestra con NPs deformadas; cuando la excitación es paralela al eje menor (mayor) el desplazamiento es hacia el ultravioleta (infrarrojo) con respecto a la ubicación de la RPS del mismo sistema pero previo a la deformación.

Los coeficientes de absorción lineal medidos a $\lambda=532\text{nm}$ son $\alpha_0 = (85,890 \pm 4,810) \text{ cm}^{-1}$ para el eje menor y $\alpha_0 = (72,732 \pm 4,364) \text{ cm}^{-1}$ para el eje mayor. Estos valores se presentan más adelante en la Tabla 2 en donde también se dan los CANLs y los IRNLs determinados para cada caso estudiado de este sistema anisótropo.

5-2 Radio de la cintura del haz enfocado

Ya se ha mencionado que el radio de la cintura del haz enfocado determinado fue de $\omega_0 = (31.707 \pm 0.914) \mu\text{m}$. Este valor se determinó a partir de la realización de varios experimentos del método de la navaja en diferentes posiciones (en el eje z) alrededor de la vecindad del foco (500 mm) de la lente con la cual se enfocó al haz; la vecindad se estimó visualmente. Después de analizar los datos, se determinó como ω_0 al menor de los radios obtenidos para cada posición. En la Figura 5.3 (a) se muestran los datos obtenidos directamente del experimento; los datos se normalizaron respecto al dato obtenido con el haz sin eclipsar, que da la transmitancia máxima. Asimismo, en la Figura 5.3 (b) se muestran los datos obtenidos a partir del análisis descrito en la sección 3-2-2 del Capítulo 3 (ecuación (3.19)); esta gráfica corresponde a la pareja de datos (ξ, x_b) . Por medio de un ajuste lineal de mínimos cuadrados se determina la pendiente que se relaciona con el parámetro ρ , según la ecuación (3.18). De esta manera, una vez determinado ρ y utilizando la ecuación (3.20) se determina el diámetro de la cintura del haz enfocado $2\omega_0$; en la ecuación además se introduce el factor que da las dimensiones apropiadas, esto es, la longitud del paso dado por el micrómetro $12.7 \mu\text{m}$.

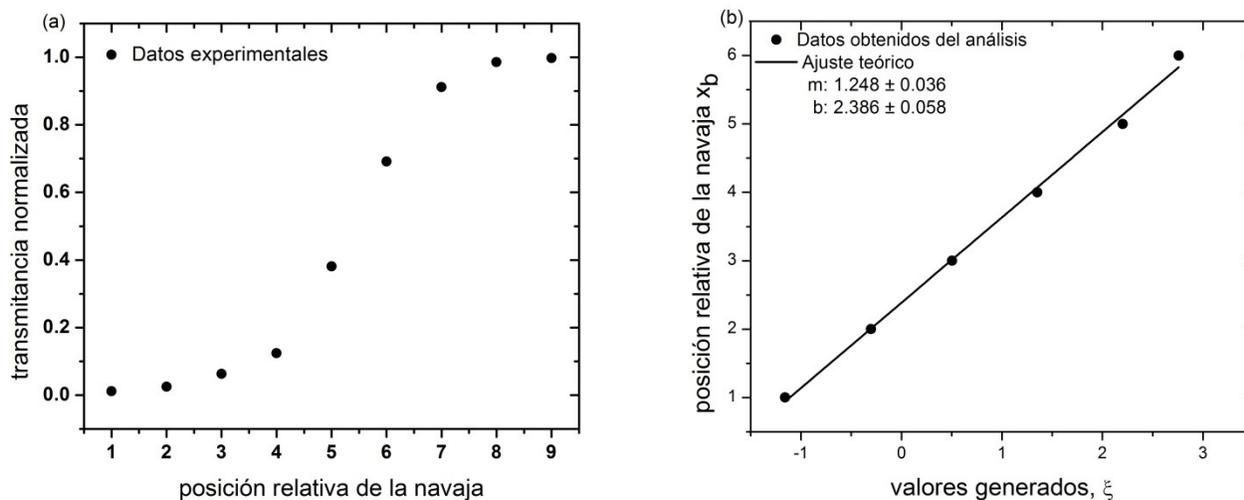


Figura 5.3. (a) Datos (normalizados) obtenidos directamente del experimento del método de la navaja a partir del cual se determinó un diámetro de la cintura del haz enfocado de $2\omega_0 = (63.414 \pm 1.828)\mu\text{m}$. (b) Datos obtenidos a partir del análisis propuesto por Khosrofian y Gartz [86]; a partir del valor de la pendiente se determina el parámetro ρ y de éste se determina $2\omega_0$.

Estas gráficas únicamente corresponden a uno de los experimentos realizados. En la siguiente figura se muestran: (a) los datos obtenidos a partir del análisis en todos los experimentos realizados y (b) los valores de los diámetros obtenidos para cada uno de los experimentos.

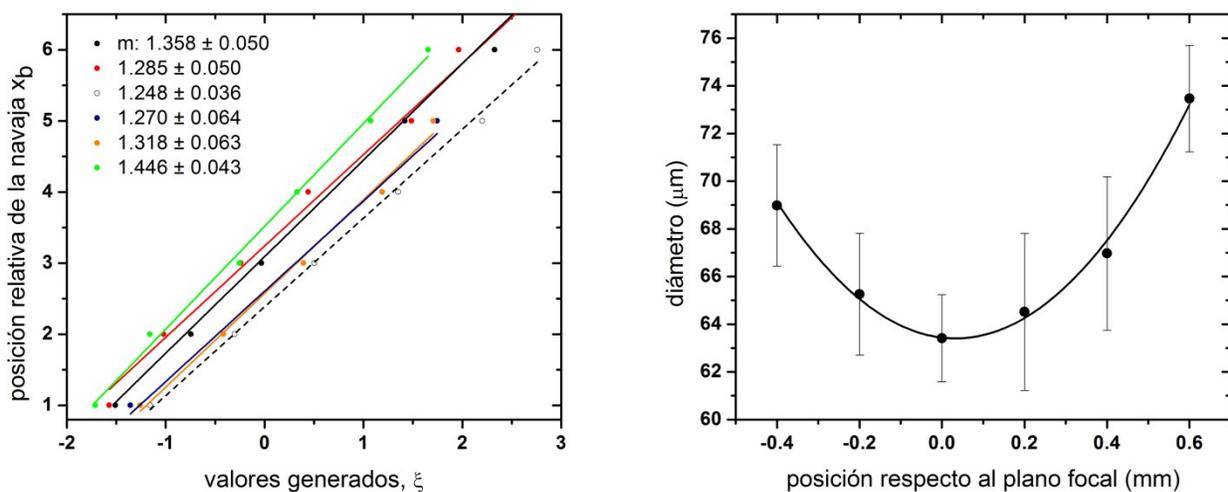


Figura 5.4. (a) Datos obtenidos a partir del análisis propuesto por Khosrofian y Gartz [86] para cada uno de los experimentos realizados. (b) Valores obtenidos en el diámetro del haz enfocado para cada uno de los experimentos realizados.

5-3 Respuesta óptica no lineal

5-3-1 Nanopartículas esféricas

Empecemos esta sección por ver como son las gráficas obtenidas a partir de las configuraciones Z-scan SA y CA. En la figura 5.5 se muestran las gráficas obtenidas mediante experimentos Z-scan SA para una misma irradiancia y para dos de los tres casos posibles, es decir, el sistema Au:Al₂O₃ isótropo con NPs de radio: (a) 5.1 nm y (b) 13.4 nm. Asimismo en la Figura 5.6 se muestran las gráficas correspondientes a estas condiciones experimentales y obtenidas mediante experimentos Z-scan CA.

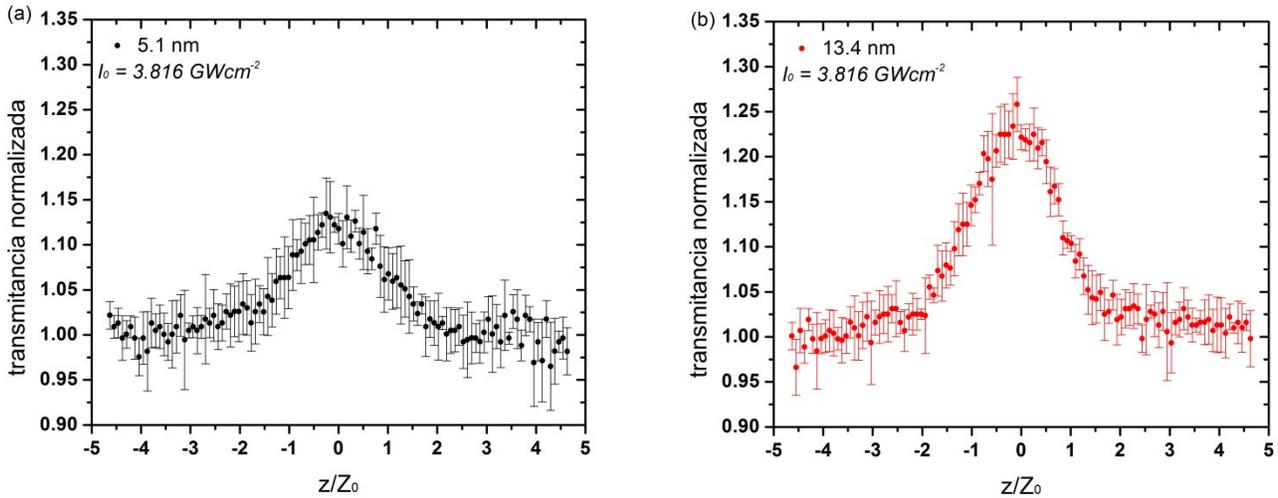


Figura 5.5. Curvas Z-scan SA obtenidas experimentalmente (con $I_0=3.816 \text{ GWcm}^{-2}$) para muestras con NPs esféricas de radio: (a) 5.1 nm y (b) 13.4 nm.

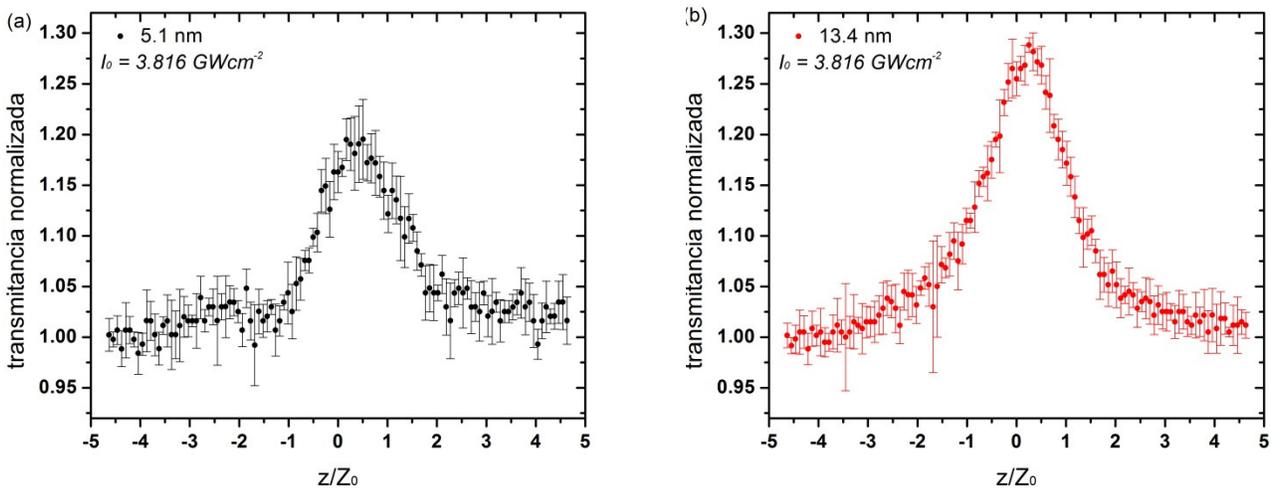


Figura 5.6. Curvas Z-scan CA obtenidas experimentalmente (con $I_0=3.816 \text{ GWcm}^{-2}$) para muestras con NPs esféricas de radio: (a) 5.1 nm y (b) 13.4 nm.

Cada curva mostrada es el promedio de las curvas obtenidas en cada uno de los seis experimentos independientes que se realizaron para un valor de la irradiancia y un sistema en particular. Las barras asociadas a cada punto de estas curvas no son más que la desviación estándar de cada uno de estos seis experimentos independientes; las barras se interpretan como la incertidumbre asociada a cada punto obtenido experimentalmente. Ahora bien, como punto de partida nótese que para ambos casos (tamaños de NPs) se tiene una ANL negativa, de acuerdo con la previa discusión dada en la sección 3-2-1 del Capítulo 3. Nótese, además, que la magnitud de la ANL aumenta de manera significativa conforme se aumenta el radio de las NPs de 5.1 nm a 13.4 nm, y que para ambos sistemas se tiene el caso particular en el que la ANL domina a la RNL, ya que las curvas Z-scan CA no presentan un patrón valle-pico o pico-valle, sino una curva similar a la obtenida con la configuración Z-scan SA pero asimétrica respecto al plano focal; en la figura 5.6 (b) se hace más evidente dicha asimetría. Entonces para obtener las curvas tipo valle-pico (pico-valle) se procedió a hacer el cociente $\frac{\text{curva Z-scan CA}}{\text{curva Z-scan SA}}$ [55]. En la siguiente figura se muestran las curvas que se obtuvieron a partir de este procedimiento.

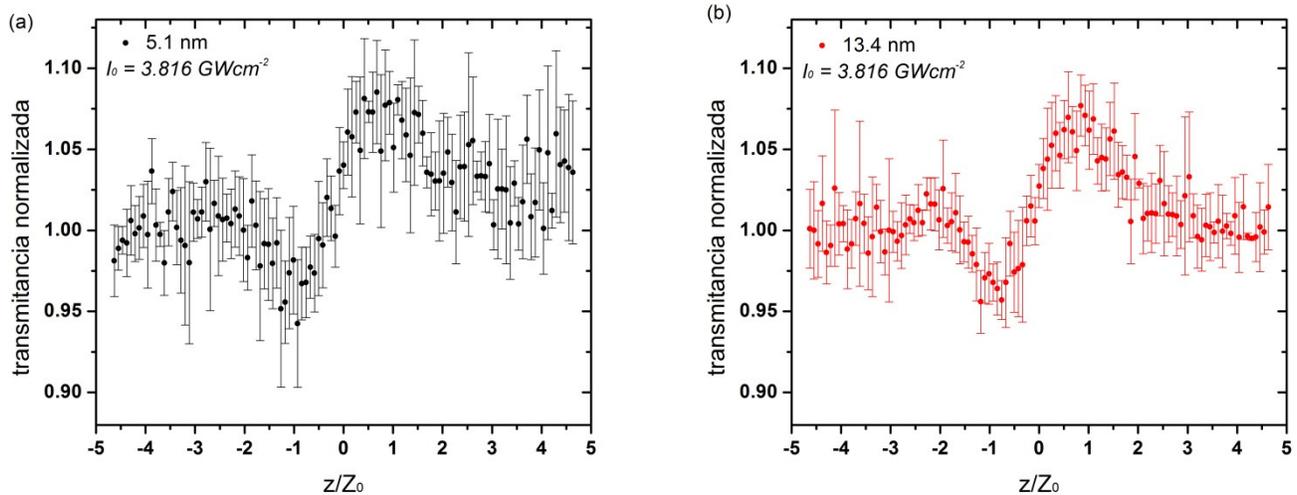


Figura 5.7. Curvas obtenidas a partir del cociente $\frac{\text{curva Z-scan CA}}{\text{curva Z-scan SA}}$ realizado para las figuras presentadas arriba: (a) [Figura 5.6 \(a\)](#) y (b) [Figura 5.6 \(b\)](#)

Aquí, se puede ver que para ambos casos la RNL es positiva y que la curva es menos simétrica para el caso de NPs con radios mayores. Además, a diferencia de la ANL, la RNL parece no aumentar o disminuir conforme se aumenta el tamaño promedio de las NPs. Para ver con más claridad la dependencia tanto de la ANL como de la RNL con el tamaño de las NPs, en la Figura 5.8 se presentan las curvas Z-scan SA y las obtenidas a partir del cociente CA/SA en función del tamaño de las NPs y para dos irradiancias distintas. Con el fin de tener una mejor visualización, en estas gráficas se omiten las barras que representan las incertidumbres asociadas a cada uno de los puntos de la gráfica. Las líneas solidas corresponden a los ajustes teóricos realizados por medio de las ecuaciones (3.11) para la ANL y (3.14) para la RNL; nótese como las curvas que corresponden a la ANL se ajustan de manera satisfactoria a los datos experimentales. El ajuste no es muy bueno para las curvas que corresponden a la RNL, no obstante, se proporcionan la curvas teóricas con el fin de obtener una mejor visualización.

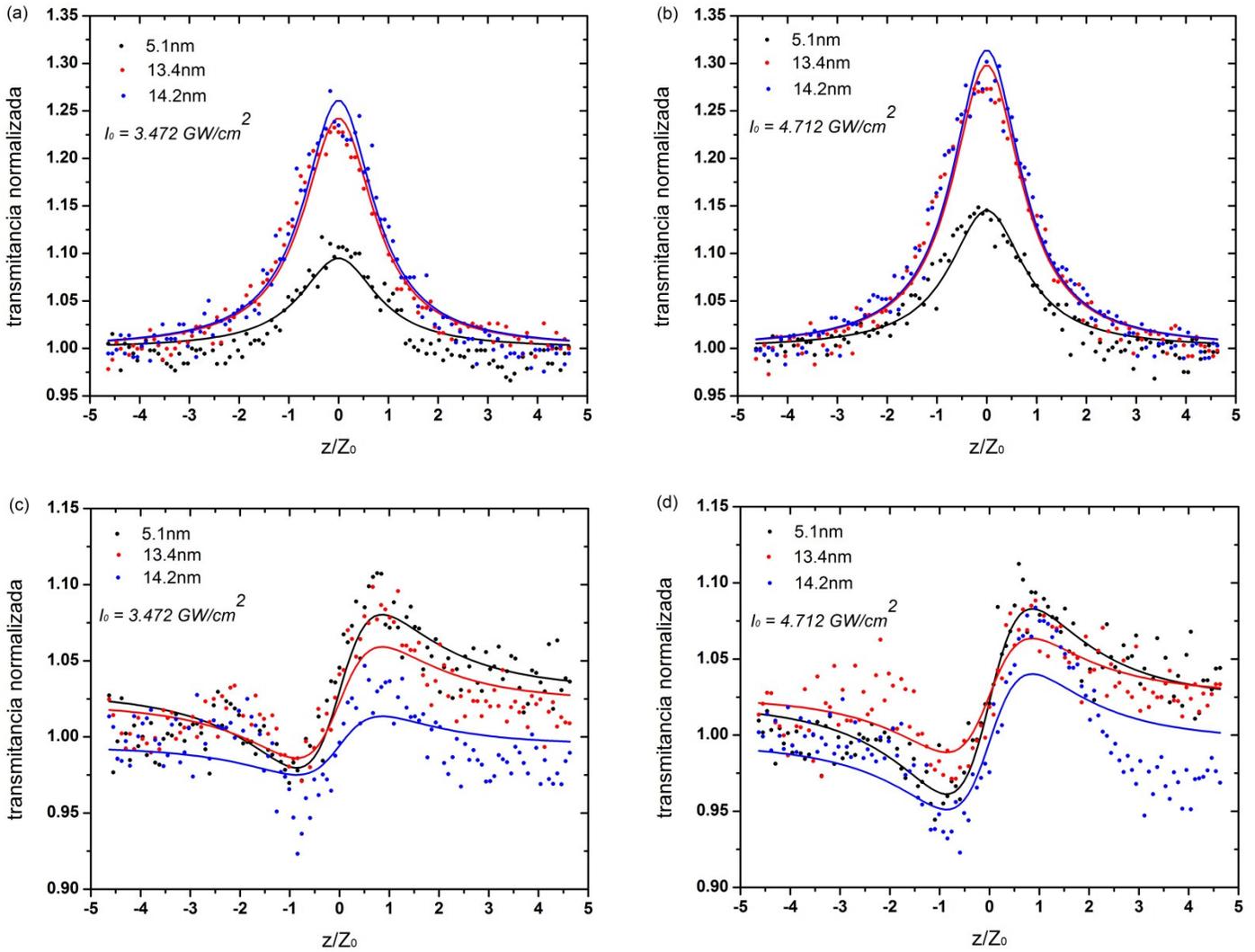


Figura 5.8. Respuesta óptica no lineal de tercer orden en los tres sistemas Au:Al₂O₃ isotrópicos. (a) Respuesta de la ANL para una irradiancia fija de 3.472 GWcm⁻². (b) Respuesta de la ANL para una irradiancia fija de 4.712 GWcm⁻². (c) Respuesta de la RNL para una irradiancia fija de 3.472 GWcm⁻². (d) Respuesta de la RNL para una irradiancia fija de 4.712 GWcm⁻².

A partir de estas gráficas, se puede argumentar que la ANL es siempre negativa y aumenta en magnitud a medida que aumenta el tamaño de las NPs. En cambio, la RNL es siempre positiva y, para fines prácticos, independiente del tamaño de las NPs. Los valores del CANL se obtuvieron a partir del ajuste dado por la ecuación (3.11) mientras que los valores del IRNL se obtuvieron mediante el uso de las ecuaciones (3.8)-(3.9) y la ecuación (1.5). En la Tabla 5.1 se presentan estos coeficientes que se determinaron para cada irradiancia utilizada. Para una mejor presentación de la información, las incertidumbres asociadas a estos parámetros se presentan aparte en la Tabla 5.2. De la Tabla 5.1, se hace evidente que la ANL es altamente sensible a cambios en la respuesta óptica lineal. Es decir, el tamaño de las NPs no sólo influye en la respuesta óptica lineal sino que también influye en la RONLTO, particularmente en la ANL; la dependencia de la RNL en el tamaño de las NPs es menos obvia. Por tanto, el coeficiente de absorción efectivo, $\alpha = \alpha_0 + \beta I_0$, y el índice de refracción efectivo, $n = n_0 + n_2 I_0$, dependen del signo y la magnitud de β y n_2 , que a su vez dependen de I_0 . En la Figura 5.9 se muestra de manera gráfica, la dependencia de la RONLTO con la irradiancia, para el caso de NPs con radio de 14.2 nm.

$\lambda=532\text{nm}; t=26\text{ps}; R=(5.1, 13.4, 14.2)\text{ nm}$		
$\alpha_0 = (95722, 128451, 129109)\text{ cm}^{-1}$		
$I_0\text{ (GWcm}^{-2}\text{)}$	$\beta\times 10^{-5}\text{ (cmW}^{-1}\text{)}$	$n_2\times 10^{-11}\text{ (cm}^2\text{W}^{-1}\text{)}$
3.472	(-0.875, 2.230, 2.366)	(10.940, 11.038, 10.352)
3.816	(-1.070, 2.105, 2.236)	(9.810, 10.364, 10.543)
4.140	(-0.801, 2.043, 2.171)	(9.468, 10.891, 8.320)
4.426	(-0.857, 1.942, 2.083)	(8.143, 8.879, 8.941)
4.712	(-0.925, 1.914, 1.993)	(8.731, 9.227, 10.234)

Tabla 5.1. Valores obtenidos del CANL y el IRNL en función de la irradiancia y el tamaño de las NPs.

$\delta\lambda=0; \delta t=0; \delta R=\pm (2.0, 1.5, 1.5)\text{ nm}$		
$\delta\alpha_0 = \pm (5743, 10533, 9685)\text{ cm}^{-1}$		
$\delta I_0\text{ (GWcm}^{-2}\text{)}$	$\delta\beta\times 10^{-5}\text{ (cmW}^{-1}\text{)}$	$\delta n_2\times 10^{-11}\text{ (cm}^2\text{W}^{-1}\text{)}$
± 0.387	$\pm (0.035, 0.026, 0.031)$	$\pm (0.429, 0.515, 0.602)$
± 0.425	$\pm (0.032, 0.028, 0.029)$	$\pm (0.404, 0.447, 0.654)$
± 0.393	$\pm (0.024, 0.023, 0.026)$	$\pm (0.410, 0.517, 0.496)$
± 0.420	$\pm (0.024, 0.022, 0.023)$	$\pm (0.375, 0.439, 0.502)$
± 0.436	$\pm (0.019, 0.021, 0.022)$	$\pm (0.278, 0.386, 0.562)$

Tabla 5.2. Incertidumbres asociadas a la Tabla 5.1.

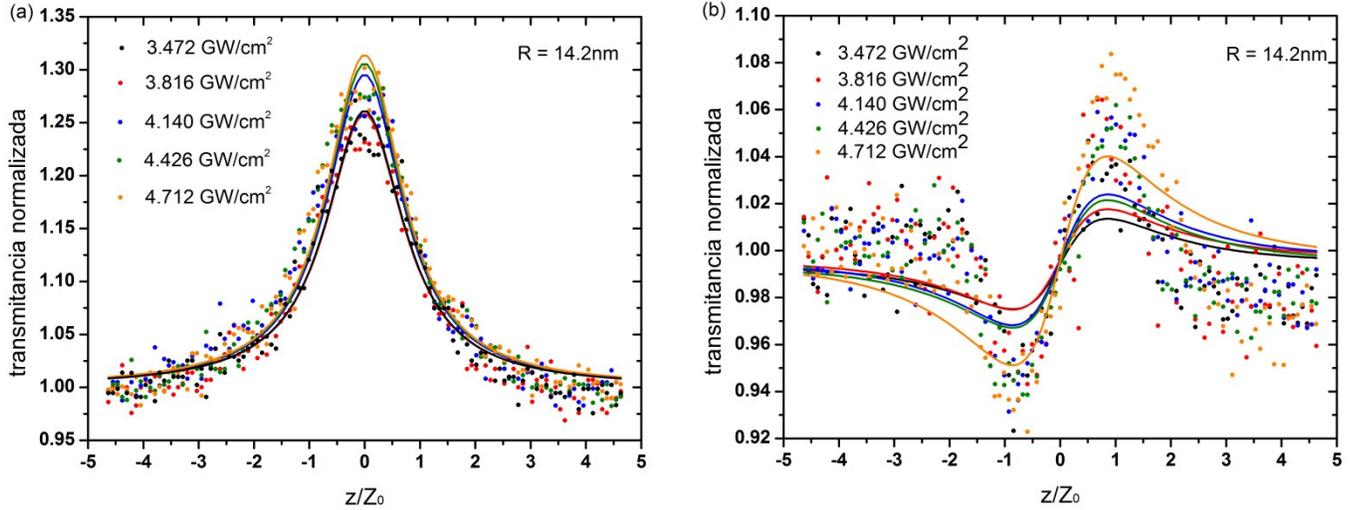


Figura 5.9. Respuesta óptica no lineal de tercer orden en función de la irradiancia para el sistema Au:Al₂O₃ isótopico con NPs de radio igual a 14.2 nm. (a) ANL. (b) RNL.

Los cambios en α y $n, \alpha/\alpha_0$ y n/n_0 , se pueden calcular utilizando la Tabla 5.1 y un valor para el índice de refracción lineal del sistema compuesto de $n_0 = 1.7029$ [53]. Estas cantidades son más relevantes que los β s y n_2 s por si mismos puesto que en ellas se consideran tanto la respuesta óptica de las muestras en el régimen lineal así como en el régimen no lineal. En la Tabla 5.3 se puede observar como la absorción del sistema disminuye, por la presencia de la ANL, aproximadamente desde un 30% hasta un 70% para NPs esféricas de menor a mayor tamaño. Asimismo, el índice de refracción de la muestra aumenta en aproximadamente un 22%

independientemente del tamaño de las NPs. Las incertidumbres asociadas a los valores de la Tabla 5.3 se proporcionan en la Tabla 5.4.

$\lambda=532\text{nm}; t=26\text{ps}; R=(5.1, 13.4, 14.2) \text{ nm}$		
$\alpha_0 = (95722, 128451, 129109) \text{ cm}^{-1}; n_0 = 1.7029$		
$I_0 \text{ (GWcm}^{-2}\text{)}$	$\frac{\alpha_0 + \beta I_0}{\alpha_0}$	$\frac{n_0 + n_2 I_0}{n_0}$
3.472	(0.683, 0.397, 0.364)	(1.223, 1.225, 1.211)
3.816	(0.573, 0.375, 0.339)	(1.220, 1.232, 1.236)
4.140	(0.654, 0.342, 0.304)	(1.230, 1.265, 1.202)
4.426	(0.604, 0.331, 0.286)	(1.212, 1.231, 1.232)
4.712	(0.545, 0.298, 0.273)	(1.242, 1.255, 1.283)

Tabla 5.3. Valores calculados para los cambios en el coeficiente de absorción lineal y el índice de refracción lineal que presentan las muestras en presencia de una ANL y una RNL.

$\delta\lambda=0; \delta t=0; \delta R= \pm (2.0, 1.5, 1.5) \text{ nm}$		
$\delta\alpha_0 = \pm (5743, 10533, 9685) \text{ cm}^{-1}; \delta n_0=0$		
$\delta I_0 \text{ (GWcm}^{-2}\text{)}$	$\delta\left(\frac{\alpha_0 + \beta I_0}{\alpha_0}\right)$	$\delta\left(\frac{n_0 + n_2 I_0}{n_0}\right)$
± 0.387	$\pm (0.149, 0.189, 0.182)$	$\pm (0.234, 0.236, 0.235)$
± 0.425	$\pm (0.151, 0.191, 0.183)$	$\pm (0.233, 0.237, 0.242)$
± 0.393	$\pm (0.143, 0.180, 0.172)$	$\pm (0.233, 0.242, 0.230)$
± 0.420	$\pm (0.145, 0.180, 0.172)$	$\pm (0.229, 0.234, 0.236)$
± 0.436	$\pm (0.144, 0.179, 0.171)$	$\pm (0.232, 0.237, 0.247)$

Tabla 5.4. Incertidumbres asociadas a la Tabla 5.3

5-3-2 Nanopartículas deformadas

En el caso del sistema Au:Al₂O₃ anisótropo, el estudio de la RONLTO se hizo en función de la polarización incidente. En primer lugar, se estudió la contribución aislada del eje menor de las NPs, lo cual se hizo logrando incidencia normal de la luz respecto al eje mayor de las NPs. Para esto se tuvo que rotar a la muestra por un ángulo de 30° sobre el eje de propagación de la luz y en el sentido contrario a las manecillas del reloj. Luego, se controló la polarización de la luz incidente de manera que fuese lineal y paralela al plano de la mesa óptica. Después, se estudió la contribución aislada del eje mayor de las NPs, rotando la polarización por un ángulo de 90°. Cabe mencionar que el hecho de decir que cada una de estas respuestas es “aislada” es meramente una hipótesis y, por el momento, no es posible asegurarse de ello. No obstante, ahora veremos como la RONLTO es radicalmente opuesta en cada uno de estos casos por lo que, aislada o no, la RONLTO de este sistema anisótropo es altamente sensible a cambios en la forma de las NPs.

Estos experimentos se hicieron bajo condiciones experimentales usadas para los experimentos en sistemas isotrópicos con NPs esféricas. En particular, los experimentos se hicieron con los mismos valores de la irradiancia previamente reportados, salvo por la penúltima, es decir, $I_0 = 4.426 \text{ GW/cm}^2$. En la siguiente figura se muestran las curvas Z-scan obtenidas a partir de ambas configuraciones SA y CA, para dos valores distintos de la irradiancia.

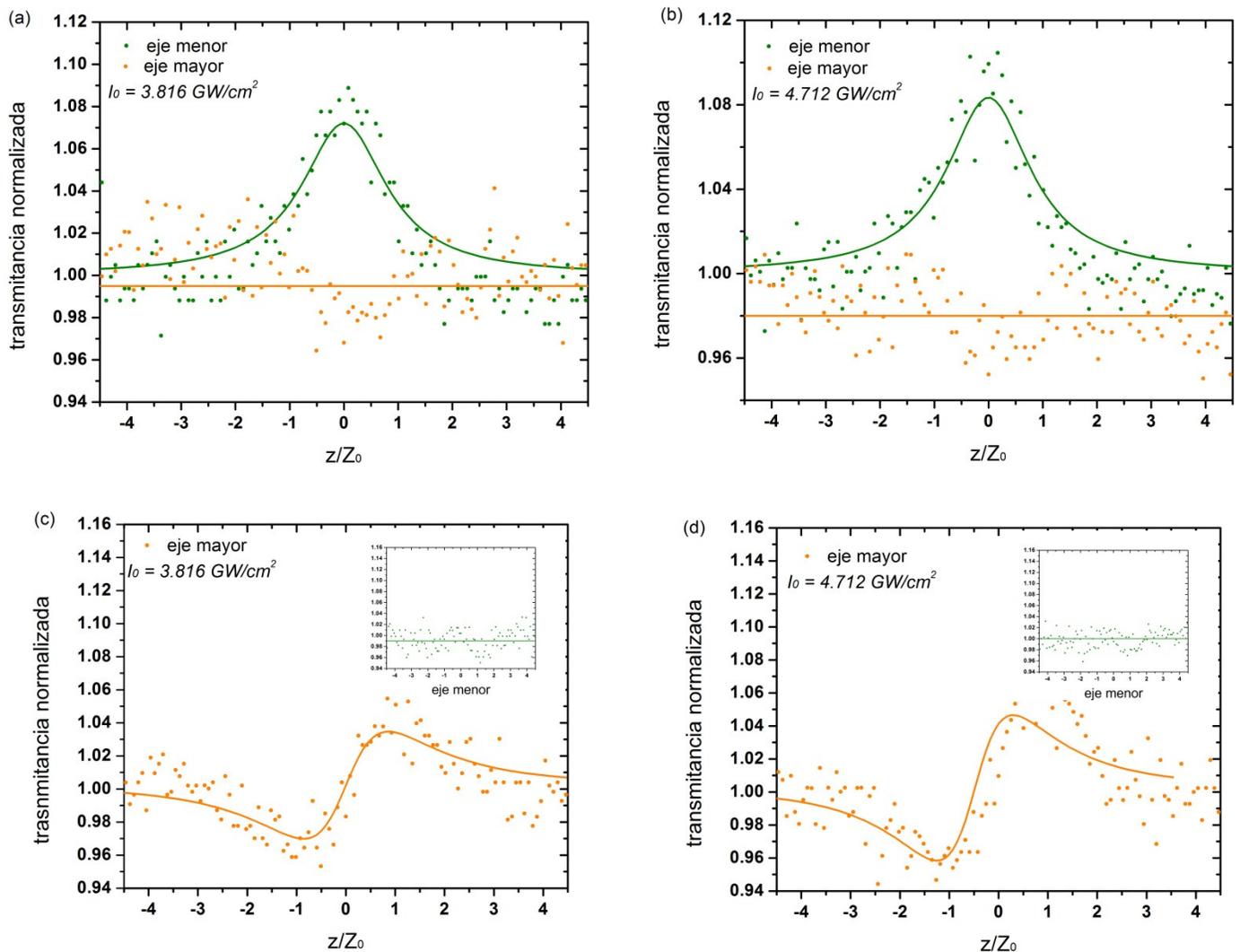


Figura 5.10. Respuesta óptica no lineal de tercer orden del sistema Au:Al₂O₃ anisótropo en función de la polarización incidente. (a) ANL del eje menor (línea color verde) y mayor (línea color naranja) de las NPs a una $I_0 = 3.816 \text{ GW/cm}^2$. (b) ANL del eje menor y mayor de las NPs a una $I_0 = 4.712 \text{ GW/cm}^2$. (c) RNL del eje menor y mayor de las NPs a una $I_0 = 3.816 \text{ GW/cm}^2$. (d) RNL del eje menor y mayor de las NPs a una $I_0 = 4.712 \text{ GW/cm}^2$. En los incisos (c) y (d) se presenta la RNL del eje menor en pequeño con el fin de obtener una mejor visualización.

Como punto de partida, se puede ver que respecto a la RNL se tienen dos casos: 1) la RNL es nula cuando se excita el eje menor y 2) la RNL no es nula cuando se excita el eje mayor. Aquí, es trascendental mencionar que cuando la RNL no es nula, esta es una RNL “pura”, es decir, se obtiene directamente de los experimentos Z-scan CA y sin necesidad de hacer el cociente CA/SA previamente descrito. Pero, obsérvese también que este hecho se relaciona con el hecho de que al mismo tiempo, el eje mayor de las NPs presenta una ANL nula, o al menos no

detectable por medio de la técnica Z-scan por transmisión. Además, aquí las curvas asociadas con la RNL parecen ajustarse de manera satisfactoria por medio de la ecuación (3.14), a diferencia, por ejemplo, de las curvas asociadas con la RNL que presentan los sistemas Au:Al₂O₃ isótropos. Por otro lado, en el caso del eje menor para el cual se tiene una RNL nula, se tiene también una ANL no nula. Entonces, para NPs deformadas la presencia o ausencia de una ANL influye fuertemente en la presencia o ausencia de una RNL.

Cabe mencionar también que la presencia o ausencia de una ANL en el sistema Au:Al₂O₃ anisótropo se relaciona directamente con la respuesta óptica lineal. En la Figura 5.2 se puede observar como la muestra presenta una gran absorción lineal cuando se excita únicamente al eje menor a una $\lambda = 532\text{nm}$, en comparación con la absorción lineal que presenta la muestra cuando se excita únicamente al eje mayor a la misma longitud de onda. Esto se interpreta de la siguiente manera: cuando se excita el eje menor de la muestra con luz de $\lambda=532\text{nm}$, la RPS del sistema se presenta de manera muy intensa, ocasionando una gran absorción lineal que afecta directamente a la RONLTO del sistema, en particular, se tiene una gran ANL que “opaca” o se sobrepone a la RNL. Y cuando se excita al eje mayor de la muestra con la misma longitud de onda de la luz, la RPS del sistema se presenta pero débilmente, ocasionando una ANL nula de manera que la RNL no se ve afectada. Téngase en cuenta que, por ejemplo, en el caso de NPs esféricas la ANL domina a la RNL pero aún es posible extraer la RNL a partir del cociente CA/SA. En cambio para el caso de NPs deformadas, cuando se excita su eje menor la RNL es siempre nula, no obstante, debe notarse que en este caso la λ con que se excita a la muestra es mucho más cercana a la ubicación del máximo en la RPS del sistema, en comparación con las ubicaciones del máximo en la RPS para NPs esféricas.

La única similitud que se puede encontrar entre la RONLTO de los sistemas isótropos y el anisótropo es la no dependencia de la RONLTO en la irradiancia. En la siguiente tabla se presentan los valores obtenidos del CANL y el IRNL en función de la irradiancia y de la excitación en cada uno de los ejes de las NPs.

$\lambda=532\text{nm}; t=26\text{ps}; \text{eje: (menor, mayor)}$		
$\alpha_0 = (85890, 72732) \text{ cm}^{-1}$		
$I_0 \text{ (GWcm}^{-2}\text{)}$	$\beta \times 10^{-5} \text{ (cmW}^{-1}\text{)}$	$n_2 \times 10^{-11} \text{ (cm}^2\text{W}^{-1}\text{)}$
3.472	(-0.685, 0)	(0, 5.758)
3.816	(-0.624, 0)	(0, 7.173)
4.140	(-0.658, 0)	(0, 5.828)
4.712	(-0.576, 0)	(0, 6.685)

Tabla 5.5. Valores obtenidos del CANL y el IRNL en función de la irradiancia y las condiciones de excitación de las NPs deformadas, es decir, eje menor o eje mayor.

$\delta\lambda=0; \delta t_0; \text{eje: (menor, mayor)}$		
$\delta\alpha_0 = \pm (4810, 4364) \text{ cm}^{-1}$		
$\delta I_0 \text{ (GWcm}^{-2}\text{)}$	$\delta\beta \times 10^{-5} \text{ (cmW}^{-1}\text{)}$	$\delta n_2 \times 10^{-11} \text{ (cm}^2\text{W}^{-1}\text{)}$
± 0.387	$\pm (0.026, 0)$	$\pm (0, 0.391)$
± 0.425	$\pm (0.028, 0)$	$\pm (0, 0.280)$
± 0.393	$\pm (0.023, 0)$	$\pm (0, 0.259)$
± 0.436	$\pm (0.021, 0)$	$\pm (0, 0.294)$

Tabla 5.6. Incertidumbres asociadas a la Tabla 5.5

Aquí, los cambios en α y $n, \alpha/\alpha_0$ y n/n_0 , se pueden calcular utilizando la Tabla 5.5 y el mismo valor para el índice de refracción lineal del sistema compuesto, es decir, $n_0 = 1.7029$. En este caso, la absorción del sistema disminuye (permanece constante), por la presencia (ausencia) de la ANL, en aproximadamente un 30% cuando se excita el eje menor (mayor) de la muestra y para todas las irradiancias utilizadas. Asimismo, el índice de refracción de la muestra permanece constante (aumenta) en aproximadamente un 16% cuando se excita el eje menor (mayor) de la muestra y para todas las irradiancias utilizadas.

Por último, este sistema anisótropo presenta propiedades muy interesantes cuando se excita con luz linealmente polarizada y paralela al eje mayor de las NPs deformadas, a saber, presenta una ANL nula y una RNL no nula. Para determinar si este sistema se puede utilizar como DEO, se evalúan las FDMs T y W definidas por las ecuaciones (1.26). En particular, para calcular la FDM W se requiere conocer la irradiancia de saturación I_s , dada en una primera aproximación por $I_s = -\frac{\alpha_0}{\beta}$. Nótese que el valor de esta cantidad diverge para un β igual a cero. Por esto, para efectos de cálculo se utiliza un valor para β distinto de cero. En la Tabla 5.7 se presentan los valores obtenidos de T y W, considerando un $\beta \approx 1 \times 10^{-6} \text{ cmW}^{-1}$. La elección de este valor se justifica con el hecho de que para el resto de los casos (NPs esféricas y excitación del eje menor de las NPs deformadas) en donde sí se detectó una ANL, las magnitudes de los CANLs determinados oscilan entre valores del orden de 10^{-5} y de 10^{-6} cmW^{-1} . Es claro, que la magnitud del CANL para el caso del eje mayor puede ser aún más pequeña que $1 \times 10^{-6} \text{ cmW}^{-1}$, y que ésta sea la razón por la cual no se puede detectar con la técnica Z-scan por transmisión. Sin embargo, con la ayuda de la Tabla 5.7 se puede observar que basta con escoger este valor de β para que las condiciones $W > 1$ y $T < 1$ se satisfagan.

$\lambda=532\text{nm}; t=26\text{ps}; \text{eje mayor}$		
$\beta=-1 \times 10^{-6} \text{ (cmW}^{-1}\text{)}; I_s=(7.273 \pm 0.436) \times 10^{10} \text{ (Wcm}^{-2}\text{)}; \alpha_0=(72732 \pm 4364) \text{ cm}^{-1}$		
$I_0 \text{ (GWcm}^{-2}\text{)}$	W	T
3.472±0.387	1.082±0.203	0.924±0.063
3.816±0.425	1.348±0.215	0.742±0.029
4.140±0.393	1.095±0.180	0.913±0.041
4.712±0.436	1.257±0.206	0.796±0.035

Tabla 5.7. Figuras de mérito calculadas para el sistema Au:Al₂O₃ anisótropo bajo condiciones experimentales de excitación con luz linealmente polarizada y paralela al eje mayor de las NPs.

5-4 Dinámica de la respuesta óptica no lineal en los sistemas Au:Al₂O₃ isotrópicos.

La Tabla 5.7 muestra la posibilidad de utilizar al sistema Au:Al₂O₃ anisótropo como DEO para el advenimiento de la CEO. Por esto, también es importante estudiar la duración temporal de la RNL o mejor dicho, de la manifestación del EKO experimentado por la muestra. Sin embargo, el arreglo experimental para estudiar la dinámica en la RNL de cualquier muestra se hace mediante la implementación de la compuerta óptica Kerr descrita en la sección 1-2 del Capítulo 1.

La compuerta óptica Kerr es un arreglo más difícil de montar que la técnica bombeo-prueba y por el momento no se cuenta ni con la experiencia ni el tiempo necesario para realizar esta clase de experimentos²⁹. No obstante, debido a su fácil implementación, se montó el arreglo de la técnica bombeo-prueba (ver la Figura 3.8) con el fin de estudiar la respuesta temporal de la ANL para muestras con NPs esféricas. Es importante mencionar que aquí se ha considerado la siguiente hipótesis: la duración temporal de la manifestación del EKO en la muestra anisótropa será menor o igual que la duración temporal de la manifestación de la absorción de dos fotones, medida para cualquiera de las muestras isotropas. La justificación de esta hipótesis se basa en el hecho de que las muestras con NPs esféricas experimentan tanto una gran absorción lineal como una gran ANL cuando se les excita con luz de $\lambda = 532\text{nm}$. En cambio, se acaba de ver que el sistema anisótropo, cuando es excitado con luz de esta longitud de onda y paralela a su eje mayor, experimenta una absorción lineal muy pequeña y una ANL nula. En general, la presencia de una gran absorción, lineal y no lineal, exagera la presencia de efectos térmicos en la muestra, ocasionando una relajación temporal del sistema más “lenta” con respecto a la relajación temporal presentada por sistemas que experimentan una menor absorción lineal y no lineal. Asimismo, es de esperarse que, de acuerdo a la Tabla 5.1 y la Tabla 5.3, la relajación temporal en la ANL de las muestras con NPs esféricas incrementa conforme se incrementa el radio promedio de las NPs. En la siguiente figura se muestran: (a) las curvas obtenidas directamente del experimento (haciendo la conversión de unidades en el eje x de unidades de longitud a unidades de tiempo por medio de la ecuación (3.23)) y (b) los decaimientos de estas curvas junto con sus respectivos ajustes teóricos realizados con una función de la forma de la ecuación (3.22).

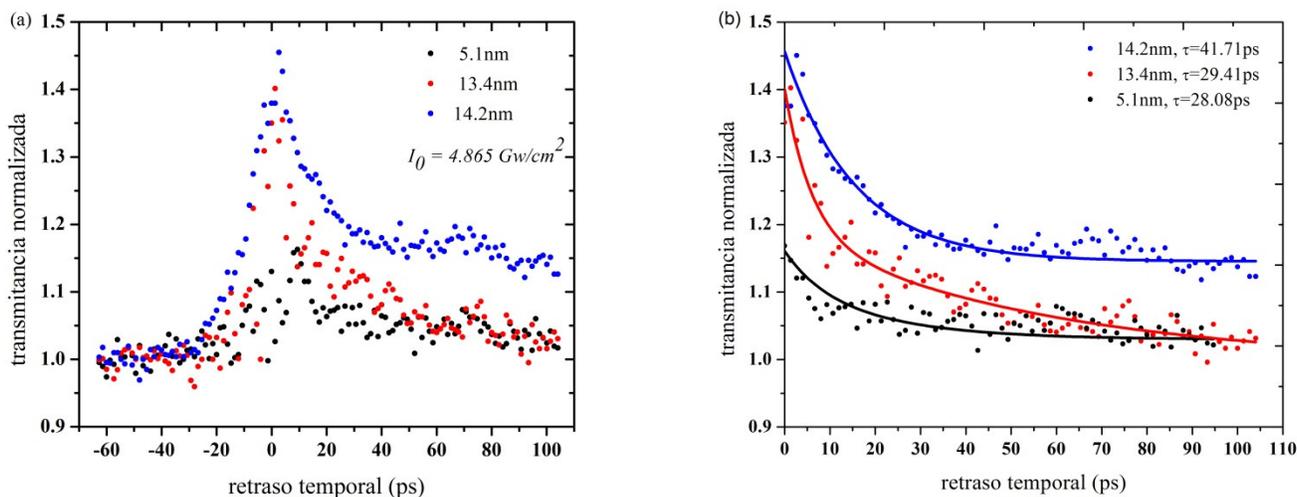


Figura 5.11. (a) Respuesta temporal del ANL en los sistemas Au:Al₂O₃ isotropos, obtenidas mediante la implementación de la técnica bombeo-prueba. (b) Ajustes teóricos (suma de dos exponenciales) realizados a la segunda respuesta temporal que se considera como una recuperación ultra-rápida de los sistemas.

En la primera parte de la Figura 5.11 (a), esto es tiempos de retraso desde valores negativos hasta el cero, se puede observar una respuesta ultra-rápida que sigue la envolvente de la forma del pulso de luz. Sin embargo, existe una

²⁹ El principal problema que se tiene es que en el caso de NPs deformadas, es que aún no se sabe si la incidencia de ambos haces, bombeo y prueba, tendría que ser normal respecto a la superficie de las NPs o si únicamente el haz prueba necesita incidir de manera normal sobre la superficie de las NPs. En el primer caso, aún no se sabe cómo se puede lograr esto puesto que la muestra está rotada 30° respecto al eje de propagación de la luz y los haces de bombeo y prueba forman un ángulo de 6°. Una gran cantidad de experimentos quedan por hacer pero por el momento no se cuenta con tiempo suficiente para hacerlos.

segunda respuesta temporal para valores positivos del retraso temporal, que es aproximadamente de 30 ps (Figura 5.11 (b)) y que se puede considerar como una *recuperación ultra-rápida* del sistema. De esta manera, se confirma la relajación temporal ultra-rápida en la ANL de las muestras isótropas. De acuerdo con estudios previos de esta índole, esta recuperación ultra-rápida se puede atribuir a una *dispersión electrón-fonón* que describe cómo la excitación de RPSs cede energía a la matriz [97]. De igual manera, previos cálculos con base en el *modelo de dos temperaturas*, similar al propuesto en las referencias [97, 98], pero usando las *ecuaciones de transferencia de calor acopladas* (“*two-coupled heat equations*”) [99, 100], muestran que el incremento en la temperatura del gas de electrones es mucho mayor para NPs de 13 nm de radio comparado con NPs con radio de 5 nm; consecuentemente, el tiempo que tarda el sistema en ceder esta energía es también mayor. Este hecho, concuerda de manera satisfactoria con los resultados que aquí se presentan.

Conclusiones y perspectivas

Existe una fuerte dependencia de la respuesta óptica lineal y no lineal en el tamaño y forma de materiales compuestos con base en NPs de Au embebidas en una matriz de zafiro. Considerando sólo el efecto del tamaño, la ubicación de las RPSs características de cada sistema isótropo (NPs esféricas) se desplaza ligeramente hacia longitudes de onda menores para un incremento en las dimensiones de las NPs esféricas. A medida que se incrementan las dimensiones de las NPs, el máximo en la absorción lineal se desplaza hacia posiciones cada vez más cercanas a la longitud de onda de excitación (532 nm), teniendo la presencia de efectos plasmónicos cada vez más intensos. Como consecuencia, se tiene que este tipo de sistemas isótropos experimentan una ANL negativa de gran magnitud que domina o se sobrepone a la RNL (positiva) experimentada por el sistema. Se encontró que la magnitud de la ANL incrementa conforme se incrementa el tamaño de las NPs (esféricas) mientras que la magnitud de la RNL no depende de manera significativa en este parámetro. Dicho de otra manera, el tamaño de las NPs no sólo influye en la respuesta óptica lineal sino que también influye en la RONLTO. Esta influencia es directa sobre la ANL e indirecta sobre la RNL, a través de la gran ANL.

Cuando se considera el efecto de la forma, tanto la respuesta OL como respuesta ONL cambian drásticamente. En este caso de NPs deformadas, el desplazamiento de la ubicación de las RPSs deja de ser ligero y se vuelve significativo, y depende en cómo se excita a la muestra, es decir, con luz polarizada linealmente y paralela al eje menor o al eje mayor de las NPs. En el caso en que se excita al eje menor, el máximo en la absorción lineal de la muestra se desplaza hacia una posición muy cercana a la longitud de onda de excitación, esto es, alrededor de $\lambda = 536$ nm. Como consecuencia, bajo estas condiciones experimentales el sistema anisótropo experimenta una ANL negativa y una RNL nula. Un comportamiento diametralmente opuesto se presenta para el caso en que se excita el eje mayor de las NPs, es decir, el sistema anisótropo experimenta una ANL nula y una RNL “pura”, obtenida directamente de los experimentos Z-scan CA. Este comportamiento tan diferente se relaciona con el hecho de que la ubicación del máximo en la absorción lineal se desplaza hacia longitudes de onda mayores, alejándose así de $\lambda = 532$ nm. Bajo estas condiciones experimentales (excitación del eje mayor) el sistema anisótropo satisface las condiciones $W > 1$ y $T < 1$ para todas las irradiancias estudiadas. Esto implica que este material anisótropo podría ser empleado como DEO para el advenimiento de la CEO, en caso de presentar una relajación temporal de la RNL ultra-rápida, es decir, del orden 1 a 10 ps [11].

El estudio de esta respuesta temporal, hecho para los sistemas isotrópicos, refleja una recuperación o relajación temporal ultra-rápida de alrededor de 30 ps. Esta relajación temporal podría ser aún más rápida para el sistema anisótropo bajo la condición experimental de excitación del eje mayor de las NPs deformadas, debido a que en este caso la ANL es nula, lo cual implica que no hay efectos térmicos que alarguen el tiempo de vida de la no linealidad.

Ahora bien, los resultados de estos experimentos no son absolutamente conclusivos. Aún queda trabajo por hacer. Como punto de partida, es necesario extender este trabajo para sistemas similares pero con más tamaños de las NPs puesto que, siendo rigurosos, los sistemas isotrópicos con NPs de 13.4 y 14.2 nm bien podrían considerarse como un solo caso. Hace falta pues, fabricar más muestras que al aplicarle diferentes tiempos de un mismo tratamiento térmico, resulten en NPs esféricas de diversos tamaños que bien podrían ser de 7, 9 y mayores a 14 nm. Una vez que se haya hecho el estudio óptico de estas muestras con NPs esféricas, sería de gran utilidad deformarlas para poder comparar su respuesta óptica, lineal y no lineal, con el caso que aquí se estudió. La fabricación de las muestras es un proceso largo, complicado y costoso; por esto, no se puede contar con demasiadas muestras, y por tanto, se deben aprovechar las existentes al máximo. En el momento en que se escribe esta tesis, se están haciendo los preparativos para fabricar nuevas muestras que servirán para este propósito.

Otro aspecto importante que queda por estudiar es el de la RONLTO de estos sistemas pero en función de la longitud de onda, en donde las λ s sigan siendo cercanas las RPSs pero diferentes de $\lambda = 532$ nm. Para esto será de gran utilidad el uso del generador paramétrico óptico (OPG) previamente mencionado. No obstante, el problema del haz de perfil no gaussiano aún prevalece. Existen dos alternativas para resolver este problema. Una es hacer un filtraje del espacial del haz con la ayuda de un "pinhole". Esto ya se ha intentado previamente y no se ha tenido éxito debido a que, en efecto, el haz sale con un perfil de intensidad gaussiano pero con muy baja intensidad. La otra alternativa es utilizar el haz que sale directamente del OPG pero, para esto, primero deberán caracterizarse la RONLTO de un sistema conocido obtenidas con este haz no gaussiano. Por ejemplo, se ha propuesto repetir todos los experimentos realizados en este trabajo de tesis con una excitación igualmente de $\lambda = 532$ nm, pero que provenga del OPG en vez del láser. Así, en caso no existir grandes diferencias en los resultados que se obtengan, se podría entonces, hacer los correspondientes experimentos con λ s cercanas a las RPSs de los sistemas pero diferentes a $\lambda = 532$ nm. Y en caso de existir grandes diferencias en los resultados que se obtengan entonces, se trataría de plantear algunos procedimientos experimentales o teóricos de manera que se logren reproducir los resultados obtenidos con la luz de perfil gaussiano.

En segundo plano, pero no menos importante es el estudio de la RONLTO de estos sistemas pero con excitaciones cuya longitud de onda sea lejana a las RPSs de cada sistema. Esto se puede hacer, en una primera instancia, utilizando las salidas del láser que corresponden a luz con longitudes de onda de 355 y 1064 nm. Finalmente, en lo referente a la respuesta temporal del sistema anisótropo, también es necesario introducir una compuerta óptica Kerr en el arreglo experimental de la técnica bombeo-prueba. Los resultados que se obtengan a partir de esta clase de experimentos nos permitirán determinar si el sistema anisótropo posee tiempos de vida apropiados para que se contemple como DEO.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] N. Takeuchi, “Nanociencia y nanotecnología, la creación de un mejor mundo átomo por átomo”, Fondo de Cultura Económica, México (2009).
- [2] L. Viana, “La enseñanza de la nanotecnología en México,” en “Nanociencia y nanotecnología: Panorama actual en México”; N. Takeuchi, Biblioteca Aprender a Aprender, México (2011).
- [3] E. Ozbay, “Plasmonics: Merging Photonics and Electronics at Nanoscale Dimensions”, *Science* 311, 189 (2006)
- [4] M. J. Kobrinsky et al., *Intel Technol. J.* 8, 129 (2004).
- [5] J. Fujioka, “NLS una introducción a la ecuación no lineal de Schrödinger”, *SERIE FENOMECC*, México. (2003)
- [6] D. J. Bishop et. al, “The rise of optical switching”, *Scientific American* 284(1), 88 (2001)
- [7] G. P. Agrawal, “Fiber-Optic Communication Systems”, John Wiley & Sons, Inc., NY. (2002)
- [8] P. Lecoy, “Fiber-Optic Communications”, John Wiley & Sons, Inc., NY. (2008)
- [9] R. Noé, “Essentials of Modern Optical Fiber Communication”, Springer, Berlin (2010)
- [10] G. I. Papadimitriou et. al, “Optical Switching: Switch Fabrics, Techniques, and Architectures”, *Journal of Lightwave Technology* 21(2), 384 (2003)
- [11] B. A. Saleh, M. C. Teich, “Fundamentals of Photonics”, John Wiley & Sons, Inc., NY. (1991)
- [12] E. Yablonovitch, T. J. Gmitter, “Photonic band structure: The face-centered-cubic case”, *Phys. Rev. Lett.* 63, 160 (1989)
- [13] R. E. Slusher, B. J. Eggleton, “Nonlinear Photonic Crystals”, Springer, Berlin (2003)
- [14] H. G. Winful et. al, “Theory of bistability in nonlinear distributed feedback structures”, *Appl. Phys. Lett.* 35, 379 (1979)
- [15] H. G. Winful, G. D. Cooperman, “Self-pulsing and chaos in distributed feedback bistable optical devices”, *Appl. Phys. Lett.* 40, 298 (1982)
- [16] H.M. Gibbs, “Optical Bistability: Controlling Light with Light”, Academic Press, Londres (1985)
- [17] J.E Midwinter, “Photonics in Switching”, Academic Press, Londres (1993)
- [18] G. Assanto, “All-optical integrated nonlinear devices”, *J. Mod. Opt.* 37, 855 (1990)
- [19] J. Zhang et. al, “Controlling light-with-light without nonlinearity”, *Light: Science & Applications* 1, 1(2012)
- [20] M. Kauranen and A.V. Zayats, “Nonlinear Plasmonics,” *Nature Photon.* 6, 737-748 (2012).
- [21] A.V. Zayats, I.I. Smolyaninov, and A.A. Maradudin, “Nano-optics of surface plasmon polaritons,” *Phys. Rev.* 408, 131–314 (2005).
- [22] M. I. Stockman, “Nanoplasmonics: past, present, and glimpse into future,” *Opt. Express* 19, 22029–22106 (2011).
- [23] L. Tamayo-Rivera, R. C. Fernández-Hernández, L. Rodríguez-Fernández, R. Rangel-Rojo, A. Oliver, and J. A. Reyes-Esqueda, “Wavelength-varying third-order nonlinear optical response of Ag nanoparticles-Si quantum dots integrated plasmonic system,” *Opt. Mater. Express* 1, 980-989 (2011).
- [24] C. Torres-Torres, J. A. Reyes-Esqueda, J. C. Cheang-Wong, A. Crespo-Sosa, L. Rodríguez-Fernández, and A. Oliver, “Optical third-order nonlinearity by nanosecond and picosecond pulses in Cu nanoparticles in ion-implanted silica,” *J. Appl. Phys.* 104(1), 014306 (2008).
- [25] R. C. Fernández-Hernández, R. Gleason-Villagran, C. Torres-Torres, L. Rodríguez-Fernández, A. Crespo-Sosa, J.C. Cheang-Wong, A. López-Suárez, R. Rangel-Rojo, A. Oliver, and J. A. Reyes-Esqueda, “On the

- physical contributions to the third-order nonlinear optical response in plasmonic nanocomposites,” *J. Opt.* 14 125203(2012).
- [26] P. Lu, K. Wang, H. Long, M. Fu, and G. Yang, “Size-related third-order optical nonlinearities of Au nanoparticle arrays,” *Opt. Express* 18(13), 13874–13879 (2010).
- [27] J. Fischer, N. Bocchio, A. Unger, H.-J. Butt, K. Koynov, and M. Kreiter, “Near-field-mediated enhancement of two-photon-induced fluorescence on plasmonic nanostructures,” *J. Phys. Chem. C* 114(49), 20968–20973 (2010).
- [28] K. Kneipp, Y. Wang, H. Kneipp, L. T. Perelman, I. Itzkan, R. R. Dasari, and M. S. Feld, “Single molecule detection using surface-enhanced Raman scattering (SERS),” *Phys. Rev. Lett.* 78(9), 1667–1670 (1997).
- [29] C. E. Talley, J. B. Jackson, C. Oubre, N. K. Grady, C. W. Hollars, S. M. Lane, T. R. Huser, P. Nordlander, and N. J. Halas, “Surface-enhanced Raman scattering from individual Au nanoparticles and nanoparticle dimer substrates,” *Nano Lett.* 5(8), 1569–1574 (2005).
- [30] V. Yannopapas, “Enhancement of nonlinear susceptibilities near plasmonic metamaterials,” *Opt. Commun.* 283(8), 1647–1649 (2010).
- [31] S. Palomba, M. Danckwerts, and L. Novotny, “Nonlinear plasmonics with gold nanoparticle antenna,” *J. Opt. A, Pure Appl. Opt.* 11(11), 114030 (2009).
- [32] Y. H. Su, S. L. Tu, S.-W. Tseng, Y. C. Chang, S. H. Chang, and W. M. Zhang, “Influence of surface plasmon resonance on the emission intermittency of photoluminescence from gold nano-sea-urchins,” *Nanoscale* 2(12), 2639–2646 (2010).
- [33] B.L. Justus et. al, “Broadband thermal optical limiter”, *Appl. Phys. Lett.* 63, 1483 (1993)
- [34] B.L. Justus et. al, “Excited-state absorption-enhanced thermal optical limiting in C₆₀”, *Opt. Lett.* 18, 1603 (1993)
- [35] R. Philip et. al, “Picosecond optical limiting in monolayer protected cluster gold, silver and gold-silver alloy nanoclusters”, *Phys. Rev. B.* 62, (2000) 1316
- [36] H. J. Borg, “Trends in optical recording”, *J. Magn. Magn. Mater.* 193, 519 (1999)
- [37] G. F. Zhou, “Material aspects in phase change optical recording”, *Materials Science and Engineering: A* 304, 73 (2001)
- [38] R. S. Tucker, “The role of optics in computing”, *Nature Photonics* 4, 405 (2010)
- [39] H. J. Caulfield, S. Dolev, “Why future supercomputing requires optics”, *Nature Photonics* 4, 261 (2010)
- [40] N. Gisin, R. Thew, “Quantum communication”, *Nature Photonics* 1, 165 (2007)
- [41] G. J. Pryde, “Optical quantum information: The quantum information cocoon”, *Nature Photonics* 2, 461 (2008)
- [42] H. A. Atwater, A. Polman, “Plasmonics for improved photovoltaic devices” *Nat. Mater.* 9, 205 (2010).
- [43] L. R. Hirsch et. al, “Nanoshell-mediated near-infrared thermal therapy of tumors under magnetic resonance guidance”, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 100, 13549 (2003)
- [44] S. Lal et. al, “Nanoshell-enabled photothermal cancer therapy: Impending clinical impact”, *Accounts Chem. Res.* 41, 1842 (2008)
- [45] X. H. Huang et. al, “Gold nanorods: From synthesis and properties to biological and biomedical applications,” *Adv. Mater.* 21, 4880 (2009)
- [46] N. L. Rosi et al, “Oligonucleotide-modified gold nanoparticles for intracellular gene regulation”, *Science* 312, 1027 (2006)
- [47] M. Moskovits, “Surface roughness and the enhanced intensity of Raman scattering by molecules adsorbed on metals” *J. Chem. Phys.* 69, 4159 (1978).

- [48] M. Moskovits, "Surface-enhanced spectroscopy," *Rev. Mod. Phys.* 57, 783 (1985)
- [49] L. Gunnarsson et. al, "Optimizing nanofabricated substrates for surface enhanced Raman scattering," *Nanostruct. Mater.* 12, 783 (1999)
- [50] K. Kneipp, M. Moskovits, and H. Kneipp, eds., "Surface Enhanced Raman Spectroscopy", Springer, Berlin (2006)
- [51] C. Noguez, "Surface plasmons on metal nanoparticles: the influence of shape and physical environment," *J. Phys. Chem. C* 111(10), 3806–3819 (2007).
- [52] A. L. González, J. A. Reyes-Esqueda, and C. Noguez, "Optical properties of elongated noble metal nanoparticles," *J. Phys. Chem. C* 112(19), 7356–7362 (2008).
- [53] P.E. Mota-Santiago, A. Crespo-Sosa, J. L Jiménez-Hernández, H. G. Silva-Pereyra, J. A. Reyes-Esqueda, and A. Oliver, "Size characterization of noble-metal nano-crystals formed in sapphire by ion irradiation and subsequent thermal annealing," *Appl. Surf. Sci.* 259, 574-581 (2012).
- [54] P.E. Mota-Santiago, A. Crespo-Sosa, J. L. Jiménez Hernández, H. G. Silva-Pereyra, J. A. Reyes-Esqueda, and A. Oliver, "Ion beam induced deformation of gold nano-particles embedded in Sapphire," en preparación.
- [55] M. Sheik-Bahae, A. A. Said, T. H. Wei, D. J. Hagan, and E. W. Van Stryland, "Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam," *IEEE J. Quantum Electron.* 26, 760 (1990).
- [56] A. L. Stepanov, C. Marques, E. Alves, R. C. da Silva, M. R. Silva, R. Ganeev, A. I. Rysanyanskiy, and T. Usmanov, "Nonlinear optical properties of gold nanoparticles synthesized by ion implantation in sapphire matrix," *Tech. Phys. Lett.* 31(8) 702-705 (2005).
- [57] R. A. Ganeev, A. I. Rysanyansky, and A. L. Stepanov, "Application of RZ-scan technique for investigation of nonlinear refraction of sapphire doped with Ag, Cu, and Au nanoparticles," *Opt. Commun.* 253(3), 205-213(2005).
- [58] G. I. Stegeman, E. M. Wright, N. Finlayson, R. Zanoni, and C. T. Seaton, "Third order nonlinear integrated optics," *J. Lightwave Technol.* LT-6, 953-970 (1988).
- [59] G. Lenz, J. Zimmermann, T. Katsufuji, M. E. Lines, H.Y. Hwang, S. Spälter, R. E. Slusher, and S. W. Cheong, "Large Kerr effect in bulk Se-based chalcogenide glasses," *Opt. Lett.* 25, 254-256 (2000).
- [60] K. Wang, H. Long, M. F. Guang Yang, and P. Lu, "Intensity-dependent reversal of nonlinearity sign in a gold nanoparticle array," *Opt. Lett.* 35, 1560-1562 (2010).
- [61] N. Tang and R. L. Sutherland, Time-domain theory for pump–probe experiments with chirped pulses, *J. Opt. Soc. Am. B* 14:3412 (1997).
- [62] M. O. Martin, L. Canioni, and L. Sarger, Measurements of complex third-order optical susceptibility in a collinear pump-probe experiment, *Opt. Lett.* 23:1874 (1998).
- [63] D. L. Mills, "Nonlinear Optics: Basic Concepts", Springer Berlin Heidelberg, NY (1991)
- [64] E. Hecht, "Optics", Addison-Wesley Publishing Company, CA. (2002)
- [65] T. H. Maiman, "Stimulated Optical Radiation in Ruby", *Nature* 187, 493 (1960)
- [66] R. L. Sutherland, "Handbook of Nonlinear Optics", 2th ed., Marcel Dekker, Inc., NY (2003)
- [67] M. G. Papadopoulos, A. J. Sadlej, J. Lezsczynski, "Non-Linear Optical Properties of Matter: From Molecules to Condensed Phases", Springer, NY (2006)
- [68] R. W. Boyd, "Nonlinear Optics", 3th ed., Academic Press, San Francisco (2008)
- [69] P. E. Powers, "Fundamentals of Nonlinear Optics", CRC Press, NY (2011)
- [70] J. D. Jackson, "Classical Electrodynamics", John Wiley & Sons, Inc., NY. (1999)
- [71] C. C. Johnson, "Field and Wave Electrodynamics", McGraw-Hill, NY. (1965)

- [72] L. Tamayo-Rivera, R. Rangel-Rojo, Y. Mao, W. H. Watson, "Ultra fast third-order non-linear response of amino-triazole donor-acceptor derivatives by optical Kerr effect", *Opt. Commun.* 281, 5239–5243 (2008).
- [73] C. Noguez, "Optical Properties of Isolated and Supported Metal Nanoparticles", *Opt. Mat.* 27, 1204. (2005)
- [74] E. Altewischer, W. P. van Exter, and J. P. Woerdman, "Plasmon-assisted transmission of entangled photons," *Nat.* 418 (2002) 304–306.
- [75] S. A. Maier, "Plasmonics: Fundamentals and Applications", Springer, NY. (2007)
- [76] C. F. Bohren, D. R. Human, "Absorption and Scattering of Light by Small Particles", John Wiley and Sons, NY (1983)
- [77] C. Girard, A. Dereux, "Near-Field Optics Theories", *Rep. Prog. Phys.* 59, 657. (1996)
- [78] M. Quinten, "Optical Properties of Nanoparticle Systems", Wiley-VCH, Germany (2011)
- [79] L. Novotny and B. Hecht, *Principles of Nano-Optics*. Cambridge University Press, UK, 2006, ISBN 978-0521832243.
- [80] A. Otto, "Excitation of nonradiative surface plasma waves in silver by the method of frustrated total reflection," *Zeits. Phys.* 216 no. 4, (1968) 398–410.
- [81] E. Kretschmann and H. Raether, "Radiative decay of nonradiative surface plasmons excited by light," *Z. Naturforsch. A* 23 (1968) 2135–2136.
- [82] S. A. Maier, H. A. Atwater, "Plasmonics: Localization and Guiding of Electromagnetic Energy in Metal/dielectric Structures", *J. App. Phys.* 98, 011101. (2005)
- [83] K. L. Kelly et al, "The Optical Properties of Metal Nanoparticle: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment", *J. Phys. Chem. B* 107, 668. (2003)
- [84] P. E. Mota Santiago, "Nucleación y Crecimiento de Nanopartículas Metálicas en Zafiro", Tesis para obtener el título de Físico, FC, UNAM. (2010)
- [85] J. M. , F. J. López, F. Agulló-López, "Óptica Electromagnética: Fundamentos", Addison-Wesley Iberoamericana, NY. (1993)
- [86] J. M. Khosrofi, B. A. Garetz, "Measurement of a Gaussian laser beam diameter through the direct inversion of knife-edge data"
- [87] M. Nastasi, J. W. Mayer, "Ion Implantation and Synthesis of Materials", Springer, NY. (2006)
- [88] E. Cattaruzza, F. Gonella, "Metal Nanoclusters by Ion Implantation", en: H. S. Nalwa (Ed), *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, Vol.5, American Scientific Publishers, pp. 369-385. (2004)
- [89] P.D. Townsend, P. J. Chandler, L. Zhang, "Optical Effects of Ion Implantation", Cambridge University Press, NY. (1994)
- [90] T. L. Alford, et al., "Fundamentals of Nanoscale Film Analysis", Springer, NY. (2007)
- [91] M. Mayer, "Rutherford Backscattering Spectrometry", Lectures given at the Workshop on Nuclear Data for Science and Technology: Materials Analysis, Trieste. (2003)
- [92] O. Peña, et al., "Determination of the Size Distribution of Metallic Nanoparticles by Optical Extinction Spectroscopy", *App. Opt.* 48, 566. (2009)
- [93] A. Yoshida, T. Asakura. A simple technique for quickly measuring the spot size of Gaussian laser beams, *Optics and laser technology* (1976) pp. 273
- [94] P. D. Gupta and S. Bhargava, An experiment with Gaussian Laser beam, *Am. J. Phys* 56, 563-564 (1988)
- [95] N.A. Riza and D. Jorgesen, Minimally invasive optical beam profiler, *Optics Express* 12, 1982 (2004)
- [96] G. Boundebs and K. Fedus, "Absolute measurement of the nonlinear refractive indices of reference materials," *J. Appl. Phys.* 105, 103106 (2009).

- [97] O. Kahl, D. Fishman, S. Webster, D. J. Hagan, E. W. Van Stryland, F. Niessler, and M. Wegener, “Thermal nonlinearities in gold nanostructures,” (personal communication, 2013).
- [98] S. I. Anisimov, “Electron emission from metal surfaces exposed to ultrashort laser pulses,” *Sov. Phys. JETP* 39, 375-377 (1974).
- [99] M. Toulemonde, C. Dufour, and E. Paumier, “Transient thermal process after a high-energy heavy-ion irradiation of amorphous metals and semiconductors,” *Phys. Rev. B* 46(22), 14362-14639 (1992).
- [100] Ch. Dufour, V. Khomenkov, G. Rizza, and M. Toulemonde, “Ion-matter interaction: the three-dimensional version of the thermal spike model. Application to nanoparticle irradiation with swift heavy ions,” *J. Phys. D: Appl. Phys.* 45, 065302 (2012).
- [101] M. Born, E. Wolf, “Principles of Optics”, Pergamon Press, NY. (2007)
- [102] C. C. Johnson, “Field and Wave Electrodynamics”, McGraw-Hill, NY. (1965)
- [103] L. de la Peña, “Introducción a la mecánica cuántica”, FCE-UNAM, México (2006)
- [104] R. Eisberg, R. Resnick, “física cuántica: átomos, moléculas, sólidos, núcleos y partículas”, LIMUSA, México, D.F (2011)
- [105] C. Kittel, “Introduction to Solid State Physics”, 7th Ed., John Wiley and Sons, NY (1996)
- [106] A. J. Dekker. “Solid State Physics”, Prentice-Hall, Inc. (1965).
- [107] P. B. Johnson, R.W. Christy, “Optical constants of the noble metals”, *Phys. Rev. B* 6(12), 4370 (1972)

APÉNDICES

Apéndice 1

Generalidades acerca de la naturaleza de la luz

En el contexto de la física moderna, quizá la definición más aceptada acerca de qué es la luz es que ésta es un fenómeno físico de naturaleza electromagnética y de carácter ondulatorio, descrito por los mismos principios teóricos que nos permiten comprender cualquier manifestación de la radiación EM. Esto es la electrodinámica clásica, donde la radiación EM se propaga en forma de dos ondas vectoriales acopladas, asociadas con sus respectivos campos eléctrico y magnético. No obstante, la descripción de una gran cantidad de fenómenos ópticos se puede hacer empleando una teoría ondulatoria escalar, en cuyo caso la luz es descrita por sólo una *función de onda* escalar. A este tratamiento teórico de la luz se le denota como *óptica física*. En cambio si la luz se propaga a través y/o alrededor de objetos con dimensiones mucho más grandes que las de la longitud de onda, la naturaleza ondulatoria de la luz es difícilmente perceptible y, bajo estas circunstancias es más conveniente describir a la luz por medio de rayos luminosos que obedezcan un conjunto de leyes geométricas. Este es un modelo de la luz conocido como *óptica geométrica* que de manera rigurosa representa un límite de la óptica física; esto es siempre que la longitud de onda de la luz sea infinitesimalmente pequeña. Por consiguiente la *teoría electromagnética de la luz* engloba a la óptica física, que a la vez engloba a la óptica geométrica.

Aunque la teoría EM de la luz representa el tratamiento teórico de la luz más completo dentro de los confines de la óptica clásica, aún existen algunos fenómenos físicos relacionados con la luz, cuya manifestación no se puede explicar desde un punto de vista clásico sino con la ayuda de una teoría cuántica. Ambas disciplinas en conjunto constituyen la *electrodinámica cuántica*, la cual proporciona una explicación teórica consistente de todos los fenómenos ópticos; la teoría EM de la luz describe la propagación de ésta, mientras que la teoría cuántica describe su interacción con la materia (absorción y emisión de luz por átomos). En el contexto de la óptica, con frecuencia a la electrodinámica cuántica también se refiere como *óptica cuántica*. Históricamente, la teoría óptica se ha venido desarrollando en el siguiente orden: (1) óptica geométrica; → (2) óptica física; → (3) teoría EM de la luz; → (4) óptica cuántica [11]. De manera progresiva estos modelos son cada vez más sofisticados y difíciles, siendo concebidos para explicar los resultados obtenidos de experimentos cada vez más precisos y complejos.

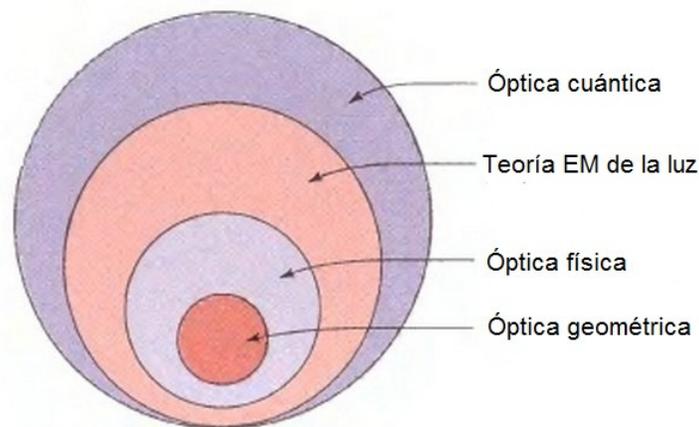


Figura A1.1 Diagrama que muestra el alcance de cada uno de los tratamientos teóricos de la luz existentes: óptica geométrica → óptica física → teoría EM de la luz → óptica cuántica.

Teoría Electromagnética de la luz

Por *campo electromagnético* se entiende al estado de excitación establecido en el espacio debido a la presencia de cargas eléctricas y se representa por medio de dos vectores, **E** y **B**, nombrados *vector eléctrico* y la *inducción magnética*, respectivamente. Para describir el efecto del campo sobre objetos materiales es necesario introducir un segundo conjunto de vectores, a saber la *densidad de corriente eléctrica* **J**, el *vector de desplazamiento* **D**, y el *vector magnético* **H**. Las derivadas respecto al espacio y tiempo de estos cinco vectores están unívocamente relacionadas por medio de las ecuaciones de Maxwell, ecuaciones diferenciales parciales que se satisfacen en todo punto en cuya vecindad se tenga que las propiedades físicas del medio sean continuas [70, 100-102].

Ecuaciones de Maxwell en el sistema de unidades gaussiano³⁰

$$\nabla \cdot \mathbf{D}(\mathbf{r}, t) = 4\pi\rho(\mathbf{r}, t) \quad \text{Ley de Gauss} \quad (\text{A1.1})$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B}(\mathbf{r}, t) = 0 \quad \text{Análogo magnético de la Ley de Gauss} \quad (\text{A1.2})$$

$$\nabla \times \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{B}(\mathbf{r}, t)}{\partial t} \quad \text{Ley de Faraday} \quad (\text{A1.3})$$

$$\nabla \times \mathbf{H}(\mathbf{r}, t) = \frac{4\pi\mathbf{J}}{c} + \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{D}(\mathbf{r}, t)}{\partial t} \quad \text{Ley de Ampere – Maxwell} \quad (\text{A1.4})$$

Donde c es la velocidad de la luz en el vacío. La Ley de Gauss se puede considerar como la ecuación que define a la densidad de carga ρ , en tanto que la ecuación (A1.2) se puede interpretar como la no existencia del monopolo magnético, es decir, impide la existencia de fuentes puntuales de campo magnético en analogía con la carga eléctrica.

Para poder determinar los campos vectoriales primarios (**E**, **H**, **B**, **D**) de manera única, dada una distribución de corriente eléctrica (y cargas), las ecuaciones de Maxwell se complementan con las *relaciones constitutivas*, que describen el comportamiento de sustancias bajo la influencia del campo EM. Estas relaciones, incluso en la presencia de efectos no lineales, tienen la forma [68]

Relaciones constitutivas

$$\mathbf{D} = \mathbf{E} + 4\pi\mathbf{P} \quad (\text{A1.5})$$

$$\mathbf{H} = \mathbf{B} - 4\pi\mathbf{M} \quad (\text{A1.6})$$

³⁰ En el sistema de unidades gaussiano (cgs) la unidad eléctrica fundamental es la unidad de la carga, denotada como *statcoulomb* o simplemente unidad electrostática de carga y se define de manera que la fuerza ejercida entre dos cargas puntuales -cada una con un statcoulomb de carga y separadas por un centímetro- sea igual a una dina. Así la unidad de corriente electrostática es statcoulomb/s (statampere), en tanto que la unidad del potencial eléctrico (energía potencial por unidad de carga) es erg/statcoulomb (statvolt). En los cursos teóricos de la electrodinámica clásica usualmente se utiliza este sistema de unidades, pues existe un consenso general en el hecho de que en este sistema las leyes del electromagnetismo son más transparentes desde el punto de vista físico. Además una rasgo excepcional de este sistema de unidades es que los campos vectoriales primarios (**E**, **D**, **B** y **H**), así como vectores de polarización **P** y de magnetización **M** (que se introducen más adelante), todos tienen la mismas dimensiones (statvolt/cm), lo cual es conceptualmente enriquecedor pues pone en evidencia el hecho bien conocido de que electricidad y magnetismo no son más que diferentes manifestaciones de un mismo ente físico. En el Sistema de Unidades Internacional (SI) los vectores mencionados no comparten las mismas unidades, en ocasiones esto representa para el estudiante una dificultad para comprender este hecho.

La forma en la que la respuesta de un material a la al estímulo del campo EM puede dar lugar a una dependencia no lineal de la *polarización eléctrica* \mathbf{P} sobre \mathbf{E} es trascendental para el desarrollo de este trabajo. Sin embargo, por el momento sólo se discute el caso lineal donde, asumiendo un medio isotrópico³¹, las ecuaciones (A1.5), (A1.6) se escriben

$$\mathbf{P} = \chi^{(1)} \mathbf{E} \quad (\text{A1.7})$$

$$\mathbf{M} = \chi_m^{(1)} \mathbf{H} \quad (\text{A1.8})$$

Donde $\chi^{(1)}$, $\chi_m^{(1)}$ son las susceptibilidades lineales eléctrica y magnética, respectivamente³². Nótese que ambas cantidades son adimensionales. Otras cantidades adimensionales útiles son la constante dieléctrica lineal $\epsilon^{(1)}$ y la permeabilidad magnética lineal $\mu_m^{(1)}$, que se definen de la siguiente manera

$$\mathbf{D} = \epsilon^{(1)} \mathbf{E} \quad (\text{A1.9})$$

$$\mathbf{B} = \mu_m^{(1)} \mathbf{H} \quad (\text{A1.10})$$

Tenemos entonces que por consistencia de las ecuaciones (A1.5)-(A1.10), $\epsilon^{(1)}$ y $\mu^{(1)}$ se pueden escribir de la siguiente manera

$$\epsilon^{(1)} = 1 + 4\pi\chi^{(1)} \quad (\text{A1.11})$$

$$\mu^{(1)} = 4\pi\chi_m^{(1)} \quad (\text{A1.12})$$

Por otro lado, el *teorema de Poynting* establece una ley de conservación de energía que relaciona a la energía almacenada en el campo EM con el trabajo realizado sobre una distribución de cargas por medio del flujo de energía [70,100-101]. El teorema se deriva a partir de las ecuaciones de Maxwell.

Teorema de Poynting (forma integral)	
$\frac{\partial W}{\partial t} + \int \mathbf{J} \cdot \mathbf{E} dV + \int \nabla \cdot \mathbf{S} = 0$	(A1.13)
Forma diferencial:	
$\frac{\partial u}{\partial t} + \mathbf{J} \cdot \mathbf{E} + \nabla \cdot \mathbf{S} = 0$	(A1.14)

en donde

$$u = \frac{1}{8\pi} (\mathbf{E} \cdot \mathbf{D} + \mathbf{H} \cdot \mathbf{B}), \quad W = \int u dV \quad (\text{A1.15})$$

$$\mathbf{S} = \frac{c}{4\pi} \mathbf{E} \times \mathbf{H} \quad (\text{A1.16})$$

³¹ Un material es isotrópico cuando la relación entre \mathbf{E} y \mathbf{P} es independiente de la dirección de \mathbf{E} , de manera que el medio se mire de la misma manera en todas las direcciones. Bajo estas condiciones, los vectores \mathbf{E} y \mathbf{P} deben entonces, ser paralelos.

³² Una manera experimental de estudiar un sistema físico dado es, externamente, cambiarle una de sus propiedades y medir el cambio de otra. Las cantidades que nos dicen como los sistemas reaccionan ante cambios o perturbaciones externas se llaman *susceptibilidades*. Literalmente, nos indican que tan susceptible es un sistema ante un cambio o perturbación externa. Estas cantidades son muy importantes ya que la manera de estudiar las propiedades de un sistema es “haciéndoles algo”; las susceptibilidades miden respuestas ante tal interacción.

En las ecuaciones (A1.14), (1.15) u representa la densidad de energía del campo EM y W representa la energía total del campo EM contenida en un volumen V . Así mismo, el término $\mathbf{J}\cdot\mathbf{E}$ es la razón –por unidad de volumen– a la cual se pierde la energía del campo debido a transferencia de energía en forma de calor. El vector de Poynting \mathbf{S} , también es de trascendental importancia en el estudio de la óptica; su magnitud es directamente proporcional a la intensidad de la luz y su dirección representa la dirección de propagación de ésta.

Con un tratamiento adecuado de estas ecuaciones, se puede obtener la ecuación de onda, una ecuación diferencial lineal que cada uno de los campos vectoriales primarios debe satisfacer. Para un medio lineal, isotrópico, homogéneo³³ y situado en alguna vecindad libre de cargas ($\rho, \mathbf{J}=0$), la ecuación de onda es

Ecuación de onda homogénea

$$\nabla^2 \mathbf{F} - \frac{\epsilon^{(1)} \mu_m^{(1)}}{c^2} \ddot{\mathbf{F}} = 0 \quad (A1.17)$$

En donde \mathbf{F} representa a cualquier de los campos $\mathbf{E}, \mathbf{H}, \mathbf{B}, \mathbf{D}$. La ecuación de onda sugiere la existencia de ondas EM's propagándose con una velocidad³⁴

$$v = \frac{c}{\sqrt{\epsilon^{(1)} \mu_m^{(1)}}} \quad (A1.18)$$

La constante dieléctrica $\epsilon^{(1)}$ usualmente es mayor a la unidad, en tanto que $\mu_m^{(1)}$ es prácticamente igual a la unidad para sustancias transparentes. Entonces la velocidad de las ondas EM's v es, de acuerdo con (A1.18), menor a la velocidad de la luz en el vacío c . Esta predicción, que se obtiene directamente de las ecuaciones de Maxwell, fue corroborada experimentalmente en 1850 por H. Fizeau y L. Foucault, al estudiar la propagación de la luz en agua [101]. Por otro lado, la ecuación de onda homogénea tiene como solución a una *onda plana infinita*, esto es (considerando al campo eléctrico \mathbf{E})

Solución a la ec. de onda (onda plana infinita)

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_0(\mathbf{r}, t) e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} - \omega t)} + c. c \quad (A1.19)$$

en donde \mathbf{k} y ω se relacionan por medio de

$$k = \frac{n\omega}{c}; \quad n = \sqrt{\epsilon^{(1)} \mu_m^{(1)}}, \quad k = |\mathbf{k}| \quad (A1.20)$$

En la ecuación (A1.20), \mathbf{k} es el vector de propagación de la onda y ω es su frecuencia de oscilación. La amplitud de la onda $\mathbf{E}_0(\mathbf{r}, t)$ en general es de variable compleja y depende tanto en el tiempo como en el espacio en

³³ Se dice que un medio es homogéneo si la relación entre \mathbf{E} y \mathbf{P} es independiente de la posición \mathbf{r} .

³⁴ La conexión entre la teoría EM de la luz y la óptica física es ahora evidente. La ecuación de onda, que es la base de la óptica física, está contenida en la teoría EM de la luz; la velocidad de la luz está fuertemente ligada con las constantes EM $\epsilon^{(1)}$, y $\mu_m^{(1)}$.

variación “lenta”, comparado con rápida variación en tiempo y espacio de la onda oscilante³⁵. La notación “c.c” significa complejo conjugado.

Ahora considérese otro aspecto importante, el de cómo se relaciona el vector de Poynting (**S**) con un campo vectorial que cambia en el tiempo. El promedio en el tiempo del flujo de energía está dado por la parte real de **S** [70]

$$\langle \mathbf{S} \rangle = \frac{1}{2} \text{Re}\{\mathbf{E} \times \mathbf{H}^*\} = \frac{c}{8\pi} \mathbf{E} \times \mathbf{H}^* \quad (\text{A1.21})$$

Teniendo en cuenta escribamos la solución a la ecuación de onda, pero para el campo vectorial **B** ($\mathbf{B}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{B}_0(\mathbf{r}, t)e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} - \omega t)} + \text{c.c.}$). Además de las ecuaciones de Maxwell también se puede deducir que **E**₀, **B**₀ y **k** son mutuamente ortogonales, y que las magnitudes de **E**₀, **B**₀ se relacionan de la siguiente manera

$$n|\mathbf{E}_0| = |\mathbf{B}_0| \quad (\text{A1.22})$$

Entonces de las ecuaciones (A1.7), (A1.19)-(A1.22) se puede deducir que

$$\langle \mathbf{S} \rangle = \frac{nc}{8\mu_m^{(1)}\pi} |\mathbf{E}_0|^2 \hat{\mathbf{n}} \quad (\text{A1.23})$$

donde $\hat{\mathbf{n}}$ es el vector unitario ortogonal a **E**, **B** y que representa la dirección de propagación de la onda EM. Así mismo para la densidad de energía *u* se tiene que

$$\langle u \rangle = \frac{\epsilon^{(1)}}{8\pi} |\mathbf{E}_0|^2 \quad (\text{A1.24})$$

Por definición la intensidad *I* de la onda EM es simplemente la magnitud de $\langle \mathbf{S} \rangle$. Entonces

Intensidad de una onda plana

$$I = |\langle \mathbf{S} \rangle| = \frac{nc}{8\mu_m^{(1)}\pi} |\mathbf{E}_0|^2 \quad (\text{A1.25})$$

Por último, en ocasiones se requiere calcular los campos EM’s en los alrededores o vecindad de una frontera que delimite a dos regiones del espacio con diferentes propiedades ópticas. En estas situaciones, los campos EM’s de cada lado de la frontera están restringidos a satisfacer ciertas condiciones llamadas *condiciones de frontera*. Estas condiciones de frontera se dividen en dos categorías y se expresan matemáticamente de la siguiente forma

<p>Componentes normales de B y D</p> $(\mathbf{B}_2 - \mathbf{B}_1) \cdot \mathbf{n} = 0$ $(\mathbf{D}_2 - \mathbf{D}_1) \cdot \mathbf{n} = 4\pi\sigma$	<p>Componentes tangenciales de E y H</p> $\mathbf{n} \times (\mathbf{E}_2 - \mathbf{E}_1) = 0$ $\mathbf{n} \times (\mathbf{H}_2 - \mathbf{H}_1) = \frac{4\pi}{c} \mathbf{K} \quad (\text{A1.26})$
---	---

En palabras, la componente normal de **B** es continua y la componente normal de **D** es discontinua e igual a $4\pi\sigma$, donde σ es la densidad de carga superficial en el punto donde se presenta la discontinuidad. Análogamente, la componente tangencial de **E** a través de la frontera es continua, en tanto que la componente tangencial de **H** es

³⁵ En el contexto de la óptica los campos vectoriales eléctrico y magnético son funciones dependientes del tiempo que varían muy rápidamente. En lo consecutivo, de cuando en cuando se usara la tilde (\sim) para denotar cantidades que varíen rápidamente en el tiempo. Por ejemplo, $\tilde{\mathbf{E}}$ significa campo vectorial eléctrico que varía rápidamente en el tiempo. Aquellas cantidades que sean constantes o que varíen lentamente en el tiempo se escribirán sin la tilde.

discontinua con valor igual a $\frac{4\pi}{c}\mathbf{K}$, en donde \mathbf{K} es la densidad de corriente superficial. Las condiciones de frontera se obtienen a partir de la forma integral de las ecuaciones de Maxwell (1.1)-(1.4), empleando los teoremas matemáticos de Gauss (ecuaciones divergentes) y Stokes (ecuaciones rotacionales), entre otras consideraciones físicas [70, 102].

Aspectos de la naturaleza cuántica de la luz

A finales del siglo XIX el éxito de la física clásica había alcanzado su punto culminante. La mecánica, la electrodinámica, la termodinámica, la hidrodinámica, la física estadística, mostraban su capacidad para explicar apropiadamente *casi* todos los fenómenos observados hasta ese momento, se pensaba que la teoría física estaba completa y que sólo faltaba hacer los cálculos correspondientes o aplicar correctamente la teoría para poder explicar cualquier fenómeno. Entonces, aparecieron nuevos desarrollos experimentales y nuevas ideas que permitieron un gran avance en la física experimental, propiciando el estudio de nuevos fenómenos y nuevos sistemas físicos; algunos fenómenos se reconsideraron, a otros se les puso interés por primera vez. En el momento no se encontró una explicación para dichos fenómenos que fuese consistente en el marco de la física clásica, y algunos científicos empezaban a sospechar que el conocimiento de la naturaleza estaba lejos de ser completo³⁶.

La complejidad de los problemas abordados se tradujo en una búsqueda que abarcó varias décadas de trabajo intenso y profundamente creativo, desarrollado por una multitud de científicos, entre quienes se cuentan figuras excepcionalmente brillantes, y que culminó con el establecimiento de una nueva teoría física para describir el comportamiento de los microsistemas –átomos, moléculas, cristales, etc. Esta nueva teoría es la mecánica cuántica. Para asentar esta teoría fue necesario abandonar muchas ideas viejas y cambiar principios bien establecidos; por ejemplo, se requirió primero convencerse de la Realidad física de la estructura atómica de la materia, y mostrar después la mecánica newtoniana no es directamente aplicable al estudio del átomo [103].

Con la mecánica cuántica ya bien establecida, pronto se hizo evidente que cada partícula, ya fuera material o no, se podría visualizar como una manifestación cuántica de un campo bien definido, por ejemplo, el fotón es un cuanto del campo EM. Dentro del contexto de la teoría cuántica de campos, como se llama esta descripción, las partículas se consideran esencialmente como paquetes localizados de energía del campo [64]. Otra distinción de gran alcance entre éste y el modelo clásico está en la consideración de interacciones. La teoría cuántica de campo afirma que todas las interacciones aparecen por la creación y aniquilación de partículas. A saber, las fuerzas en el sentido clásico, se consideran como debidas al intercambio de paquetes o cuantos del campo en cuestión. Las partículas cargadas pueden interactuar absorbiendo y emitiendo, en un intercambio mutuo, cuantos del campo EM, es decir, fotones³⁷.

El primer intento de describir la *dinámica* del modelo cuántico de la luz lo hizo A. Einstein, en el año de 1916. La estructura de los niveles energéticos de un átomo es en esencia complicada pero considerando en la interacción a luz monocromática, sólo son relevantes los dos niveles energía involucrados en la transición cuántica que describe a ambos procesos: absorción y emisión de la luz con longitud de onda fija. De esta manera se reemplaza a los

³⁶ Pronto comenzó a ser evidente que, por ejemplo, la electrodinámica de Maxwell no describía exhaustivamente el proceso elemental de interacción entre un átomo y el campo de radiación.

³⁷ Presumiblemente la interacción gravitacional es asimismo el resultado de un intercambio de cuantos del campo gravitacional – gravitones.

sistemas complejos que son los átomos por *sistemas cuánticos ideales de dos niveles* que tienen un estado base con un nivel de energía inferior E_1 y un estado con un nivel de energía superior E_2 (*estado excitado*) [67]. Einstein se dio cuenta que considerando al efecto fotoeléctrico y aplicando el principio de conservación de la energía, es razonable que los átomos puedan absorber y emitir radiación de frecuencia $\nu = \frac{E_2 - E_1}{h}$, de acuerdo con el modelo de Bohr. Entonces Einstein propuso la existencia de tres procesos dinámicos en la interacción luz-materia, a saber, *emisión espontánea*, *absorción estimulada* y *emisión estimulada*.

En el proceso de emisión espontánea, el átomo se encuentra inicialmente en el estado superior de energía E_2 y decae al nivel inferior E_1 por la emisión de un fotón de frecuencia $\nu = \frac{E_2 - E_1}{h}$. En el proceso de absorción estimulada el átomo es estimulado por un fotón de frecuencia ν , de un campo EM aplicado al átomo, que induce una transición del estado de baja energía al de alta energía, en tanto que un fotón es absorbido por el átomo. En el proceso de una emisión estimulada, un fotón de frecuencia ν estimula al átomo para que realice una transición del estado de alta energía al estado de baja energía. El átomo se queda en este estado más bajo, mientras que emergen dos fotones, el incidente y el emitido [104].

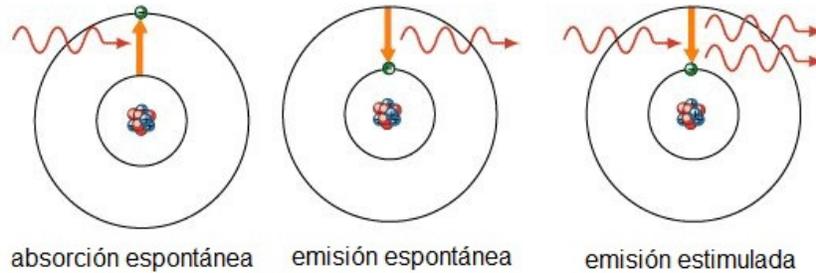


Figura A1.2 Esquematación de los procesos dinámicos en la interacción de la luz con la materia.

Apéndice 2

Procesos ópticos no lineales de segundo orden

Considérese el proceso de la generación de segundo armónico descrito en la sección 1-1-2 del Capítulo 1. Aquí, un haz de luz láser incide sobre un material, cuya $\chi^{(2)}$ es distinta de cero y con un campo eléctrico dado por [68]

$$\tilde{\mathbf{E}}(t) = \mathbf{E}e^{-i\omega t} + c. c \quad (A2.1)$$

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

$$\tilde{\mathbf{P}}^{(2)}(t) = 2\epsilon_0\chi^{(2)}\mathbf{E}\mathbf{E}^* + (\epsilon_0\chi^{(2)}\mathbf{E}^2 e^{-i2\omega t} + c. c) \quad (A2.2)$$

donde se puede ver que la polarización no lineal de segundo orden se compone de una contribución de frecuencias cero (primer término) y una frecuencia de 2ω (segundo término). De acuerdo con la ecuación de onda de un medio no lineal (1.9), puesto que la segunda derivada temporal del primer término se desvanece, éste no genera radiación EM, no obstante, genera un proceso conocido como *rectificación óptica*, en el cual se crea un campo

eléctrico estático en el medio no lineal. El segundo término describe una respuesta óptica con una frecuencia 2ω y, se interpreta como generación de radiación EM en la frecuencia de segundo armónico.

Otro PONL de segundo orden es la *generación por suma y diferencia de frecuencias*. Considérese, por ejemplo, un campo eléctrico con dos frecuencias incidiendo en un medio no lineal caracterizado por una $\chi^{(2)}$ distinta de cero. En este caso, el campo eléctrico se escribe de la siguiente manera [68]

$$\tilde{\mathbf{E}}(t) = E_1 e^{-i\omega_1 t} + E_2 e^{-i\omega_2 t} + c. c \quad (A2.3)$$

Suponiendo nuevamente que la contribución de segundo orden está dada por $\tilde{\mathbf{P}}^{(2)} = \epsilon_0 \chi^{(2)} \tilde{\mathbf{E}}^2$, encontramos que la polarización no lineal de segundo orden está dada explícitamente por

$$\begin{aligned} \tilde{\mathbf{P}}^{(2)}(t) = \epsilon_0 \chi^{(2)} [& E_1^2 e^{-i2\omega_1 t} + E_2^2 e^{-i2\omega_2 t} + 2E_1 E_2 e^{-i(\omega_1 + \omega_2)t} + 2E_1 E_2^* e^{-i(\omega_1 - \omega_2)t} + c. c] \\ & + 2\epsilon_0 \chi^{(2)} [E_1 E_1^* + E_2 E_2^*] \end{aligned} \quad (A2.4)$$

Las dos primeras componentes representan la generación de segundo armónico para cada frecuencia ω_i , la tercera componente representa la suma de frecuencias, la cuarta componente representa la diferencia de frecuencias y la última tiene que ver con la rectificación óptica. Aunque hay cuatro componentes con frecuencia distinta de cero, generalmente no más de una de estas componentes estará presente con intensidad apreciable, ya que la polarización no lineal produce una salida significativa si se satisface una condición de *empatamiento de fases ópticas* (“*optical phase-matching*”) que no puede satisfacerse para más de una frecuencia.

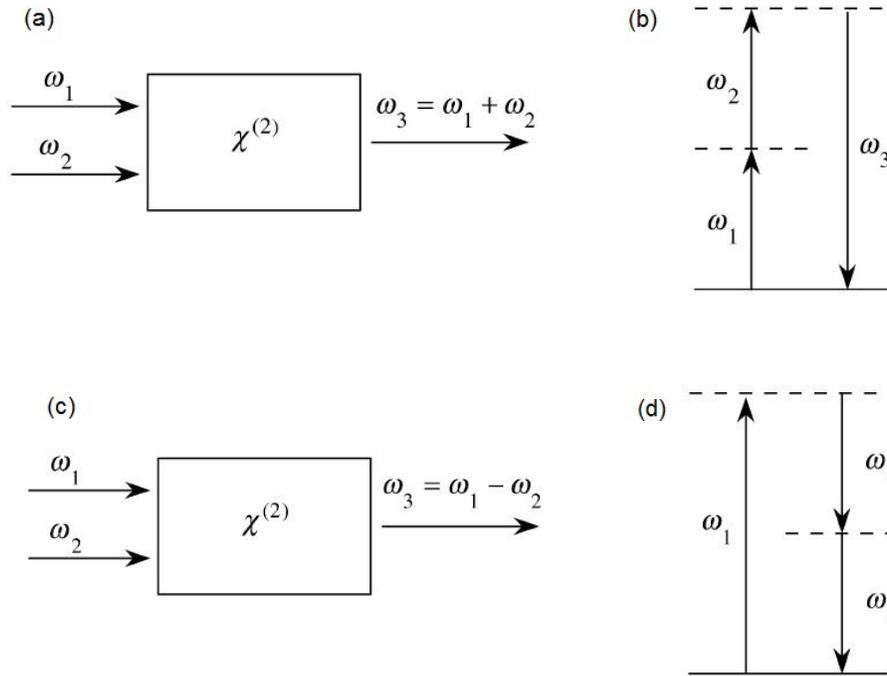


Figura A2.1 (a) Esquema de la interacción en el proceso de generación de segundo armónico. (b) Descripción de la generación de segundo armónico por medio de un sistema cuántico energético de dos niveles. (c) Esquema de la interacción en el proceso de la diferencia de frecuencias. (d) Descripción de la diferencia de frecuencias por medio de un sistema cuántico energético de dos niveles.

Utilizando la notación empleada en las ecuaciones (1.7) y (1.8) es posible escribir fácilmente algunos de estos procesos en términos del tensor susceptibilidad de segundo orden:

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

Apéndice 3

Estructura de bandas y transiciones electrónicas

Cuando una gran cantidad de átomos se condensan formando un sólido, la estructura electrónica de éste puede describirse mediante una estructura de bandas. Es importante conocer la reacción de los electrones en y entre estas ante la presencia de un campo eléctrico externo, cuya reacción determina las propiedades físicas del sólido como son su conductividad, su capacidad calorífica, sus propiedades ópticas, etc. Si nos fijamos en la conductividad, podemos clasificar a los sólidos en conductores, semiconductores y aislantes. En el sólido, el número de orbitales de valencia es tan grande y la diferencia de energía entre ellos es tan pequeña, que se puede considerar como si los niveles de energía formaran bandas continuas en vez de niveles discretos, como sucede en los átomos aislados. Estas bandas de energía están separadas por brechas (“*band gaps*”), en las cuales no pueden existir estados electrónicos bien definidos y que resultan de la interacción de los electrones de conducción con los núcleos de los iones en el sólido [105, 106].

Entre las bandas existentes se tiene la *banda de valencia* y la *banda de conducción*. En la banda de valencia se encuentran los electrones de la última capa o nivel energético de los átomos, que son los responsables de los enlaces con otros átomos pero que no intervienen en la conducción eléctrica. La banda de conducción está ocupada por los electrones libres, que son los que no están ligados a los átomos y, por tanto, se pueden mover libremente, siendo de esta manera los responsables de la conductividad eléctrica. Una banda que se ha formado a partir de los orbitales tipo s de los átomos se denominará por tanto *banda-s*. Si en los átomos existen orbitales tipo p, estos se pueden traslapar de tal manera que dan origen a una *banda-p*. De la misma manera, la banda formada por orbitales atómicos tipo d se denomina *banda-d*.

Cuando se tiene que las bandas son anchas y las energías entre dos orbitales no difieren mucho entre sí, estas se traslapan una con otra, siendo este traslape el responsable del comportamiento metálico de los elementos del grupo dos de la tabla periódica. En los metales nobles y de transición, sus propiedades físicas se determinan en gran parte por los electrones más externos de la banda-d. En los metales nobles, esta banda se encuentra localizada debajo del *nivel de Fermi*, de tal manera que siente con gran fuerza la influencia del potencial de núcleo y, junto con su hibridación con las bandas de electrones libres s-p, influye fuertemente en la estructura de

bandas y en las propiedades físicas relacionadas del metal. En los metales nobles, en particular el oro, las propiedades ópticas se deben a las transiciones de los electrones d y de los electrones (de conducción) s-p.

En los cálculos de las bandas, los electrones externos d y s de los átomos constituyentes se tratan en conjunto, dando lugar a seis bandas, de las cuales cinco son casi planas y yacen pocos electrón-volts bajo el nivel de Fermi, denominadas bandas-d. La sexta banda es casi de electrón libre, es decir, parabólica con masa efectiva cerca a la del electrón libre, conocida como la *banda-s-p*. Para inducir una transición electrónica entre las bandas-d y la banda-s-p, la energía del fotón ($E=\hbar\omega$) necesariamente tiene que ser mayor que la energía de la brecha entre estas. A este tipo de transición electrónica se le conoce como transición interbanda y es la responsable del color del Au en bulto, para el cual la energía de la brecha es de $E_g = 1.7\text{eV}$ [107]. Las transiciones interbanda son transiciones de alta energía que se encuentran hacia el UV en los espectros de absorción. En la RPS, la mayor contribución se debe a los electrones de conducción, es decir, a las *transiciones intrabanda*, dadas, de acuerdo al model de Drude, por la ecuación (2.2). En general, estos tipos de transiciones son las responsables de los comportamientos ópticos de pequeñas partículas hechas de metales nobles.

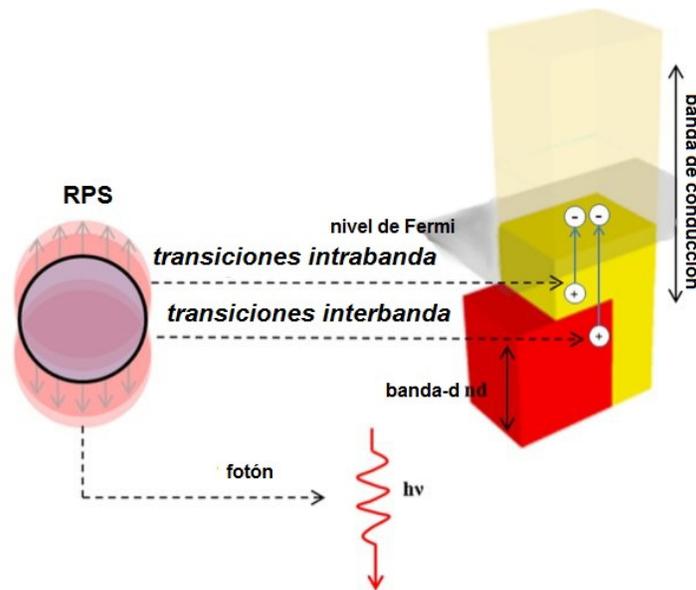


Figura A3.1 Esquemmatización de la excitación plasmónica en materiales compuestos por NPs metálicas en un medio dieléctrico. Para una longitud de onda de 532 nm, la excitación plasmónica en NPs de Au resulta a partir de transiciones intrabanda ($sp \rightarrow sp$) y transiciones interbanda ($d \rightarrow sp$).