



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA
INGENIERÍA ELÉCTRICA – INSTRUMENTACIÓN

DESARROLLO DE UN MÉTODO PARA CUANTIFICAR EL CAMBIO DE
TEMPERATURA A NANOESCALA BASADO EN EL EFECTO FOTOTÉRMICO

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

PRESENTA:
MARCELA RODRÍGUEZ MATUS

TUTOR PRINCIPAL
DR. CRESCENCIO GARCÍA SEGUNDO, CCADET

MÉXICO, D. F., MAYO, 2016



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.

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dr. García Valenzuela Augusto
Secretario: Dr. Hautefeuille Mathieu Christian A.
Vocal: Dr. García Segundo Crescencio
1er. Suplente: Dra. Sánchez Pérez Celia Angelina
2do. Suplente: Dr. Qureshi Naser

Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico - UNAM

TUTOR DE TESIS:

Dr. García Segundo Crescencio



FIRMA

Resumen

Al hacerse incidir radiación electromagnética en frecuencias ópticas sobre un material, una porción de la energía absorbida se libera por medios no radiativos, lo que se refleja en un aumento local en la temperatura del sistema, a este fenómeno se le conoce como efecto fototérmico. Sin embargo, si el sistema de interés tiene magnitudes en el orden de nanómetros estos aumentos en temperatura se vuelven tan significativos que afectan directamente sus propiedades y desempeño en diversas aplicaciones. Es por ello que la interpretación, predicción y cuantificación de los cambios en temperatura que experimentan los sistemas a escalas nanométricas es un problema abierto, tanto científico como tecnológico.

En este proyecto de tesis, se propone un modelo teórico que permite cuantificar el cambio en temperatura inducido fototérmicamente en nanopartículas metálicas, el cual considera algunos efectos debidos a la discretización de los posibles estados de energía y las escalas de tiempo dentro de las cuales el fenómeno tiene lugar, ambas son consecuencia de las magnitudes del sistema de estudio, esto es, del orden de nanómetros.

Se obtuvo un método teórico que permite predecir el aumento en temperatura de estas estructuras, nuestro modelo se basa en un modelo que describe el fenómeno fototérmico pero a escalas macroscópicas y que está fundamentado en un análisis de primeros principios, en este trabajo se modificó dicho modelo para incluir los efectos por discretización de los niveles de energía. Las simulaciones numéricas del modelo propuesto brindan un método para determinar su comportamiento y delimitar los rangos temporales y de tamaño en el que es válido. A su vez a manera de prueba de consistencia se realiza la comparación con un modelo previamente reportado en la literatura que únicamente considera propiedades macroscópicas. Con este trabajo se logra observar, al tener en cuenta la discretización de los posibles niveles de energía, se predice un aumento en temperatura mayor con respecto al modelo de prueba cuando las nanopartículas tienen tamaños menores a 40 nm, tamaño a partir del cual ambos modelos siguen un mismo comportamiento. Además se muestra que la temperatura alcanzada estará descrita no solo por el tamaño de la nanopartícula, sino también por la longitud de onda con la que es excitada.

No subject has more extensive relations with the progress of industry and the natural sciences; for the action of heat is always present, it penetrates all bodies and spaces, it influences the processes of the arts, and occurs in all phenomena of the universe.

-J. Fourier[1]

Agradecimientos

Quiero agradecer sinceramente a:

- ◇ El Dr. Crescencio García Segundo por inculcarme el amor a este tema tan interesante además de por la constante guía, consejo y motivación para llevarlo a fin.
- ◇ El Dr. Augusto García Valenzuela por las estimulantes discusiones y valiosos consejos sobre el proyecto además de haberme permitido utilizar el sistema experimental para el desarrollo de este trabajo.
- ◇ La Dra. Citlali Sánchez Aké por facilitarme una fuente de inspiración para este trabajo así como las muestras de nanopartículas.
- ◇ Los Doctores Naser Qureshi, Augusto García, Celia Sánchez y Mathieu Hautefeuille por sus valiosos comentarios y su gran ayuda durante la revisión de este trabajo.
- ◇ El Posgrado de Ingeniería Eléctrica pues me brindó las herramientas para desarrollarme en el ámbito de la investigación.
- ◇ Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico (CCADET) de la UNAM por brindarme el espacio y material necesario para la realización de este trabajo.
- ◇ El Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por haberme brindado apoyo económico durante la realización de esta maestría.
- ◇ A la UNAM por el apoyo recibido a través del programa de PAEP.
- ◇ Mis compañeros de laboratorio por ayudar a que el proceso sea mas ameno y ayudarme con mis pequeñas dudas.
- ◇ Mi familia, gracias a todos porque aunque estamos lejos y casi nunca nos vemos me siguen apoyando y haciendo sentir muy querida. Son una excelente motivación.

- ◇ Mis papás por ser mis cómplices en mis proyectos, presentes y futuros e impulsarme a seguir con ellos.
- ◇ Mi Esteban, por todo.

Índice general

Agradecimientos	v
1. Introducción	1
2. Descripción y justificación del problema	8
3. Modelo teórico: Cambio de temperatura en una nanopartícula	23
3.1. Propiedades ópticas de una nanopartícula	24
3.2. Propiedades térmicas	30
3.3. Función de partición	35
3.4. Incremento de temperatura	38
3.5. Coeficiente de difusión térmica	41
4. Resultados	43
4.0.1. Coeficiente de absorción óptica	44
4.0.2. Conductividad térmica	45
4.0.3. Comportamiento del modelo	46
4.0.4. Comparación de modelos	48
4.0.5. Difusividad térmica	55
4.0.6. Una posible aplicación	57
5. Análisis de resultados	60
6. Conclusiones	66
Bibliografía	69

Capítulo 1

Introducción

¿Cómo se diseña un termómetro? En sus inicios, los termómetros se diseñaban y construían en función de las propiedades del material de fabricación que lleva a cabo el sensado. Sin embargo, la física contemporánea nos ha mostrado que también deberán considerarse las características del sistema a medir. Uno de los parámetros más importantes es el tamaño. Hoy en día es tema de interés determinar el umbral clásico de medición de temperatura a nanoescala. Por lo tanto la presente tesis tiene como propósito identificar si el cambio de escala afecta el cambio de temperatura y con ello determinar los requerimientos para diseñar métodos de medición de temperatura a nanoescala.

Desde principios del siglo pasado las nanopartículas metálicas se han vuelto objeto de gran interés de estudio, pues presentan propiedades muy complejas e interesantes. En particular este tipo de nanopartículas absorben una gran cantidad de energía debido a un fenómeno conocido como resonancia de plasmón. Dada la cantidad de energía que absorben, estas nanopartículas experimentan un aumento en su temperatura, y cuando el sistema regresa a su estado inicial, parte de la energía es liberada mediante mecanismos no radiativos. Estos efectos de temperatura son responsables de algunos resultados observados durante la fabricación (como la fundición de sustratos donde se encuentran depositadas [2]) y aplicación de sistemas cuyo tamaño se encuentra en el rango de las escalas nanométricas.

cas, como espectroscopía raman amplificada [3]. Es por ello que se ha vuelto clave el lograr entender y modelar la transferencia de calor y el transporte térmico a estas escalas.

Los efectos fototérmicos de las nanopartículas metálicas se encuentran bajo una amplia investigación, pues tienen aplicaciones potenciales en áreas como interconexión óptica [4], imagenología biomédica, espectroscopía [5], nanofluídica [6], funcionalización biomolecular [7] y procesos catalíticos [8] entre otros. Sin embargo y a pesar del profundo impacto en la ciencia básica y en el desarrollo tecnológico, el análisis teórico que predice la distribución de temperatura de una nanopartícula metálica que es calentada mediante radiación electromagnética es una área que ha sido poco explorada.

Por ende con este trabajo se busca proporcionar una herramienta que permita cuantificar la temperatura que alcanzará un sistema de una nanopartícula metálica que es calentada debido a la interacción de ésta con radiación electromagnética. Con un mayor entendimiento y modelado de los fenómenos fototérmicos, será posible entonces tener control sobre el efecto del aumento de temperatura, lo que permitirá instrumentar apropiadamente las metodologías de medición que mejor respondan al propósito de interés.

En la actualidad existe un modelo [9] que cuantifica el cambio en temperatura que experimenta una nanopartícula metálica, sin embargo este considera propiedades que se encuentran únicamente bien descritas macroscópicamente pero no toma en cuenta los efectos de discretización de los posibles niveles de energía, que debido al tamaño del sistema de interés pueden ser relevantes. Con lo que este trabajo también permitirá determinar el umbral de tamaño de nanopartícula en el cual el modelo macroscópico es válido así como observar hasta que grado el tomar en cuenta los efectos de discretización es relevante para describir y predecir el calentamiento del sistema.

El fenómeno de la interacción de la radiación electromagnética con la materia se manifiesta de muy distintas maneras. Esto es debido a que la radiación incidente puede ser absorbida, transmitida y esparcida. Con ello, una porción de radiación que se absorbe es convertida en calor mediante los procesos no radiativos que se manifiestan como cambios

de temperatura, presión e índice de refracción [10]. Estos cambios se generan de manera radial a partir de la fuente (una nanopartícula en el caso que aquí se plantea).

Los efectos que se generan cuando la radiación incide sobre un material son un tema de intensa investigación. Por ejemplo existen algunos trabajos en relación a los cambios en índice de refracción generados al hacer incidir radiación láser sobre una nanopartícula metálica [9, 11, 12]. Las investigaciones al respecto han mostrado que al aumentar la temperatura de la nanopartícula mediante radiación electromagnética, se genera un gradiente de temperatura a su alrededor, lo que lleva a producir un gradiente de índice de refracción en torno a la misma, como se muestra en la Figura 1.1.

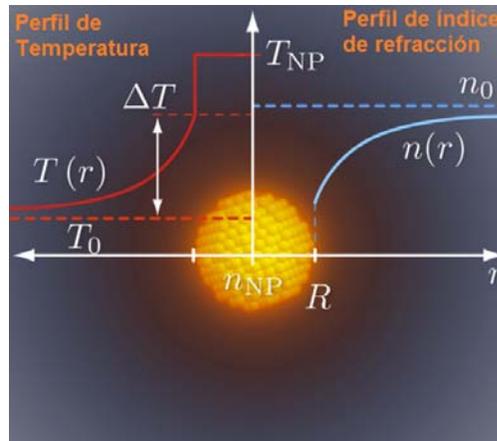


Figura 1.1: Nanopartícula calentada, la cual tiene un perfil de índice de refracción debido al aumento en temperatura [13].

Éste fenómeno da la posibilidad de observar la desviación de la luz proveniente de una fuente distinta a la de calentamiento, con lo cual se infiere la posibilidad de crear instrumentos, como ocurre en instrumentación óptica macroscópica. Dicho fenómeno se manifiesta como una desviación de los rayos de luz de manera divergente desde el punto de incidencia y se conoce como ‘lente térmica’, pues da un efecto de lente divergente. Dentro de ese contexto el cambio en temperatura se cuantifica como [11]:

$$\Delta T = \frac{P_{abs}}{4\pi\kappa R}, \quad (1.1)$$

donde P_{abs} es la potencia del campo de radiación absorbida, que se obtiene del producto $P_{abs} = \sigma_{abs}I$ y la cual depende de dos parámetros principales: la capacidad de absorber energía por parte del material σ_{abs} y la intensidad de energía con la que se hace incidir a la muestra de estudio I . En otras palabras en función de cuanta energía absorba el sistema será la capacidad del mismo para calentarse. Además, en esta ecuación κ representa la conductividad térmica y R es el radio de la nanopartícula. Es decir: el cambio en índice de refracción que genere la nanopartícula metálica dependerá de su capacidad para absorber la energía, así como de las temperaturas que ésta sea capaz de alcanzar (modos de oscilación). En esta expresión se obtiene de manera simple el aumento en temperatura a partir de consideraciones elementales. Aún y cuando el cambio en temperatura depende de propiedades como la conductividad térmica, que solo están definidas a escalas macroscópicas.

Las propiedades macroscópicas debidas a los efectos de temperatura en una nanopartícula metálica no siempre tienen validez intrínseca. Frecuentemente se requiere de redefinir su significado y expresarlo analíticamente de manera apropiada (definición mesoscópica). Lo que sabemos es que, los efectos se reflejan macroscópicamente únicamente en un cambio en índice de refracción.

Además existe evidencia experimental en la que se observa que durante la fabricación de nanopartículas metálicas mediante la interacción de películas delgadas metálicas con luz láser pulsada, se logra fundir el metal que forma a la película delgada, lo que da lugar a agregación de la estructura metálica original para luego solidificarse, esta solidificación es mediada por efectos de coalescencia de nanoescala, es decir, se forman nanopartículas. Por lo tanto esta interacción influye en las características del producto obtenido (tamaño, forma etc.) [14].

Así mismo se ha observado que al hacer uso de dicha técnica de fabricación cuando las películas delgadas se encuentran depositadas sobre sustratos como el vidrio (cuyos

puntos de fusión son del orden de $600\text{ }^{\circ}\text{C}$), a partir de una cantidad de densidad de energía incidente suficiente para convertir la película inicial en nanopartículas, las nanopartículas se encuentran fuertemente adheridas al vidrio, además la muestra presenta una apariencia rugosa y con huecos [15–18]. Una posible explicación a estas observaciones implica que el vidrio se funde, lo que conllevaría a que las nanopartículas, únicamente por el efecto fototérmico, experimentan un aumento en temperatura de al menos el punto de fusión del vidrio.

Como se puede ver, existen antecedentes teóricos y experimentales que muestran que los efectos fototérmicos a escalas nanométricas influyen ampliamente en los resultados tanto de fabricación como de implementación de cualquier sistema en estas magnitudes. Sin embargo en el caso del desarrollo teórico, éste se ha llevado a cabo dentro de un enfoque macroscópico cuando debido al tamaño del sistema, es posible que exista un efecto generado por la discretización de los niveles de energía, esto puede significar que exista una deficiencia en la manera en que se calcula el cambio en temperatura experimentado por una nanopartícula a escalas nanométricas; lo que hace necesario un estudio mas exhaustivo en torno a estos efectos y su influencia en el aumento de temperatura.

Es por ello que el objetivo de esta tesis es la obtención de un método que permita cuantificar la temperatura que alcanzará un sistema de nanopartículas metálicas calentadas debido a la interacción con radiación electromagnética: esto es, la absorción de energía radiativa seguida de un proceso de decaimiento noradaitivo, el cual le permita regresar a su estado inicial de equilibrio termodinámico. A su vez, se busca determinar la necesidad de llevar a cabo una corrección al modelo previamente reportado en la literatura que se muestra en la ecuación 1.1 al tener en cuenta las magnitudes del sistema y con ello delimitar el umbral de validez del modelo que se propone en este trabajo al hacer una comparación con el modelo ya existente.

Con este propósito, primeramente se llevará a cabo una propuesta de modelo teórico que cuantifique el gradiente de temperatura que se genera en una nanopartícula a la que se le ha

hecho incidir un campo electromagnético con longitud de onda específica; partiendo de un análisis de primeros principios y tomando en consideración un sistema fuera de equilibrio termodinámico cuyos estados de energía se encuentran discretizados. Se caracterizará el aumento en temperatura en función de las propiedades del sistema. Con esto se procederá a hacer una comparación directa con el modelo ya existente 1.1.

El resto del trabajo está estructurado de la siguiente manera:

- El capítulo 2 contiene la descripción de la cual parte este trabajo, para esto explica el avance de algunos trabajos de investigación reportados en la literatura, en los que el efecto fototérmico en nanopartículas metálicas es el responsable de los efectos observados y es aprovechado para diferentes aplicaciones. También se incluye un desarrollo experimental que pretende observar el efecto de la temperatura durante la fabricación de nanopartículas depositadas sobre un sustrato. Estos resultados representan la motivación central de este trabajo, al demostrar la gama de posibilidades para ser empleado dentro del ámbito de la instrumentación.
- En el capítulo 3 se muestra el desarrollo llevado a cabo para la obtención del modelo teórico propuesto en este proyecto. Para lo cual se hace uso de la teoría de la termodinámica fuera del equilibrio y que además toma en cuenta los efectos de discretización de los posibles niveles de energía debidos a las magnitudes de los sistemas estudiados [19]. Dado que los efectos térmicos considerados son generados mediante la interacción de la radiación electromagnética con la materia se hace una descripción de las propiedades de absorción de las nanopartículas mediante la teoría extendida de Mie [20][21].

Ambas teorías (La termodinámica y la óptica) se integran al aplicarlas en una ecuación de estado que describe los procesos foto-térmicos experimentados por una nanopartícula. El hacer uso de esta ecuación, obtenida de un modelo reportado previamente en la literatura el cual se basa en primeros principios, permite la estimación

del cambio de temperatura que el sistema de interés experimenta [22]. Por último, ya que el sistema se encuentra fuera del equilibrio térmico se producirá un flujo de calor desde su superficie hacia las regiones menos calientes. Para describir como se difunde la temperatura se hace uso de la ley de Fick, a partir de la cual se obtiene una primera aproximación del coeficiente de difusividad térmica[23].

- En el capítulo 4 se despliega de manera gráfica, mediante simulaciones, el comportamiento del modelo propuesto en función de las características intrínsecas del sistema estudiado; como el radio de la nanopartícula o la longitud de onda de incidencia. Haciendo uso de la simulación, también se obtiene una comparación entre el comportamiento del modelo teórico ya existente con el presentado en este trabajo, esto se lleva a cabo con la intención de determinar la necesidad de realizar un ajuste debido a las magnitudes del sistema así como los límites en los que dicha corrección es válida.
- Por último en el capítulo 6 se discuten los resultados mas importantes de esta tesis obtenidos de las simulaciones, a partir de esta discusión se rescatan las conclusiones del proyecto y las líneas de continuación de esta investigación.

Capítulo 2

Descripción y justificación del problema

En este capítulo se discute la motivación para desarrollar este proyecto. Dando un panorama general del problema teórico que existe en la actualidad. A su vez, a manera de ejemplo, se muestran algunas de las aplicaciones reportadas en la literatura, en las que el fenómeno fototérmico en nanopartículas metálicas es aprovechado. Además, se presenta una metodología experimental para determinar la reflectancia de muestras de nanopartículas metálicas depositadas sobre vidrio. Esto con la intención de observar que consecuencias tiene sobre el índice de refracción el posible aumento en temperatura experimentado por las nanopartícula y en dónde este modelo puede encontrar una aplicación.

El fenómeno fototérmico es un efecto generado cuando la radiación electromagnética incide sobre la materia aumentando la temperatura en ésta. Este caso, en el que se presenta interacción de la radiación con la materia, está presente en gran cantidad de sistemas; además particularmente en los últimos años, existe gran interés por estudiar sistemas a escalas nanométricas debido a las amplias aplicaciones con las que estos cuentan.

La generación de calor debida a nanopartículas metálicas permite hacerse de manera localizada y provee de un método para controlar procesos inducidos térmicamente a escalas

nanométricas. Lo anterior hace que sea de gran interés para el desarrollo de las nanociencias y la nanotecnología. Por esto, el efecto fototérmico de las nanopartículas metálicas es considerablemente estudiado, pero a pesar del amplio alcance de todas las posibles aplicaciones, los análisis teóricos que permiten describir la distribución de temperatura dentro y alrededor de una nanopartícula metálica que es calentada mediante radiación electromagnética, no han sido tan ampliamente estudiados y los estudios existentes que describen este cambio en temperatura, se limitan a una descripción del fenómeno basado en magnitudes descritas macroscópicamente.

Como se muestra en la ecuación 2.1, se ha reportado que el cambio en temperatura para estos sistemas dependerá proporcionalmente de cuanto absorbe la nanopartícula, dado por la sección transversal de absorción σ_{abs} , e inversamente al tamaño de la nanopartícula y a la conductividad térmica de la misma [11]

$$\Delta T = \frac{\sigma_{abs} I}{4\pi\kappa R} \quad (2.1)$$

Sin embargo, propiedades físicas como la conductividad térmica (κ) no pueden ser utilizadas de manera directa, pues aunque se encuentre bien definida para materiales en bulto, las leyes de la termodinámica no se aplican de la manera mas completa para entes de magnitudes mesoscópicas; es decir que no pueden ser descritas por la termodinámica y mecánica estadística clásica, pues el número de estados que la conforman no son suficientemente grandes para la definición de cantidades macroscópicas como la temperatura o la entropía. Para que dichas magnitudes sean cuantificables entonces el tiempo de interacción y de relajación deberán ser suficientemente grandes, de tal manera que, a pesar de la pequeña cantidad de materia que conforma un sistema, éste es capaz de cubrir todos los estados del espacio fase y así encontrar una definición de la maximización de la entropía. Propiedad que el modelo presentado 1.1 (M) no considera al proponer que todas las variables del sistema sean independientes del tiempo.

Esto genera una necesidad de determinar las consecuencias de tomar en cuenta los

efectos debidos a las magnitudes así como de un sistema que varia con el tiempo. Además de conocer en qué medida se afecta el cambio en temperatura que se predice cuando se calcula con un modelo que no las contempla.

Existe una amplia variedad de aplicaciones en las que los cambios en temperatura localizados a entes de magnitudes nanométricas pueden ser aprovechados; a continuación se enlistan algunos casos del uso de este fenómeno:

- Como se ha mencionado con anterioridad uno de los usos que se ha dado a este sistema es el de lentes térmicas a nanoescala.

Debido al aumento en temperatura que se genera en una nanopartícula metálica a la que se hace incidir radiación electromagnética, se genera un gradiente en temperatura a partir de su superficie y hacia su entorno, lo que puede generar un cambio en índice de refracción del medio que las contiene. Esto implica que si un haz de luz pasa por la posición en la que se encuentra la nanopartícula calentada se verá desviado, dicho efecto puede ser entendido en términos de la acción de nanolentes [10, 24].

La fuerza de la lente (que tanto se modifica el camino óptico de la luz) es directamente proporcional a la diferencia en índice de refracción Δn . Una distancia focal negativa se obtiene cuando el material que rodea a la nanopartícula muestra un cambio negativo en índice de refracción con la temperatura, lo que implica que puede ser utilizado como una lente divergente mientras que se generará una lente convergente si el cambio en índice de refracción es positivo [25].

En este caso la distancia focal de una perturbación continua en el índice de refracción se describe con el principio de Fermat que detalla la trayectoria de un rayo óptico de la luz en un campo de índice de refracción no homogéneo, que en el caso de interés, el perfil de índice de refracción será esféricamente simétrico a partir de la superficie de la nanopartícula, si las nanopartículas son esféricas[12]. El cambio del índice de

refracción del medio, dependerá únicamente del cambio en temperatura y estará dado como:

$$\Delta n = \left[\frac{dn}{dt} \right] \frac{P_{abs}}{4\pi\kappa R} \quad (2.2)$$

Experimentalmente estas lentes se han sido observadas, en las cuales la nanopartícula metálica funciona como foco de la lente. Un ejemplo se muestra en la Figura 2.1, donde los rayos de luz se ven mas o menos desviados en función de la distancia del mismo con el eje óptico, que está alineado con el centro de la nanopartícula, pues el perfil de índice de refracción es una función de la distancia a partir de la superficie de la nanopartícula, puesto que la temperatura disminuye también a medida que uno se aleja de la nanopartícula. En esta imagen también se observa que debido a la curvatura que los rayos experimentan se pueden determinar distancias focales distintas para cada uno de ellos.

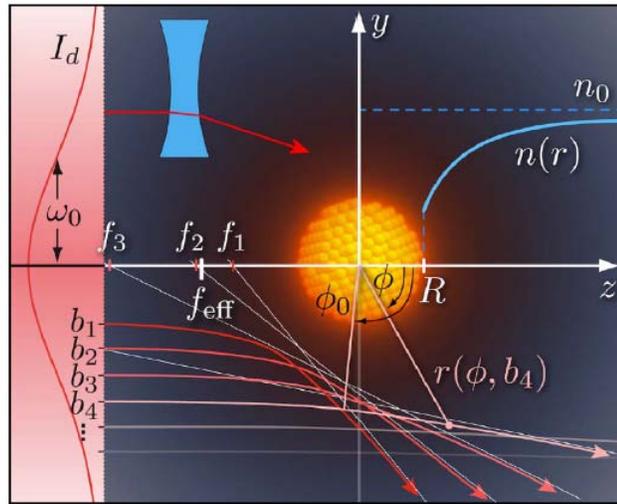


Figura 2.1: Nanopartícula calentada por radiación electromagnética, la cual tiene un perfil de índice de refracción que constituirá una lente térmica[9].

Por la ecuación anterior, con este ejemplo que observa que conocer como es el cambio

en temperatura determinará como será el cambio en índice de refracción en el medio.

- Otro caso en el que el incremento en temperatura afecte directamente a los resultados obtenidos al realizar mediciones es la espectroscopía, en particular, se utilizan superficies con propiedades plasmónicas en espectroscopía Raman.

La espectroscopía Raman es el estudio de la dispersión inelástica de la luz, la cual da una percepción de la estructura química de las moléculas que se estudian con esta técnica [5], sin embargo la señal que se obtiene por este medio puede ser de amplitudes tan pequeñas que no permitan extraer la información deseada. Para esto se hace uso del efecto SERS (Surface-enhanced Raman spectroscopy), el cual posibilita a una señal obtenida mediante espectroscopía Raman ser amplificada hasta en varios ordenes de magnitud. Esta amplificación surge (principalmente) de la interacción de la radiación electromagnética con metales [26].

El aumento en la intensidad de la señal es debido al fenómeno de resonancia de plasmón de los substratos metálicos sobre los que se depositan las muestras, los cuales comúnmente se presentan en forma de nano-estructuras metálicas. Este fenómeno se manifiesta cuando los electrones de conducción son excitados por un campo electromagnético, la excitación genera que los electrones oscilen, lo que ocasiona la formación de un campo eléctrico alrededor de la nanopartícula. Además, puesto que típicamente el rango de interés de la mayoría de los experimentos de dispersión Raman se encuentran en el rango del visible e infrarrojo cercano ($\sim 400\text{-}1000$ nm) es muy común hacer uso de estructuras fabricadas con oro o plata, los cuales presentan propiedades de resonancia de plasmón en dicho intervalo de frecuencias [27].

En la Figura 2.2 se muestra un ejemplo de espectro Raman realizado a moléculas de Rodamina 6G en comparación con un espectro de la misma molécula en el cual se hace uso de nanopartículas de oro. Es evidente el aumento en la intensidad de la señal debido al efecto SERS, donde no solamente las bandas previamente observadas

incrementaron su amplitud sino que “aparecen” otras que sin las nanopartículas no era posible observar.

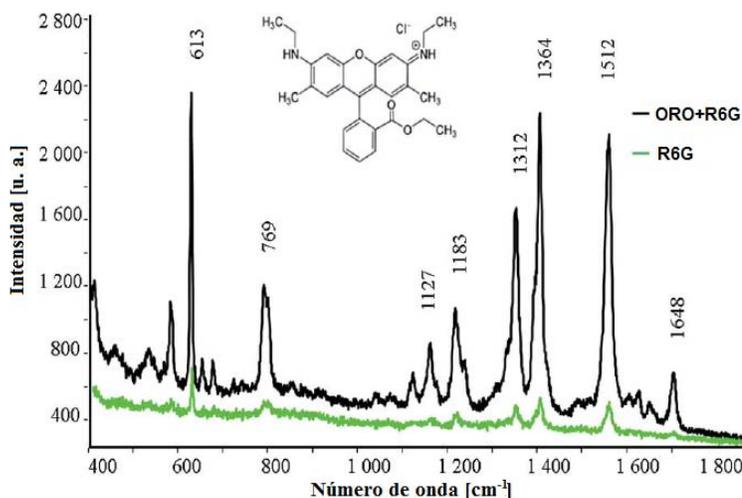


Figura 2.2: Espectro Raman de Rodamina 6G y espectro SERS de Rodamina 6G con nanopartículas de oro.[28]

Como en el ejemplo de la figura anterior 2.2, la mayoría de las moléculas exhiben un espectro SERS muy similar a su espectro Raman, más existen algunas diferencias que deben ser consideradas. La principal es que un espectro Raman bajo condiciones SERS se puede ver afectado por el hecho de que la resonancia de plasmón suele depender de la longitud de onda de incidencia por lo que distintas partes del espectro se verán amplificadas en diferentes magnitudes. Así mismo, debido a la interacción de las moléculas con los sustratos (en nuestro caso nanopartículas metálicas) estas pueden cambiar su manera de adsorber lo que se refleja en pequeños desplazamientos y/o ensanchamientos de las bandas Raman, incluso algunos modos que se observaban con facilidad cuando la molécula se encuentra sola pueden desaparecer debido a la interacción o surgir algunos modos no presentes anteriormente [26].

El hecho de que la temperatura es responsable de algunos de los efectos no deseados mencionados previamente se encuentra documentado en la literatura [3, 29] lo que

hace de interés conocer como son los aumentos de temperatura de las nanopartículas utilizadas con éste propósito.

- Otra de las áreas en las que el calentamiento de las nanopartículas se ha estudiado el el campo de la medicina, buscando aplicarla como terapia en algunas enfermedades.

En el campo de la medicina, las nanopartículas metálicas son ampliamente utilizadas, en particular, las propiedades fototérmicas de las mismas son aprovechadas en el tratamiento de tumores cancerosos (terapia fototérmica). Cuando las nanopartículas metálicas aumentan su temperatura al ser excitadas por fenómenos fototérmicos estas transmiten calor al medio que las rodea, esta transferencia de energía se utiliza para calentar células cancerígenas que se encuentran muy cerca de las nanopartículas [7]. Cuando el aumento en temperatura es suficientemente alto, éste logra dañar las células a su alrededor via efectos térmicos como evaporación [30].

Ha sido experimentalmente demostrado que al agregar las nanopartículas de oro que son expuestas a láseres pulsados las células adyacentes a las mismas murieron, mas a algunos micrómetros de distancia, en donde no había depósito de nanopartículas las células se mantenían viables [31]. Estos resultados hacen de esta técnica una técnica altamente localizada y controlable desde unos pocos nanómetros hasta decenas de micras.

Dado el impacto que tiene el aumento local de temperatura generado por las nanopartículas, se han realizado estudios para estimar la temperatura alcanzada así como el mínimo necesario para el tratamiento [32], sin embargo se han hecho para casos particulares, con características experimentales específicas.

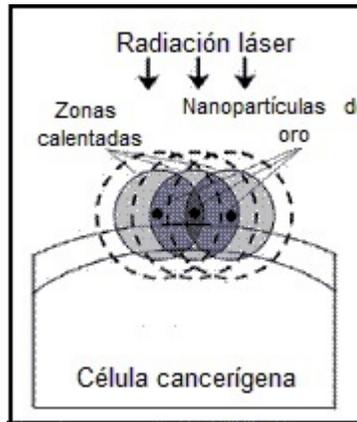


Figura 2.3: Esquema general de terapia fototérmica para cáncer [33].

Todos estos ejemplos tienen un aspecto en común y es que la temperatura que alcancen las nanopartículas utilizadas determinará el funcionamiento y los resultados de cada una de estas técnicas. Es una necesidad entonces determinar cual será ese aumento en temperatura, para poder predecir, en función de las características experimentales como el tamaño de la nanopartícula utilizada o la longitud de onda de incidencia, los efectos que tendrá sobre el experimento. Dado que se tiene control sobre estos parámetros, se podrá minimizar los efectos de ensanchamiento debido a la temperatura en un espectro o maximizar el alcance de afectación para células cancerígenas o tener mayor control sobre la distancia focal de una lente térmica.

Una posible aplicación

Los ejemplos enlistados anteriormente muestran trabajos en lo que en la actualidad el efecto fototérmico en nanopartículas ya se está utilizando, a continuación se muestra otro ejemplo, en el que desde otra perspectiva se podría utilizar para observar los efectos que el fenómeno fototérmico en nanopartículas de oro tiene. Para esto se estudiaron muestras de nanopartículas de oro que fueron fabricadas por calentamiento láser bajo distintas condiciones de fabricación. Dichas muestras se fabricaron mediante la técnica de tratamiento

térmico con láser pulsado, el cual consiste en la formación de nanopartículas mediante la irradiación de películas metálicas delgadas con pulsos láser con duración de nanosegundos. Estas nanopartículas fueron elaboradas en el laboratorio de fotofísica y películas delgadas del CCADET por la Dra. Citlali Sánchez Aké.

La técnica de tratamiento térmico con láser pulsado requiere que una película delgada metálica, con espesor del orden de decenas de nanómetros, se encuentre previamente depositada sobre un sustrato y que la densidad de energía por unidad de área incidente (fluencia) sea suficiente para fundir el metal, en función del grosor y el tipo de material depositado.

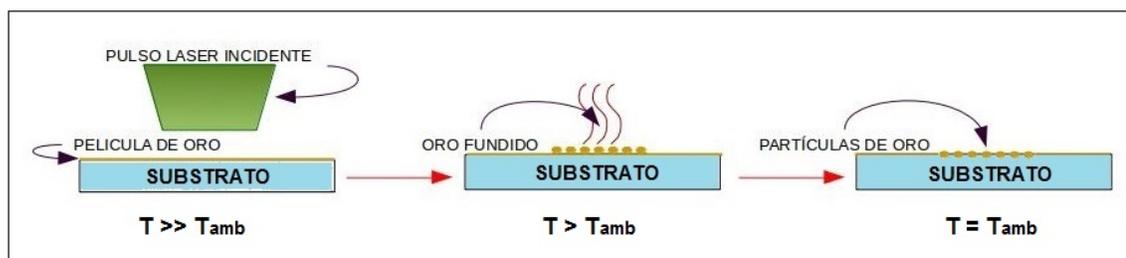


Figura 2.4: Esquema de la evolución de la formación de nanopartículas metálicas por medio de la técnica de tratamiento térmico con láser pulsado.

Las muestras estudiadas se obtuvieron a partir del diseño experimental descrito a continuación, el cual fue un proyecto de la alumna Jimena Matinez [34] un diagrama del sistema se muestra en la Figura 2.5.

Se utilizaron películas de oro depositadas sobre vidrio de un porta objetos común, este sustrato transmite en su totalidad las frecuencias de la luz de la región visible, rango en el que se encuentra el plasmón de superficie de las nanoestructuras metálicas, además de que tiene una temperatura de fusión de $\sim 600^{\circ}\text{C}$. Las películas de oro, de aproximadamente 20 y 40 nm de grosor respectivamente, fueron irradiadas con un láser pulsado Nd:YAG cuyos pulsos tienen una duración de 7 ns y una longitud de onda de 355 nm, con una frecuencia de repetición de 10 Hz. Los pulsos láser se enfocaron con una lente con distancia focal de 30 cm y las muestras se colocaron a una distancia menor a dicha distancia focal. Ya que

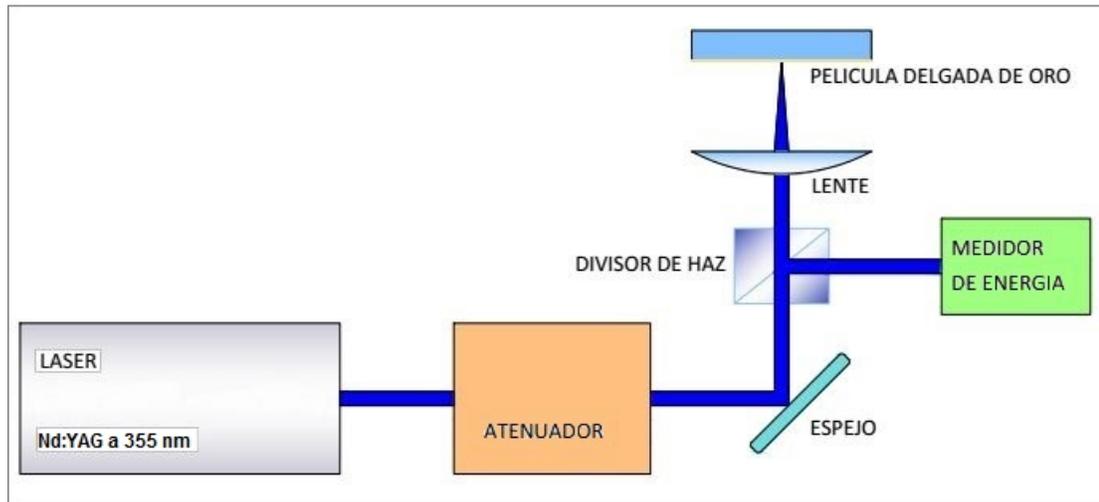


Figura 2.5: Sistema experimental utilizado para el tratamiento térmico con láser pulsado de películas delgadas de oro para la formación de nanopartículas [35].

la energía del láser se mantiene constante en cada pulso, la fluencia se controlaba variando la posición de la muestra con respecto a la lente utilizada para enfocar, modificando el área de incidencia.

Con el sistema previamente descrito se estudiaron las propiedades de las muestras de nanopartículas en función de dos parámetros principales, la fluencia y el número de pulsos que se hacen incidir sobre la película delgada. Con este propósito se mantuvieron fijos durante su fabricación el grosor inicial de la película de oro así como la variable que no sería estudiada (fluencia o número de pulsos).

Primeramente, para observar las variaciones en los resultados de fabricación con respecto a la fluencia se obtuvieron muestras para cuatro densidades de energía distintas irradiando una película delgada de ~ 40 nm de grosor, la cual recibió 5 pulsos del láser; para cada muestra el conjunto de 5 pulsos tenía una densidad de energía distinta: 50, 60, 200 y 300 mJ/cm^2 (Figura 2.6b, de izquierda a derecha, la primera muestra contiene la película irradiada con 50 y 60 mJ/cm^2 , las siguientes dos corresponden a muestras radiadas con 200 y 300 mJ/cm^2 respectivamente).

Además se realizó el estudio correspondiente al cambio en las nanopartículas resultantes cuando se hace variar el número de pulsos. Para esto se fijó una fluencia de 100 mJ/cm^2 que irradió una película de oro de $\sim 20 \text{ nm}$ de grosor. El estudio se realizó haciendo incidir de 1 a 4 pulsos según la muestra (Figura 2.6a), en la cual la Figura 2.6a muestra de izquierda a derecha las muestras tratadas con 1, 2 y 3 pulsos.

En la Figura 2.6 se presentan las muestras obtenidas para ambos experimentos así como un ejemplo de imágenes SEM obtenidas de dos muestras.

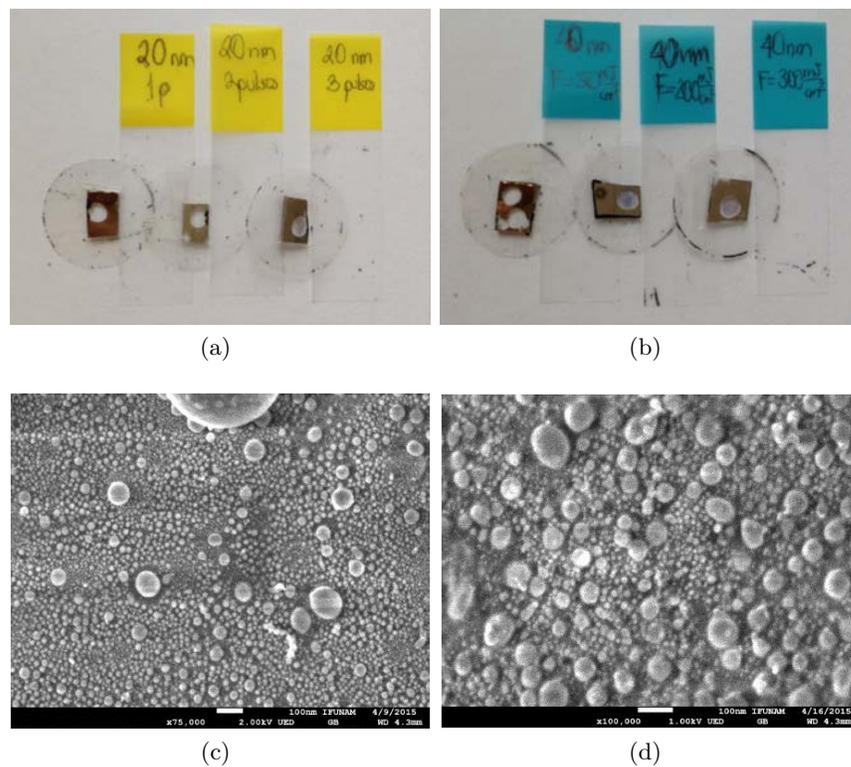


Figura 2.6: Muestras de nanopartículas obtenidas mediante tratamiento térmico con láser pulsado a partir de películas de oro depositadas sobre vidrio donde (a) corresponde a una película de oro de $\sim 20 \text{ nm}$ de grosor que recibió distinto número de pulsos con fluencia constante, (b) es una película delgada de oro de $\sim 40 \text{ nm}$ de grosor irradiada con diferentes fluencias y el mismo número de pulsos, (c) SEM de muestra de $\sim 20 \text{ nm}$ irradiada con 3 pulsos y (d) SEM de muestra de $\sim 40 \text{ nm}$ irradiada con fluencia de 200 mJ/cm^2 .

Se obtuvieron imágenes de las muestras obtenidas haciendo uso de la técnica de es-

pectroscopia electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés). Estas imágenes (2.6c y 2.6d) muestran que al modificar las condiciones de fabricación las nanopartículas resultantes presentan características diferentes. A partir de las imágenes SEM se realizó una distribución del tamaño de las nanopartículas de algunas de las muestras [34]. De donde se obtuvo que la película delgada de ~ 40 nm irradiada con 200 mJ/cm^2 exhibe 3 tamaños de nanopartículas predominantes: 18.2 ± 2.9 nm, 46.4 ± 10.1 nm y 82.5 ± 3.7 nm. A su vez, para el tratamiento con variación en el número de pulsos se tiene que si la película es de ~ 20 nm las nanopartículas obtenidas tienen un diámetro promedio de 41.9 ± 10.7 nm al incidir 1 pulso, 42.4 ± 13.3 nm para 2 pulsos, 21.9 ± 9.1 nm para 3 pulsos y 20.4 ± 5.3 nm 4 pulsos.

Tener conocimiento del tamaño de las nanopartículas es de gran importancia, pues esta propiedad del sistema afecta directamente a los efectos térmicos que pueden manifestarse (ver Capítulo 3). Cabe mencionar que dada la frecuencia del láser (10 Hz) el tiempo de separación entre cada pulso (10 ms) es mucho mayor al tiempo de enfriamiento y calentamiento del metal, lo que implica que los efectos termo-físicos generados por cada pulso son independientes, lo que permite estudiar por separado cada caso. Además debe considerarse el hecho de que para cada pulso que incide sobre la muestra existe una deformación en el material, por lo que en cada interacción de la radiación láser con la muestra, la energía absorbida se aprovecha de manera diferente.

A las muestras anteriores se les realizó un estudio de su reflectancia. Para esto se utilizó un sistema que se encuentra en el laboratorio de sensores del Dr. Augusto García Valenzuela (Figura 2.7)[36]. Este sistema consiste de un láser de longitud de onda 405 nm, el cual se hace incidir sobre un prisma semicircular de vidrio BK7. La luz se enfocó por medio de una lente con una distancia focal de 6 cm en el centro del contenedor en el cual se coloca la muestra a estudiar, el ancho del spot del láser es de aproximadamente 0.27 cm.

Se utilizó un láser azul de 405 nm para observar la reflectancia, para dicho láser el índice de refracción del prisma y del portaobjetos sobre el que se encuentra depositadas las

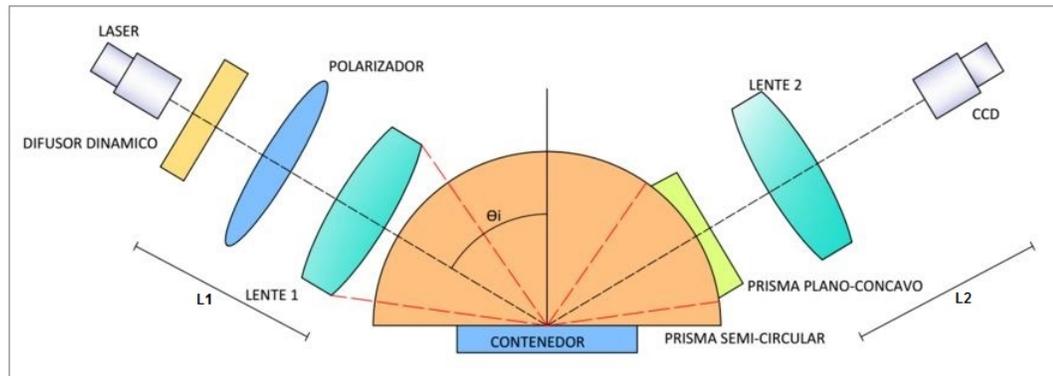


Figura 2.7: Sistema experimental utilizado para la determinación de la reflectancia de las muestras de nanopartículas de oro [36].

nanopartículas es de 1.5302. El láser se hace incidir de tal manera que la luz incide sobre las nanopartículas alrededor del ángulo crítico correspondiente a una interfaz de vidrio con agua, este ángulo crítico se verá ligeramente modificado al cambiar la interfaz sobre la que incide el haz de luz. A continuación la luz que fue reflejada por la muestra pasa por un prisma plano-cóncavo para eliminar la curvatura debida al prisma semicircular y luego por una lente con distancia focal de 3.5 cm hasta llegar a una cámara CCD. La segunda lente transforma la distribución angular de la intensidad de la luz reflejada a una distribución espacial de esta intensidad en el plano focal de la lente, en este plano se coloca la cámara, de esta forma los rayos de luz harán un ángulo con el eje óptico de la lente y se enfocarán en el mismo punto del plano focal.

Para la obtención de las curvas de reflectancia de las muestras se empleó como referencia la reflexión de la interfaz vidrio-aire, para lo cual se colocó un trozo de portaobjetos igual al utilizado para depositar las muestras pero sin ser tratado previamente, esto es, sin depósito de oro o nanopartículas sobre su superficie. Al igual que las muestras este vidrio se adhirió al prisma utilizando glicerina. Se procedió a tapar el contenedor y tomar una fotografía. Después, a partir de la imagen se extraen los valores de intensidad con el sensor CCD, haciendo un promedio en la dirección vertical, dicho de otras palabras promediando los

valores de intensidad para cada columna de pixeles. Una vez registrados dichos datos se procedió a llenar el contenedor en el que ya se encontraba el vidrio de referencia con agua tridestilada. Es necesario tomar un tiempo de espera en el que el agua se mezcla un poco con la glicerina, lo que permite alcanzar estabilidad.

La curva de reflectancia del agua se obtiene aplicando la relación:

$$r_{agua} = \frac{I_{vidrio-agua}}{I_{vidrio-aire}} \quad (2.3)$$

La cual obtiene la razón del valor de intensidad, punto a punto, para un ángulo de incidencia específico. El resto de las curvas de reflectancia, las obtenidas a partir de las muestras de vidrio con depósitos de oro, se obtuvieron siguiendo el mismo procedimiento, esto es: la muestra de vidrio con nanopartículas se adhieren al prisma semicircular mediante una gota de glicerina, teniendo especial cuidado en que la parte no tratada sea la que toca el prisma mientras que la parte con el depósito de oro se encuentra en la cara opuesta, al hacer uso de esta configuración se asegura que los datos obtenidos corresponden a una interfaz de vidrio-nanopartículas-agua. Una vez colocada la muestra el contenedor se llenó con agua tridestilada y se adquirieron los datos de manera análoga a lo mencionado previamente.

Así como en el caso anterior, los valores obtenidos deben ser siempre normalizados con relación a los datos medidos a una interfaz de vidrio-aire. Por lo que las curvas de reflectancia para las muestras se calculan como:

$$r_{muestra} = \frac{I_{vidrio-muestra}}{I_{vidrio-aire}} \quad (2.4)$$

Esta normalización le da un sentido físico a los valores registrados, pues el máximo valor de reflectancia posible es 1. Al hacer esta normalización con respecto a los mismos datos da la posibilidad de realizar una comparación directa entre las curvas correspondientes a las muestras de interés con respecto a la curva de reflectancia del agua.

Es evidente que este es un problema emergente del caso en el que los efectos en temperatura no han sido considerados; mas adelante se discutirán algunos resultados y trabajo

a futuro en esta dirección.

Tomando en consideración los ejemplos anteriores se hace evidente que existe un problema tanto teórico como experimental y que el fenómeno se presenta en una gran variedad de aplicaciones con repercusiones instrumentales, las cuales motivan un estudio teórico que permita la cuantificación del cambio en temperatura presente en el proceso de interacción de la radiación con las nanopartículas metálicas. Con esto, en este trabajo se pretende obtener un modelo teórico el cual describa mediante el fenómeno fototérmico el aumento en temperatura que alcanzan las nanopartículas metálicas y que considera que debido al tamaño de la nanopartícula existirán efectos de discretización de los niveles de energía. Esto permitirá tener una mayor precisión en la determinación de la temperatura alcanzada por las nanopartículas cuando son irradiadas con luz electromagnética. La propuesta de modelo se presenta en el siguiente capítulo.

Capítulo 3

Modelo teórico: Cambio de temperatura en una nanopartícula

En este capítulo se muestra un panorama general de los efectos térmicos, cuánticos y ópticos que están presentes durante el efecto fototérmico en una nanopartícula metálica. Partiendo de esas teorías se incluye el desarrollo de una propuesta para modelar el cambio de temperatura que experimenta una nanopartícula metálica a la que se le hace incidir radiación electromagnética, planteando el sistema a partir de una función de estado que se basa en principios fundamentales y que describe el fenómeno de emisión de la radiación electromagnética absorbida por medios no radiativos.

Cuando un material absorbe la energía proveniente de radiación electromagnética y en particular de luz láser (ya sea pulsada o modulada) éste material pasa a un estado de excitación; existen diferentes métodos por los que el material regresa a su estado de equilibrio, en particular cuando la relajación sucede por medios no radiativos se obtiene un aumento en la temperatura del material. A este fenómeno se le conoce como efecto fototérmico.

Dado que el aumento en la temperatura sucederá primeramente en el punto de incidencia de la fuente de iluminación sobre el material, se generará un gradiente de temperatura

en el sistema y sus alrededores. La magnitud de éste gradiente y de los efectos térmicos en general dependerá de las propiedades ópticas del sistema, como su coeficiente de absorción óptica (α) así como de su capacidad para difundir el calor, la cual está dada por el coeficiente de conductividad térmica (κ).

3.1. Propiedades ópticas de una nanopartícula

Cuando el tamaño de una partícula metálica se ve reducido a dimensiones en el rango de nanómetros sus propiedades ópticas se ven afectadas, por lo que el comportamiento observado es muy diferente a aquel que presentaría un bulto metálico.

Existen evidencias de que las propiedades ópticas de las nanopartículas metálicas han sido utilizadas desde mucho tiempo antes de ser descubiertas y explicadas, esto implica que fueron empleadas de manera empírica, principalmente para dar color a los vidrios desde el siglo 4. Sin embargo las propiedades particulares de estos sistemas como el caso de los coloides metálicos fueron explicadas por primera vez por Gustav Mie hasta principios de 1900 [20], la teoría desarrollada por este científico permite entender el comportamiento y las cualidades que las nanopartículas presentan.

En particular la excitación de plasmones de superficie en nanopartículas metálicas induce propiedades ópticas únicas con respecto a otros materiales ópticos, como la bien conocida resonancia de plasmones, que consiste en la oscilación de los electrones de conducción cuando son excitados por el campo electromagnético de la luz [37]. Estas oscilaciones generan un campo eléctrico alrededor de la nanopartícula. Esto se puede visualizar si se representa esquemáticamente a una nanopartícula como una red de núcleos ionizados en la cual los electrones de conducción se mueven libremente dentro de ella (ver Figura 3.1a), en otras palabras se genera un mar de Fermi. Por lo tanto, cuando el campo electromagnético de la luz que incide sobre ella interactúa con la nanopartícula este ejercerá una fuerza sobre los electrones empujándolos hacia la superficie, con lo que la carga negativa se verá desplazada en dirección opuesta a la positiva generando un dipolo eléctrico dentro de la partícula como

se muestra en la Figura 3.1b.

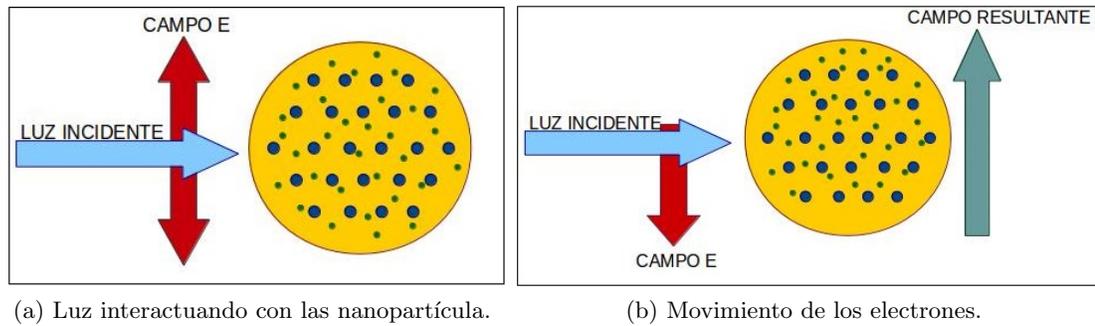


Figura 3.1: Esquema de interacción de la luz con una nanopartícula metálica en donde el campo eléctrico induce el desplazamiento de los electrones de conducción creando así un dipolo eléctrico.

Puesto que los electrones fueron trasladados desde su posición de equilibrio por el campo incidente, cuando este sea apagado los electrones comenzarán a oscilar con una frecuencia específica; a esta frecuencia se le conoce como frecuencia de resonancia o frecuencia plasmónica ω_p . Si la frecuencia de la fuente externa es igual a la plasmónica de la nanopartícula los electrones oscilarán con mayor facilidad y por tanto la amplitud de la oscilación será máxima, este valor disminuirá al alejarse de la frecuencia de resonancia. Dado que para mover los electrones de su posición inicial es necesaria energía, el sistema la toma del campo incidente, esto genera que se observe extinción de la luz de excitación cuando se excitan los plasmones de superficie de nanopartículas.

Dicho lo anterior es posible deducir que las propiedades ópticas específicas de las nanopartículas están ampliamente relacionadas con su capacidad para absorber luz. La eficiencia de absorción de la partícula está dada por su sección transversal de absorción (σ_{abs}), que físicamente corresponde a la sección transversal geométrica de un objeto idealizado que es completamente opaco o que absorbe toda la energía que incide sobre él. Este objeto absorberá la misma cantidad de energía que la partícula de interés. Ya que esta cantidad corresponde a la sección transversal geométrica es una magnitud con unidades de área. Un diagrama que ejemplifica este comportamiento se presenta en la Figura 3.2.

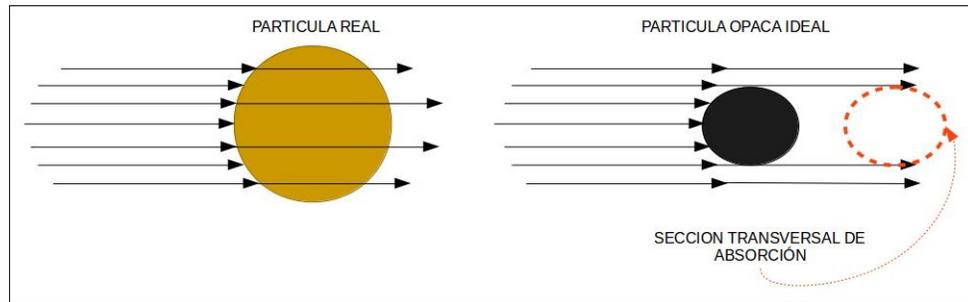


Figura 3.2: Ilustración del concepto de sección transversal de absorción.

Cabe mencionar que no toda la radiación que interactúe con la nanopartícula será absorbida o transmitida, además un porcentaje de los fotones que la alcanzan se verán esparcidos. La eficiencia de este fenómeno (el de esparcimiento) está dado por la sección transversal de esparcimiento de la nanopartícula (σ_{esp}), la cual tiene una interpretación física análoga a la de absorción pero para un cuerpo que esparce toda la radiación que incide sobre él.

En conjunto, la suma de la sección transversal de absorción y de esparcimiento se conoce como la sección transversal de extinción (σ_{ext}). Ésta representa la eficiencia para remover fotones desde un haz de luz que incide sobre un cuerpo y depende de la composición química de la partícula, de su tamaño y su forma, así como del medio que la rodea, el número de partículas que la conforman y el estado de polarización y frecuencia del haz incidente.

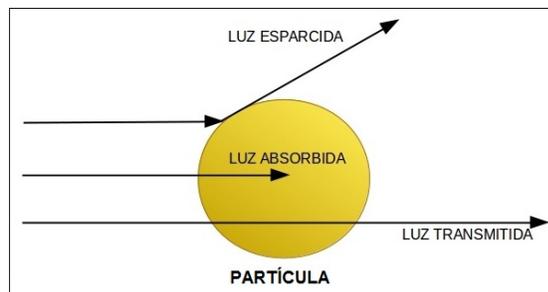


Figura 3.3: Descripción de los procesos de transmisión, absorción y esparcimiento en una partícula.

Para estos sistemas la extinción de la luz depende de manera exponencial de σ_{ext} , en otras palabras la intensidad de un haz de luz que se propague por un medio con nanopartículas metálicas a lo largo de una distancia x decaerá como:

$$I(x) = I_0 \cdot e^{-C \cdot \sigma_{ext} \cdot x}. \quad (3.1)$$

Donde I_0 es la intensidad inicial de la fuente y C la concentración de nanopartículas por unidad de volumen. Por lo tanto, si se mantiene constante el número de nanopartículas, un ligero incremento en la sección transversal implica un gran aumento en la extinción de la luz. [37]

El fenómeno de la absorción de luz es un sistema generado por la interacción de la radiación electromagnética con la materia, lo que implica que para describir sus propiedades ópticas es necesario obtener una solución de las ecuaciones de Maxwell en la nanopartícula aplicando las condiciones de frontera adecuadas. Mie propone una metodología para la obtención de una solución analítica, la cual supone que se tienen nanopartículas esféricas y que éstas se encuentran suficientemente separadas entre sí para que el campo que generan individualmente no afecte al resto [20, 21]. Tomando esta teoría la sección transversal de absorción tiene la forma:

$$\sigma_{ext} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \operatorname{Re}(a_n + b_n), \quad (3.2)$$

y la sección transversal de esparcimiento

$$\sigma_{esp} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) (|a_n|^2 + |b_n|^2). \quad (3.3)$$

En ambos casos k representa el vector de onda y

$$a_n = \frac{m\Psi_n(mx) \cdot \Psi'_n(x) - \Psi'_n(mx) \cdot \Psi_n(x)}{m\Psi_n(mx) \cdot \xi'_n(x) - \Psi'_n(mx)\xi_n(x)} \quad (3.4)$$

y

$$b_n = \frac{\Psi_n(mx) \cdot \Psi'_n(x) - m\Psi'_n(mx) \cdot \Psi_n(x)}{\Psi_n(mx) \cdot \xi'_n(x) - m\Psi'_n(mx)\xi_n(x)}, \quad (3.5)$$

son los coeficientes del campo electromagnético esparcido para una partícula esférica iluminada por una onda plana y en los cuales x se define como $x = |k| \cdot R$ que es una propiedad adimensional, en ella R es el radio de la nanopartícula; la razón de índices de refracción es $m = n/n_m$, con n y n_m los índices de refracción del metal y del medio respectivamente y las funciones Ψ_n y ξ_n son las funciones de Bessel-Riccati cilíndricas:

$$\Psi_n(x) \equiv \sqrt{\frac{\pi x}{2}} J_{n+\frac{1}{2}}(x) \quad \text{y} \quad \xi_n \equiv -\sqrt{\frac{\pi x}{2}} Y_{n+\frac{1}{2}}(x). \quad (3.6)$$

Notese que tanto a_n como b_n tienden a cero mientras el factor m se aproxima a la unidad, esto implicaría dos índices de refracción iguales, en otras palabras, la partícula desaparece y por tanto no hay campo que se vea extinguido.

Haciendo uso de las ecuaciones anteriores la sección transversal de absorción puede ser fácilmente obtenida a partir de 3.2 y 3.3; esto se debe a que la sección transversal de extinción es la suma de la sección transversal de absorción y la sección transversal de esparcimiento:

$$\sigma_{abs} = \sigma_{ext} - \sigma_{esp} \quad (3.7)$$

las cuales pueden ser obtenidas numéricamente.

Si se considera la razón a la cual el campo electromagnético cruza y se absorbe en la superficie de la esfera (W_{abs}) y análogamente la correspondiente a luz esparcida (W_{esp}), la suma de ambas será entonces la luz que se extingue i.e. $W_{ext} = W_{abs} + W_{esp}$ por lo que se tendrá que:

$$W_{ext} = \sigma_{ext} I_0 \quad \text{y} \quad W_{esp} = \sigma_{esp} I_0 \quad (3.8)$$

y por lo tanto

$$W_{abs} = \sigma_{abs} I_0 \quad (3.9)$$

en donde el término I_0 representa a la irradiancia incidente. Esto implica que W_{abs} tendrá unidades de energía en el tiempo. Bajo este concepto es factible expresar el producto $\sigma_{abs} I_0$ en función del cambio en el tiempo de la densidad volumétrica de energía (ρ_e) que tiene unidades de energía por tiempo en un volumen dado. En este caso es importante considerar el tiempo de incidencia del pulso (t_0), pues es en este rango de tiempo en el que la muestra será calentada. Con todo lo anterior se puede definir la densidad volumétrica de energía como:

$$\rho_e = \frac{\sigma_{abs} I_0 t_0}{(\text{Volumen de la nanopartícula})}. \quad (3.10)$$

Debido a que tanto la teoría de Mie como las nanopartículas estudiadas en este trabajo describen el proceso de absorción para una nanopartícula esférica el volumen de la nanopartícula es igual a $4\pi R^3/3$ lo que implica

$$\rho_e = \frac{3\sigma_{abs} I_0 t_0}{4\pi R^3}. \quad (3.11)$$

Vale la pena hacer notar que los efectos ópticos que se observen no dependerán únicamente de las características de las nanopartículas sino que también se verán afectadas por el medio que las rodea. Dado que la función dieléctrica del entorno determinará la longitud de onda de la luz en la vecindad de la nanopartícula cambiando la geometría del campo eléctrico en su superficie. Además el medio se puede ver polarizado, lo que resulta en una acumulación de carga en las inmediaciones de la nanopartícula lo que compensará parcialmente la acumulación de cargas dentro de ella y producirá un desplazamiento de la banda de resonancia de los plasmones de superficie.

3.2. Propiedades térmicas

La información que se presenta en esta sección ha sido extraída principalmente del libro Quantum Thermodynamics [19] en el cual se presenta un estudio muy detallado de la termodinámica en sistemas en los que los efectos debidos a la discretización de niveles de energía son de relevancia. Lo que se describe a continuación es apenas un resumen de las herramientas que serán útiles para la obtención del modelo propuesto.

Para hacer una descripción adecuada de los efectos térmicos que suceden en los sistemas con magnitudes nanométricas es necesario considerar la interacción que existe entre la mecánica cuántica y la termodinámica además de determinar los rangos en la que ésta es válida.

En el caso en que una nanopartícula es iluminada generando en ella un aumento en temperatura para después enfriarse en tiempos muy cortos es un sistema que no se encuentra en equilibrio termodinámico, pues a medida que la materia y la radiación interactúan el sistema cambia. Es por esto que se hace necesario hacer uso de la teoría de termodinámica lineal fuera del equilibrio. Esta teoría considera un esquema de decaimiento exponencial de la temperatura para describir el camino hacia el equilibrio del sistema.

Para lograr describir adecuadamente el mecanismo de transporte de la conducción de temperatura es necesario que el transporte resulte de un gradiente de la densidad de calor.

Para que exista una manera adecuada de describir como es la conducción de temperatura, es necesario que exista un gradiente de temperatura. Es por este motivo que Boltzmann en su trabajo acerca de la dinámica de gases diluidos propuso el espacio ζ o espacio fase, donde un gas de N partículas se representa por N puntos. Sin embargo, dado que N suele ser un número muy grande también introdujo una función de distribución $\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$, esta función da el número de partículas que se encuentran en una celda con propiedades \mathbf{r} y \mathbf{v} alrededor de $d\mathbf{r}d\mathbf{v} \equiv d^3r d^3v$. Por lo tanto la ecuación de Boltzmann describe la evolución temporal de la función de distribución en el espacio fase ζ :

$$\frac{\partial}{\partial t}\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) + \mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}}\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) = \left. \frac{\partial\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)}{\partial t} \right|_{col}. \quad (3.12)$$

La ecuación anterior fue derivada por Boltzmann para describir un sistema de partículas clásicas diluidas, es por esto que para poder aplicarla en el concepto de conducción de calor Peierls sugiere suponer que los fonones se comportan como un gas dentro de un cristal. Con esta consideración el transporte de energía es interpretado como el resultado de cuasi-partículas que se difunden a lo largo de un sólido. Con lo anterior se puede interpretar que el proceso de conducción de calor está dado por como se difunden los fonones y si estos interactúan entre sí. El lado izquierdo de la ecuación 3.12 describe la dinámica debida a las partículas que no han colisionado con otras partículas, mientras que el lado derecho describe aquellas que provienen de las colisiones. Tomando en consideración que las partículas no están correlacionadas antes de colisionar se introduce irreversibilidad en la ecuación de Boltzmann 3.12 lo que implica que cumple con el teorema ergódico.

Suponiendo un sistema fuera del equilibrio se propone hacer uso de un método en el que se considera que no existe superposición temporal de niveles excitados [38–40], esto es que cuando un nivel está excitado el resto de los niveles deben encontrarse en reposo, este modelo se aplica a un sistema cuántico. La derivación de este método va más allá del alcance de este texto. Sin embargo es importante mencionar que esta metodología permite obtener una ecuación diferencial cuya ventaja es que es una ecuación local en el tiempo y por tanto no requiere del conocimiento del pasado del sistema y describe un sistema de dinámica no-Markoviana.

Un sistema de partículas que se comporta de manera Markoviana se refiere a un sistema donde la dinámica de las partículas está descrita en un sistema heterogéneo abierto en el que no existe un volumen geométrico. Por esto es que la descripción de una dinámica no-Markoviana es conveniente, pues permite describir los procesos por los que el sistema regresa a su estado de equilibrio original en volúmenes bien definidos.

La relajación de un sistema que fue previamente excitado, es estadística, puede ser

inducida por un reservorio con dimensiones finitas al utilizar este modelo para un sistema pequeño. En este caso existe una relación directa entre el sistema y su entorno. El cual, después de experimentar procesos de relajación llegará a un equilibrio global lo que implica que la distribución de energía será uniforme.

El modelo consiste de N subunidades idénticas, las cuales se etiquetan con $\mu=0, 1, \dots, N-1$. Se considera que dichas subunidades tienen un estado basal no degenerado $|0, \mu\rangle$ con energía $\epsilon_0=0$. Y una banda de energía $\delta\epsilon$ de ancho, la cual está dividida en n estados excitados posibles $|i, \mu\rangle$ donde $i=1, \dots, n$, los cuales tienen energía ϵ_i . También se propone que el ancho de la banda $\delta\epsilon$ es pequeño en comparación al ancho del gap ΔE . El esquema de este modelo se muestra en la Figura 3.4.

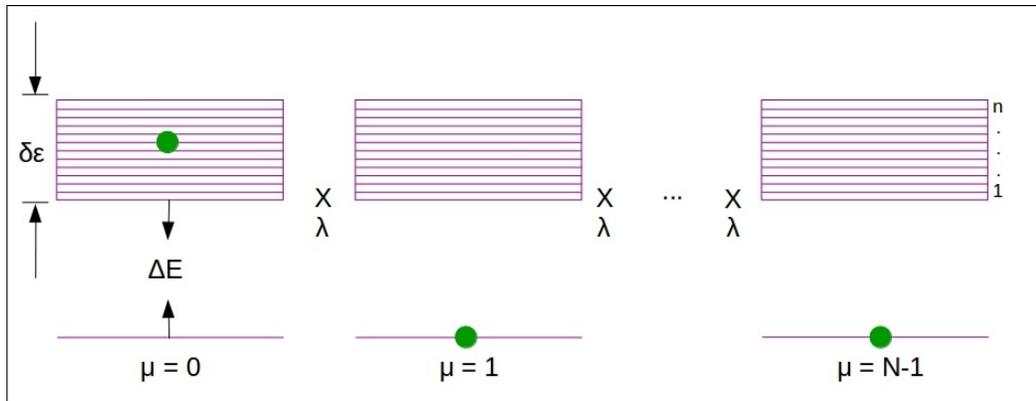


Figura 3.4: Cadena con N subunidades idénticas con un estado basal no-degenerado, un gap de energía ΔE y una banda de energía $\delta\epsilon$ que contienen n estados. Una de las subunidades se encuentra excitada mientras que el resto se mantienen en su estado basal, lo cual se representa por medio de los puntos verdes. λ representa la fuerza entre dos subunidades adyacentes.

Se proponen condiciones de periodicidad, i.e. que $\mu=N$ cuando $\mu=0$, el sistema puede ser descrito por un hamiltoniano de la forma:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V} = \sum_{i,j=1}^n \left[\hat{h}_0(\mu) + \lambda \hat{v}(\mu, \mu + 1) \right]. \quad (3.13)$$

Como se observa en la ecuación 3.13 el hamiltoniano del sistema es la suma del hamiltoniano

niano local antes de las perturbaciones (\hat{H}_0) y la parte correspondiente a la interacción (\hat{V}), a su vez λ es la fuerza de acoplamiento general entre dos subunidades que se encuentran una junto a la otra.

Este modelo de subsistemas o subniveles puede ser interpretado físicamente como un modelo simplificado de una cadena de átomos o moléculas, lo cual implicaría que el salto de una excitación (pasar del nivel basal a la banda de energía) dentro de una subunidad a otra puede ser interpretado como el transporte de energía [41].

Se han llevado a cabo estudios reportados en la literatura [42] en donde la aproximación de una cadena de átomos o moléculas para magnitudes pequeñas puede ser descrito mediante un hamiltoniano igualmente que una esfera, esto implica que el modelo descrito anteriormente es igualmente aplicable a una nanopartícula esférica. Esto siempre que las condiciones de tamaño a las que la temperatura aún puede ser descrita se cumplan [43], este mínimo está dado por el número de partículas que compone el sistema y su constante de red, la cual describe la distancia entre dos átomos que pertenecen a una misma red:

$$l_{min} = \mu_{min} a_0. \quad (3.14)$$

El número mínimo de componente se determina, entre otras cosas por factores de precisión de los cuales se hablará mas adelante.

El estado total del sistema se representa por una matriz de densidad $\rho(t)$ que es dependiente del tiempo, esta dependencia es debida a que el sistema no se encuentra en equilibrio termodinámico. La matriz de densidad permite conocer la probabilidad de que un subsistema se encuentre en el estado excitado mientras que las otras subunidades se encuentran en el estado basal (principal suposición del modelo utilizado) aplicando un operador de probabilidad sobre dicha matriz a partir de la cual es que se pueden determinar los límites temporales en los que esta aproximación es válida.

Es de interés que el sistema a estudiar, en nuestro caso una nanopartícula, presente un comportamiento difusivo para los cuales los rangos temporales que se deben cumplir son

[44] $\tau < t < \vartheta$ donde:

$$W_{ext} = \tau = \frac{1}{\delta\epsilon} \quad \text{y} \quad \vartheta = \frac{2\pi n}{\delta\epsilon} \quad (3.15)$$

en donde el factor $\delta\epsilon$ es el ancho de la banda de energía y da un factor requerido para delimitar el límite en tamaño.

Dado que el comportamiento del modelo tiene una dependencia importante en función del tamaño del sistema es necesario hacer una comparación sobre las predicciones de $\rho(t)$ en función de esta propiedad, para determinar si transporte de energía del sistema se lleva a cabo de manera difusiva o balística.

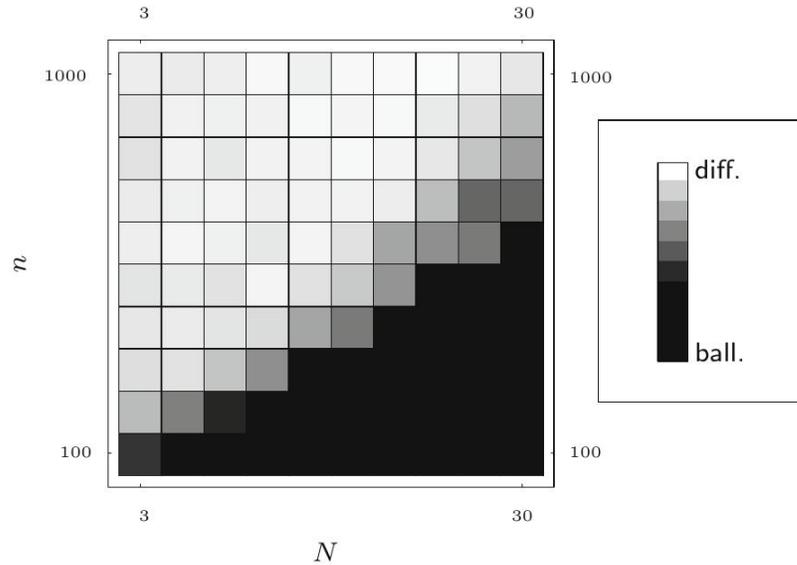


Figura 3.5: Determinación de propiedad de transporte de un sistema (si es difusivo o balístico) en función del número de subunidades N y de n niveles de energía [44].

Haciendo un análisis de la Figura 3.5 se puede observar que se requieren apenas una pequeña cantidad de subunidades N para que el sistema se comporte de manera balística y que al aumentar el número de estas será necesario también aumentar el número de niveles de energía que la conforman. Así una cadena corta, de apenas algunas subunidades puede

ser descrita mediante la teoría termodinámica.

Tomando la descripción y restricciones que el modelo sugerido plantea el comportamiento de transporte o de relajación cuando el sistema descrito se comporta de manera difusiva se identifica con la conducción de calor. Al hacer esta identificación es posible determinar el coeficiente de conductividad térmica. La cual se puede obtener como:

$$\kappa = \frac{2\pi\lambda^2 n}{\delta\epsilon} \left(\frac{\Delta E}{T} \right)^2 \frac{ne^{-\frac{\Delta E}{T}}}{(1 - ne^{-\frac{\Delta E}{T}})^2}. \quad (3.16)$$

3.3. Función de partición

El sistema de una nanopartícula que es calentada y a su vez intercambia energía térmica con sus alrededores, puede ser descrito mediante una colectividad canónica (o función de partición). Esto se debe a que, como se vio en la sección anterior, solo uno de los subsistemas puede encontrarse en el estado excitado, lo que implica que el comportamiento es estadístico pues hay una probabilidad de que cada nivel se encuentre en el estado excitado.

El interés de conocer la función de partición es que una vez determinada a partir de esta se pueden derivar otras propiedades como la energía, presión o temperatura. En particular en este sistema se puede obtener una función de partición canónica puesto que el volumen que ocupa la nanopartícula y el número de partículas que lo conforman se mantiene constante a lo largo de los procesos de calentamiento y enfriamiento que experimenta pero su energía es una variable aleatoria.

Así pues la probabilidad de que el sistema tenga una energía dada es:

$$P = \frac{\int H e^{-\beta H} d\lambda}{Z}. \quad (3.17)$$

Esta ecuación debe resolverse para cada punto en el espacio fase ($d\zeta$). En donde $H = H(p_i, q_i)$ corresponde al hamiltoniano del sistema en función de las coordenadas generalizadas p_i y q_i , $\beta = \frac{1}{k_B T}$ con k_B la constante de Boltzmann, T la temperatura y Z se define como la función de partición. Una función de partición es un funcional del sistema

en el estado de equilibrio, esto es, la suma de todos los posibles estados.

$$Z \equiv \int e^{-\beta H} d\lambda \quad (3.18)$$

Cuando se considera un sistema cuántico por el principio de incertidumbre se hace imposible que algunos pares de magnitudes físicas sean conocidas con cualquier precisión, por lo que no es posible determinar al mismo tiempo q_i y p_i y es necesario hacer uso de la relación de indeterminación de Heisenberg $\Delta p_i \Delta q_i \sim \hbar$. Es por esto que el estado del sistema se obtiene haciendo uso de una función de onda $\psi(q_j, t)$ y no por las coordenadas. La cual cumple con:

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi}{\partial t} = H\psi. \quad (3.19)$$

La solución de esta ecuación diferencial esta dada por eigenvalores y eigenfunciones $H\phi_n = E_n\phi_n$, por lo tanto:

$$\psi(q_j, t) = \sum_n a_n(t) \phi_n(q_j) \quad (3.20)$$

donde el cuadrado del valor absoluto de los coeficientes $|a_n(t)|^2$ es la probabilidad de encontrar el sistema en el estado a_n al tiempo t . A partir de estos coeficientes es que se define la matriz de densidad

$$\rho = a_m^*(t) a_n(t). \quad (3.21)$$

El conocimiento de esta matriz permite la descripción de cualquier sistema cuántico, sin embargo no es posible localizarse siempre en una única posición por lo que es necesario obtener un promedio estadístico de la matriz de densidad $\bar{\rho}$. Este promedio está dado por:

$$\bar{\rho} = \frac{e^{-\beta H}}{\text{Tr}(e^{-\beta H})}, \quad (3.22)$$

de donde se tiene que, para un sistema cuántico la función de partición estará dada

como:

$$Z = \text{Tr}(e^{-\beta H}), \quad (3.23)$$

Es importante recordar que lo anterior se cumple siempre que el sistema se encuentra en equilibrio, más si un sistema que parte de un estado canónico es llevado fuera del equilibrio las aproximaciones alrededor de éste no son aplicables, esto implica que para poder determinar las propiedades fuera del equilibrio termodinámico de han planteado algunos teoremas.

Puesto que es posible encontrar una relación entre el trabajo y el calor en procesos canónicos, es posible aplicar la igualdad de Jarzinski [45–47] 3.24:

$$\overline{e^{-\beta W}} = e^{-\beta \Delta F} = \frac{Z(t)}{Z(0)}, \quad (3.24)$$

la cual conecta el trabajo requerido para el sistema fuera del equilibrio con el cambio en la energía libre (ΔF) y en donde además considera la función de partición en el tiempo inicial ($Z(0)$) y aquella al final del proceso. El estado inicial será entonces un estado canónico con temperatura inversa $\beta = 1/k_B T$. Esta relación también se cumple para sistemas cuánticos cerrados [48]. Tener un sistema cuántico cerrado implica que la diferencia en energía al inicio y al final del proceso esté dada como:

$$\Delta E = \epsilon_f(t) - \epsilon_i(0). \quad (3.25)$$

Dicho cambio en energía es interpretado como el trabajo.

Se supone un sistema que considera tanto el sistema de estudio como su entorno, en el cual los procesos presentes en el sistema de interés S están descritos por un hamiltoniano que cambia con el tiempo, mientras que el entorno E y la interacción entre ambos es independiente de esta propiedad. En este caso además se supone que el sistema completo se encuentra en el régimen de altas temperaturas (i.e. $\beta \rightarrow 0$) lo que permite hacer una expansión en β y despreciar aquellos términos que sean de $\mathcal{O}(\beta^3)$. Bajo dichas condiciones

se encuentra que la función de partición será de la forma [19]:

$$Z(t) = Tr \left\{ \hat{\rho}_S(t) \otimes \hat{\rho}_E(t) e^{-\beta \hat{H}_{SE}} \right\} Z_S(t) Z_E \quad (3.26)$$

en la cual \hat{H}_{SE} se refiere al hamiltoniano que modela la interacción entre el sistema de interés y el entorno y $\hat{\rho}_S$, $\hat{\rho}_E$ las matrices de densidad del sistema y el entorno respectivamente. Haciendo uso de la ecuación de Liouville-von Neumann $\frac{\partial}{\partial t} \hat{\rho} = -i[\hat{H}, \hat{\rho}]$ y del hecho de que el hamiltoniano del sistema de interés es conmutativo, i. e. $[\hat{H}, \hat{\rho}] = 0$ para cualquier tiempo se tendrá relación de Jarzynski 3.27.

$$\frac{Z(t)}{Z(0)} = \frac{Z_S(t)}{Z_S(0)} = \exp(-\beta \Delta E(t)), \quad (3.27)$$

a partir de la cual es posible conocer la función de partición canónica que describe al sistema de interés en un tiempo t .

3.4. Incremento de temperatura

Cada vez que se hace incidir en una muestra o material luz pulsada o modulada una porción de la energía absorbida será transferida por medio de procesos no radiativos. Esto implica un aumento en la temperatura que se verá reflejado como un gradiente en el sistema global. Como se ha visto con anterioridad este aumento en la temperatura hasta el momento esta descrito de tal manera que es proporcional a la potencia absorbida por la muestra e inversamente proporcional al radio de la misma (R)[11]. La cantidad de potencia que se absorbe depende de la sección transversal de absorción a la longitud de onda de incidencia y la intensidad del haz incidente $P_{abs} = \sigma_{abs} I_0$.

Un efecto de la generación de un gradiente de temperatura en un medio es la generación a su vez un gradiente en presión, lo que implica la generación de ondas sonoras (ondas fotoacústicas) cuya amplitud (Λ_0) es proporcional también a la intensidad de iluminación. La amplitud de salida, i.e. la amplitud de la onda generada puede ser normalizada $\Lambda \propto \Lambda_0/I_0$, puesto que los parámetros de incidencia son fijos para un sistema experimental

dado. Así Λ representa la razón de cambio de la temperatura debido al flujo de energía en un volumen.

$$\kappa\alpha = \frac{\Lambda}{T}, \quad (3.28)$$

Donde el producto $\alpha\kappa$ se puede interpretar como "la medida de la coherencia entre el campo externo y el campo térmico inducido" [22] y dado que es un flujo de energía, por unidad de tiempo y de área debido al cambio local de temperatura, es posible ponerlo en términos de la densidad volumétrica de potencia (ρ_w) la cual es simplemente el cambio temporal de la densidad volumétrica de energía (ρ_e)

$$\alpha\kappa = \frac{z_1\rho_w}{T} = \frac{z_1}{T} \frac{\partial\rho_e}{\partial t}. \quad (3.29)$$

Tomando en consideración las restricciones tanto de tiempo como de tamaño descritas en la sección anterior se sabe que el sistema se puede considerar como reversible a pesar de que éste se encuentra fuera del equilibrio termodinámico. Si además se determina que el sistema no cambia su volumen al absorber energía o al regresar a su estado inicial de equilibrio pues los efectos se ven reflejados en cambios de presión, entonces es posible identificar la densidad de energía ρ_e como la densidad volumétrica de la energía libre de Helholtz ($A \equiv U - TS$) con lo que:

$$A = -k_B T \log(Z) = \rho_e. \quad (3.30)$$

Sustituyendo la ecuación 3.30 en 3.29 y despejando de la resultante el cambio de la densidad de energía se obtiene una ecuación diferencial que describe un sistema al que se le hace incidir un haz de luz y que en consecuencia genera una onda térmica en función de las propiedades ópticas (α), térmicas (κ) y la función de partición canónica.

$$\frac{d\rho_e}{dt} = -k_B \left[\log(Z) \frac{dT}{dt} + T \frac{d\log(Z)}{dt} \right] = \frac{\kappa\alpha T}{z_1} \quad (3.31)$$

En el caso particular en el que se estudia una nanopartícula el tiempo de interacción del campo incidente es relevante debido a las magnitudes del resto de las propiedades a considerar, esto se ve reflejado en una función de partición dependiente del tiempo; $Z(t)$ como la ecuación de Jarzynski 3.24. Lo que nos lleva a una ecuación de la forma:

$$\left(\frac{-\kappa\alpha T}{z_1 k_B} \frac{1}{\log(Z(t))} \right) dt = \frac{dT}{T} + \frac{d \log(Z(t))}{\log(Z(t))}. \quad (3.32)$$

Suponiendo que el sistema parte del equilibrio y que el flujo de energía únicamente ocurre en la presencia del campo externo, i.e. el tiempo en que dure el pulso (t_0) pues los tiempos de excitación y relajamiento son despreciables en comparación. También se considera que se parte de una temperatura inicial T_0 para alcanzar un máximo $\delta T + T_0$ y haciendo uso de la igualdad de la función de partición en función del tiempo 3.27, en donde el cambio en la energía ΔE se refiere la energía absorbida por el sistema entonces se tiene que:

$$\delta T = T_0 \left\{ \frac{\log(Z_0)}{\log(Z(t))} \exp \left(-\frac{\kappa\alpha}{k_B z_1} \int_0^{t_0} \frac{dt}{\log(Z(t))} \right) - 1 \right\}. \quad (3.33)$$

En este trabajo se ha propuesto aplicar la igualdad de Jarzynski 3.27 para conocer la función de partición; en ella se propone que el cambio de energía $\Delta E(t) = A_{fAB}t = (\Delta E_i - \Delta Q_{AB})$, en este caso ΔE_i se refiere a la energía incidente mientras que ΔQ_{AB} es aquella energía que no fue absorbida por el material que se intenta calentar (A) y por lo tanto también depende de las características del entorno (B). Si se define un factor γ como:

$$\gamma = \frac{\kappa\alpha}{k_B z_1 \beta A_{fAB}}. \quad (3.34)$$

El cambio en temperatura de la nanopartícula podrá expresarse como:

$$\delta T = T_0 \left\{ \frac{\log(Z_0)^{-\gamma+1}}{\log(Z_0) - \beta A_{fAB}t} \exp(\log(\log(Z_0) - \beta A_{fAB}t_0)^\gamma) - 1 \right\}. \quad (3.35)$$

El tiempo t de esta ecuación es el tiempo de decaimiento de cada subnivel que ha sido

excitado.

Para facilitar el estudio de este resultado se parte de realizar una expansión en series de Taylor a primer orden para un binomio $[(a - x)^\gamma \approx a^\gamma - \gamma a^{\gamma-1} x + \dots]$. Así el cambio en temperatura que experimenta una nanopartícula metálica por medio del efecto fototérmico será:

$$\delta T = T_0 \left\{ \frac{\log(Z_0)}{\log(Z_0) - \beta A_{fAB} t} \left(1 - \frac{\kappa \alpha}{k_B z_1} \frac{t_0}{\log(Z_0)} \right) - 1 \right\} \quad (3.36)$$

3.5. Coeficiente de difusión térmica

Cuando existe un sistema termodinámico en el que se genera un gradiente se origina un flujo del calor, a este flujo se le conoce como difusión. La difusión tiende a devolver al sistema a su estado de equilibrio. La manera en la que una nanopartícula difunda la temperatura que alcance nos permite conocer de que manera llegará al equilibrio con el sistema que la rodea.

Esta característica está descrita por la ley de Fick, la cual dice que el flujo difusivo que atraviesa una superficie es directamente proporcional al gradiente de concentración, donde el coeficiente de proporcionalidad es el coeficiente de difusión térmica.

$$J = -D \nabla T \quad (3.37)$$

Partiendo de la ley de Fick se puede identificar que el flujo J corresponde al flujo de energía descrito en la ecuación 3.10, por lo que al conocer el cambio en la temperatura 3.36 determinado previamente se logra describir la ley de Fick [49] como:

$$\frac{d\rho_e}{dt} = -D \delta T \quad (3.38)$$

Que al sustituir se tiene una ecuación de la forma:

$$\frac{3\sigma_{abs}I}{4\pi R^3} = -DT_0 \left\{ \frac{\log(Z_0)}{\log(Z_0) - \beta A_f A_B t} \left(1 - \frac{\kappa\alpha}{k_B z_1} \frac{t_0}{\log(Z_0)} \right) - 1 \right\}. \quad (3.39)$$

A partir de la cual se obtiene una forma para la difusividad del sistema de una nanopartícula calentada por un haz láser en función de sus propiedades ópticas y térmicas, así como del estado inicial del que parte previo a ser expuesta a la radiación.

$$D = -\frac{3\sigma_{abs}I}{4\pi R^3 T_0} \left\{ \frac{\log(Z_0)}{\log(Z_0) - \beta A_f A_B t} \left(1 - \frac{\kappa\alpha}{k_B z_1} \frac{t_0}{\log(Z_0)} \right) - 1 \right\}^{-1} \quad (3.40)$$

A lo largo de este capítulo se aprovecharon teorías previamente descritas para resolver, desde el punto de vista de un sistema a escalas nanométricas, un modelo que describe el comportamiento de un material que absorbe radiación electromagnética y que a consecuencia aumenta su temperatura. Con lo anterior se obtuvo una expresión para el cambio en temperatura que se experimenta y aplicándolo a la ecuación de Fick como una forma de calcular la difusividad térmica. Este modelo permitirá entonces determinar el aumento en temperatura de nanopartículas metálicas con una mayor precisión para tamaños de nanopartícula pequeños y su vez, definir un límite a partir del cual hacer uso de una termodinámica en el rango continuo deja de ser suficiente para llevar a cabo estos cálculos. Con estos resultados se pretende observar el comportamiento de dichas expresiones, que por medio de simulaciones se presentan en el próximo capítulo.

Capítulo 4

Resultados

En este capítulo se muestran, mediante simulaciones computacionales, los resultados obtenidos en este proyecto de tesis. A su vez, se exponen gráficas en las que se compara el modelo propuesto con el modelo existente basado en magnitudes macroscópicas que se presenta en el capítulo 2, las cuales permiten observar el comportamiento de ambos modelos en función de propiedades experimentales y determinar similitudes y diferencias.

Tal como se describió en el Capítulo 3, se obtuvo una expresión para el cambio de temperatura que una nanopartícula puede experimentar cuando se le hace incidir radiación electromagnética, el cual se expresa como:

$$\delta T = T_0 \left\{ \frac{\log(Z_0)}{\log(Z_0) - \beta A_{fAB} t} \left(1 - \frac{\kappa \alpha}{k_B z_1 \log(Z_0)} \frac{t_0}{\log(Z_0)} \right) - 1 \right\}. \quad (4.1)$$

Para la cual se realizó una simulación computacional, tomando en consideración dos parámetros que afectan directamente su comportamiento: el tamaño de las nanopartículas (esto se modificó haciendo una variación del radio) así como de la longitud de onda de la radiación electromagnética que se le hace incidir.

Dado que el modelo propuesto se basa en la premisa de que el fenómeno fototérmico puede ser descrito mediante el producto del coeficiente de absorción óptica y la conducti-

vidad térmica [22] (Esto se describe en el Capítulo 3.4), se vuelve de interés conocer como se ven afectadas por las características del sistema. Con este motivo se obtuvieron curvas de ellas en función de distintas propiedades.

4.0.1. Coeficiente de absorción óptica

El modelo propuesto en éste trabajo depende directamente de capacidad de las nanopartículas de absorber la radiación electromagnética que incide sobre ellas.

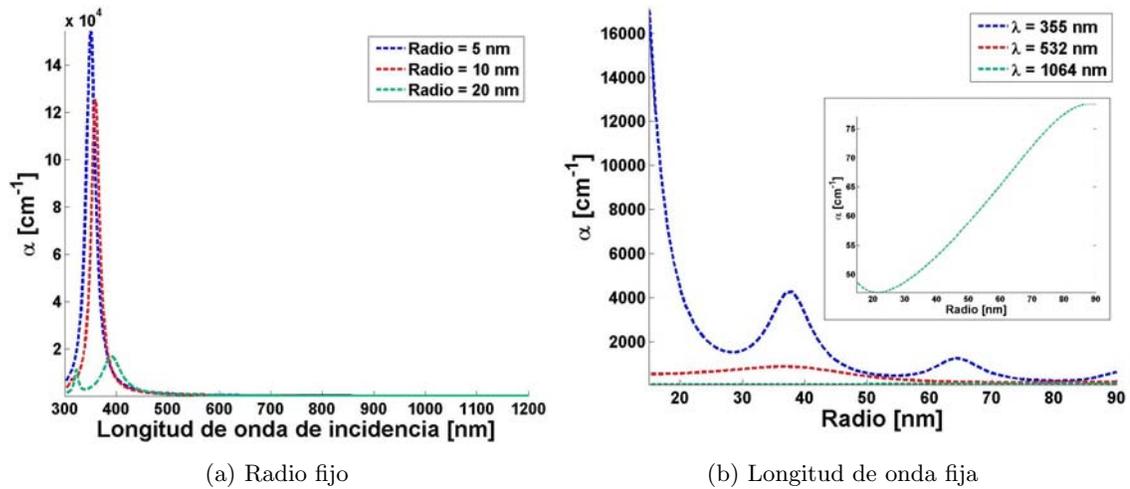


Figura 4.1: Comportamiento del coeficiente de absorción óptica (α) en función de (a) la longitud de onda para una nanopartícula con radio de 5, 10 y 20 nm y (b) del radio de la nanopartícula con una longitud de onda de 355, 532 y 1064 nm.

Esta propiedad depende tanto del tamaño del sistema como de la longitud de onda de incidencia, para la simulación se tomaron tres radios distintos (5, 10 y 20 nm) para longitudes de onda entre 300 a 1200 nm mientras que haciendo un barrido entre radios de 20 a 90 nm se evaluaron 3 longitudes de onda específicas (355, 532 y 1064 nm) que corresponden a las líneas de emisión de un láser Nd:YAG como el utilizado en los experimento de fabricación expuestos en el Capítulo 2. El comportamiento se puede observar en la Figura 4.1

En la Figura 4.1a se nota un incremento en la absorbancia para radios muy pequeños

(5 nm) alrededor de 350 nm de longitud de onda. Este valor decreciente a medida que el radio aumenta, donde la disminución se hace más notoria si el radio es mayor a 10 nm. Vale la pena notar también que el pico más intenso muestra un desfazamiento en longitud de onda hacia el rojo a medida que aumenta el tamaño del radio y un pico de menor intensidad y más angosto aparece para longitudes de onda menores. Se hace evidente que para nanopartículas de oro el máximo de absorción óptica estará dado alrededor de un rango muy definido de longitudes de onda que tiende a correrse hacia el rojo cuando el tamaño aumenta y que siempre será mayor para nanopartículas más pequeñas.

A su vez en la Figura 4.1b para nanopartículas más grandes y dado lo predicho en la gráfica descrita previamente (Figura 4.1a) para longitudes de onda más cercanas a 350 nm la absorbancia es mayor y es prácticamente nula para una longitud de onda de 1064 nm, sin embargo se aprecia un pequeño crecimiento a medida que el radio crece (mayor a 60 nm), este ligero crecimiento se ve también para las longitudes de onda menores pero para tamaños más grandes (~ 80 nm). Se puede observar también que si la longitud de onda es más pequeña existe una mayor cantidad de radios a los que se observará un incremento en la absorción óptica (*sim* 38 nm, *sim* 63 nm) pero que también son más restringidos en tamaño, pues para una longitud de onda de 532 nm se obtendrá un valor de absorción de aproximadamente el mismo valor para nanopartículas desde 5 hasta 40 nm de radio, pues el ancho del pico que se observa es mayor con respecto a los obtenidos con para una longitud de onda de 355 nm.

4.0.2. Conductividad térmica

Aunque esta propiedad no varía con la longitud de onda de incidencia si depende del tamaño del sistema que se está estudiando [19]. La Figura 4.2 muestra como la conductividad térmica de un material a escalas nanométricas se ve afectada en función del radio de la nanopartícula. Se realizó un barrido de tamaños desde 3 hasta 90 nm. Esta fue calculada haciendo uso de la ecuación 3.16

En esta figura se puede observar que a medida que el tamaño de la nanopartícula

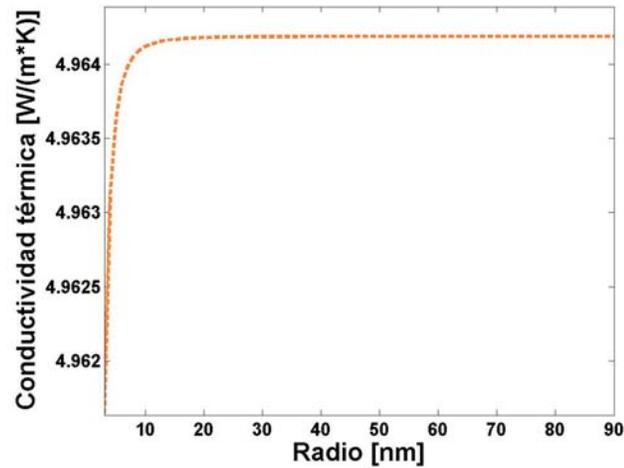


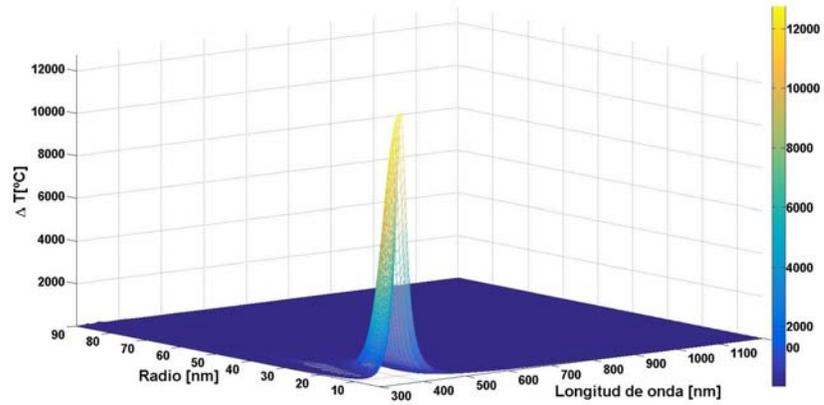
Figura 4.2: Conductividad térmica en función de radio de la nanopartícula.

aumenta su valor en conductividad térmica también aumenta, creciendo muy rápidamente para nanopartículas con radios menores a 15 nm, valor a partir del cual la conductividad térmica tenderá a estabilizarse pues presenta una variación menor al 1 %.

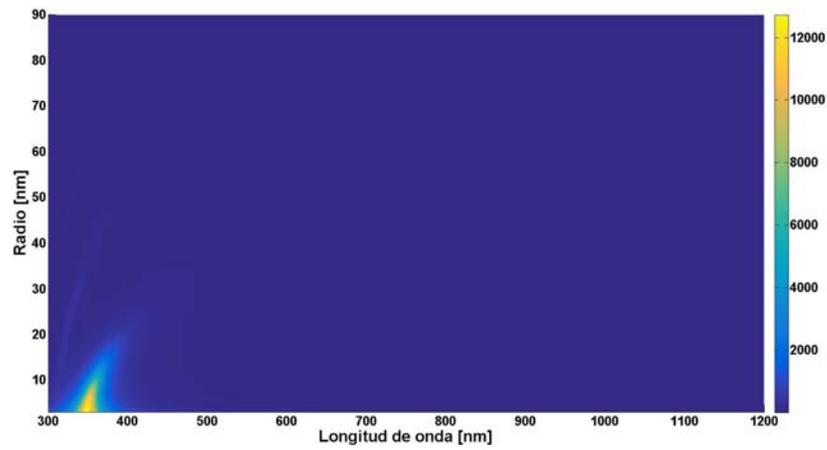
Esto implica que los efectos debidos al tamaño de la nanopartícula solo afectaran la manera en la que conduce calor un sistema si este tiene magnitudes menores a un radio de 15 nm, fuera de ello utilizar un valor constante, como la conductividad térmica obtenida para el material en bulto no afectará en la determinación del cambio en temperatura del mismo.

4.0.3. Comportamiento del modelo

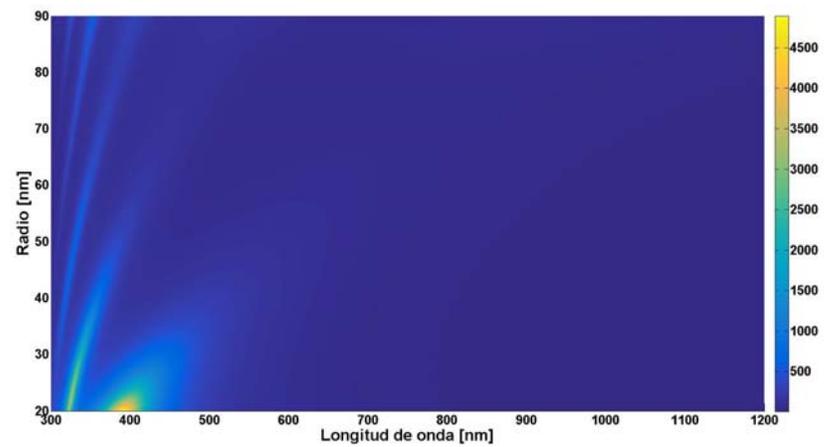
Con la intención de observar cómo se modifica el modelo propuesto al cambiar R con un barrido desde 3 hasta 90 nm y λ evaluada desde 300 hasta 1200 nm simultáneamente; se generaron las gráficas que se muestran en la Figura 4.3. De la Figura 4.3a se puede observar que existe un pequeño rango de tamaños de 2 a 7 nm de radio en los que el aumento en temperatura es máximo y se presenta en un rango de longitud de onda de incidencia de 344 nm a 352 nm. y que se extiende hasta radios de alrededor de 35 nm con aumentos de hasta 1000 °C en el visible, muy cerca de 500 nm en longitud de onda.



(a) Valores calculados



(b) Superficie escala logarítmica



(c) Superficie para radios mayores

Figura 4.3: Comportamiento del modelo propuesto cambiando la longitud de onda y el radio de la nanopartícula donde 4.3a muestra los valores calculados, 4.3b los valores a escala logarítmica en forma de superficie y 4.3c la misma superficie pero para radios mas grandes.

Sin embargo, al igual que con la absorción óptica el cambio en temperatura tiene a disminuir si la longitud de onda aumenta. Lo que es de esperarse, pues el cambio en temperatura es proporcional a dicha propiedad. Adicionalmente se puede observar que a menores radios el aumento será mayor, y disminuirá a medida que el tamaño de la nanopartícula aumente. Este cambio de temperatura es máximo para los radios mas pequeños como se observa en la Figura 4.3b, en donde el pico máximo se va angostando y muestra un corrimiento al rojo en longitud de onda a medida que el radio aumenta. Para facilitar la observación en los cambios de intensidades, el vector de temperatura en esta imagen está en escala logarítmica.

Con el fin de observar como será el cambio en temperatura cuando la nanopartícula es mas grande se presenta la Figura 4.3c para la cual se despreciaron radios menores a 20 nm. Esto permite observar primeramente que aún nanopartículas muy grandes ($R \sim 90$ nm) para un rango muy específico de longitudes de onda se observará un calentamiento, el cual se localiza dentro de longitudes de onda entre los 300 y 400 nm. Partiendo desde 20 nm es posible observar que a medida que aumenta el tamaño el número de máximos locales en el cambio de temperatura incrementa, además de que en ancho de éstos máximos disminuye. Todos los picos muestran un corrimiento al rojo partiendo desde radios mas pequeños y su amplitud decrece para tamaños mayores. Sin embargo, nanopartículas con 20 nm de radio aún experimentan aumentos en temperatura de alrededor de 4500°C pero si se hace una comparación con el cambio que experimenta un sistema de magnitudes menores el cambio en temperatura decrece drásticamente. Lo que también es análogo al comportamiento que describe el coeficiente de absorción óptica.

4.0.4. Comparación de modelos

Además de conocer el comportamiento que presenta nuestro modelo existe el interés de determinar los límites, en tamaño de nanopartícula así como del tiempo de interacción en los que es válido. Con el propósito de determinar lo anterior se toma como referencia un método que cuantifica el cambio en temperatura debido al efecto fototérmico en nanopartículas

metálicas, en cual no toma en consideración ningún tipo de efecto debido a que los posibles niveles de energía se encuentran discretizados. Más sin embargo, predice apropiadamente el cambio en temperatura experimentado para tamaños de nanopartículas grandes.

Es por esto que con el propósito de determinar el rango de validez y las diferencias e igualdades entre ambos trabajos se realizó la comparación entre el modelo propuesto, el cual considera algunos efectos debidos al tamaño del sistema estudiado; en relación con un modelo ya existente [9] con este fin se desarrolló una simulación de ambos modelos considerando las mismas variables.

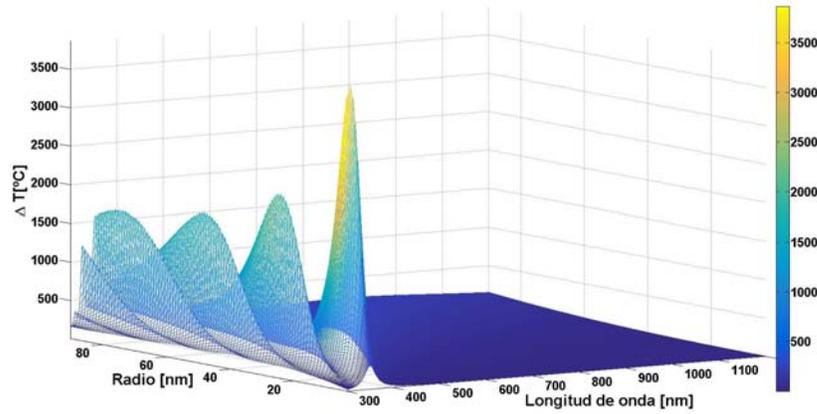
Tal como se menciona en el Capítulo 3, el modelo a comparar plantea el cambio en temperatura de la forma:

$$\Delta T = \frac{\sigma_{abs} I}{4\pi\kappa R} \quad (4.2)$$

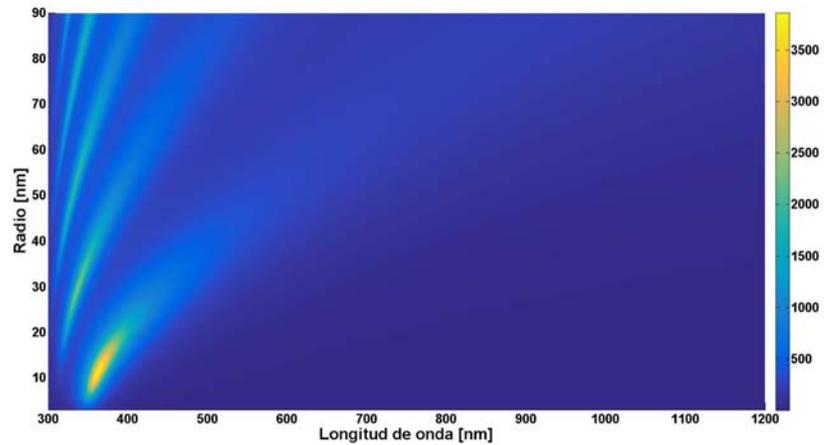
Al igual que en el caso del modelo desarrollado en este trabajo, se evaluó la ecuación 4.2 con diferentes parámetros de radio de nanopartícula y longitudes de onda de incidencia para observar su comportamiento al evaluarlo en ambas simultáneamente. Se presenta igualmente el caso de valores obtenidos así como la superficie donde las temperaturas están en escala logarítmica para observar de mejor manera el comportamiento (Figura 4.4).

Se hace notorio que en este caso el aumento en temperatura también decrece con el incremento de la longitud de onda, asimismo se identifican aumentos de temperatura considerables a longitudes de onda muy específicas 4.4b que se localizan dependiendo del tamaño de interés. Este modelo también presenta un pico de máximo aumento en temperatura alrededor de 350 nm y otros máximos para longitudes de onda menores que van apareciendo a medida que aumenta el radio. Sin embargo, a diferencia del modelo propuesto 4.3a las amplitudes de estos aumentos en temperatura son de menor amplitud. En una imagen de la superficie en la que las temperaturas están en escala logarítmica para una mejor apreciación (Figura 4.4b) se nota un claro máximo para una nanopartícula cuyo radio es de 10 nm

y el resto de los máximos en intensidad tienen amplitudes comparables con este máximo. En relación al modelo propuesto, los picos son mas angostos pero también reproduce el comportamiento relativo al corrimiento al rojo de los máximos a medida que el radio de la nanopartícula crece además de que el número de máximos locales aumenta y el cambio en temperatura tiende a decrecer a medida que se incrementa la longitud de onda.



(a) Valores calculados



(b) Valores escala logarítmica

Figura 4.4: Comportamiento del modelo de cambio de temperatura (Ec. 4.2) existente en función de la longitud de onda y el radio de la nanopartícula para 4.4a valores calculados y 4.4b valores en escala logarítmica.

Una vez observado el comportamiento esperado de ambos modelos, se requiere de compararlos directamente. Para este fin se simuló utilizando los siguientes parámetros:

Como se observa en los diagramas anteriores, ambos modelos dependen de la longitud de onda de incidencia. Esto debido a que la sección transversal de absorción ($\sigma_{abs}(\lambda)$) es función de esta propiedad. Tanto para este caso como para el modelo propuesto se consideró un rango de longitudes de onda desde 300 hasta 1200 nm.

Para poder realizar una adecuada comparación se utilizaron los valores de los parámetros definidos en el artículo [11]. La intensidad máxima del haz se obtuvo como:

$$I_0 = \frac{2P_h}{\pi\omega_{0,h}^2} \quad (4.3)$$

Donde $P_h=225\mu\text{W}$ es la potencia total del láser y $\omega_{0,h}=0.330\mu\text{m}$ es la cintura del haz incidente. Se utilizó además una conductividad térmica $\kappa=1.114\text{ W/mK}$ y una temperatura inicial de 20°C .

La sección transversal de absorción se calculó utilizando la teoría de Mie descrita anteriormente (Ver sección 3.1).

$$W_{abs} = \sigma_{abs}I_0 \quad (4.4)$$

Por su parte, el índice de refracción del medio (ya que para las muestras estudiadas experimentalmente están depositadas sobre un portaobjetos el sustrato es BK7) en función de la longitud de onda se obtuvo de la literatura [50].

Mientras que el índice de refracción del oro, se calculó tomando en cuenta una corrección debida al tamaño del sistema que considera un factor de escala (R_0) de la forma:

$$Q_{size} = Q_{bulk} \left[1 - \exp\left(-\frac{R}{R_0}\right) \right] \quad (4.5)$$

Esta corrección afecta directamente al cálculo de la función dieléctrica de los electrones ligados a un sistema en bulto y se vuelve despreciable a medida que el valor del radio (R) aumenta. Esta corrección se encuentra reportada en [51].

Además, el modelo propuesto depende de la función de partición de la nanopartícula

metálica. La cual es proporcional a el número de sistemas que la componen y que se obtiene como [52]:

$$n = 30,89602D^3 \quad (4.6)$$

En donde n es el número de átomos que conforman a la nanopartícula y D el diámetro de la misma.

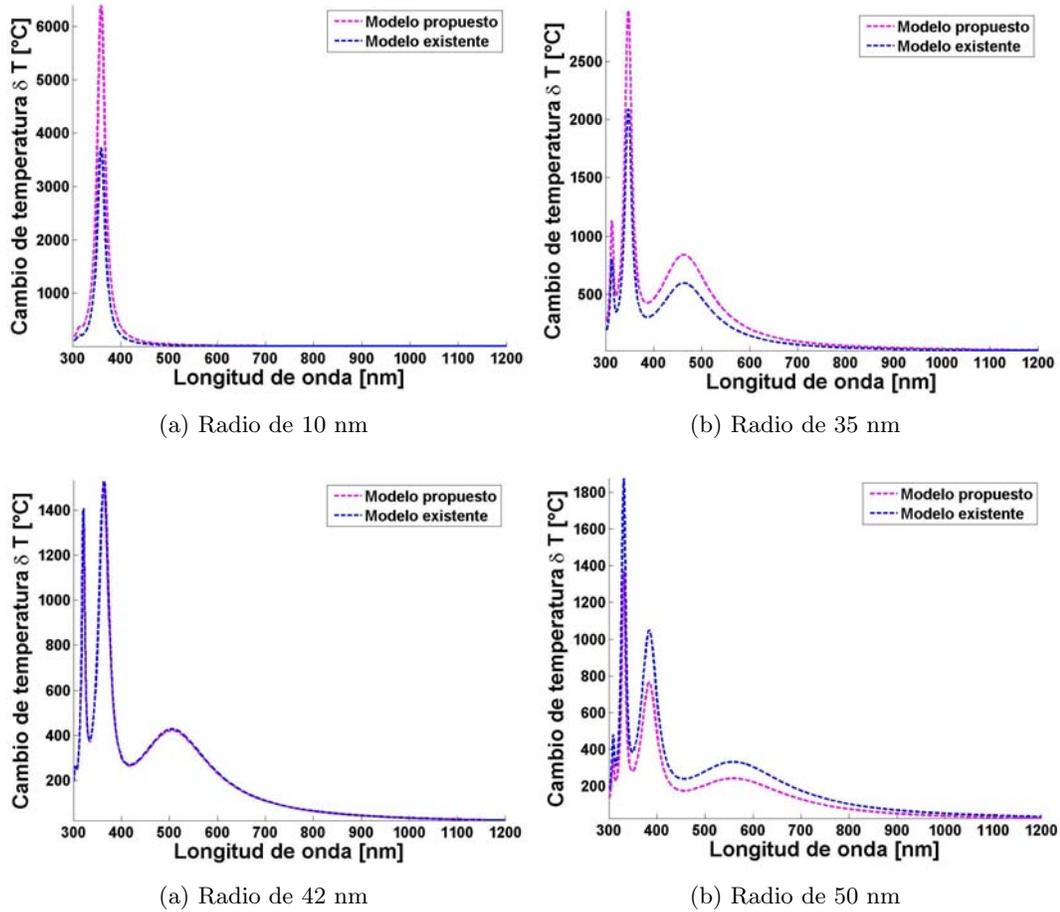


Figura 4.6: Gráficas del cambio de temperatura para el modelo propuesto y el modelo ya existente que depende de cantidades macroscópicas 2.1 en función de la longitud de onda para nanopartículas con distintos radios iniciales (a) 10 nm, (b) 35 nm, (c) 42 nm y (d) 50 nm.

Con los parámetros anteriores se calculó el cambio en temperatura que experimenta una nanopartícula metálica utilizando ambos modelos. En la Figura 4.6 se puede observar el comportamiento tanto del modelo propuesto (línea rosa) como del modelo existente (línea verde) variando únicamente la longitud de onda de incidencia.

En los resultados anteriores se puede ver que el comportamiento variando esta propiedad es el mismo para ambos sistemas, i.e. que los máximos y mínimos se localizan en la misma longitud de onda; no obstante la intensidad de la curva no es la misma, puesto que para radios mas pequeños (caso $R=10$ nm) el modelo propuesto predice aumentos en temperatura mucho mayores que como se había visto anteriormente decrecen el tamaño y la diferencia en intensidad tiende a ser menor como para una nanopartícula de $R=35$ nm, sin embargo es de notar que en caso contrario para radios mas grandes ($R=50$ nm) en nuestro modelo las temperaturas esperadas son menores. Además se puede observar que alrededor de un radio de 42 nm (Figura 4.6a) hacer uso de cualquiera de los dos métodos es equivalente pues predicen un aumento en temperatura igual.

Dado que ambos modelos dependen directamente del tamaño de la nanopartícula, se realizó también un barrido en el radio de las nano-estructuras que va desde desde 3 hasta 90 nanómetros. Los resultados se muestran en la Figura 4.7.

Como ya se había observado en las Figuras 4.4 y 4.3 los dos modelos describen un comportamiento similar con respecto a la aparición de máximos en el cambio en temperatura en función de la longitud de onda y que se recorren a medida que el tamaño aumenta. Mas la Figura 4.7 permite observar que para longitudes de onda menores la amplitud de los máximos es muy diferente, además existe un desfazamiento del máximo principal pues para el modelo existente este aparece unos nanómetros después que en el modelo propuesto además de que los mínimos muestran un ensanchamiento, los cuales además son mucho menores en el modelo propuesto con respecto al ya existente. Se reproduce también el hecho de que a mayores longitudes de onda hay un aumento del cambio de temperatura para nanopartículas mas grandes, lo que probablemente y por lo visto con anterioridad, si

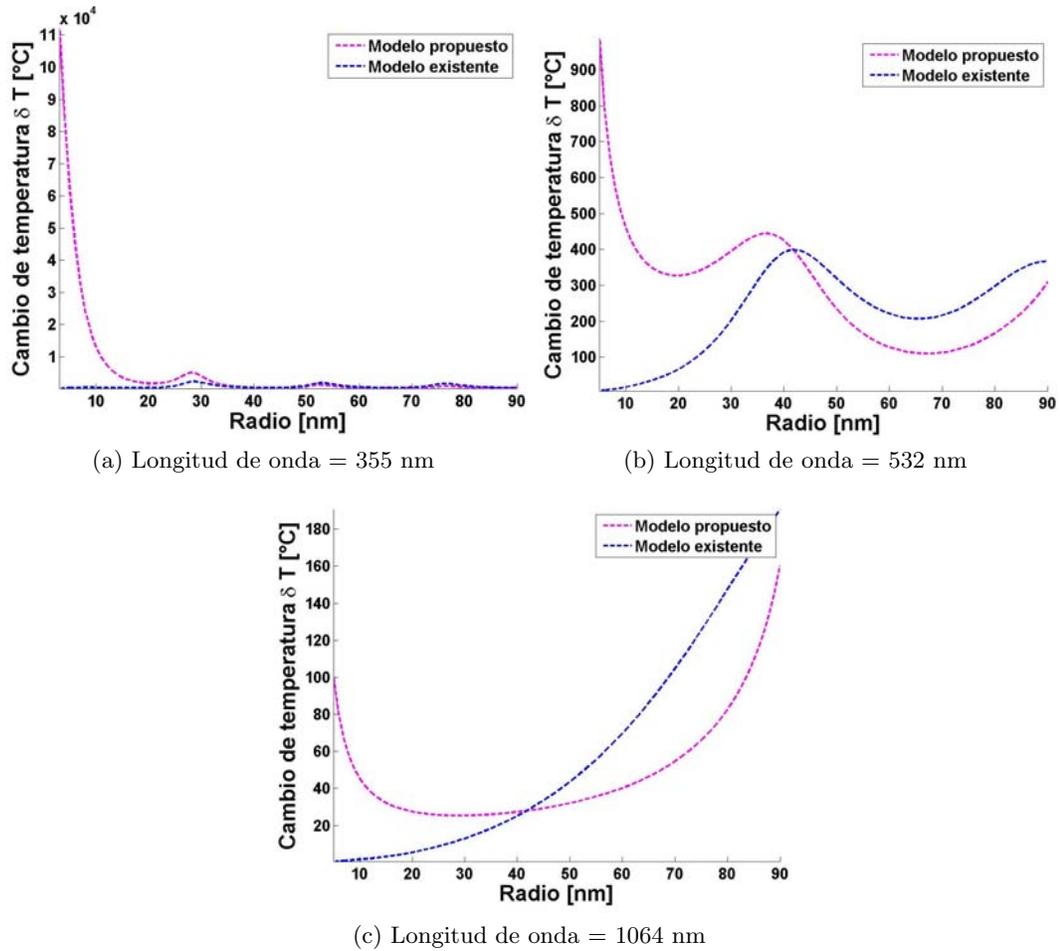


Figura 4.7: Gráficas del cambio de temperatura para el modelo propuesto y el ya existente en función del radio de la nanopartícula fijando la longitud de onda, en las cuales (a) 355 nm, (b) 532 nm y (c) 1064 nm.

se extiende el rango de evaluación en función del radio se refleje en otro máximo local, sin embargo debe notarse que el cambio mismo es de mucha menor amplitud.

Cabe mencionar también que a medida que el tamaño del sistema aumenta el ancho en los picos también crece, esto es, que el cambio en temperatura se vuelve menos abrupto. Este comportamiento se sigue en ambos modelos.

También es de interés conocer como aumenta la temperatura con respecto a la capacidad de absorber energía que presenta la nanopartícula. Por lo que en la Figura 4.8 se despliega

el cambio en temperatura con respecto a a absorbancia

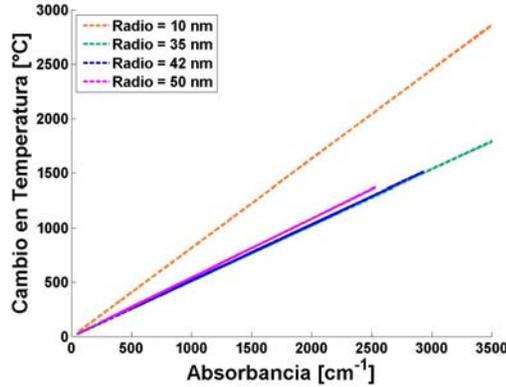


Figura 4.8: Cambio de temperatura en función de la absorbancia para diferentes tamaños de partícula.

Este resultado se obtiene de la definición inicial del modelo propuesto, donde el cambio en temperatura depende directamente del coeficiente de absorción óptica α (3.36).

4.0.5. Difusividad térmica

Es importante recordar que el cambio en temperatura, descrito por la ecuación de Fick [53] es proporcional al flujo de energía (J) (Ver sección 3.5) y en el cual la constante de proporcionalidad D es el coeficiente de difusividad térmica y es una característica propia del material que indica como será el flujo de calor en el medio. Así, a partir del modelo propuesto en este trabajo es posible determinar como será la difusividad a escala nanométrica en nanopartículas obtenido en el 3 con la ecuación 3.40. Modelándola en función del tamaño del sistema, del cambio en temperatura y del índice de refracción y de la longitud de onda.

De la Figura 4.9a se puede notar que para una longitud de onda de incidencia de 532 nm con un tamaño cercano a 35 nm el sistema es muy difusivo, mostrando un crecimiento más abrupto cuando el radio mas pequeño mientras que decae mas lentamente para radios mayores.

Cuando se compara con respecto al índice de refracción (Figura 4.9b) se observa que tanto la parte real como la imaginaria del sistema tienen el mismo comportamiento, mas como es de esperarse para un metal la parte imaginaria presenta valores mucho mayores con respecto a la parte real. Se aprecia un incremento muy grande de la difusividad a medida que aumenta la longitud de onda, aunque con algunas pequeñas oscilaciones para las longitudes de onda mas pequeñas en la Figura 4.9c.

Por último en la Figura 4.9d se observa que a medida que esta magnitud aumenta la difusividad disminuye.

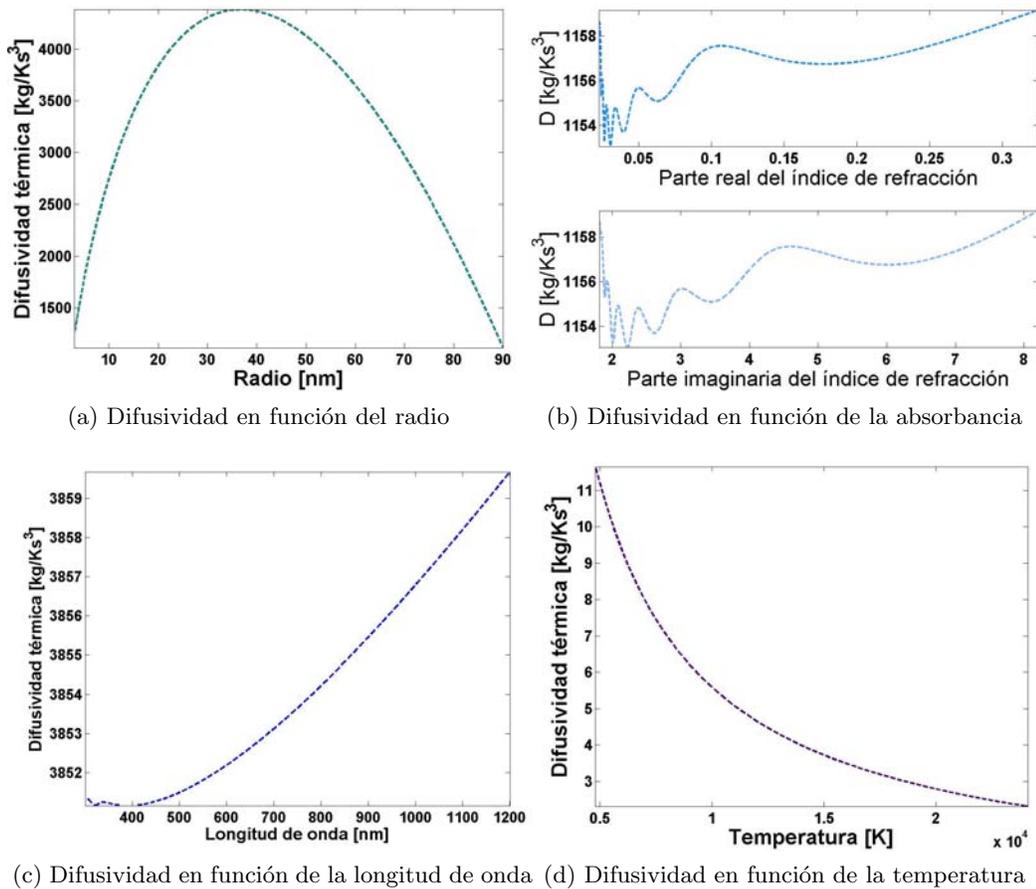


Figura 4.9: Simulación de la difusividad térmica en función de: (a) el radio de la nanopartícula para una longitud de onda de 532 nm, (b) el índice de refracción, su parte real e imaginaria, (c) longitud de onda de incidencia para un radio de 20 nm y (d) temperatura.

4.0.6. Una posible aplicación

Con el proceso descrito en la segunda sección del capítulo 2 se obtuvieron curvas de reflectancia para las muestras de nanopartículas de oro que se muestran a continuación.

En el primer caso se midió una película delgada de oro de ~ 20 nm de grosor a la que, según la muestra, se le hicieron incidir diferente número de pulsos. Las curvas de reflectancia para muestras que fueron tratadas con 1 y con 3 pulsos respectivamente se muestran en la Figura 4.10 en donde la línea azul corresponde a la reflectancia de una interfaz de vidrio con agua la cual se utiliza como referencia.

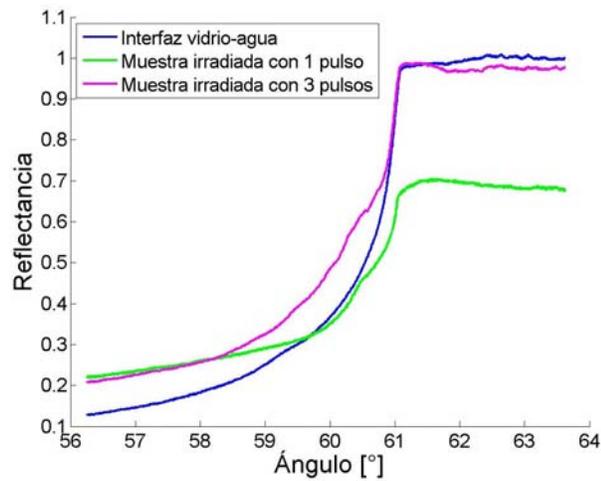


Figura 4.10: Variación de la reflectancia de película delgada de oro de ~ 20 nm de grosor que recibió tratamiento variando el número de pulsos a una fluencia de 100 nJ/cm^2 , comparadas con la reflectancia de una interfaz vidrio-agua.

Es estas figuras se logra apreciar que, con respecto a la amplitud de la curva que corresponde a la reflectancia de la interfaz de vidrio con agua, la amplitud a partir del ángulo crítico disminuye con respecto a la referencia pero para ángulos menores existe un aumento en la reflectancia. En los modelos teóricos donde se describe la reflectancia de nanopartículas de oro que se encuentran en aire si se describe la disminución de la reflectancia después el ángulo crítico no siendo así el aumento a ángulos menores.

También se fabricaron muestras a partir de una película delgada de oro de ~ 40 nm de

grosor, en donde la fluencia fue la variable a considerar. A estas muestras se les hizo incidir una fluencia de 50, 200 y 300 mJ/cm² respectivamente con un número de pulsos fijo. Su reflectancia se ve en la Figura 4.11

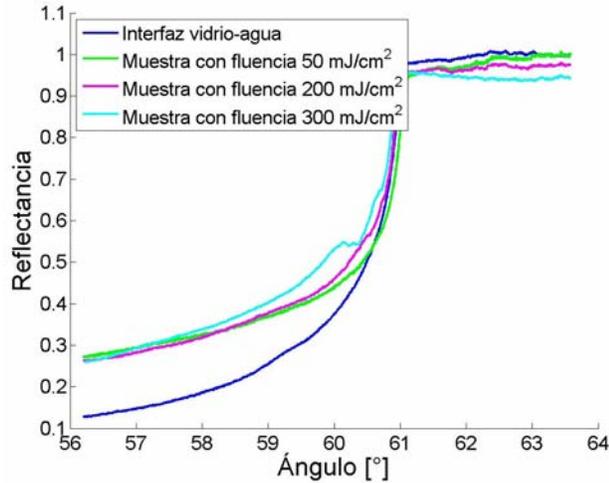


Figura 4.11: Variación de la reflectancia de película delgada de oro de ~ 40 nm de grosor que recibió tratamiento variando la fluencia incidente comparadas con la reflectancia de una interfaz vidrio-agua.

En este caso, el comportamiento se repite, esto es: existe un ligero decremento de la amplitud de la reflectancia después del ángulo crítico mientras que el desplazamiento positivo de la reflectancia para ángulos menores sigue presente. Cabe mencionar que en este caso para las tres muestras estudiadas la disminución de la reflectancia es muy parecida a diferencia de la reflectancia para muestras fabricadas con distinto número de pulsos. Además el corrimiento positivo para ángulos menores a 60° es mayor.

Sin embargo es importante notar que antes del ángulo crítico aparece un incremento en la reflectancia en ángulos menores a este ángulo en relación con la curva correspondiente a la interfaz de vidrio-agua. Este cambio en la reflectancia podría significar que este aumento esté relacionado con el hecho de que las nanopartículas se encuentran inmersas en otro índice de refracción, esto es, que las nanopartículas se encuentran embebidas en el sustrato en el que están depositadas. A su vez vale la pena observar que se presentan

ciertas rugosidades en ambas curvas y que cerca del ángulo crítico, entre 60° y 61° donde el ángulo crítico muestra un corrimiento con respecto a la curva de referencia, este traslado puede deberse al cambio de índice de refracción del agua, que se genera debido al aumento en temperatura cuando las muestras son iluminadas con luz láser, lo que se refleja en un aumento en temperatura y que calentará el agua que se encuentra en su vecindad.

Este es un trabajo que requiere mucho estudio, el desarrollo de un modelo que describa la reflectancia de nanopartículas de oro que se encuentren embebidas en vidrio y que modifican el índice de refracción del medio que las rodea se encuentra mas allá de los propósitos de este trabajo. Pero los resultados observados son una motivación para estudiar los fenómenos que suceden tal que se reflejen en la alteración de las curvas de reflectancia de muestras de nanopartículas depositadas sobre un sustrato transparente.

En el siguiente capítulo se muestra una discusión de los resultados previamente expuestos a partir de la cual se hacen conclusiones del trabajo en general que se muestran en el capítulo 6.

Capítulo 5

Análisis de resultados

Primeramente, en este proyecto se propone una expresión para la absorción óptica de una nanopartícula metálica. Esta propiedad decae drásticamente a medida que el tamaño de la nanopartícula aumenta. Este comportamiento también se reproduce cuando la longitud de onda con la que se radía la nanopartícula se incrementa.

Este comportamiento implica que para nanopartículas más pequeñas que se hacen incidir con longitudes de onda de al rededor de 350 nm habrá una mayor absorción de la radiación. Este máximo en absorción muestra un desfazamiento en longitud de onda a medida que el tamaño aumenta, no sólo eso, si el tamaño se ve incrementado aparecerán otros máximos locales en los que la nanopartícula también absorberá energía mas no con la misma amplitud.

Además se llevó a cabo un estudio en el cambio de la conductividad térmica que presentarán las nanopartículas, esta propiedad que es función del radio de la misma, incrementa de manera exponencial para radios menores a 15 nm y a partir de este radio presenta un comportamiento constante, pues tendrá una variación de apenas el 1%. De esto se puede determinar que los efectos de discretización de los niveles de energía afecta a la manera de conducir la temperatura únicamente para las nanopartículas más pequeñas y que hacer uso de esta propiedad medida para un sistema en bulto describirá el fenómeno de manera adecuada. A su vez, marca una primera pauta para determinar a partir de que tamaño

de nanopartícula el efectos de discretización son relevantes en el cálculo del cambio de temperatura.

El objetivo principal de este trabajo de tesis es el de determinar como será el aumento en temperatura de una nanopartícula por efectos fototérmicos. Se propuso un modelo en el que el cambio de temperatura depende directamente de el coeficiente de absorción óptica y de la difusividad térmica del material. De los análisis que se observan anteriormente las magnitudes del coeficiente de absorción óptica pueden llegar a ser de hasta tres órdenes de magnitud mayores a los de conductividad térmica para los radios mas pequeños. Dado que en el modelo propuesto ambas propiedades se relacionan como un producto de las mismas se hace evidente que el cambio de temperatura se verá mucho mas afectado por la manera de absorber del sistema y modulado simplemente por la conductividad térmica, la cual afectará únicamente a sistemas con diámetros menores a 15 nm, pues a partir de este tamaño la conductividad térmica pasa a ser una constante.

A partir de la ecuación obtenida para el cálculo del cambio en temperatura se realizaron simulaciones de la variación simultánea de la temperatura en función del tamaño de la nanopartícula y la longitud de onda. En estas gráficas se observa claramente un pico de máxima absorción alrededor de 347 nm para radios menores a 10 nm. Esto implica que cuando se tengan nanopartículas con ~ 20 nm de diámetro o menos a las que se les hace incidir radiación electromagnética de entre 300 y 400 nm se alcanzarán temperaturas tan altas suficientes para fundir un sustrato sobre el que se encuentren depositadas. Sin embargo vale la pena notar que nanopartículas de 20 nm de radio aún presentarán aumentos en temperatura si se les hace incidir luz con longitudes de onda de ~ 400 nm.

En el caso particular de las muestras estudiadas estas fueron fabricadas a partir de una película delgada de oro de ~ 20 nm de grosor lo que llevó a obtener nanopartículas de ~ 20 nm de diámetro. Estas nanopartículas se fabricaron con un láser Nd:YAG a una longitud de onda de 355 nm. Lo que implica que estas muestras se encuentran dentro del rango de máxima absorción y por ende máximo calentamiento descrito anteriormente. El cambio en

temperatura para un radio de 10 nm con $\lambda=355$ nm predicho por el modelo propuesto es de 5.63×10^3 °C para una distancia de $0.0102 \mu\text{m}$.

El aumento en temperatura que hace posible que el sustrato sobre el que se encuentra una nanopartícula experimente cambios debidos al aumento en temperatura no se realizará unicamente alrededor para este rango de radios y longitudes de onda, también es posible para otras características experimentales aunque con aumentos en temperatura menores. Dichos rangos muestran un desfazamiento a medida que el tamaño del sistema aumenta, i. e. se requiere mayores longitudes de onda si el sistema es mas grande, este rango de longitudes de onda es mas angosto y está mucho mejor definido si las nanopartículas con mas grandes. Sin embargo a pesar de aumentar el tamaño, el máximo en el cambio de temperatura siempre se localiza para longitudes de onda menores a 400 nm. Además los máximos locales en las curvas que aparecen a medida que se incrementa el radio de la nanopartícula son cada vez mas angostos en longitud de onda y se manifiestan en longitudes de onda cada vez mas pequeñas.

Al igual que el coeficiente d absorción óptica, el aumento en temperatura presentará, aún para un mismo tamaño de nanopartícula otro conjunto de longitudes de onda a los que se presentará un mayor calentamiento, este número de longitudes de onda específicas para cada radio aumenta a medida que el radio es mas grande, i. e. las nanopartículas con radios mayores tendrán un mayor conjunto de longitudes de onda en las cuales es posible observar un aumento en temperatura, pero éste cambio de temperatura será de menor amplitud con respecto a las nanopartículas mas pequeñas.

Este resultado puede ser aplicado directamente en sistemas experimentales donde lo que se busca es aumentar (como en el caso de una lente térmica) o disminuir (como en el caso de espectroscopía Raman) pues a sabiendas de la temperatura que puede ser alcanzada por el sistema se puede realizar una adaptación de alguna de las características experimentales (tamaño o longitud de onda de incidencia).

Una vez obtenida una expresión que calculara el aumento en temperatura de sistemas a

escalas nanométricas se buscó también determinar el rango de validez del modelo propuesto, para ello se realizó una comparación con un modelo previamente descrito en la literatura y con el que, a manera de prueba de consistencia se realizó una simulación también en función de la longitud de onda y del radio de la nanopartícula. Este modelo presenta un comportamiento equivalente al propuesto. La diferencia fundamental aparece para sistemas con radios menores a 10 nm. En este caso aunque el pico de máximo cambio también se encuentra alrededor de 350 nm de longitud de onda de incidencia éste no solo es mas angosto sino que muestra un aumento en temperatura de casi cuatro veces menor que el del modelo sugerido en este trabajo. Sin embargo el comportamiento tiende a parecerse cada vez más tanto en ancho de los picos como en la amplitud de los mismos a medida que el tamaño de la nanopartícula aumenta. Además ambos modelos sugieren que a longitudes de onda mayores la nanopartícula tiende a calentarse cada vez menos.

Se hace evidente que la mayor diferencia entre ambos modelos es el comportamiento que predicen para sistemas con radios de 10 nm o menos, que al igual que la conductividad térmica es el rango de tamaños a los que las consideraciones debidas a las magnitudes de la nanopartícula pierden relevancia.

Al llevar a cabo un análisis de comparación directa entre ambos modelos cuando el radio está fijo y se evalúan con respecto a la longitud de onda se observa que evidentemente para radios de 10 nm el aumento en temperatura predicho por ambos modelos es de casi la mitad pero que al aumentar el tamaño la predicción en este cambio se aproxima bastante mostrando una diferencia de 850°C. La diferencia se hace nula cuando el radio de la nanopartícula es de alrededor de 42 nm lo que implica que hacer uso de cualquiera de los dos modelos va a predecir el mismo cambio en temperatura. Además se observa que a medida que el tamaño aumenta nuestro modelo presenta una menor intensidad con respecto al modelo ya existente, sin embargo dadas las consideraciones que se hacen en este trabajo es posible que el modelo aquí propuesto no sea adecuado para describir el comportamiento de sistemas mucho mayores a radios de 42 nm.

Vale la pena también analizar como cambia la amplitud del cambio en temperatura para longitudes de onda fijas variando el radio de las nanopartículas. Con este propósito se eligieron las longitudes de onda de incidencia de un láser Nd:YAG. Para los radios mas pequeños el modelo propuesto siempre predice un incremento en temperatura mucho mayor que el predicho por el modelo ya existente. Estos resultados dejan ver que a medida que la longitud de onda aumenta la amplitud en el cambio de la temperatura disminuye, este comportamiento es consistente con el que muestra el coeficiente de absorción óptica, pues la nanopartícula absorbe menos a longitudes de onda mayores. Además el modelo propuesto exhibe un desfazamiento en los picos de los 'máximos', un corrimiento que no está presente cuando el modelo se evalúa en función de la longitud de onda. Esto se debe a que en el modelo la única propiedad en que cambia con la longitud de onda en ambos modelos es la sección transversal de absorción mientras que el resto de las características dependen únicamente del tamaño. Lo que implica que al hacer un estudio en la longitud de onda en ambos modelos el resto de los valores fungirán unicamente como un factor de peso en las amplitudes, lo que es también responsable de que el comportamiento sea el mismo.

También se puede concluir de los resultados obtenidos que el cambio en temperatura se comportará de manera lineal a medida que la absorbancia aumenta, en otras palabras mientras más energía absorbe el sistema más se calienta; esto se cumple sin importar el radio del sistema, sin embargo la pendiente que describan será diferente, siendo mucho mayor para radios de 10 nm.

Por ultimo se obtuvo a partir de la expresión de la ecuación de Fick una forma para la difusividad térmica, con la cual se observa como se difunde el calor en la nanopartícula. En este caso existirá un máximo en tamaños al rededor del un radio de 40 nm este resultado deja ver que cuando existe una mayor difusividad en el medio es en el momento en el que ambos modelos lograrán predecir el mismo aumento en temperatura, esto para una longitud de onda de 532 nm. Sin embargo cuando se evalúa es coeficiente de difusividad térmica en función de la longitud de onda (en este caso $R=20$ nm), el sistema tenderá a

difundir cada vez mejor la temperatura, lo que explica el hecho de que a longitudes de onda mayores se logren menores aumentos en la temperatura.

Capítulo 6

Conclusiones

En este capítulo se presenta un análisis detallado de los resultados. Primeramente se discuten no sólo los datos obtenidos mediante las simulaciones del modelo propuesto sino además se discute la relación, las ventajas y desventajas con respecto a utilizar el modelo ya existente. En la segunda sección se discuten los resultados de una metodología experimental que, como problema abierto, podría representar una opción para observar el cambio en temperatura de nanopartículas metálicas por efecto fototérmico.

Como conclusión principal, con este trabajo se logra obtener una expresión analítica para describir cuantitativamente el cambio de temperatura que experimentará una nanopartícula al ser iluminada por un pulso láser y que dé lugar a un intercambio de energía vía el efecto fototérmico para radios de menos de 50 nm, y que hasta el mejor de nuestro conocimiento, no se había reportado. El planteamiento describe los efectos inducidos e interpretados a través de la discretización de los posibles estados de energía. Es decir, toma en cuenta que a escalas nanométricas el comportamiento termodinámico de un sistema se modifica. A manera de prueba de consistencia se utilizó como prueba el modelo macroscópico descrito en [9, 9, 11, 13], mostrando que cuando el tamaño de las nanopartículas es menor a 40 nm de radio, el modelo aquí propuesto (y que se basa en el uso de variable de micro-escala) siempre predice un mayor aumento en la temperatura con

respecto al reportado previamente en la literatura (que utiliza variables macroscópicas). A su vez, mi modelo tiene coincidencia con el comportamiento del modelo de variables macroscópicas cuando las nanopartículas tienen un tamaño de ~ 40 nm. Lo cual podría suponerse un umbral de validez de modelo. Esto último es en razón de que predice un cambio en temperatura menor para tamaños más grandes. Esto es, a esas escalas pierde concordancia con lo observado y con lo que predice el modelo de referencia. Una inferencia inmediata y que ha sido motivo de investigación en los últimos años es que existe un límite en dimensiones a partir del cual la termodinámica en el continuo pierde validez [54]. La tendencia actual es que cuando se utilizan tamaños de nanopartículas de menos de 50 nm de radio se hace uso de la consideración de los efectos debidos a la discretización de los posibles niveles de energía proporciona una mayor precisión en el cálculo de la temperatura [19]. La parte notable del modelo aquí propuesto es que es consistente con las observaciones y cálculos reportados previamente en la literatura [[55],[56],[57],[58]].

El objetivo principal de este trabajo de tesis es el de determinar como será el aumento en temperatura de una nanopartícula por efectos fototérmicos. Partiendo de un modelo en el que el coeficiente de absorción óptica y la conductividad térmica se relacionan como un producto de entre ellas, al observar las magnitudes que estas propiedades alcanzan se puede concluir que el cambio de temperatura se verá mucho más afectado por la manera de absorber del sistema y solo será modulado por la conductividad térmica. Este último es función del radio y muestra un comportamiento constante a partir de radios de 15 nm, lo que da un primer límite a partir del cual se hace necesario considerar los efectos de discretización de los niveles de energía.

El modelo muestra longitudes de onda de incidencia muy específicas para las cuales las nanopartículas presentarán un mayor incremento en la temperatura, siendo las nanopartículas más pequeñas las que se calentarán aún más. Estos rangos están muy bien definidos para cada tamaño y a medida que la nanopartícula es más grande presentará más

de un pico de calentamiento.

Tanto el modelo de referencia como el propuesto en este trabajo muestran un mismo comportamiento cuando se fijan todas las variables y solo se evalúa la longitud de onda. No obstante, el aumento en temperatura para sistemas con radios menores a 42 nm siempre será mayor en el modelo propuesto con respecto al modelo ya existente. A partir de este radio el comportamiento que siguen ambos modelos es el mismo. Esto da un margen desde el cual se pasa de la termodinámica a macroescala a termodinámica en microescala.

El cambio en temperatura dependerá de su relación con la absorbancia, este cambio se relaciona de manera lineal, la cual además tiene a tener el mismo comportamiento a medida que el tamaño del sistema es mayor y la pendiente crecerá si la nanopartícula es más pequeña. Este comportamiento muestra que para radios menores no es necesario una absorción tan grande para alcanzar una mayor temperatura, sin embargo falta un estudio más completo sobre lo que pasará si las nanopartículas son aún más pequeñas, pues la tendencia muestra que a medida que el radio tiende a cero se podría obtener un aumento infinito en temperatura, el cual es evidentemente, un error de cálculo.

Los resultados de este proyecto proporcionan una herramienta para definir tanto el rango de tamaños como de longitudes de onda con los que se hará incidir a la nanopartícula, la cual puede ser utilizada para favorecer (o evitar) el calentamiento de un sistema de nanopartículas reales.

Con el método propuesto se logra obtener, en función del tamaño, los parámetros requeridos para determinar el cambio en temperatura de un sistema, definiendo un límite a partir del cual es necesario hacer una adaptación de la termodinámica en continuo y cuando se hace necesario considerar que existe un efecto por la discretización de los posibles niveles de energía. No obstante, es de notar que este método proporciona un límite superior en tamaño más es necesario determinar cual es el tamaño mínimo en el que este procedimiento de cálculo de cambio en temperatura sigue siendo válido, lo que queda fuera del alcance de este trabajo pero que da un ejemplo del trabajo a realizar.

Bibliografía

- [1] J. B. J. Fourier, *Théorie Analytique de la Chaleur*. Chez Firmin Didot. English translation: A. Freeman, *The Analytical Theory of Heat* (1878).
- [2] V. Juvé, M. Scardamaglia, P. Maioli, A. Crut, S. Merabia, L. Joly, N. Del Fatti, and F. Vallée, “Cooling dynamics and thermal interface resistance of glass-embedded metal nanoparticles,” *Phys. Rev. B*, vol. 80, p. 195406, 2009.
- [3] S. Xie, . Enrique Iglesia, , and A. T. Bell*, “Effects of temperature on the raman spectra and dispersed oxides,” *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 105, no. 22, pp. 5144–5152, 2001.
- [4] H. Mizuno, K. Makita, and K. Matsubara, “Electrical and optical interconnection for mechanically stacked multi-junction solar cells mediated by metal nanoparticle arrays,” *Applied Physics Letters*, vol. 101, no. 19, 2012.
- [5] E. V. Efremov, F. Ariese, and C. Gooijer, “Achievements in resonance raman spectroscopy: Review of a technique with a distinct analytical chemistry potential,” *Analytica Chimica Acta*, vol. 606, no. 2, pp. 119 – 134, 2008.
- [6] S. M. Stavis, J. Geist, and M. Gaitan, “Separation and metrology of nanoparticles by nanofluidic size exclusion,” *Lab Chip*, vol. 10, 2010.
- [7] X. Huang and M. A. El-Sayed, “Plasmonic photo-thermal therapy (pqtt),” *Alexandria Journal of Medicine*, vol. 47, no. 1, pp. 1 – 9, 2011.

-
- [8] Y. Xia, H. Yang, and C. T. Campbell, “Nanoparticles for catalysis,” *Accounts of Chemical Research*, vol. 46, no. 8, 2013.
- [9] M. Selmke, A. Heber, M. Braun, and F. Cichos, “Photothermal single particle microscopy using a single laser beam,” *Applied Physics Letters*, vol. 105, no. 1, 2014.
- [10] M. Terazima, H. N., S. E. Braslavsky, A. Mandelis, S. E. Bialkowski, G. Diebold, R. J. D. Miller, and A. Tam, “Quantities, terminology and simbols in photothermal and related spectrocopies,” *Pure Applied Chemmestry*, vol. 76, no. 6, pp. 1083–1118, 2004.
- [11] M. Selmke, M. Braun, and F. Cichos, “Gaussian beam photothermal single particle microscopy,” *Journal of the Optical Society of America A*, vol. 29, no. 10, pp. 2237–2241, 2012.
- [12] M. Selmke, M. Braun, and F. Cichos, “Photothermal single-particle microscopy: Detection of a nanolens,” *ACS Nano*, vol. 6, no. 3, pp. 2741–2749, 2012.
- [13] “Theory of photothermal detection.” https://www.uni-leipzig.de/~physik/mona_photothermal_microscopy.html. Accessed: 2016-01-26.
- [14] S. Hashimoto, D. Werner, and T. Uwada, “Studies on the interaction of pulsed lasers with plasmonic gold nanoparticles toward light manipulation, heat management, and nanofabrication,” *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, vol. 13, no. 1, pp. 28 – 54, 2012.
- [15] S. J. Henley, M. J. Beliatis, V. Stolojan, and S. R. Silva, “Laser implantation of plasmonic nanostructures into glass,” *Nanoscale*, vol. 5, no. 1054, p. 054–105, 2013.
- [16] R. J. Peláez, T. Kuhn, C. E. Rodríguez, and C. N. Afonso, “Dynamics of laser induced metal nanoparticle and pattern formation,” *Applied Physics Letters*, vol. 106, no. 6, p. 5pp, 2015.

-
- [17] V. Resta, J. Siegel, J. Bonse, J. Gonzalo, C. N. Afonso, E. Piscopiello, and G. Van Tenedeloo, “Sharpening the shape distribution of gold nanoparticles by laser irradiation,” *Journal of Applied Physics*, vol. 100, no. 8, p. 6pp, 2006.
- [18] C. Rodríguez, R. Peláez, C. Afonso, S. Riedel, P. Leiderer, D. Jimenez-Rey, and A. Climent-Font, “Plasmonic response and transformation mechanism upon single laser exposure of metal discontinuous films,” *Applied Surface Science*, vol. 302, pp. 32 – 36, 2014.
- [19] J. Gemmer, M. Michel, and G. Mahler, *Quantum Thermodynamics: Emergence of thermodynamics behavior within composite quantum systems*. Springer, 2009.
- [20] G. Mie, “Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen,” *Ann. Phys.*, vol. 25, no. 377, 1908.
- [21] C. F. Bohren and D. R. Huffman, *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*. John Wiley and Sons, 2009.
- [22] C. García-Segundo, M. Villagrán-Muñiz, S. Muhl, and J.-P. Connerade, “Initial considerations on the relationship between the optical absorption and the thermal conductivity in dielectrics,” *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 43, no. 255403, p. 7pp, 2010.
- [23] J. D. Walecka, *Fundamentals of Statistical Mechanics: Manuscript and Notes of Felix Bloch*. Imperial College Press, 2000.
- [24] A. Hattori, H. Yamaguchi, Y. J., Y. Matsuoka, S. Kanki, T. Fukuzawa, T. Miwa, M. Toyama, M. Tokeshi, and T. Kitamori, “Practical studies on compact photothermal lens spectroscopy detection system with micro chemical chip,” in *7th International Conference on Miniaturized Chemical and Biochemical Analysis Systems* (M. Allen Northrup, K. Jensen, and D. J. Harrison, eds.), pp. 359–362, Oct. 2003.

- [25] W. Zhang, Q. Li, L. Meng, and M. Qiu, “Universal scaling behavior of the temperature increase of a heat nanoparticle on a substrate,” *Journal of Nanophotonics*, vol. 9, p. 093046, Oct 2015.
- [26] B. Sharma, R. R. Frontiera, A.-I. Henry, E. Ringe, and R. P. Van Duyne, “Sers: Materials, applications, and the future.,” *Materials Today*, vol. 15, pp. 16–25, 2012.
- [27] E. C. L. Ru and P. G. Etchegoin, “Chapter 1 - a quick overview of surface-enhanced raman spectroscopy,” in *Principles of Surface-Enhanced Raman Spectroscopy* (E. C. L. Ru and P. G. Etchegoin, eds.), pp. 1 – 27, Amsterdam: Elsevier, 2009.
- [28] F. Tian, F. Bonnier, A. Casey, A. E. Shanahan, and H. J. Byrne, “Surface enhanced raman scattering with gold nanoparticles: effect of particle shape,” *Anal. Methods*, vol. 6, pp. 9116–9123, 2014.
- [29] G. Lucazeau, “Effect of pressure and temperature on raman spectra of solids: anharmonicity,” *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 34, no. 7-8, pp. 478–496, 2003.
- [30] X. Huang and M. A. El-Sayed, “Gold nanoparticles: Optical properties and implementations in cancer diagnosis and photothermal therapy,” *Journal of Advanced Research*, vol. 1, no. 1, pp. 13 – 28, 2010.
- [31] “Selective cell targeting with light-absorbing microparticles and nanoparticles,”
- [32] X. Huang, P. K. Jain, I. H. El-Sayed, and M. A. El-Sayed, “Determination of the minimum temperature required for selective photothermal destruction of cancer cells with the use of immunotargeted gold nanoparticles,” *Photochemistry and Photobiology*, vol. 82, no. 2, pp. 412–417, 2006.
- [33] “New dynamic modes in selective cancer nanomedicine.” <https://www.rose-hulman.edu/academics/academic-departments/physics-optical-engineering/dr-renat-letfullin.aspx>. Accessed: 2016-01-30.

-
- [34] F. J. M. de León Mármol, “Síntesis de nanopartículas de oro por tratamiento térmico con láser,” Master’s thesis, Universidad Nacional Autónoma de México, 2016.
- [35] S.-A. C., “Real-time study of gold nanoparticles formation by pulsed laser annealing,” International Conference on Laser Ablation, 2015.
- [36] G. M. Luna, “Reflectividad de coloides turbios: Teoría-experimento,” Master’s thesis, Universidad Nacional Autónoma de México, 2015.
- [37] M. A. García, “Surface plasmons in metallic nanoparticles: fundamentals and applications,” *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 44, no. 283001, p. 20pp, 2011.
- [38] H. P. Breuer and F. Petruccione, *The Theory of Open Quantum Systems*. University Press Press, Oxford, 2002.
- [39] F. Shibata, Y. Takahashi, and N. Hashitsume, “A generalized stochastic liouville equation. non-markovian versus memoryless master equations,” *Journal of Statistical Physics*, vol. 17, no. 4, pp. 171–187.
- [40] S. Chaturvedi and F. Shibata, “Time-convolutionless projection operator formalism for elimination of fast variables. applications to brownian motion,” *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*, vol. 35, no. 3, pp. 297–308.
- [41] J. Gemmer, M. Michel, and G. Mahler, “Projective approach to dynamical transport,” vol. 784, pp. 227–240, 2009.
- [42] J. L. Lebowitz and E. H. Lieb, “Existence of thermodynamics for real matter with coulomb forces,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 22, pp. 631–634, 1969.
- [43] M. Hartmann, G. Mahler, and O. Hess, “Existence of temperature on the nanoscale,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 93, p. 080402, Aug 2004.

-
- [44] R. Steinigeweg, H.-P. Breuer, and J. Gemmer, “Transition from diffusive to ballistic dynamics for a class of finite quantum models,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 99, p. 150601, 2007.
- [45] C. Jarzynski, “Equilibrium free-energy differences from nonequilibrium measurements: A master-equation approach,” *Phys. Rev. E*, vol. 56, 1997.
- [46] C. Jarzynski, “Hamiltonian derivation of a detailed fluctuation theorem,” *Journal of Statistical Physics*, vol. 98, no. 1.
- [47] C. Jarzynski, “Nonequilibrium equality for free energy differences,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 78, 1997.
- [48] S. Mukamel, “Quantum extension of the jarzynski relation: Analogy with stochastic dephasing,” *Physical Review Letters*, vol. 90, no. 170604, p. 3pp, 2003.
- [49] E. Barrera, “On the sesquicentennial of fick’s laws of diffusion,” *Nat Struct Mol Biol*, vol. 12, no. 208, 2005.
- [50] SCHOTT, *Optical Glass Data sheet.*, 07 2015.
- [51] L. B. Scaffardi and J. O. Tocho, “Size dependence of refractive index of gold nanoparticles,” *Nanotechnology*, vol. 17, no. 5, p. 1309, 2006.
- [52] Y. Lu, L. Wang, D. Chen, and G. Wang, “Determination of the concentration and the average number of gold atoms in a gold nanoparticle by osmotic pressure,” *Langmuir*, vol. 28, no. 25, pp. 9282–9287, 2012.
- [53] H. S. Robertson, *Statistical Thermophysics*. Prentice-Hall, 1993.
- [54] S. R., B. H-P., and G. J., “Transition from difussive to ballistic dynamics for a class of finite quantum modes,” *Physical Review Letters*, vol. 99, no. 150601, p. 4pp, 2007.
- [55] A. O. Govorov and H. H. Richardson, “Generating heat with metal nanoparticles,” *Nano Today*, vol. 2, no. 1, pp. 30 – 38, 2007.

-
- [56] P. K. Jain, I. H. El-Sayed, and M. A. El-Sayed, “Au nanoparticles target cancer,” *Nano Today*, vol. 2, no. 1, pp. 18 – 29, 2007.
- [57] W. Kim, R. Wang, and A. Majumdar, “Nanostructuring expands thermal limits,” *Nano Today*, vol. 2, no. 1, pp. 40 – 47, 2007.
- [58] J. Lee and N. A. Kotov, “Thermometer design at the nanoscale,” *Nano Today*, vol. 2, no. 1, pp. 48 – 51, 2007.