



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

FABRICACIÓN, ESTUDIO TEÓRICO-NUMÉRICO Y
CARACTERIZACIÓN ÓPTICA INTEGRAL DE SISTEMAS
HÍBRIDOS A BASE DE SONOGELES DE SiO_2 Y
NANOPARTÍCULAS METÁLICAS DE Au Y Ag

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

F Í S I C O

P R E S E N T A:

MIGUEL ÁNGEL ALCÁNTARA RODRÍGUEZ



TUTOR:
DR. OMAR GUILLERMO MORALES SAAVEDRA

CIUDAD UNIVERSITARIA, Cd. Mx., 2016



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Hoja de Datos del Jurado

1. Datos del alumno

Alcántara
Rodríguez
Miguel Angel
58770647
Universidad Nacional Autónoma de
México
Facultad de Ciencias
Física
301168670

2. Datos del tutor

Dr.
Omar Guillermo
Morales
Saavedra

3. Datos del sinodal 1

Dr.
Juan Adrián
Reyes
Cervantes

4. Datos del sinodal 2

Dr.
Jesús
Garduño
Mejía

5. Datos del sinodal 3

M. en C.
José Luis
del Río
Valdés

6. Datos del sinodal 4

M. en C.
José Luis
Pérez
Mazariego

7. Datos del trabajo escrito

Fabricación, estudio teórico-numérico y caracterización óptica integral
de sistemas híbridos a base de sonogel de SiO_2 y nanopartículas
metálicas de Au y Ag
81 p
2016

Dedicado a mi madre, *Josefina Rodríguez García*.

AGRADECIMIENTOS

- **Dr. Omar Guillermo Morales Saavedra** (CCADET-UNAM): Por su tutoría durante toda la realización de este trabajo, así como la ayuda en las mediciones del SHG.
- **Dr. José Ocotlán Flores Flores** (CCADET-UNAM): Por facilitar el quipo para la preparación de los sonogees.
- **M. en C. José Guadalupe Bañuelos Muñeton** (CCADET-UNAM): Por su colaboración con la microscopía AFM.
- **Dra. María Ester Mata Zamora** (CCADET-UNAM): Por su guía y ayuda con el equipo Raman.
- **Dr. Antonio Alfonso Rodríguez Gonzales** (CCADET-UNAM): Por su colaboración y por facilitar el arreglo experimental del Z-Scan.
- **Dr. Rodolfo Zanella Specia y Quim. Viridiana Maturano Rojas** (CCADET-UNAM): Por preparar y facilitar las nanopartículas utilizadas.
- **Instituto de Investigaciones en materiales de la UNAM**, en donde se realizó la difracción de rayos X.
- A la Dirección General de Asuntos del Personal Académico (DGAPA) de la UNAM y al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT), por el financiamiento brindado vía el proyecto: IG100713 a cargo del Dr. Omar G. Morales Saavedra.

TABLA DE CONTENIDO

Resumen	III
<u>1 Introducción</u>	1
1.1 Referencias y bibliografía	3
<u>2 Estudios teóricos de las propiedades ópticas de nanopartículas metálicas (au y ag) I: Óptica lineal</u>	4
2.1 Respuesta óptica de las nanopartículas metálicas	4
2.2 Función dieléctrica de las nanopartículas de metales nobles	6
2.3 Absorción lineal en nanocompositos a base de nanopartículas de metales nobles	10
2.3.1 Efectos de los parámetros de composición en la absorción lineal de nanocompositos a base de nanopartículas metálicas (Au y Ag)	13
2.4 Referencias y bibliografía	18
<u>3 Estudios teóricos de las propiedades ópticas de nanopartículas metálicas (Au y Ag) II: Óptica no-lineal</u>	20
3.1 Introducción y principios elementales de la Óptica no-lineal	20
3.1.1 Generación del segundo armónico óptico.	23
3.1.2 Efecto Kerr óptico.	28
3.2 Efectos de ONL en nanocompositos a base de NPMs (Au y Ag).	30
3.3 Referencias y bibliografía	33
<u>4 Preparación y caracterización estructural básica de los sistemas sonogel SiO₂:Au y SiO₂:Ag</u>	35
4.1 Síntesis de sonogeles de SiO ₂ libres de catalizadores.	35
4.2 Nanopartículas metálicas usadas como agentes dopantes	38
4.3 Dopaje del sonogel con nanopartículas metálicas de Au y Ag	39
4.4 Caracterización estructural de los sonogeles híbridos en monolito	40
4.5 Caracterización morfológica de los híbridos en películas delgadas (PSGH)	42
4.6 Referencias y bibliografía	43

<u>5</u>	<u>Caracterización espectroscópica de los sistemas sonogel SiO₂:Au y SiO₂:Ag</u>	45
5.1	Espectroscopia Infrarroja	45
5.2	Espectroscopia de absorción UV-Visible	47
5.2.1	Espectroscopia de absorción UV-Visible de los sistemas SiO ₂ :Au y SiO ₂ :Ag en monolito	48
5.2.2	Espectroscopia de absorción UV-Visible de los sistemas SiO ₂ :Au y SiO ₂ :Ag en película delgada	53
5.3	Espectroscopia de foto-luminiscencia (fluorescencia)	54
5.4	Espectroscopia Raman	56
5.5	Referencias y bibliografía	58
<u>6</u>	<u>Caracterización óptica no-lineal de los sistemas sonogel SiO₂:Au y SiO₂:Ag</u>	59
6.1	Medición y calibración del segundo armónico óptico (efectos no-lineales de segundo orden)	59
6.2	La técnica Z-Scan (Barrido en Z)	63
6.3	Caracterización óptica no lineal de tercer orden por medio de la técnica Z-Scan	66
6.4	Referencias y bibliografía	69
	<u>Conclusiones</u>	70
	<u>Apéndice A</u>	73
A.1	Automatización del cálculo del coeficiente de absorción lineal para nanocompositos.	73
A.2	Código del programa AbsNPMs.c	75
A.3	Referencias y Bibliografía	77
	<u>Apéndice B</u>	78
B.1	Preparación de las AuNPs/SiO ₂ y AgNPs/SiO ₂	78

Resumen

La presente tesis se puede colocar en un marco teórico-experimental, ya que se logró la fabricación por medio de metodologías fisico-químicas de nanocompositos de $\text{SiO}_2\text{:Au}$ y $\text{SiO}_2\text{:Ag}$, realizándose una caracterización morfológica-estructural básica de estos materiales así como un estudio óptico integral mediante diversas técnicas espectroscópicas, de óptica lineal y no-lineal. Asimismo, se investigaron de forma teórica las propiedades ópticas de los sistemas híbridos desarrollados; específicamente se desarrollaron simulaciones numéricas para evaluar los coeficientes de absorción lineal de estos nanocompositos centrándose en la resonancia del plasmon superficial (RPS) de las nanopartículas implementadas, y en los efectos que tienen sobre ella los parámetros de composición/estructurales de los híbridos. La preparación de la matriz anfitriona de los sistemas híbridos (a base de SiO_2) se realizó vía la ruta sonogel libre de catalizadores; los nanocompositos fueron fabricados dopando el sonogel en la fase *sol* con una suspensión acuosa de nanopartículas cuasi-esféricas (NPMs) de Au y Ag. Mediante este método de preparación se lograron obtener monolitos y películas delgadas híbridas con propiedades ópticas y mecánicas adecuadas para su caracterización. Mediante difracción de rayos X se obtuvo evidencia de la integración de las nanopartículas dentro de la red vítrea del sonogel formando estructuras $\text{SiO}_2\text{:NPMs}$ a nivel mesoscópico. Mediante espectroscopia de transmisión de infrarrojo (FTIR) se comprobó la alta pureza química de los nanocompositos desarrollados, lograda por la alta afinidad química existente entre las NPMs utilizadas (también soportadas sobre nanopartículas de SiO_2) y el ambiente sonogel. Los espectros de absorción, tanto de los sistemas híbridos como de las NPMs prístinas en suspensión acuosa revelaron la presencia de una sola banda de absorción, la cual es asociada a la RPS, siendo congruentes con las predicciones teóricas para nanopartículas individuales del mismo tamaño, estructura, e inmersas en el mismo medio dieléctrico. En concordancia con las teorías disponibles en la literatura, las mediciones de fotoluminiscencia en el visible e infrarrojo mostraron un mejoramiento de la emisión de las moléculas de SiO_2 originado por la RPS de las NPMs. El estudio de las propiedades ópticas no-lineales de los nanocompositos fabricados se realizó mediante experimentos de generación del segundo armónico óptico (SHG, @ 1064 nm), a pesar de la centrosimetría propia de los nanocompositos desarrollados se obtuvieron señales de SHG (@ 532 nm) fácilmente cuantificables para todas las muestras en monolito analizadas, comprobando sin ambigüedad alguna la actividad óptica no-lineal de segundo orden de estas heteroestructuras híbridas. Particularmente en los sistemas $\text{SiO}_2\text{:Au}$ la actividad del SHG detectada es del mismo orden de magnitud a la obtenida por un monocristal de cuarzo- α estándar. También se logró caracterizar las películas delgadas híbridas mediante la implementación de la técnica de Z-Scan con un láser continuo (@ 632.8 nm), los resultados obtenidos mediante esta técnica para el índice de refracción no lineal n_2 y para el coeficiente de absorción no-lineal β , confirman una considerable actividad no-lineal de tercer orden para ambos tipos de nanocompositos.

1 Introducción

El estudio de las propiedades ópticas de nanopartículas metálicas generalmente se realiza en forma de suspensiones (o coloides), ya sea acuosas o en otras sustancias/disolventes como el Tolueno, la principal característica óptica de estas preparaciones de nanopartículas es un color totalmente distinto al de los correspondientes metales en bulto; en estas condiciones, las nanopartículas tienden a agregarse con el tiempo dando lugar a que se pierdan sus propiedades ópticas prístinas. Otra forma de manipular a las nanopartículas metálicas para sus estudios ópticos, alternativa a los coloides, es su encapsulamiento en matrices vítreas (generalmente dieléctricas) para formar materiales híbridos del tipo inorgánico-inorgánico, a estos sistemas se les conoce como nanocompositos o heteroestructuras nanoestructuradas, en los cuales el encapsulamiento limita la movilidad de las nanopartículas y por ende, su tendencia a aglomerarse. Sin embargo, las propiedades ópticas de estos compuestos nanoestructurados son, en general, distintas a las de sus constituyentes por separado y dependen de la forma en que se integran para formar el nuevo material híbrido. No obstante, estos sistemas híbridos presentan las propiedades benéficas de ambos constituyentes, como lo son: mayor maleabilidad en la preparación de las muestras en varios tipos de formatos (pastillas con forma geométrica deseada, películas delgadas, etc.); propiedades ópticas “exóticas” o especiales brindadas por las nanopartículas metálicas que actúan como dopantes, mayor resistencia/protección mecánica y térmica brindada por la matriz anfitriona, etc. Información detallada sobre una amplia cantidad de nanocompositos y sobre su estructuración y fabricación se puede encontrar en la literatura especializada [1]. En efecto, una forma común de preparación de nanocompositos es implementando matrices de óxidos metálicos, tales como el TiO_2 o metaloides como el SiO_2 , la forma más práctica de sintetizar este tipo de vidrios es por el método sol-gel, detalles de este método de síntesis de pueden también encontrar ampliamente en la literatura [2].

Para sintetizar una matriz amorfa (vítrea) vía la ruta sol-gel se parte de una mezcla de agua y precursores moleculares de algún metal, tales como los alcóxidos, $M(OR)_m$, donde M es un metal ó metaloide, m es la valencia del metal y R es el grupo alquilo: C_nH_{2n+1} ; la hidrólisis de los precursores y la polimerización por condensación de los productos hidrolizados conducen a la formación de un *sol* compuesto por partículas nanométricas con la composición deseada. Debido a que el agua y los alcóxidos son inmiscibles, normalmente se tiene que agregar algún tipo de alcohol (etanol ó metanol) como solvente común, la hidrólisis y condensación se pueden acelerar usando también catalizadores ácidos. Después de las reacciones de condensación ocurre la *gelación*, en la que las partículas del *sol* forman una red tridimensional dando lugar a un *gel*.

El siguiente paso es el secado del gel, consiste en la eliminación de la fase líquida del gel para formar monolitos del material deseado, la evaporación del solvente resulta en un *xerogel* que es una red con una alta porosidad, durante este proceso pueden originarse grietas debido a las fuerzas capilares en la interface vapor/líquido, la extracción del solvente eliminando la interface líquido/vapor forma un *aerogel* en el que el tamaño de los poros de la red es mayor que en el *xerogel*. Opcionalmente, un tratamiento térmico (sinterizado) a temperatura mayor a la ambiente produce un vidrio denso. Otra alternativa para crear las matrices vítreas necesarias en la fabricación de nanocompositos híbridos es la ruta química conocida como sonólisis, que puede producir matrices sonogel, esta es también una ruta sol-gel en la que solo se emplea agua y los alcóxidos antes mencionados; induciendo las reacciones químicas necesarias por medio de energía ultrasónica. De esta forma se pueden obtener nanocompositos con alta pureza química y óptica dada la supresión de catalizadores y otros alcoholes utilizados por otras metodologías sol-gel tradicionales [3].

En la fase *sol* del proceso es posible la integración de especies dopantes con funciones ópticas; durante la gelación, los dopantes quedan encapsulados en la matriz, formando así, después del secado del gel, los materiales híbridos deseados. Como se mencionó, la parte vítrea aporta resistencia mecánica, térmica y manejabilidad de las muestras en un formato específico; mientras que las nanopartículas metálicas que han sido utilizadas como agentes dopantes aportan las propiedades ópticas deseadas.

Por otra parte, nanopartículas metálicas de Ag, Au y Cu han sido ya utilizadas como agentes dopantes para fabricar materiales híbridos inorgánico-inorgánico a base de SiO₂ con propiedades ópticas no lineales tales como la generación del segundo armónico óptico (GSA, SHG en inglés). En la literatura se mencionan dos metodologías para la fabricación de estos nanocompositos: 1) Por medio de métodos físicos para incrustar nanopartículas en matrices vítreas (como la implantación de iones), comúnmente utilizados para preparar películas delgadas y 2) métodos químicos vía rutas sol-gel que permiten la obtención tanto de monolitos híbridos como de películas delgadas. Una ventaja es que por la vía sol-gel se pueden sintetizar al mismo tiempo la matriz vítrea y las nanopartículas, síntesis *in-situ*, o mediante el dopaje durante la fase *sol* con una solución coloidal de las nanopartículas consideradas, síntesis *ex-situ*; ambos métodos sol-gel presentan una ventaja sobre los métodos físicos de preparación de nanocompositos, esta es, que la preparación y el procesamiento de las muestras se realiza en condiciones normales de laboratorio (a temperatura y presión ambiente), sin la necesidad de implementar equipos costosos.

El objetivo del presente trabajo de tesis es implementar la síntesis *ex-situ* de materiales híbridos a base de SiO₂ y de nanopartículas metálicas (Ag y Au), implementando la vía sonogel libre de catalizadores; así como realizar una caracterización óptica integral de dichos materiales. Para lograr esto, en el Capítulo 2 y 3 se realiza una investigación teórica preliminar de las principales propiedades ópticas lineales y no-lineales, respectivamente, de las nanopartículas metálicas dispuestas a utilizar en este trabajo; así como de los materiales híbridos dieléctrico:nanopartículas. De esta forma se sientan las bases para un mejor entendimiento de las propiedades ópticas que exhiben este tipo de nanocompositos y se provee una referencia con la cual comparar los resultados experimentales. En el Capítulo 4 de este trabajo se expone detalladamente los métodos y arreglos experimentales implementados para la preparación de

nuestras muestras híbridas, tanto en formato de bulto como de película delgada; además, se expone también su caracterización estructural y morfológica mediante las técnicas de difracción de rayos X y microscopía de fuerza atómica. En el Capítulo 5 se presentan los resultados experimentales concernientes a la caracterización óptica básica de los sistemas híbridos, realizada mediante distintas técnicas espectroscópicas: absorción UV-Vis, fotoluminiscencia en el visible y en infrarrojo, y espectroscopia de transmisión de infrarrojo (FTIR). Como se verá, la actividad electrónica de las nanopartículas de Au y Ag juegan un papel principal en la respuesta óptica de los nanocompositos estudiados, mientras que la matriz de SiO₂ actúa básicamente como un sistema de encapsulamiento sin alterar significativamente a las propiedades ópticas de sus huéspedes. Por último, en el Capítulo 6 se realiza una caracterización de las muestras con técnicas de óptica no-lineal, midiendo la generación del segundo armónico óptico y las propiedades de absorción y refracción no-lineales, con la técnica de Z-Scan.

De esta forma, en este trabajo de tesis se brinda un panorama general tanto del proceso de fabricación físico-químico de sistemas nanoestructurados a base de sonogeles de SiO₂ dopados con nanopartículas de metales nobles (en formato de bulto y de película delgada), como de su estudio teórico y experimental para la comprensión de sus propiedades ópticas lineales y no-lineales.

1.1 Referencias y bibliografía

- [1] *NOBLE METAL-BASED COMPOSITE NANOMATERIALS*. HUI LIU, YAN FENG, DONG CHEN, CHENGYIN LI, PENGLEI CUIA AND JUN YANG. 3, 2015, J. MATER. CHEM. A, PÁG. 3182.
- [2] **C.J. BRINKER, G.W. SCHERER.** *SOL-GEL SCIENCE: THE PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOL-GEL PROCESSING*. BOSTON : ACADEMIC PRESS, 1991.
- [3] *SONOGELS AND DERIVED MATERIALS*. EDUARDO BLANCO, LUIS ESQUIVIAS. 13, 1999, APPL. ORGANOMETAL. CHEM, PÁG. 399

2 Estudios teóricos de las propiedades ópticas de nanopartículas metálicas (Au y Ag) I: Óptica lineal

2.1 Respuesta óptica de las nanopartículas metálicas

La respuesta óptica de una esfera de cualquier tamaño y composición que se encuentra inmersa en un medio dieléctrico fue primeramente calculada por G. Mie. Él calculó las componentes de los vectores del campo electromagnético de la onda dispersada en forma de series infinitas, mediante la solución de las ecuaciones de Maxwell que describen el campo que surge de una onda electromagnética plana que incide sobre una superficie esférica, a través de la cual las propiedades del medio cambian abruptamente. Los cálculos y una explicación detallada pueden ser encontrados en la literatura [1]. Como resultado de este tratamiento se obtiene una expresión para la sección transversal de extinción Q_{ext} de una partícula esférica conductora, definida como la razón entre la tasa de disipación de energía (por absorción y esparcimiento) y la tasa a la cual la energía está incidiendo sobre una sección transversal de área unitaria; de igual forma se definen para la energía disipada por absorción y esparcimiento, Q_{abs} y Q_{esp} , siendo $Q_{\text{ext}} = Q_{\text{abs}} + Q_{\text{esp}}$.

La Q_{ext} está dada, por la teoría de Mie, en forma de una serie infinita y está determinada por los coeficientes de expansión de las componentes del campo, que a su vez depende tanto del diámetro de la esfera como del índice de refracción de ésta (a la frecuencia ω de la onda incidente) y del medio en que se encuentra inmersa.

Especialmente para nanopartículas metálicas grandes, es decir, de dimensiones mayores o comparables con la longitud de onda de la luz incidente, la formula de Mie para la Q_{ext} concuerda bien con las observaciones experimentales (para tamaños desde algunas decenas de nanómetros hasta micras), pero falla al describir los efectos del tamaño observados en la respuesta óptica de nanopartículas metálicas cuyos radios son solo de algunos nanómetros, es decir, nanopartículas pequeñas.

En el caso de nanopartículas pequeñas, con dimensiones $\ll \lambda$, donde λ es la longitud de onda de la luz incidente, se puede adoptar la llamada aproximación cuasi-estática. En esta situación, la interacción del campo \mathbf{E} incidente con las diferentes partes de la nanopartícula, se considera

instantánea; es decir, se considera que el campo es uniforme (longitudinal) dentro de la escala de tamaño de la partícula, pero dependiente del tiempo. De esta forma, el problema se reduce al de una esfera inmersa en un campo uniforme (*i.e.* $\nabla \times \mathbf{E} = 0$) [2, 3]. Esta aproximación es válida para nanopartículas de radio R que cumplen con la condición: $2R \leq \lambda/10$ [4], dentro del rango de excitación espectral $200 \text{ nm} < \lambda < 1000 \text{ nm}$, que corresponde a diámetros de nanopartículas menores a 20 nm. Además, en este caso se puede despreciar la disipación de energía debida al esparcimiento, así como la respuesta magnética de la nanopartícula metálica [3].

Por otra parte, cuando una nanopartícula metálica se encuentra inmersa en un medio dieléctrico, surge una resonancia morfológica como resultado del mismo, este fenómeno se conoce como resonancia de plasmon superficial (RPS), de forma intuitiva se puede explicar como un movimiento del gas de electrones de conducción provocado por la acción de un campo electromagnético que actúa sobre ella; en la aproximación cuasi-estática, todos los electrones “sienten” el mismo campo y oscilan colectivamente como un dipolo eléctrico. Ese fenómeno, característico de cada nanopartícula determina sus propiedades ópticas, lineales y no-lineales. Desde un punto de vista cuántico, la RPS corresponde a transiciones electrónicas coherentes provocando fluctuaciones en la densidad de electrones, sin embargo la RPS puede ser formalizada también de la forma clásica.

En el caso particular de una nanopartícula metálica esférica (NPM) rodeada por un medio dieléctrico homogéneo y transparente, bajo la aproximación cuasi-estática, la solución de la ecuación de Laplace con las condiciones de continuidad en la interface metal/dieléctrico lleva a la siguiente ecuación [5]:

$$\mathbf{E}_1 = \frac{3\varepsilon_d}{(\varepsilon + 2\varepsilon_d)} \mathbf{E}_0, \quad (1)$$

donde \mathbf{E}_1 es el campo dentro de la partícula (campo eléctrico local) y \mathbf{E}_0 es el campo externo aplicado; ε y ε_d son las funciones dieléctricas de la NPM y del medio dieléctrico, respectivamente; estas funciones son, en general, funciones complejas y dependen de la frecuencia del campo ω . Se define el factor de campo local como:

$$f(\omega) = \frac{\mathbf{E}_1}{\mathbf{E}_0} = \frac{3\varepsilon_d}{(\varepsilon + 2\varepsilon_d)}. \quad (2)$$

Se puede observar que $|f|$ tiene un comportamiento resonante en $\omega = \omega_{RPS}$ para la cual $|\varepsilon + 2\varepsilon_d| = 0$, es decir, a esta frecuencia, el campo local es máximo; esta resonancia corresponde a la RPS y normalmente se indica con la longitud de onda de la luz incidente sobre las nanopartículas para la cual se da la resonancia: λ_{RPS} . Como se puede notar, la RPS depende de las funciones dieléctricas del medio transparente, en la mayoría de los casos se puede tomar como real y constante; pero también depende de la función dieléctrica de la NPM, la cual tiene otro comportamiento. La condición de la resonancia RPS se puede expresar como:

$$\left| \varepsilon_1(\omega_{RPS}) + 2\varepsilon_d + i\varepsilon_2(\omega_{RPS}) \right| = 0, \quad (3)$$

donde ε_1 y ε_2 son la parte real e imaginaria de la función dieléctrica de la NPM, si $\varepsilon_2 = 0$ o si es poco dispersiva (*i.e.* $\partial\varepsilon_2/\partial\omega \approx 0$) alrededor de ω_{RPS} , la condición de resonancia se simplifica a la siguiente ecuación [5]

$$\varepsilon_1(\omega_{RPS}) = -2\varepsilon_d. \quad (4)$$

La ecuación (4) determina a λ_{RPS} , por lo tanto, para calcular su valor es necesario conocer $\varepsilon_2(\omega)$ al menos dentro del intervalo en el que se puede esperar su valor. Experimentalmente se ha observado que los coloides de Au y Ag presentan colores característicos diferentes a los de los mismos metales en formato de bulto, esto evidencia el hecho de que la energía absorbida por las oscilaciones del gas de electrones, y que es responsable de la RPS [6], provoca una banda de absorción bien definida dentro del intervalo visible del espectro electromagnético. A través de espectroscopia de absorción aplicada a sustancias coloidales de Au y Ag, se ha observado que la banda de absorción provocada por la RPS cae dentro de la región verde del espectro (500-540 nm) para el Au y en el azul (~400 nm) para la Ag [7]. Con estos hechos se puede verificar, en cada caso, la validez de la hipótesis que lleva a la ecuación (4); consecuentemente se puede calcular λ_{RPS} , para esto es necesario contar con una expresión analítica de $\varepsilon_1(\omega)$ o una colección representativa de medidas experimentales.

2.2 Función dieléctrica de las nanopartículas de metales nobles

En los metales nobles (Au, Ag y Cu) en bulto, la función dieléctrica $\varepsilon(\omega)$, o permitividad relativa a la frecuencia ω , puede ser dividida en dos contribuciones, una correspondientes a la respuesta de los electrones libres o de conducción ante un campo electromagnético incidente, denotada como ε^l y otra debida a las transiciones foto-excitadas de los electrones enlazados de las capas electrónicas internas a la banda de conducción (transiciones interbanda), denotada como ε^{ib} . De esta forma la función dieléctrica se expresa como [5]:

$$\varepsilon = \varepsilon^l + \varepsilon^{ib}. \quad (5)$$

Los electrones en la capa de conducción siguen un comportamiento cuasi-libre y su contribución a la función dieléctrica puede ser descrita de forma clásica por el modelo de Drude [1-9], en el cual se resuelve la ecuación de movimiento para los electrones de conducción bajo la acción de un campo eléctrico $\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 e^{-i\omega t}$. Los efectos causados por las colisiones que experimentan de los electrones son modelados como una fuerza de amortiguamiento de la forma $-m\gamma\dot{\mathbf{r}}$, donde γ es la constante de amortiguamiento por unidad de masa. La solución $\mathbf{r}(t)$ describe un movimiento periódico amortiguado de un electrón, con tiempo de decaimiento (tiempo de relajación) $\tau = \gamma^{-1}$, y con momento dipolar $\mathbf{p} = q\mathbf{r}$, resultando en una polarización total

$$\mathbf{P} = Nq\mathbf{r} = -\frac{Nq^2}{m(\omega^2 + i\omega\gamma)}\mathbf{E}, \quad (6)$$

donde $q = -e$ y N es la densidad de electrones. Ahora la permitividad relativa está relacionada con la polarización de la siguiente forma: $\varepsilon\varepsilon_0 \mathbf{E} = \mathbf{D} = \varepsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}$ [10], se sigue que la función dieléctrica ε^l está dada por:

$$\varepsilon^l = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\gamma} \quad (7)$$

donde $\omega_p = (Ne^2/\epsilon_0 m)^{1/2}$ es la frecuencia de plasma y es una constante. El modelo de Drude es fenomenológico y no brinda un indicio físico sobre el propio mecanismo de amortiguación, γ tiene contribuciones de todos los posibles procesos de colisión de los electrones, incluso los dependientes de la temperatura, y es un parámetro que se puede obtener por medio de un ajuste con los datos experimentales de ϵ^l . De igual forma ω_p es un parámetro que se debe ajustar.

La función dieléctrica se puede expresar en términos del límite $\epsilon^l(\omega \rightarrow \infty) = \epsilon_\infty$, según el modelo de Drude $\epsilon_\infty = 1$ pero en general, fenomenológicamente se ha observado que para un metal típico $\epsilon_\infty \sim 1 - 10$ dependiendo de las transiciones interbanda [8], ϵ_∞ también se puede obtener mediante el ajuste con los datos experimentales y es debida a polarización de los iones de la red cristalina del metal [10]; de esta forma se obtiene un mejor ajuste del modelo a la realidad. Por lo tanto la ecuación (5) se puede escribir como:

$$\epsilon^l = \epsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\gamma}. \quad (8)$$

Respecto la contribución ϵ^{ib} , existe un mínimo de energía del fotón incidente para el cual una transición interbanda (TIB) puede ocurrir, de esta forma se define un umbral de energía del fotón incidente (E_{ib}) que delimita las TIB; en el caso del Au es de ~ 2.4 eV, correspondiente a la energía de un fotón con $\lambda \approx 516$ nm (dentro del rango visible), mientras que para la Ag es de ~ 3.9 eV correspondiente a $\lambda \approx 317$ nm (ultravioleta) [5]. Por lo tanto debajo del umbral de transiciones interbanda la función dieléctrica del metal se puede considerar como $\epsilon \approx \epsilon^l$. Dentro del rango visible e infrarrojo cercano, perteneciente a las aplicaciones ópticas, esta aproximación resulta viable para la Ag; por el contrario, en el caso del Au es necesario incluir el término ϵ^{ib} en la función dieléctrica para investigar sus propiedades ópticas. El Cu queda fuera del marco del presente trabajo, por lo que no se analizará su función dieléctrica.

Para obtener una expresión analítica para la contribución ϵ^{ib} se puede usar el modelo propuesto en la referencia [11], en el cual las transiciones interbanda del Au se modelan mediante dos puntos críticos $G(\omega)$ (CP por sus siglas en inglés) de la forma $\epsilon^{ib} = G_1(\omega) + G_2(\omega)$, cada punto crítico representa una transición interbanda con un determinado intervalo o “gap” de energía. En el metal Au las TIB son principalmente dos, de la capa d (electrones ligados) a la capa p (electrones libres), cada punto crítico esta dado por:

$$G_n(\omega) = A_n \omega_n \left[\frac{e^{i\phi_n}}{\omega_n - \omega - i\gamma_n} + \frac{e^{-i\phi_n}}{\omega_n + \omega + i\gamma_n} \right]; \quad \text{con } n = 1, 2, \quad (9)$$

donde, A_n es una amplitud, $\hbar\omega_n$ es el gap de energía de la TIB y corresponden a 2.6 eV y 3.75 eV. $\gamma_n = 1/\tau_n$, τ_n es el tiempo de relajación y $\phi_n = -\pi/4$ es una fase [11]. Igualmente que en el modelo de Drude los parámetros A_n y γ_n se pueden obtener mediante el ajuste con valores experimentales.

Con este modelo para las TIB se obtiene una expresión analítica de la función dieléctrica del Au de la siguiente manera:

$$\epsilon^{Au} = \epsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\gamma} + \sum_{n=1}^2 A_n \omega_n \left[\frac{e^{i\phi_n}}{\omega_n - \omega - i\gamma_n} + \frac{e^{-i\phi_n}}{\omega_n + \omega + i\gamma_n} \right]. \quad (10)$$

Este modelo es conocido como D+2CP (Drude mas 2 puntos críticos) y también ha sido aplicado al caso del metal Ag [12]; en la Tabla 2.1 se muestran los valores de los parámetros para ambos metales, los correspondientes a la Ag fueron obtenidos mediante el ajuste de la función dieléctrica a los valores experimentales obtenidos por Johnson y Christy (disponibles en la referencia [13]) y realizados por Vial y Laroche dentro del rango espectral $200 \text{ nm} < \lambda < 1000 \text{ nm}$ [12]. Los parámetros del modelo de Drude, además de A_n y γ_n para el Au, fueron obtenidos por Etchegoin y colaboradores ajustando el modelo a los mismos datos [11].

En este trabajo se realizó a manera de comprobación y para nuestra convicción personal de los modelos teóricos aquí implementados, una comparación directa entre el valor teórico, obtenido con la Ecuación (10), y los datos experimentales disponibles en la literatura [13]. Los datos utilizados corresponden al índice de refracción n y al coeficiente de extinción κ , para el Au y Ag en el intervalo UV-IR; estas cantidades definen el índice de refracción complejo $\tilde{n} = n + i\kappa$ que está relacionado con la función dieléctrica, en el régimen lineal, de la siguiente forma: $\tilde{n}^2 = \varepsilon$. Por lo tanto, la parte real (ε_1) e imaginaria (ε_2) de ε se calculó de la siguiente manera:

$$\tilde{n}^2 = \varepsilon \Rightarrow \begin{cases} \varepsilon_1 = n^2 - \kappa^2 \\ \varepsilon_2 = 2n\kappa \end{cases} . \quad (11)$$

La gráfica teórica se realizó evaluando directamente ε^{Au} y ε^{Ag} con ω dentro del intervalo espectral visible-NIR con ayuda de un programa computacional de simulación numérica desarrollado en este trabajo (ver Apéndice A). Para el Ag se modificó el valor del parámetro ε_∞ respecto al obtenido en [12] para mejorar el ajuste en el intervalo visible, pasando de 15.833 a 15.6. Los resultados se muestran en la Figura 2.1, se puede observar el buen ajuste entre los valores teóricos y experimentales para ambos metales.

Tabla 2.1. Parámetros del modelo D+2CP de la función dieléctrica del Au y Ag, obtenidos mediante el ajuste con los valores experimentales de Johnson y Christy [13]. Obtenidos en [12] para el Au y en [11] para la Ag.

	ε_∞	$\omega_p \times 10^{16}$ [rad s ⁻¹]	$\gamma \times 10^{13}$ [rad s ⁻¹]	A_1	ϕ_1	$\omega_1 \times 10^{15}$ [rad s ⁻¹]	$\gamma_1 \times 10^{15}$ [rad s ⁻¹]	A_2	ϕ_2	$\omega_2 \times 10^{15}$ [rad s ⁻¹]	$\gamma_2 \times 10^{15}$ [rad s ⁻¹]
Au	1.54	1.32	13.05	1.27	$-\pi/4$	4.01	99.1	1.1	$-\pi/4$	5.8	1.78
Ag	15.6	1.3861	4.5841	1.0171	-0.93935	6.6327	1.6666	15.797	1.8087	927.26	237.16

Para el caso de nanopartículas metálicas, y particularmente de metales nobles, existen efectos sobre su función dieléctrica, originados por el confinamiento electrónico debido al tamaño del sistema metálico en consideración, también llamados efectos cuánticos de tamaño (QSE, por sus siglas en ingles). Estos efectos de confinamiento pueden ser explicados mediante diferentes aproximaciones, tanto clásicas como cuánticas, concluyendo todas en una modificación de la contribución ε^l a la función dieléctrica del metal en bulto (Ec. 5), mediante la adición de un término γ_s a la constante de amortiguamiento de los electrones de conducción, éste término es dependiente tanto del tamaño como de la geometría de las NPMs [2,4-7,9,14]; especialmente para partículas tipo esferoides (cuasi-esféricas y/o elipsoidales) toma la siguiente forma [7]:

$$\gamma_s = 2A \frac{v_F}{D_{eq}}, \quad (12)$$

donde v_F es la velocidad de los electrones en la banda de conducción a la energía de Fermi (velocidad de Fermi característica de cada metal), D_{eq} es el diámetro equivalente de la nanopartícula dado por $D_{eq} = (S_{np}/\pi)^{1/2}$, donde S_{np} es la superficie de la nanopartícula y A es una constante o parámetro de ajuste. La adición de este término se puede interpretar clásicamente como la contribución del proceso de colisión electrón-superficie con tiempo de relajación $\tau_s = (\gamma_s)^{-1}$. La amplitud del efecto de confinamiento está determinada por A , que depende tanto de la frecuencia del campo electromagnético incidente como de la temperatura electrónica en la banda de conducción, para los metales nobles a temperatura ambiente $A \approx 0.7$ dentro del rango visible, este valor es consistente con las mediciones experimentales llevadas a cabo considerando los efectos del tamaño, pero también posibles modificaciones de γ debidas a la temperatura [7]. La velocidad de fermi para el Au y Ag es, $\sim 1.40 \times 10^6$ m/s y $\sim 1.39 \times 10^6$ m/s, respectivamente [15]. Como se verá más adelante, para el rango de tamaño de NPMs de metales nobles concerniente al presente trabajo (2 -10 nm), la división de los niveles de energía en la banda de conducción es lo suficientemente pequeña para considerarse como cuasi-continua [5], por lo tanto la función dieléctrica de las NPMs cuasiesféricas de metales nobles es:

$$\varepsilon = \varepsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\gamma_l} + \sum_{n=1}^2 A_n \Omega_n \left[\frac{e^{i\phi_n}}{\Omega_n - \omega - i\gamma_n} + \frac{e^{-i\phi_n}}{\Omega_n + \omega + i\gamma_n} \right]; \quad \text{con: } \gamma_l = \gamma + 1.4 \frac{v_f}{D_{eq}}, \quad (13)$$

este enfoque no puede sostenerse para partículas de tamaño sub-nanométrico, es decir, sistemas de unas pocas centenas de átomos [5].

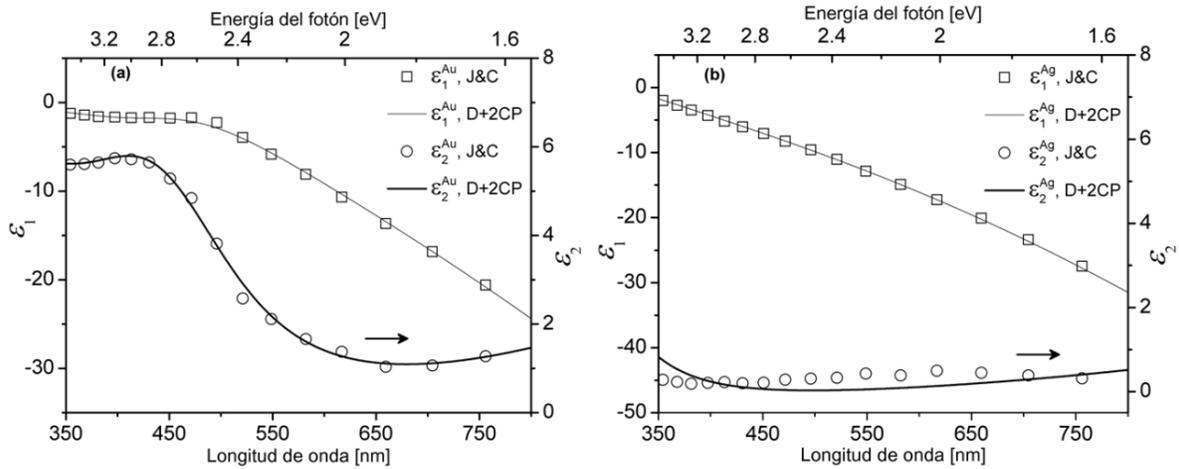


Figura 2.1. Grafica de la simulación numérica realizada para la parte real e imaginaria de la función dieléctrica teórica (usando el modelo D+2CP: línea continua) y superpuesta a los valores experimentales obtenidos por Johnson y Christy [13] (círculos y cuadros) dentro del rango espectral visible-NIR, para: (a) Au y (b) Ag.

Por otro lado, en la Figura 2.2 se muestran simulaciones numéricas que nos brindan una comparación de la función dieléctrica de nanopartículas cuasi-esféricas de Au y Ag (Au-NPMs y Ag-NPMs) con la correspondiente para los mismos metales en bulto. Se observa que conforme el

diámetro de la NPM aumenta, su función dieléctrica tiende hacia la del metal en bulto, es decir los efectos del tamaño disminuyen conforme éste aumenta. Además, se puede observar que las hipótesis que llevan al planteamiento de la Ecuación (4) no son válidas para las Au-NPMs, es decir, ϵ_2^{Au} no se puede considerar poco dispersiva alrededor de los en el rango 500-540 nm. De igual forma para las Ag-NPMs con diámetros entre 2 nm y 8 nm, dichas hipótesis tampoco son válidas; sin embargo, se puede observar que para diámetros entre 8 nm y hasta el límite en el que es aplicable la aproximación cuasi-estática, se cumple que $\epsilon_2^{\text{Ag}} < 1$ y además ϵ_2^{Ag} es poco dispersiva. Por lo tanto, la Ecuación (4) se puede utilizar para obtener un valor aproximado de λ_{RPS} en este rango de tamaños de Ag-NPMs; no obstante, la obtención de este valor a partir de la Ecuación (13) implica separar en la parte real e imaginaria por lo que resulta ser una labor complicada matemáticamente hablando; de tal forma que una simulación numérica de la absorción lineal resulta más viable y práctica para determinar la λ_{RPS} .

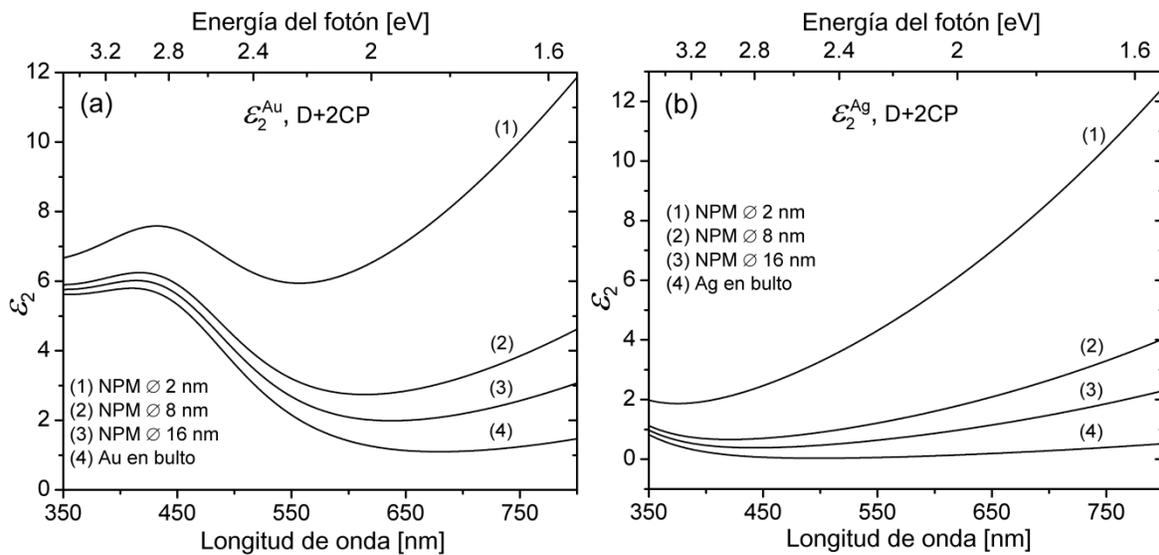


Figura 2.2 Simulaciones numéricas hechas con el modelo (D+2CP) que comparan la evolución de la parte imaginaria de la función dieléctrica teórica (ϵ_2) para NPM de: **(a)** Au (ϵ_2^{Au}) y **(b)** Ag (ϵ_2^{Ag}).

2.3 Absorción lineal en nanocompositos a base de nanopartículas de metales nobles

El estudio de las propiedades ópticas de las nanopartículas metálicas generalmente se realiza en forma de coloides o encapsuladas en matrices dieléctricas transparentes, formando un material nanoestructurado (nanocomposito). En ambos casos se pueden aplicar las teorías del medio efectivo (EMT por sus siglas en ingles) de Maxwell Garnett y la de Bruggeman, en la cuales se considera al material híbrido como un medio efectivo, con respuesta óptica completa determinada por una función dieléctrica efectiva ϵ^{eff} que está dada por una expresión analítica. La expresión para ϵ^{eff} está dada en términos de las funciones dieléctricas del medio, ϵ_d , y la de las nanopartículas inmersas en él ϵ , dentro la aproximación cuasi-estática. Una vez obtenida ϵ^{eff} , se considera el material híbrido como un medio homogéneo e isotrópico en donde las ondas electromagnéticas planas, en el régimen lineal, se propagan dentro de él, siguiendo estas el comportamiento regido por el índice de

refracción complejo $\tilde{n} = n + i\kappa$ correspondiente al medio efectivo [2,5,16]. La absorción lineal está determinada por el coeficiente de absorción α , el cual está determinado por \tilde{n} en términos del coeficiente de extinción siendo:

$$\alpha = \frac{4\pi}{\lambda} \kappa. \quad (14)$$

La función dieléctrica de un medio homogéneo e isotrópico (dieléctrico o conductor) está relacionada con \tilde{n} a través de $\tilde{n}^2 = \epsilon$, de igual forma bajo las teorías EMT, en un nanocomposito o suspensión coloidal de NPMs, se tiene que:

$$\tilde{n} = n + i\kappa = \sqrt{\epsilon^{eff}}. \quad (15)$$

Por lo tanto, el coeficiente de absorción dado en la Ecuación (14) para un nanocomposito es [2]:

$$\alpha = \frac{4\pi}{\lambda} \Im\left\{\sqrt{\epsilon^{eff}}\right\}, \quad (16)$$

donde $\Im\{\}$ denota la parte imaginaria.

La primera teoría EMT fue elaborada por Maxwell-Garnett (M.G), en la cual se consideran NPMs esféricas idénticas dispersas aleatoriamente dentro de un medio anfitrión homogéneo y transparente, ocupando una fracción de volumen p dentro de éste ($p = 4/3\pi NR^3$ [2], donde N es número de NPM por unidad de volumen y R es el radio promedio de las NPMs), y considerando que el espaciado entre NPM es mucho mayor que su diámetro. La ϵ^{eff} está determinada por el cociente del desplazamiento y el campo eléctrico, promediados sobre el volumen; y está dada, a primer orden en p por [2, 3,5,6,16]:

$$\epsilon^{eff} = \epsilon_d + 3p\epsilon_d \frac{\epsilon - \epsilon_d}{(1-p)\epsilon + (2+p)\epsilon_d}, \quad (17)$$

En ésta teoría se desprecia la interacción dipolar entra las NPMs, por lo tanto su aplicabilidad está restringida a concentraciones pobres ($p < 10\%$). Definiendo medios diluidos como aquellos en los que $p \ll 1$, la función dieléctrica de este tipo de nanocompositos se puede reescribir en términos del factor de campo local f (Ecuación (2)) de la siguiente forma:

$$\epsilon^{eff} = \epsilon_d + p(\epsilon - \epsilon_d)f. \quad (18)$$

Sustituyendo la Ecuación (18) en la (16), se puede concluir que la absorción lineal del nanocomposito tiene el mismo comportamiento resonante que el factor de campo local, cuya resonancia determina la λ_{RPS} ; es decir la RPS tiene una banda de absorción asociada, centrada en λ_{RPS} [6]. Más aun, en los medios diluidos, λ_{RPS} corresponde a la de una NPM individual inmersa en el mismo medio dieléctrico.

Por otra parte, en la teoría de Bruggeman [6] se consideran NPMs esféricas idénticas dispersas aleatoriamente dentro del medio anfitrión homogéneo y transparente. Se considera que el nanocomposito está compuesto por dos tipos de granos esféricos, correspondientes cada uno al medio anfitrión y a la NPM, respectivamente; donde cada tipo de grano ocupa una fracción de volumen p_1 y p_2 , respectivamente. Bajo la aproximación de que cada grano se encuentra rodeado

por el medio efectivo con función dieléctrica ε^{eff} , el campo interno en cada tipo grano (\mathbf{E}_n , $n = 1,2$) tiene la misma expresión que la Ecuación (1), si se sustituye ε_d por ε^{eff} , y por lo tanto el desplazamiento para cada tipo de grano es $\mathbf{D}_n = \varepsilon_n \mathbf{E}_n$, donde ε_n es la función dieléctrica. El desplazamiento promedio $\mathbf{D} = \varepsilon^{eff} \mathbf{E}_0$ se determina mediante una suma ponderada de la siguiente forma: $\mathbf{D} = p_1 \mathbf{D}_1 + p_2 \mathbf{D}_2$. Si en el nanocomposito, la fracción de volumen que ocupan las NPM (las cuales constituyen uno de los dos tipos de grano) es p ; entonces $\mathbf{D} = p \mathbf{D}_1 + (1-p) \mathbf{D}_2$ y la ε^{eff} queda determinada por [6]:

$$(p-1) \frac{\varepsilon_d - \varepsilon^{eff}}{\varepsilon_d + 2\varepsilon^{eff}} = p \frac{\varepsilon - \varepsilon^{eff}}{\varepsilon + 2\varepsilon^{eff}}, \quad (19)$$

donde ε y ε_d son las funciones dieléctricas de las NPMs y del medio dieléctrico anfitrión, respectivamente. La aplicabilidad de esta teoría está limitada solamente por el tamaño de las NPMs (aproximación cuasi-estática). La Ecuación (19) es cuadrática en ε^{eff} y por lo tanto tiene dos soluciones, y solo una de las soluciones, la que tiene parte imaginaria positiva, es físicamente relevante [16]; sin embargo, la elección de la solución depende de p , es decir, para ciertos rangos de p la solución físicamente relevante es distinta, en el Apéndice A se detalla un método algebraico para encontrar una solución única que sea físicamente relevante a partir de la normalización de la ecuación (19) respecto a los índices de refracción, de la matriz y de las NPMs.

En la Figura 2.3 se ilustra una simulación numérica (realizada en este trabajo) para la absorción lineal de los nanocompositos diluidos a base de Au-NPMs y Ag- Au-NPMs mediante la gráfica del coeficiente α como función de λ (en lugar de ω), por ser la notación comúnmente usada en espectroscopia; para un nanocomposito H₂O/NPMS diluido, con $p = 0.001$ y $\varepsilon_d = 1.77$ (para el agua en el rango visible [17]), y con $D_{eq} = 4$ nm (para las NPMs). Los datos fueron obtenidos con un programa computacional de simulación numérica realizado específicamente para esta investigación, en el cual se implementó el modelo D+2CP para la función dieléctrica de las NPMs y las teorías M.G. y de Bruggeman para la función dieléctrica de los nanocompositos. El código en lenguaje C está disponible en el Apéndice A. La estructura de los cálculos realizados por este programa es la siguiente: en primer lugar se evalúa la Ecuación (13) con los parámetros de la Tabla 2.1 y el diámetro NPM en consideración; de esta forma se obtiene $\varepsilon(\omega)$ para cada metal. Sustituyendo $\varepsilon(\omega)$ en la Ecuación (17) con valores p y ε_d particulares a cada caso, se obtiene $\varepsilon^{eff}(\omega)$, posteriormente se evalúa la ecuación (16) para obtener $\alpha(\omega)$; la salida de los datos se realiza en función de la longitud de onda. En esta simulación teórico-numérica se puede observar la presencia de una sola banda de absorción en el rango NUV-NIR para ambos tipos de nanocomposito (a base de Au-NPMs y Ag-NPMs), ésta corresponde la banda de absorción asociada a la RPS de las NPMs y está dentro del rango de valores esperados para cada NPM, 500-540 nm para Au y \sim 400 nm para la Ag; en adelante se llamará banda RPS. También es notorio que la forma de ésta banda para Ag es más simétrica y de mayor altura, esto se debe al traslape de la banda de absorción del Au debida a la RPS con la absorción provocada por las TIB de este metal [4,18]; esto también es responsable del aumento de la absorción que se observa hacia el UV. En efecto, se puede observar en la Figura 2.3/b, que a partir de \sim 3.8 eV, correspondiente al umbral de TIBs del Ag, existe un aumento de la absorción. En el caso de Au la absorción debida a las TIB queda traslapada con la banda de absorción de la RPS de las Au-NPMs (ver Figura 2.3/a), ya que el umbral de TIBs es de \sim 2.4 eV.

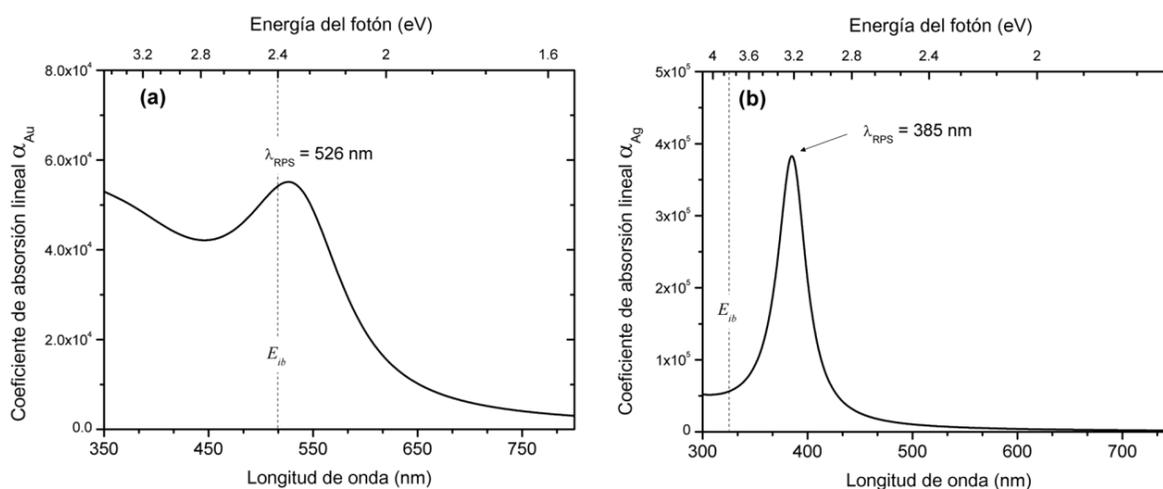


Figura 2.3. Coeficiente de absorción lineal de nanocompositos diluidos ($p = 0.001$) a base de NPMs de, (a) Au, (b) Ag. Ambas inmersas en H_2O ($\epsilon_d = 1.77$, Agua).

A continuación se estudian mediante simulaciones teórico-numéricas, análogas a la anterior, los efectos sobre la absorción lineal de los nanocompositos en consideración; causados por cambios en la constante dieléctrica del medio anfitrión (índice de refracción de la matriz), así como por la concentración de NPMs (incluyendo medios no diluidos), y por el tamaño de las NPM.

2.3.1 Efectos de los parámetros de composición en la absorción lineal de nanocompositos a base de nanopartículas metálicas (Au y Ag)

Para nanocompositos diluidos, las teorías de Maxwell-Garnett y de Bruggeman producen resultados idénticos para la absorción lineal con ambas NPMs, salvo un ensanchamiento poco relevante de la banda RPS obtenido con la teoría de Bruggeman. Ambas teorías revelan un corrimiento hacia el rojo de la λ_{RPS} cuando se cambia el medio anfitrión de las NPMs por uno con un índice de refracción mayor, es decir, si ϵ_d se incrementa (ver Figura 2.4/a, b). También se puede observar un ensanchamiento de la banda de absorción RPS y un aumento de la intensidad de la banda asociada a la RPS de las NPMs conforme ϵ_d se incrementa. Este comportamiento de la absorción lineal también es predicho por la teoría de Mie [3]. También es notorio que el corrimiento hacia el rojo es más pronunciado en los nanocompositos a base de Ag-NPMs; en adelante, se usará Ag-nanocompositos para referirse a nanocompositos a base de Ag-NPMs, análogamente se usará Au-nanocompositos. La teoría de Bruggeman revela otros efectos debidos a la concentración de NPMs en el nanocomposito, los cuales no son predichos por la teoría M.G. El principal efecto de la concentración de NPMs, en la absorción lineal de los nanocompositos, es un ensanchamiento asimétrico de la banda RPS (respecto de λ_{RPS}) conforme p se incrementa; provocando una absorción anómala hacia el infrarrojo cercano para p dentro del rango [0.1, 0.2] (ver Figura 2.4/d,c). Este comportamiento es concordante con las observaciones experimentales en nanocompositos con alta carga de NPMs [5]. También es evidente un corrimiento hacia el rojo de λ_{RPS} conforme p aumenta, así como el incremento de la intensidad.

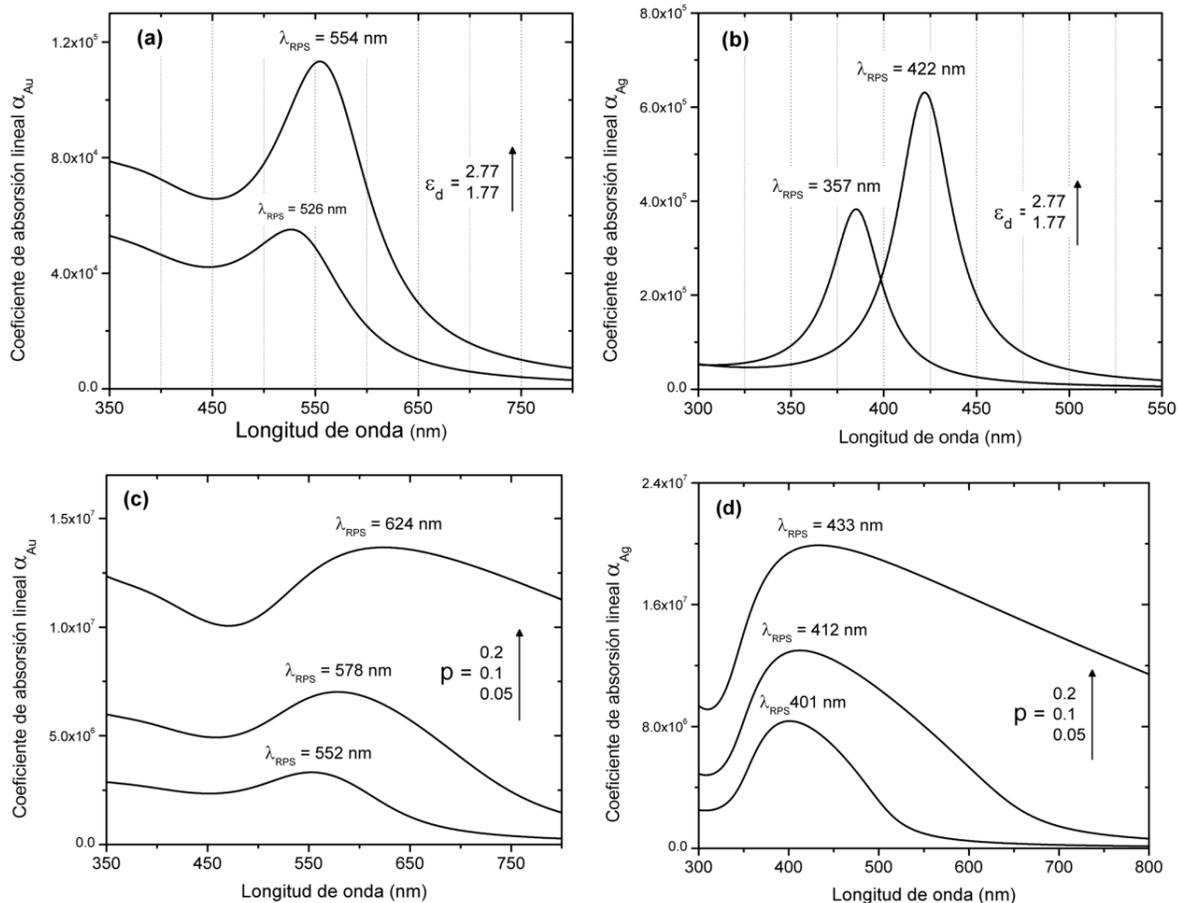


Figura 2.4 Simulaciones teórico-numéricas del coeficiente de absorción lineal $\alpha(\lambda)$ para nanocompositos diluidos ($p = 0.001$) a base de NPMs de (a) Au, (b) Ag; con diámetro de 4 nm, para dos valores de la constante dieléctrica ϵ_d del medio anfitrión. (c) y (d) igual que (a) y (b) pero con ϵ_d fija a $\epsilon_d = 1.77$ (H_2O en el rango espectral visible) para tres valores de la fracción de ocupación de volumen de las NPMs (p).

Para indagar más a fondo los efectos en la absorción lineal de los nanocompositos en consideración, provocados por los cambios del medio anfitrión y la concentración de NPMs, se realizó un estudio teórico-numérico de su coeficiente de absorción lineal $\alpha(\lambda)$. Este estudio se enfocó en la banda de absorción de la RPS de las NPMs, específicamente en la posición de su máximo (λ_{RPS}) y en su ancho de banda, al que se denotara como Γ . Para cada tipo de nanocomposito (Au-nanocompositos ó Ag- nanocompositos) se investigó el comportamiento de λ_{RPS} y Γ al variar la función dieléctrica del medio anfitrión de las NPMs, tomando el tamaño de NPM y la fracción de volumen de ocupación de las mismas (p) como parámetros. El coeficiente $\alpha(\lambda)$ se obtuvo con el programa AsbNPMs.c desarrollado para este propósito en este trabajo (ver Apéndice A). Las cantidades λ_{RPS} y Γ se midieron directamente de la gráfica α vs λ con ayuda de un software de análisis de datos (Origin). El ancho medido de la banda RPS de los Ag-nanocompositos corresponde al ancho completo a la mitad el máximo (FWHM, por sus siglas en inglés, siendo $\Gamma = FWHM$). La banda RPS de los Au-nanocompositos no es asimétrica, y especialmente hacia longitudes de onda menores que λ_{RPS} el ancho no está definido; por lo tanto el FWHM no se puede medir; sin embargo, se midió el ancho de la banda a la mitad del máximo a

partir de λ_{RPS} y hacia longitudes de onda mayores; de esta forma se midió $\Gamma/2$, aunque en esta situación Γ no es el FWHM. Los resultados para $p = 0.001$ con tres tamaños de NPM (diámetros de 2, 4 y 10 nm) se muestran en la Figura 2.5.

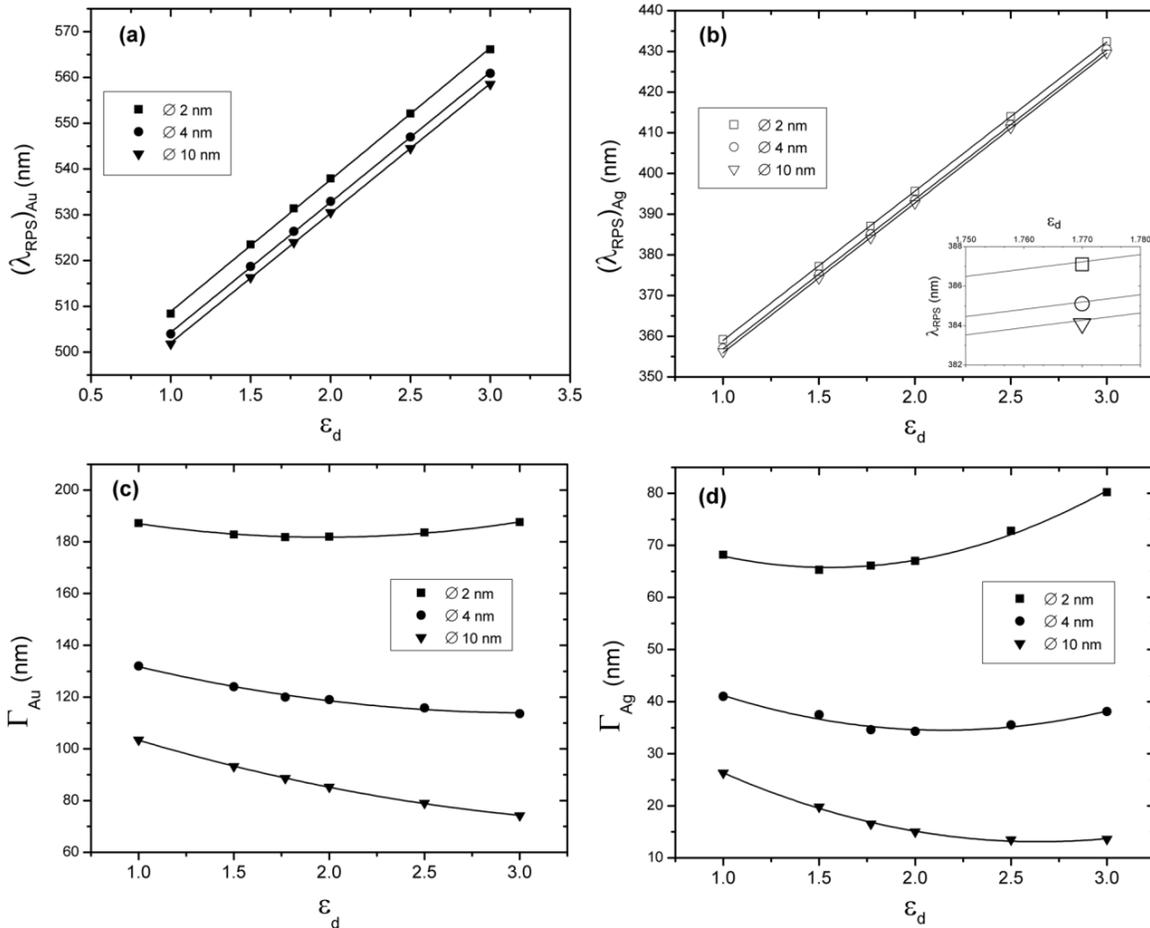


Figura 2.5 Estudio teórico-numérico del coeficiente de absorción lineal para nanocompositos diluidos ($p = 0.001$). **(a)** Gráfica de λ_{RPS} vs la constante dieléctrica ϵ_d del medio anfitrión para nanocompositos a base de Au-NPMs, para tres tamaños de NPM (marcas), las líneas continuas corresponden a un ajuste lineal de la forma $\lambda_{RPS} = a\epsilon_d + b$; la pendiente del ajuste es $a = 28$ para los tres tamaños de NPM, $b = 480, 475$ y 480 nm, para las NPMs de 2, 4 y 10 nm de diámetro, respectivamente. **(b)** Análogo a (a) pero con Ag-NPMs, en la figura insertada se muestra en detalle el corrimiento hacia el azul de λ_{RPS} conforme el tamaño de la NPM aumenta, los parámetros de los ajustes son: $a = 36.7$ para los tres tamaños y $b = 322, 320$ y 319 nm. **(c)** Gráfica ancho de la banda RPS vs la constante dieléctrica del medio anfitrión para tres tamaños de Au-NPMs (marcas), las líneas continuas corresponden a un ajuste cuadrático de la forma $\Gamma = a(\epsilon_d)^2 + b\epsilon_d + c$, **(d)** lo mismo que (c) pero con Ag-NPMs.

Respecto a la variable física bajo investigación λ_{RPS} , este estudio revela un corrimiento al rojo de λ_{RPS} con forme ϵ_d se incrementa, tanto para los tres tamaños de NPM como para los dos tipo de nanocompositos. Los datos admiten un ajuste lineal con una pendiente de 28, igual para los 3 tamaños de Au-NPM investigados (ver Figura 2.5/a). Un comportamiento lineal análogo se observa en el caso de Ag-NPMs, con una pendiente más pronunciada de 36.7 (ver Figura 2.5/b). Otro fenómeno evidenciado en este estudio, es un corrimiento hacia el azul de la λ_{RPS} , inversamente proporcional al tamaño de las NPMs y de igual magnitud para todos los valores de ϵ_d , para ambos

tipos de nanocompositos; siendo más relevante para las Au-NPMs que para las Ag-NPMs, en las cuales λ_{RPS} se puede considerar cuasi-independiente del tamaño de NPM; ya que su variación es de ~ 3 nm dentro del rango de tamaño estudiado. Este efecto del tamaño de NPMs (corrimiento al azul de λ_{RPS}) no concuerda con las observaciones experimentales [5], en las cuales se observa lo contrario, es decir un corrimiento hacia el rojo conforme el tamaño de NPM aumenta. Esta predicción contradictoria también se obtienen con la teoría de Mie, introduciendo los efectos de tamaño mediante la modificación de la función dieléctrica de la NPM expresada en la Ecuación (13) [19]. Estas inconsistencias según se explica en la referencia [5], se deben a que en estos modelos de la función dieléctrica no se consideran los efectos del tamaño de NPMs en las transiciones interbanda. De acuerdo con los resultados anteriores, se puede concluir que los efectos sobre la λ_{RPS} , causados por los cambios en el tamaño de NPM (corrimiento al azul inversamente proporcional al tamaño de las NPMs) y los cambios en la ϵ_d del nanocomposito (corrimiento al rojo conforme ϵ_d se incrementa) son independientes entre sí.

Respecto al ancho de banda Γ , éste estudio revela en general, una disminución del ancho de banda de la RPS conforme ϵ_d aumenta para ambos tipos de nanocompositos, (ver Figura 2.6/c, d). Sin embargo, el comportamiento de Γ es no lineal respecto a ϵ_d ; en efecto, los datos admiten un ajuste cuadrático de la forma $\Gamma = a(\epsilon_d)^2 + b\epsilon_d + c$, donde la parte lineal es más dominante conforme el tamaño de las NPMs aumenta. Analizando el comportamiento de Γ con el tamaño de NPMs para una ϵ_d fija, se observa un ensanchamiento de la banda RPS conforme el tamaño disminuye, este ensanchamiento sigue un comportamiento de la forma $\sim 1/D_{eq}$ (diámetro equivalente). Este fenómeno es el principal efecto del tamaño predicho por la modificación de la función dieléctrica de las NPMs, mediante la adición del término γ_s a la constante de amortiguamiento de los electrones libres (Ecuación (13)) y es completamente compatible con los resultados experimentales [5].

En la Figura 2.6 se muestran los resultados para un medio no-diluido con $p = 0.1$ con los mismos tres tamaños de NPMs. Es evidente que el aumento de la concentración de NPMs en ambos tipos de nanocompositos trae consigo cambios en el comportamiento de λ_{RPS} y Γ en función de ϵ_d . A esta fracción de ocupación de volumen p , el estudio revela un comportamiento mayormente lineal de ambas cantidades en función de ϵ_d . La pendiente de los ajuste lineales de λ_{RPS} para los Au-nanocompositos es en promedio $a = 32.6$, para los tres tamaños de NPM, y $a = 28.66$ en promedio para los Ag-nanocompositos. A esta concentración ($p = 0.1$), el corrimiento hacia rojo de λ_{RPS} conforme ϵ_d aumenta en los Au-nanocompositos es más pronunciado que en los Ag-nanocompositos; contrariamente a lo que se presenta con medios diluidos ($p = 0.001$). A pesar de que los datos de λ_{RPS} para los Au-nanocompositos admiten un ajuste lineal con $R^2 = 0.98$, para los tres tamaños de NPM; también es perceptible un ligero comportamiento no lineal tendiendo hacia valores altos de ϵ_d (ver Figura 2.6/a). Dentro del rango de valores de ϵ_d estudiado, λ_{RPS} se puede considerar casi independiente del tamaño de NPM; ya que la variación de esta cantidad, respecto de este parámetro, es de ~ 2 nm para ambos tipos de nanocompositos. Este fenómeno también es distinto al que se presenta con $p = 0.001$.

El comportamiento del ancho de la banda RPS muestra un cambio drástico respecto a los nanocomposito diluidos, presentándose un ensanchamiento conforme ϵ_d se incrementa más pronunciado para los Au-nanocompositos (ver Figura 2.6/c, d), y para los tres tamaños de NPMs estudiados. Un comportamiento lineal de Γ en función de ϵ_d se presenta a esta concentración de NPMs, además, mayormente se mantiene la dependencia de Γ con el tamaño de NPM siguiendo el

mismo comportamiento de la forma $\sim 1/D_{eq}$. Por otra parte, analizando Γ para un tamaño y una ϵ_d fijos, mayormente se mantiene el ensanchamiento causado por el aumento en la concentración, excepto para los Ag-nanocompositos con $\epsilon_d \geq 2.5$, en los cuales, para diámetros de NPMs entre 4 nm y 10 nm Γ disminuye conforme el tamaño de NPMs aumenta.

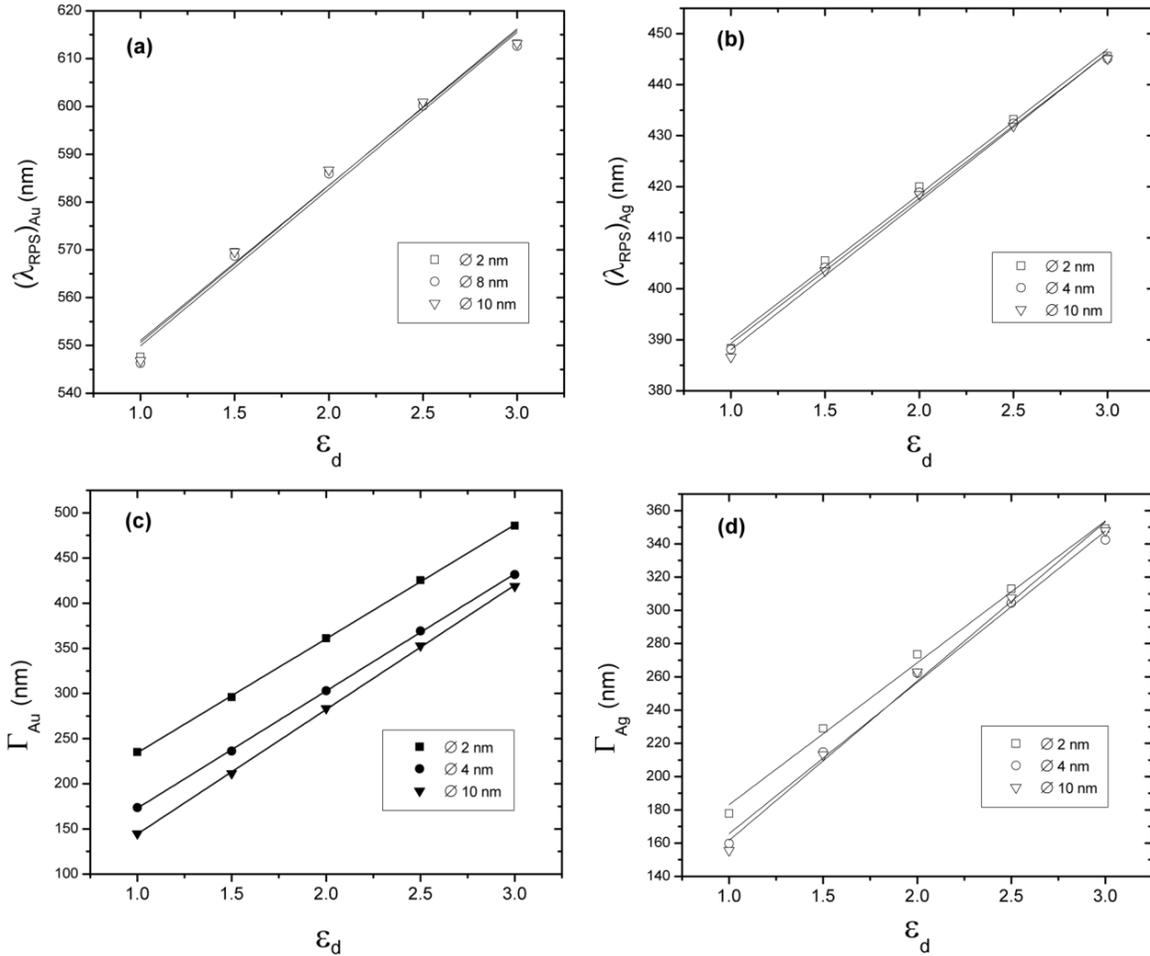


Figura 2.6 Estudió teórico-numérico del coeficiente de absorción lineal para nanocompositos no diluidos ($\rho = 0.1$). **(a)** Gráfica de λ_{RPS} vs la constante dieléctrica ϵ_d del medio anfitrión para nanocompositos a base de Au-NPMs, para tres tamaños de NPM (marcas), las líneas continuas corresponden a un ajuste lineal de la forma $\lambda_{RPS} = a\epsilon_d + b$; con $a = 32.6$ y $b = 517.8$ nm en promedio para los tres tamaños de NPM. **(b)** Lo mismo que (a) pero con Ag-NPMs, los parámetros de los ajustes son: $a = 28.6$ para los tres tamaños y $b = 362, 361$ y 359 nm. **(c)** Gráfica ancho de la banda RPS vs la constante dieléctrica del medio anfitrión para tres tamaños de Au-NPMs (marcas), las líneas continuas corresponden a un ajuste lineal de la forma $\Gamma = a\epsilon_d + b$, con $a = 126, 130$ y 137 nm; $b = 108, 130$ y 138 nm, para las NPMs de 2, 4 y 10 nm de diámetro, respectivamente. **(d)** Lo mismo que (c) pero con Ag-NPMs, los parámetros de los ajustes son $a = 85, 96$ y 91 nm; $b = 96, 66$ y 75 nm para las NPMs de 2, 4 y 10 nm de diámetro, respectivamente.

Hasta ahora se han estudiado (base teórica) las principales propiedades de óptica lineal de las NPMs de Au y Ag. Se observó que la diferencia entre la óptica de los metales en bulto y la óptica de las NPMs es propiciada por los efectos del confinamiento de los electrones de conducción en las NPMs, que tienen como consecuencia la resonancia RPS, determinada por el factor de campo local f . Por medio de la función dieléctrica para las NPMs, dada por el modelo D+2CP, y las teorías del

medio efectivo de Maxwell-Garnett y de Bruggeman; se logra determinar que para nanopartículas pequeñas en un nanocomposito dieléctrico la absorción lineal posee una sola banda de absorción con máximo en la λ_{RPS} de las nanopartículas. La posición del máximo de esta banda de absorción, así como su ancho de banda Γ , se ven afectados por los parámetros propios del nanocomposito, como lo son: concentración de NPMs (p), índice de refracción del medio anfitrión (ó la constante dieléctrica ϵ_d) y el tamaño mismo de las NPMs. A través de simulaciones teórico-numéricas se determinó principalmente que el aumento de ϵ_d ó de p provoca un corrimiento al rojo de λ_{RPS} ; por el contrario, el aumento del tamaño de las NPMs produce un corrimiento al azul de λ_{RPS} inversamente proporcional al tamaño de las NPMs. Asimismo, el incremento de p también ocasiona un ensanchamiento asimétrico de la banda de absorción; además, se determinó que se produce un ensanchamiento de la banda de absorción inversamente proporcional al diámetro de las NPMs.

Estos resultados se utilizarán para el estudio de los nanocompositos propuestos a desarrollar e investigar a nivel experimental, con lo cual se sientan las bases para una mejor comprensión de los resultados experimentales a obtener con este tipo de heteroestructuras complejas. Dado que también se realizarán estudios de las propiedades de óptica no-lineal, que surgen cuando estos nanocompositos son excitados con radiación laser, a continuación se brinda un panorama general de la teoría que rige este tipo de fenómenos.

2.4 Referencias y bibliografía

- [1] **M. BORN, E. WOLF.** *PRINCIPLES OF OPTICS*. 4. 1970.
- [2] *THIRD-ORDER NONLINEAR OPTICAL RESPONSE OF METAL DIELECTRIC COMPOSITES.* **LEI. GAO, ZHEN-YA LI.** 4, 2000, J. APPL. PHYS., VOL. 87.
- [3] *MODELLING THE OPTICAL RESPONSE OF GOLD NANOPARTICLES.* **V. MYROSHNYCHENKO, J. RODRÍGUEZ-FERNÁNDEZ, I. PASTORIZA-SANTOS, A. M. FUNSTON, C. NOVO, P. MULVANEY, L. M. LIZ-MARZÁN AND F. J. GARCÍA DE ABAJO.** 37, 2008, CHEM. SOC. REV., PÁGS. 1792-1805.
- [4] *ULTRAFAST ELECTRON DYNAMICS AND OPTICAL NONLINEARITIES IN METAL NANOPARTICLES.* **C. VOISIN, N. DEL FATTI, D. CHRISTOFILOS, AND F. VALLE'E.** 105, 2001, J. PHYS. CHEM. B, PÁGS. 2264-2280.
- [5] **PALPANT, BRUNO.** THIRD-ORDER NONLINEAR OPTICAL RESPONSE OF METAL NANOPARTICLES. [ED.] M.G. PAPAPOPOULOS. *NON-LINEAR OPTICAL PROPERTIES OF MATTER.* SPINGER, 2006, 15, PÁGS. 461-508.
- [6] *OPTICAL PROPERTIES OF NANOSTRUCTURED OPTICAL MATERIALS.* **BOYD, RUSSELL J. GEHR AND ROBERT W.** 8, 1996, CHEM. MATER, PÁGS. 1807-1819.
- [7] *ADVANCES IN FEMTO-NANO-OPTICS: ULTRAFAST NONLINEARITY OF METAL NANOPARTICLES.* **T. STOLL, P. MAIOLIA, A. CRUT, N. FATTI, AND F. VALL'EE.** 87, 2014, EUR. PHYS. J. B, PÁGS. 260-279.
- [8] *OPTICAL DIELECTRIC FUNCTION OF SILVER.* **HONGHUA U. YANG, JEFFREY D'ARCHANGEL, MICHAEL L. SUNDHEIMER, ERIC TUCKER, GLENN D. BOREMAN, AND MARKUS B. RASCHKE.** 91, 20015, PHYS. REV. B, PÁG. 235137.
- [9] *COMPOSITE STRUCTURES FOR THE ENHANCEMENT OF NONLINEAR-OPTICAL SUSCEPTIBILITY.* **BIRNBOIM, A. E. NEEVES AND M. H.** 4, 1989, J. OPT. SOC. AM. B, VOL. 6, PÁG. 787.
- [10] **KEITTEL, C.** *INTRODUCTION TO SOLID STATE PHYSICS.* 8° Ed. S.L. : JOHN WILEY & SONS, INC, 2005.
- [11] *AN ANALYTIC MODEL FOR THE OPTICAL PROPERTIES OF GOLD.* **P. G. ETCHEGOIN, E. C. LE RU, M. MEYER.** 125, 2006, J. CHEM. PHYS, PÁG. 164705.
- [12] *COMPARISON OF GOLD AND SILVER DISPERSION LAWS SUITABLE FOR FDTD SIMULATIONS.* **A. VIAL, T. LAROCHE.** 93, 2008, APPL PHYS B, PÁGS. 139-143.
- [13] *OPTICAL CONSTANTS OF NOBLE METALS.* **P.B. JOHNSON, R. W. CHRISTY.** 12, 1972, PHYS. REV. B, VOL. 6.
- [14] **RICHARD F. HAGLUND, JR.** NONLINEAR OPTICAL PHYSICS AND APPLICATIONS OF THE PLASMONIC RESPONSE IN METAL NANOPARTICLES. [ED.] J.J. DUBOWSKI AND S. TANEV. *PHOTON-BASED NANOSCIENCE AND NANOBIOTECHNOLOGY.* SPINGER, 2006, PÁGS. 67-96.

- [15] **MARKUS B. RASCHKE, SAMUEL BERWEGER AND JOANNA M. ATKIN.** ULTRAFAST AND NONLINEAR PLASMON DYNAMICS. [AUT. LIBRO] T. V. SHAHBAZYAN AND M. I. STOCKMAN. *PLASMONICS: THEORY AND APPLICATIONS, CHALLENGES AND ADVANCES IN COMPUTATIONAL CHEMISTRY AND PHYSICS 15*. S.L. : SPRINGER, 2013.
- [16] *ABSORPTION OF FAR INFRARED RADIATION BY RANDOM METAL PARTICLE COMPOSITES.* **N. E. RUSSELL, J. C. GARLAND AND. B TANER.** 2, 1981, PHYS. REV. B, VOL. 23.
- [17] *MEASUREMENT OF THE REFRACTIVE INDEX OF DISTILLED WATER FROM THE NEAR-INFRARED REGION TO THE ULTRAVIOLET REGION.* **MASUMURA, MASAHIKO DAIMON AND AKIRA.** 18, 2007, APPLIED OPTICS, VOL. 46, PÁGS. 3811-3820.
- [18] *Ultrafast optical nonlinear properties of metal nanoparticles.* **N. Del fatti, F. Vallée.** 73, 2001, Appl. Phys. B , págs. 383-390.
- [19] *DETERMINATION OF SIZE AND CONCENTRATION OF GOLD NANOPARTICLES FROM UV-VIS SPECTRA.* **WOLFGANG HAISS, NGUYEN T. K. THANH, JENNY AVEYARD, AND DAVID G. FERNIG.** 11, 2007, ANAL. CHEM., VOL. 79, PÁGS. 4215-4221.

3 Estudios teóricos de las propiedades ópticas de nanopartículas metálicas (Au y Ag) II: Óptica no-lineal

3.1 Introducción y principios elementales de la Óptica no-lineal

La polarización \mathbf{P} de un medio está definida como el momento dipolar por unidad de volumen y es la respuesta del medio a la aplicación de un campo eléctrico \mathbf{E} , es decir $\mathbf{P} = \mathbf{P}(\mathbf{E})$. Como se vio en la sección anterior, bajo el régimen de óptica lineal, la polarización de un medio isotrópico es una función lineal del campo eléctrico y, cada componente cartesiana de \mathbf{P} está dada por:

$$P_i = \varepsilon_0(\varepsilon - 1)E_i = \varepsilon_0\chi E_i \quad (1)$$

con $i = 1,2,3$; $P_1 = P_x$, $E_1 = E_x$, etc. donde ε es la permitividad relativa (función dieléctrica) y χ es la susceptibilidad eléctrica del medio. Esta última expresión corresponde a una de las ecuaciones constitutivas (ecuaciones materiales) en la teoría electromagnética.

Desde la invención del láser, en el campo de la óptica se descubrieron fenómenos que encontraron explicación en una relación no-lineal entre la polarización y el campo eléctrico aplicado (asociado a luz láser incidente), dando origen a la teoría de óptica no-lineal (ONL). El procedimiento más común para describir los fenómenos de ONL está basado en expresar la polarización como una serie de potencias del campo eléctrico, específicamente cada componente cartesiana del vector \mathbf{P} es expresada con su serie de Taylor (habitualmente se considera hasta el tercer orden) alrededor del cero; usando la convención de Einstein (índices repetidos denotan una sumatoria sobre todos los posibles valores de dicho índice) la i -ésima componente de la polarización se expresa de la siguiente forma [1-3]:

$$P_i = \varepsilon_0 \left(\chi_{ij}^{(1)} E_j + \chi_{ijk}^{(2)} E_j E_k + \chi_{ijkl}^{(3)} E_j E_k E_l + \dots \right), \quad (2)$$

donde los superíndices en los coeficientes del desarrollo en serie son etiquetas que denotan el orden del término; de acuerdo con el teorema de Taylor, los coeficientes del desarrollo están determinados por las derivadas de la polarización de la siguiente forma:

$$\varepsilon_0 \chi_{ij}^{(1)} = \left. \frac{\partial P_i(\mathbf{E})}{\partial E_j} \right|_{\mathbf{E}=0}, \quad \varepsilon_0 \chi_{ijk}^{(2)} = \left. \frac{1}{2} \frac{\partial^2 P_i(\mathbf{E})}{\partial E_j \partial E_k} \right|_{\mathbf{E}=0}, \quad \varepsilon_0 \chi_{ijkl}^{(3)} = \left. \frac{1}{6} \frac{\partial^3 P_i(\mathbf{E})}{\partial E_j \partial E_k \partial E_l} \right|_{\mathbf{E}=0}. \quad (3)$$

De esta forma es claro que cada uno de los coeficientes del desarrollo de la Ecuación (2) corresponden a las componentes de un tensor. Estos tensores son la susceptibilidad eléctrica lineal, denotada como $\chi^{(1)}$ y las susceptibilidades eléctricas no-lineales de segundo y tercer orden, denotadas como $\chi^{(2)}$ y $\chi^{(3)}$; respectivamente. Todas las susceptibilidades son características de cada medio, de esta forma la Ecuación (2) es una ecuación constitutiva para un medio no-lineal. Este desarrollo en serie debe de ser convergente para que esta tenga sentido físico ante campos eléctricos arbitrarios, por lo tanto, es necesario que los términos de las susceptibilidades tomen valores cada vez menores conforme el orden respectivo aumenta. Esto da una explicación al hecho de que los efectos de ONL solamente son observables con fuentes potentes de luz láser [2-4]. En algunas circunstancias la relación entre la respuesta del material y el campo óptico aplicado debe expresarse usando distintos métodos al caso de la expansión en serie de potencias de las polarizaciones (Ec. 2), esta ecuación puede perder validez si el campo láser aplicado es comparable con el campo interatómico característico del medio debido a la fuerte fotoionización que puede ocurrir bajo estas condiciones [2].

Por otra parte se puede reescribir la Ecuación (2) de la siguiente forma compacta:

$$\mathbf{P} = \mathbf{P}^L + \mathbf{P}^{NL}, \quad (4)$$

donde se ha definiendo la polarización lineal como:

$$\mathbf{P}^L = \varepsilon_0 \chi^{(1)} \mathbf{E}, \quad (5)$$

y la polarización no-lineal se ha definido como:

$$\mathbf{P}^{NL} = \mathbf{P}^{(2)} + \mathbf{P}^{(3)} + \dots, \quad (6)$$

siendo $\mathbf{P}^{(2)}$ y $\mathbf{P}^{(3)}$ las polarizaciones no-lineales (o hiper-polarizaciones) de segundo y tercer orden; respectivamente y sus componentes son:

$$P_i^{(2)} = \varepsilon_0 \chi_{ijk}^{(2)} E_j E_k, \quad P_i^{(3)} = \varepsilon_0 \chi_{ijkl}^{(3)} E_j E_k E_l. \quad (7)$$

En el caso de \mathbf{P}^L , en el que $\chi^{(1)}$ sea un tensor implica una generalización de la Ecuación (1) para incluir medios no-isotrópicos, en donde la polarización y el campo eléctrico no son necesariamente paralelos entre sí, en este tipo de materiales las susceptibilidades del medio a la polarización (susceptibilidades eléctricas) dependen de la dirección en la que se da la polarización; es decir, las componentes del tensor $\chi^{(1)}$ están determinadas por la estructura cristalina del medio y por la dirección de \mathbf{E} . De la misma forma las componentes de $\chi^{(2)}$ y $\chi^{(3)}$ guardan la misma dependencia direccional que $\chi^{(1)}$ [2, 3]. Por ejemplo, en un medio isotrópico la susceptibilidad $\chi^{(1)}$, que es un tensor de rango 2, toma la forma de un matriz diagonal cuyos elementos son idénticos a χ (susceptibilidad eléctrica), en notación matricial se tiene que:

$$\mathbf{P}^L = \varepsilon_0 \chi^{(1)} \mathbf{E} = \varepsilon_0 \begin{pmatrix} \chi & 0 & 0 \\ 0 & \chi & 0 \\ 0 & 0 & \chi \end{pmatrix} \begin{bmatrix} E_1 \\ E_2 \\ E_3 \end{bmatrix} = \varepsilon_0 \chi \mathbf{E}, \quad (8)$$

obteniendo así la Ecuación 1, que da la polarización para un medio isotrópico en el régimen lineal.

En el marco de la óptica no-lineal, la respuesta de un medio puede ser descrita a través de la Ecuación 2, en la cual se asume que la polarización (dentro del régimen dipolar) a un tiempo t depende solamente e instantáneamente de la intensidad del campo eléctrico, esto implica que el medio debe ser no dispersivo, sin pérdidas y excitado con frecuencias relativamente bajas [2]. Precisamente, se puede explicar la naturaleza de los fenómenos de la ONL a través de la ecuación de onda obtenida mediante las ecuaciones de Maxwell para medios no magnéticos en ausencia de cargas libres o corrientes libres y la ecuación constitutiva no-lineal (Ec. 2). De la forma usual, el desacoplamiento de las ecuaciones de Maxwell (con $\mathbf{D} = \varepsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}$) lleva a la siguiente ecuación para \mathbf{E} [2, 3]:

$$\nabla^2 \mathbf{E} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} = \mu_0 \frac{\partial^2 \mathbf{P}}{\partial t^2}. \quad (9)$$

Ahora, usando la forma compacta de la Ecuación 2 (Ec. 4), se obtiene:

$$\begin{aligned} \nabla^2 \mathbf{E} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} &= \mu_0 \left(\frac{\partial^2 \mathbf{P}^L}{\partial t^2} + \frac{\partial^2 \mathbf{P}^{NL}}{\partial t^2} \right) \\ \nabla^2 \mathbf{E} - \frac{1}{\varepsilon_0 c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} (\varepsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}^L) &= \frac{1}{\varepsilon_0 c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{P}^{NL}}{\partial t^2}. \end{aligned} \quad (10)$$

En donde se ha usado la relación $c = (\varepsilon_0 \mu_0)^{-1/2}$ para eliminar μ_0 . Sustituyendo la Ecuación. 5 en ésta última ecuación se obtiene la ecuación de onda no-lineal [2, 3]:

$$\begin{aligned} \nabla^2 \mathbf{E} - \frac{1}{c^2} (\chi^{(1)} + 1) \frac{\partial^2}{\partial t^2} \mathbf{E} &= -\mathbf{f} \\ \mathbf{f} &= -\frac{1}{\varepsilon_0 c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{P}^{NL}}{\partial t^2}. \end{aligned} \quad (11)$$

Como se puede observar esta última ecuación es inhomogénea, en donde la respuesta no-lineal del medio (dada por la polarización no-lineal) actúa como un término de fuente (\mathbf{f}) en la ecuación de onda [2, 5]. Siempre que el término $\partial^2 \mathbf{P}^{NL} / \partial t^2 \neq 0$ existirán cargas aceleradas en el medio, de acuerdo con la fórmula de Larmor las cargas eléctricas aceleradas producen radiación electromagnética, entonces los efectos de ONL tienen su origen en este fenómeno [2, 3]. A continuación se dará una descripción básica de algunos efectos de ONL concernientes al presente trabajo de tesis.

3.1.1 Generación del segundo armónico óptico.

La generación del segundo armónico óptico (SHG por sus siglas en inglés) es un fenómeno en el cual a partir de un haz láser de frecuencia ω incidente en un medio no-lineal se obtiene un nuevo haz de frecuencia 2ω (correspondiente al segundo armónico). En ONL a la frecuencia ω del haz láser incidente o de excitación se le denomina frecuencia fundamental, al haz incidente también se le denomina haz fundamental. El SHG es un efecto de ONL generado por la polarización no-lineal de segundo orden y depende fundamentalmente de la susceptibilidad $\chi^{(2)}$ con la que cuente el medio bajo estudio. A continuación se expondrán los fundamentos del tratamiento teórico de este fenómeno y los resultados principales que son útiles en la caracterización óptica de materiales no-lineales con susceptibilidad $\chi^{(2)}$.

En una situación experimental es posible controlar la dirección de propagación y polarización de un haz láser, además se puede considerar que este tipo de haz láser es monocromático y se encuentra perfectamente colimado (de forma ideal, si solamente interesa su potencia y no la distribución de intensidad). Considerando que se cumplen las condiciones anteriores, con dirección de polarización fija y dirección de propagación paralela al eje z , el campo óptico $\mathbf{E}(t)$ se puede expresar de forma escalar como una onda plana con frecuencia angular ω de la siguiente forma

$$E(z, t) = \frac{1}{2} E_0 (e^{-i\omega t} + e^{i\omega t}). \quad (12)$$

Donde E es a amplitud compleja, siendo $E_0 = Ae^{ikz}$, con A la amplitud de la onda que es constante en el tiempo y k es el número de onda. Además, bajo esta misma geometría de propagación del láser es posible expresar la relación entre polarización no-lineal de segundo orden y el campo eléctrico (Ec. 7) de la siguiente forma escalar [2, 3, 5]:

$$P^{(2)} = \varepsilon_0 \chi^{(2)} E^2, \quad (13)$$

donde el $\chi^{(2)}$ es una cantidad escalar y también es conocida como susceptibilidad efectiva de segundo orden, en la literatura también se usa la siguiente notación: $d_{eff} = \frac{1}{2} \chi^{(2)}$, y también se le denomina coeficiente no-lineal de segundo orden. La susceptibilidad $\chi^{(2)}$ puede ser calculada para una determinada geometría de polarización, y para cada posible estructura cristalina del medio no-lineal bajo estudio, en la literatura existen numerosos ejemplos de esto cálculos, véase por ejemplo la referencia [2] Pág. 39. En el presente trabajo se ha utilizado la etiqueta “*efectiva*” para referirse a los resultados de las teorías del medio efectivo, así que a la cantidad escalar $\chi^{(2)}$ también se le denominará susceptibilidad no-lineal de segundo orden, por lo tanto se supondrá de aquí en adelante que se cumplen las condiciones experimentales antes mencionadas.

Sustituyendo la Ec. (12) en la Ec. (13) se obtiene la polarización no-lineal de segundo orden

$$P^{(2)} = \frac{1}{4} \varepsilon_0 \chi^{(2)} E^2 (e^{-i\omega t} + e^{i\omega t})^2 = \frac{1}{4} \varepsilon_0 \chi^{(2)} E^2 [(e^{-i2\omega t} + e^{i2\omega t}) + 2] = P_{2\omega} + P_0, \quad (14)$$

con:

$$\left\{ \begin{array}{l} P_{2\omega} = \frac{1}{4} \varepsilon_0 \chi^{(2)} E^2 (e^{-i2\omega t} + e^{i2\omega t}) \\ P_0 = \frac{1}{2} \varepsilon_0 \chi^{(2)} E^2 \end{array} \right. \quad (a), \quad (15)$$

Se puede observar claramente que la polarización no-lineal de segundo orden corresponde a la suma de dos hiper-polarizaciones, una de ellas sin variación en el tiempo denotada como P_0 y otra con una parte temporal oscilando al doble de la frecuencia fundamental y que ha sido denotada como $P_{2\omega}$, esta última hiper-polarización irradia un campo óptico con frecuencia 2ω originando el fenómeno de SHG. Como se ha visto hasta ahora, un haz láser viajando en un medio no-lineal genera/induce una polarización no-lineal la cual actúa, a su vez, como una fuente de radiación electromagnética, esta radiación (luz) también genera una polarización no-lineal [5]; así que dentro del medio existe una superposición del campo eléctrico del haz fundamental y el correspondiente a la fuente; análogamente las polarizaciones se superponen dentro del material no-lineal. El razonamiento anterior da pie a la teoría de ondas acopladas de la ONL, dentro de la cual, la forma convencional de representar los campos dentro de un medio no-lineal es como una superposición de n campos, dependiendo del fenómeno bajo consideración; cada campo corresponde a una onda plana con una frecuencia ω_n , siendo:

$$\begin{aligned} E(z, t) &= \frac{1}{2} \sum_n E_n (e^{-i(\omega_n t)} + e^{i(\omega_n t)}) = \frac{1}{2} \sum_n A_n (e^{-i(k_n z - \omega_n t)} + c.c) \\ P^{\text{NL}}(z, t) &= \frac{1}{2} \sum_n P_n^{\text{NL}}(z, t) = \frac{1}{2} \sum_n B_n (e^{-i(k_n z - \omega_n t)} + c.c) \end{aligned} \quad (16)$$

donde B_n es la amplitud (independiente del tiempo) de la n -ésima hiper-polarización, $c.c$ denota el complejo conjugado; y la ecuación de onda no-lineal se reduce a la siguiente ecuación:

$$\frac{\partial^2 E(z, t)}{\partial z^2} - \frac{\varepsilon}{c^2} \frac{\partial^2 E(z, t)}{\partial t^2} = \frac{1}{\varepsilon_0 c^2} \frac{\partial^2 P^{\text{NL}}}{\partial t^2}. \quad (17)$$

La sustitución de la Ec. (16) en la (17) resulta en un conjunto de ecuaciones diferenciales acopladas para las amplitudes de los campos (A_n y B_n), realizado los cálculos de forma separada primero se obtienen, de forma inmediata:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 E(z, t)}{\partial t^2} &= \frac{1}{2} \sum_n -\omega_n^2 A_n (e^{-i(k_n z - \omega_n t)} + c.c) \\ \frac{\partial^2 P^{\text{NL}}(z, t)}{\partial t^2} &= \frac{1}{2} \sum_n -\omega_n^2 B_n (e^{-i(k_n z - \omega_n t)} + c.c) \end{aligned} \quad (18)$$

Ahora, de la siguiente manera se obtiene

$$\frac{\partial^2 E(z, t)}{\partial z^2} = \frac{1}{2} \sum_n \left(\frac{\partial^2 E_n}{\partial z^2} \right) (e^{-i\omega_n t} + c.c) = \frac{1}{2} \sum_n \left(-k_n^2 A_n + 2ik_n \frac{\partial A_n}{\partial z} \right) (e^{-i(k_n z - \omega_n t)} + c.c), \quad (19)$$

aquí se ha despreciado el termino correspondiente a la segunda derivada de A_n respecto de z , debido a la suposición de excitación a bajas frecuencias (aproximación de envolvente lenta o SVEA por sus siglas en inglés: *Slowly Varying Envelope Approximation*). Por lo tanto y de acuerdo con la Ec. (17) se obtiene el siguiente conjunto de ecuaciones

$$2ik_n \frac{\partial A_n}{\partial z} + \left(\frac{\varepsilon \omega_n^2}{c^2} - k_n^2 \right) A_n = - \frac{\omega_n^2}{\varepsilon_0 c^2} B_n. \quad (20)$$

Es posible hacer una simplificación mediante las constantes involucradas:

$$k_n = \frac{\omega_n}{c} \sqrt{\varepsilon} = \frac{n_n \omega_n}{c}, \quad (21)$$

donde n_n es el índice de refracción del medio a la frecuencia ω_n , de esta forma se obtienen las ecuaciones fundamentales de la teoría de ondas acopladas de la ONL [3, 5]:

$$\frac{\partial A_n}{\partial z} = -i \frac{\omega_n}{2\varepsilon_0 n_n c} B_n. \quad (22)$$

En el caso del SHG $n = 2$, siendo ω_1 la frecuencia fundamental y ω_2 la correspondiente al segundo armónico, las amplitudes B_1 y B_2 se puede calcular evaluando la Ec. (13) con el campo eléctrico dado en el conjunto de Ecuaciones (16) con $n = 2$. Como se muestra en la Ec. (14), se obtendrán dos términos para cada n y el único relevante para el SHG es el que tiene dependencia temporal ($P_{2\omega}$) siendo:

$$B_1 = \varepsilon_0 \chi^{(2)} A_1 A_2 e^{-i\Delta k z}; \quad B_2 = \frac{1}{2} \varepsilon_0 \chi^{(2)} A_1^2 e^{i\Delta k z}, \quad (23)$$

con $\Delta k = k_2 - 2k_1$. Sustituyendo estas amplitudes en la Ec. (22) se obtienen las siguientes dos ecuaciones diferenciales acopladas:

$$\begin{cases} \frac{\partial A_1}{\partial z} = -i \frac{\omega_1 \chi^{(2)}}{2n_1 c} A_1 A_2 e^{-i\Delta k z} & (a) \\ \frac{\partial A_2}{\partial z} = -i \frac{\omega_2 \chi^{(2)}}{4n_2 c} A_1^2 e^{i\Delta k z} & (b) \end{cases}. \quad (24)$$

El desacoplamiento se puede realizar bajo la aproximación conocida como SDA (*Slow Depletion Approximation*) o de “reducción lenta”, en la cual se considera que la conversión de energía del haz fundamental al segundo armónico es muy pequeña, por lo que se puede considerar que el haz fundamental no varía, en principio, su intensidad. Por otra parte, la intensidad de haz linealmente polarizado que incide sobre el medio (denotada como I_ω), está relacionada con la amplitud de la onda plana de la siguiente forma [6]:

$$\frac{2}{cn_1 \varepsilon_0} I_\omega = A_1^2; \quad (25)$$

entonces, bajo la aproximación SDA se puede considerar:

$$\frac{\partial A_1}{\partial z} = 0. \quad (26)$$

Por lo tanto la amplitud del segundo armónico (ecuación *b* del conjunto de Ecs. 24) se puede integrar sobre toda la longitud del medio no lineal, es decir en el intervalo $[0, L]$ y con la condición $A_2(0) = 0$, resultando:

$$A_2(L) = -i \frac{\omega \chi^{(2)}}{2n_2 c} A_1^2 \int_0^L e^{i\Delta k z} dz = -\frac{\omega \chi^{(2)}}{2n_2 c} A_1^2 L \left(\frac{e^{i\Delta k L} - 1}{\Delta k L} \right), \quad (27)$$

en donde se sustituyo ω_2 por 2ω y el resultado de la integración se multiplico convenientemente por (L/L) . Este resultado se puede escribir en términos de la intensidad del haz fundamental I_ω , la intensidad del segundo armónico $I_{2\omega}$ (definida de forma análoga a la Ec. (25)), que son cantidades con significado físico. De esta forma se obtiene la intensidad del segundo armónico [3]:

$$I_{2\omega}(L) = \frac{\omega^2}{2c^2 \varepsilon_0 n_2 n_1^2} \left(\chi^{(2)} I_\omega \right)^2 L^2 \text{senc}^2 \left(\frac{\Delta k L}{2} \right), \quad (28)$$

donde se ha hecho uso de la siguiente relación:

$$\frac{\text{sen}^2(\Delta k L/2)}{(\Delta k L/2)^2} = \text{senc}^2 \left(\frac{\Delta k L}{2} \right) = \left| \frac{e^{i\Delta k L} - 1}{\Delta k L} \right|^2; \quad (29)$$

la ecuación (47) es de gran relevancia en el ámbito experimental, ya que relaciona a la susceptibilidad $\chi^{(2)}$ con cantidades que puede ser medidas directa o indirectamente, lo cual permite la caracterización óptica no-lineal de un determinado material que presenta efectos del tipo $\chi^{(2)}$. Es claro que $I_{2\omega}$ tiene un comportamiento oscilatorio debido al término $\text{senc}^2(\Delta k L/2)$, como se muestra en la Figura 3.7/a, cuando $(\Delta k L/2) \rightarrow 0$, $\text{senc}^2(\Delta k L/2) \rightarrow 1$ y la intensidad del segundo armónico es proporcional al cuadrado de la longitud del medio; la única situación físicamente relevante en la que se alcanza esta condición límite es con $\Delta k = k_{2\omega} - 2k_\omega = 0$, a esta situación se le conoce como empatamiento de fases ópticas. Cuando no se da el empatamiento de fases, es decir cuando $\Delta k \neq 0$, la intensidad del segundo armónico como función de L oscila entre cero y un valor máximo local (ver Figura 3.7/b); reescribiendo la Ecuación (28), la intensidad del SHG queda dada por:

$$I_{2\omega}(L) = (I_{2\omega})_{\max} \text{sen}^2 \left(\frac{\Delta k L}{2} \right); \quad (I_{2\omega})_{\max} = \frac{\omega^2}{c^2 \varepsilon_0 n_2 n_1^2} \left(\frac{\chi^{(2)} I_\omega}{\Delta k} \right)^2. \quad (30)$$

De esta última ecuación se puede concluir que el valor máximo de $I_{2\omega}$ está determinado por los máximos relativos de la función $\text{sen}^2(\Delta k L/2)$, que se alcanzan para valores de L iguales a un múltiplo entero de $\pi/\Delta k$ y que equidistan entre sí; es decir, cada vez que L es un múltiplo entero de una distancia característica del material, denominada longitud de coherencia ($L_c = \pi/\Delta k$), la intensidad del SHG tiene un máximo local.

Por otra parte, para una longitud de interacción fija, la intensidad del SHG también depende de la dirección de propagación del haz respecto de los ejes del material, ya que el desfaseamiento Δk entre

las ondas del segundo armónico y las del haz de excitación presenta la siguiente dependencia angular [3]:

$$\Delta k = \frac{4\pi}{\lambda(n_\omega \text{sen}(\theta'_\omega) - n_{2\omega} \text{sen}(\theta'_{2\omega}))}, \quad (31)$$

Donde n_ω y $n_{2\omega}$ son el índice de refracción del medio no-lineal a la frecuencia ω y 2ω , θ'_ω y $\theta'_{2\omega}$ son los ángulos de refracción en el medio del haz fundamental y el del segundo armónico respectivamente. La primera observación experimental del comportamiento oscilatorio de $I_{2\omega}$ en ausencia de emparejamiento de fases y en función del ángulo de incidencia del haz de excitación fue realizada por Maker, en este experimento se midió la intensidad del SHG generado por un mono cristal de cuarzo (con sección transversal rectangular) en función del ángulo de incidencia del haz de excitación. En la Figura 3.7/c se muestran los resultados experimentales obtenidos por Maker. A partir de los resultados que se puedan obtener replicando el experimento de Maker para un determinado material, es posible determinar su longitud de coherencia L_c , a partir de la separación entre los máximos de $I_{2\omega}$ obtenidos, siempre y cuando la absorción del medio a las frecuencias ω y 2ω sea baja; en el caso contrario la intensidad del SHG no está dada por la Ecuación (30), pero la condición del emparejamiento de fases ($\Delta k = 0$) aún se mantiene. La longitud de coherencia en este caso tiene una dependencia angular al igual que Δk , siendo $L_c = \lambda^2 \Delta k / 8\pi$.

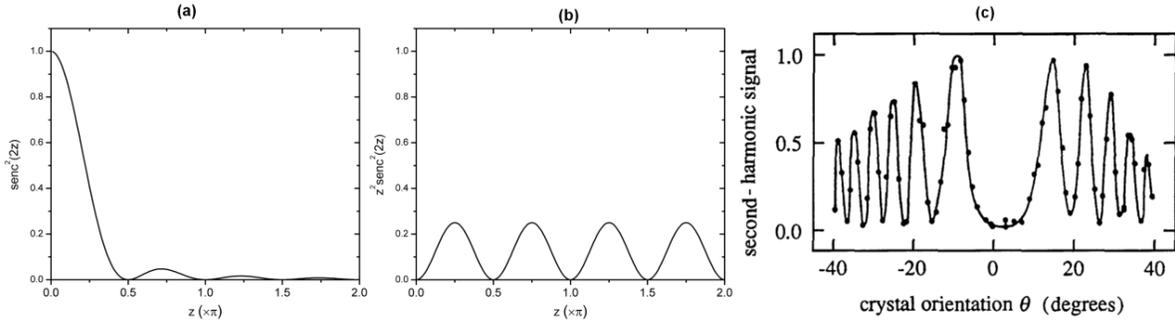


Figura 3.1. Gráficas para ilustrar el comportamiento de la intensidad del segundo armónico (Ecuaciones 28 y 30). **(a)** Grafica de la función $\text{sinc}^2(z)$. **(b)** Grafica de la función $z^2 \text{sinc}^2(z)$. **(c)** Primera observación experimental del comportamiento oscilatorio de la intensidad del segundo armónico realizada por Maker (el cristal de cuarzo gira sobre un eje perpendicular a la dirección del haz laser, provocando que el ángulo de incidencia varíe), figura tomada de [2].

Por otra parte, como se menciona en la sección anterior, las susceptibilidades no-lineales de un material están determinadas por su estructura cristalina. En particular, la susceptibilidad $\chi^{(2)}$ es nula para materiales con una estructura centro-simétrica o amorfa, la cual exhibe simetría de inversión; por lo tanto los efectos de ONL de segundo orden como el SHG no se deberían presentar [1-5, 7]. Un razonamiento para llegar a esta conclusión es el siguiente: si para este tipo de medios, y debido a la simetría de inversión, la sustitución de $E(t)$ por $-E(t)$ en la Ecuación (13) resulta en

$$-P^{(2)} = \varepsilon_0 \chi^{(2)} [-E]^2 = \varepsilon_0 \chi^{(2)} E^2, \quad (32)$$

las Ecuaciones (13) y (16) implican que $-P^{(2)} = P^{(2)}$, es decir $P^{(2)} = 0$, entonces la única solución no trivial sería $\chi^{(2)} = 0$. Este razonamiento es ampliamente utilizado en la literatura, véase por ejemplo la referencia [2], además este resultado se puede generalizar para todas las posibles

susceptibilidades de orden par. De esta forma, el efecto de SHG puede presentarse solamente en materiales cuya simetría cristalina sea no centro-simétrica (sin simetría cristalina de inversión).

Sin embargo, una forma en la que se puede exhibir el SHG en un materiales centro-simétricos es por la ruptura de la simetría en la superficie del material, correspondiente a la interface entre dos medios; este fenómeno es conocido como SHG de superficie (SSHG). Cuando el haz fundamental incide en la superficie se genera un haz de SHG reflejado y uno transmitido; particularmente, la intensidad del SSHG reflejado depende sensiblemente de las propiedades estructurales de la superficie, y sobre todo, de posibles moléculas adsorbidas en la superficie.

3.1.2 Efecto Kerr óptico.

En la sección anterior se describió el SHG como un efecto de ONL de segundo orden, en esta sección se describirá un efecto provocado por la respuesta óptica no-lineal de tercer orden, conocido como efecto Kerr óptico; en adelante se nombrará a este fenómeno solamente como efecto Kerr. Este efecto consiste en una modificación del índice de refracción n del medio, y de su coeficiente de absorción α ; dicha modificación depende de la intensidad I_ω de la luz láser incidente sobre el medio, de la siguiente forma [1, 4]:

$$\begin{cases} n = n_0 + n_2 I \\ \alpha = \alpha_0 + \beta I \end{cases} \quad (33)$$

donde n_0 y α_0 son el índice de refracción y el coeficiente de absorción lineales, los cuales definen el índice de refracción complejo \tilde{n} que rige la propagación de la luz a través de un medio en el régimen lineal; n_2 y β son el índice de refracción y coeficiente de absorción no-lineales, respectivamente. En la literatura también es común utilizar el símbolo γ para el índice de refracción no-lineal.

El tratamiento teórico del efecto Kerr que se expondrá a continuación requiere también el cumplimiento de ciertas condiciones sobre las propiedades del haz láser de excitación, estas son: polarización en una dirección fija, modo de oscilación láser TEM₀₀ y su propagación en dirección paralela al eje z . Bajo estas simplificaciones, la polarización no-lineal de tercer orden está dada por la siguiente ecuación escalar:

$$P^{(3)} = \epsilon_0 \chi^{(3)} E^3, \quad (34)$$

donde la cantidad escalar $\chi^{(3)}$ se le denomina también susceptibilidad no-lineal de tercer orden; aquí el campo eléctrico E asociado al haz de excitación se puede representar como una onda plana, en este caso resulta conveniente escribir la onda plana de la siguiente forma:

$$E(z, t) = A \cos(kz - \omega t), \quad (35)$$

donde A es la amplitud. Sustituyendo la Ecuación (35) en la (34) se obtiene:

$$P^{(3)} = \epsilon_0 \chi^{(3)} A^3 \cos^3(kz - \omega t) = P_\omega + P_{3\omega}, \quad (36)$$

específicamente:

$$\begin{cases} P_\omega = \frac{3}{4} \varepsilon_0 \chi^{(3)} A^3 \cos(kz - \omega t) & (a) \\ P_{3\omega} = \frac{1}{4} \varepsilon_0 \chi^{(3)} A^3 \cos(3kz - 3\omega t) & (b) \end{cases}, \quad (37)$$

aquí se ha hecho uso de formula trigonométrica $\cos^3(x) = \frac{1}{4} \cos(3x) + \frac{3}{4} \cos(x)$. En este caso $P^{(3)}$ también es la suma de dos hiper-polarizaciones, una oscilando a la frecuencia fundamental ω , a la que se le ha denotado P_ω ; y la segunda denominada $P_{3\omega}$, oscilando a una frecuencia 3ω . La primer contribución a la polarización induce una modificación en la propagación de las ondas a través del medio no-lineal, en su amplitud y fase, pero sin alterar su frecuencia; este fenómeno es el efecto Kerr [2, 4]; finalmente, los efectos de ONL generados por $P_{3\omega}$, tales como la generación del tercer armónico óptico, no se abordaran en el presente trabajo.

Como la polarización total de un medio (ver Ecuación 2) se puede separar en términos que involucren a las frecuencias correspondientes ($P(\omega)$, $P(2\omega)$, $P(3\omega)$, etc.), el termino correspondiente a $P(\omega)$ involucrará solamente a aquellos términos del campo eléctrico cuya parte temporal oscila a esta frecuencia, es decir, $E(\omega)$. Como se vio en la sección anterior la polarización $P^{(2)}$ no genera ningún término que oscile a la frecuencia ω , entonces se tiene para $P(\omega)$ que:

$$P(\omega) = P^L + P_\omega = \varepsilon_0 \chi E + \frac{3}{4} \varepsilon_0 \chi^{(3)} A^2 E. \quad (38)$$

En donde se ha sustituido $A \cos(\omega t)$ por E en el término correspondiente a P_ω (que proviene de la susceptibilidad de tercer orden). Como la polarización, el campo eléctrico y el desplazamiento están relacionados entre sí, siendo $\varepsilon \mathbf{E} = \mathbf{D} = \varepsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}$; bajo las condiciones que se han supuesto anteriormente, la polarización $P(\omega)$ es equivalente a \mathbf{P} y E es equivalente a \mathbf{E} ; por lo tanto se tiene que:

$$\begin{aligned} \varepsilon E &= E + \chi E + \frac{3}{4} \chi^{(3)} A^2 E \\ \varepsilon &= (1 + \chi) + \frac{3}{2} \frac{\chi^{(3)}}{cn\varepsilon_0} I_\omega \end{aligned} \quad (39)$$

En la Sección 2.1.1 se vio que la función dieléctrica es una cantidad compleja que está relacionada con el índice de refracción complejo siendo $\tilde{n} = \varepsilon^{-1/2}$, el cual rige la propagación de un haz a través de un medio en el régimen lineal. Como se observa en la última ecuación del conjunto de Ecs. (39), la función dieléctrica sufre una modificación por efecto de la respuesta óptica no-lineal de tercer orden, dicha modificación es la adición de un término proporcional a la susceptibilidad $\chi^{(3)}$ y a la intensidad del haz de excitación, los cuales tienen como consecuencia una modificación en el índice de refracción complejo; es decir se producen las modificaciones en el índice de refracción y el coeficiente de absorción lineales, como características del efecto Kerr. En efecto, ya que la función dieléctrica es en sí una entidad compleja, las susceptibilidades χ y $\chi^{(3)}$ poseen también estas propiedades; más aún, la dependencia de ε con la frecuencia ω se traslada también a la susceptibilidad $\chi^{(3)}$. La relación entre las partes real y compleja de $\chi^{(3)}$ con las cantidades α , β , n_0 , n_2 es la siguiente [4]:

$$\begin{cases} \Re(\chi^{(3)}) = \frac{2\varepsilon_0 c n_0}{3} \left(2n_0 n_2 - \frac{\alpha_0 \beta}{2k^2} \right) \\ \Im(\chi^{(3)}) = \frac{2\varepsilon_0 c n_0}{3} \left(\frac{n_0 \beta}{k} + \frac{\alpha_0 n_2}{k} \right) \end{cases}, \quad (40)$$

donde \Re y \Im denotan la parte real e imaginaria, respectivamente; k es numero de onda. A menudo se suele usar en la literatura unidades electrostáticas, para convertir las Ecuaciones (40) a este sistema de unidades, se debe emplear el factor de conversión ($10^{-8} \text{ c}^2/4\pi$). El efecto Kerr es la base de una técnica de caracterización de ONL ampliamente utilizada que se conoce como *Z-Scan* (o técnica de barrido en Z), con la cual es posible obtener el índice de refracción y el coeficiente de absorción no-lineales de un material, así como la magnitud de la susceptibilidad $|\chi^{(3)}|$, bajo ciertas condiciones experimentales, esta técnica se implementara Capítulo 6 para el estudio de los nanocompositos aquí desarrollados.

3.2 Efectos de ONL en nanocompositos a base de NPMs (Au y Ag).

En el caso de los nanocompositos estudiados en las secciones anteriores, el medio anfitrión de las NPMs en general es una matriz dieléctrica amorfa. La estructura cristalina del Au y Ag es del tipo hexagonal *hcp* (hexagonal-close packed) o cúbica con centro en una cara *fcc* (face-center cubic), ambas con simetría centro-simétrica (fases isotrópicas); además en nanopartículas cuasi-esféricas (NPMs) se añade otra centro-simetría a nivel estructural. Por lo tanto en los nanocompositos estudiados dentro de este trabajo, las susceptibilidades no-lineales de orden par deberían ser nulas, por lo que no se podrían esperar, en principio, efectos de ONL de segundo orden, tal como a generación del segundo armónico óptico. Sin embargo, como se verá en el Capítulo 6 de este trabajo, el SHG sí se suele presentar en este tipo de nanocompositos (fuera de la aproximación dipolar) y ha sido asociado directamente a las NPMs, entre ellas las NPMs cuasi esféricas [4].

Como se vio anteriormente, en la superficie de cualquier material centro-simétrico se rompe la simetría, lo que da origen al SSHG; entonces en la superficie de una nanopartícula esférica con estructura cristalina centro-simétrica, se presentaría también el SSHG debido la ruptura de la red iónica. Sin embargo, las señales generadas por efectos de SSHG son, en general muy débiles y las mediciones del SHG en nanocompositos a base de NPMs de Au y Ag han sido más bien relacionadas a la respuesta de los electrones de conducción en las nanopartículas, más que a los electrones ligados de la red de iones [8-13] ya que la respuesta de SHG es muy significativa y estable. Es posible modelar la respuesta no-lineal del gas de electrones de conducción, asumiendo que las oscilaciones respecto al fondo de iones siguen un comportamiento anarmónico, de esta forma se puede obtener la siguiente susceptibilidad $\chi^{(2)}$ fenomenológica [8]:

$$\chi^{(2)} = -\frac{m\xi}{N^2 e^3} [\chi(\omega)]^2 \chi(2\omega), \quad (41)$$

donde N es la densidad de electrones en el plasma de conducción, e es la carga del electrón y ξ es un parámetro de no-linealidad. Para NPMs cuasiesféricas $\chi = \varepsilon - 1$, con ε dada en la Ecuación (13) del Capítulo 2, entonces $|\chi|$ tiene un máximo en $\omega = \omega_{\text{RPS}}$, por lo tanto $\chi^{(2)}$ también tiene un máximo

cuando la frecuencia fundamental ó la frecuencia del segundo armónico son cercanas a la frecuencia de la resonancia RPS. En una NPMs con una simetría rotacional todas las contribuciones al SHG de cada elemento de la superficie interfieren destructivamente, por lo tanto, para una dirección de polarización del haz de excitación paralela al eje de rotación, la eficiencia del SHG es cero dentro del régimen dipolar; consecuentemente, para que se manifieste el SHG en nanocompositos a base de este tipo de nanopartículas, es necesario que exista una desviación de la simetría del sistema hacia una no-centrosimetría [8]. Algunas de las razones posibles para que se de este tipo de desviaciones de simetría son las siguientes [9]:

1. Desviación geométrica: la forma de las NPMs difiere de la idealización centrosimétrica (sistema esférico).
2. Inhomogeneidades en la composición del material de la NPMs.
3. Gradientes de campo debido a la interacción electromagnética entre la NPMs y el medio huésped: el medio huésped puede tener variaciones locales en su composición.
4. Una distribución no uniforme de la densidad de electrones en toda la superficie de la NPM, por ejemplo, por la adsorción de especies químicas o por la unión química de las NPMs a algún sustrato o cavidades huésped que encierran a las NPMs.

Mediciones del SHG realizadas en este tipo de sistemas (nanocompositos no-centrosimétricos) han confirmado el comportamiento espectral resonante de la respuesta óptica no-lineal de segundo orden, por ejemplo, para NPMs de Au colocadas en la interface Tolueno/Aire [10], la intensidad del SHG registrada alcanza un máximo cuando la frecuencia del segundo armónico se acerca a la frecuencia de la resonancia RPS (~530 nm con NPs de 6 nm de diámetro). Otra situación con desviación de simetría en la que se presenta el SHG corresponde a islas de películas metálicas (NPMs sin simetría sobre sustratos), la intensidad del segundo armónico en este caso es [9]:

$$I_{2\omega} = f^4(\omega) f^2(2\omega) \chi^{(2)} I_{\omega}^2, \quad (42)$$

donde f es el factor de campo local (o factor de mejoramiento) promediado y $\chi^{(2)}$ es una susceptibilidad efectiva. El factor f en este caso está determinado por la parte imaginaria de la función dieléctrica de las NPMs, y los parámetros ópticos y macroscópicos de las películas, además f presenta el mismo comportamiento resonante en $\omega = \omega_{RPS}$ (para los detalles y referencias a los cálculos concernientes se recomienda consultar la referencia [9], Pag. 99). Es notorio que la Ecuación (42) es congruente con la teoría general del SHG presentada en la Sección 2.2.1, ya que $I_{2\omega} \sim (I_{\omega})^2$.

La desviación de la centrosimetría en los nanocompositos por razones geométricas también es posible usando NPMs esféricas, pero agrupadas en estructuras de baja o nula simetría. Por ejemplo, si las NPMs se agrupan en los vértices de un triángulo rectángulo [8]; en esta situación la simetría del sistema corresponde a la clase $mm2$, en la cual 5 componentes del tensor $\chi^{(2)}$ son distintas de cero; en particular la 333 (ó zzz), por lo tanto es posible ajustar la geometría de propagación del haz de excitación a esta dirección para obtener una $\chi^{(2)}$ escalar significativa. Por otra parte, cuando las NPMs esféricas en un nanocomposito se agregan formando superestructuras centrosimétricas (hcp por ejemplo), o inclusive cuando se encuentran dispersas aleatoriamente; también es posible la observación del SHG, en este caso por excitación de la contribución cuadrupolar de la polarización $P_{2\omega}$, responsable del SHG. Esta contribución está dada por [11]:

$$P_{2\omega}^Q = \gamma_{eff}^* \nabla [\mathbf{E}(\omega)\mathbf{E}(\omega)] + \beta_{eff}^* \mathbf{E}(\omega)\nabla\mathbf{E}(\omega), \quad (43)$$

donde γ_{eff}^* y β_{eff}^* son los parámetros de las contribuciones de volumen y superficie, respectivamente. Cada una de estos factores tiene una parte correspondiente a los electrones del plasma (electrones en la banda de conducción) y los electrones de valencia. Entonces es posible calcular la intensidad del segundo armónico generado por las NPMs a partir de la Ecuación (43). Para nanopartículas pequeñas (dentro de la aproximación cuasi estática) el cálculo puede realizarse con la teoría de Mie obteniendo la intensidad del SHG integrada sobre el ángulo sólido total, siendo nuevamente proporcional a $(I_\omega)^2$, con la dependencia espectral resonante en $(\omega = \omega_{RPS})$ y en este caso siendo proporcional al radio de las NPMs esféricas [11].

Por otra parte, respecto al efecto Kerr en nanocompositos a base de NPMs, cada constituyente de estos posee una susceptibilidad $\chi^{(3)}$ intrínseca, tanto el medio anfitrión como las NPMs mismas; sin embargo, debido a su integración, la respuesta óptica no es la simple suma de la respuesta óptica de cada componente; para estudiar sus propiedades de ONL (refracción y absorción) es posible extender las teorías del medio efectivo, en este caso al régimen no-lineal, para obtener una susceptibilidad efectiva $\chi_{eff}^{(3)}$. Una vez que se cuenta con una expresión analítica para $\chi_{eff}^{(3)}$, es posible, mediante las Ecuaciones (40), obtener tanto el coeficiente de absorción no-lineal β como el índice de refracción no-lineal n_2 para el nanocomposito en estudio.

De la literatura se sabe que susceptibilidad $\chi^{(3)}$ intrínseca del Au y Ag es mucho mayor que la correspondiente para los medios anfitriones comúnmente usados en los nanocompositos, tales como las matrices de óxidos metálicos amorfos (particularmente, en nuestro caso se utilizó el metal de transición Si en su forma amorfa de SiO_2). Como ejemplo ilustrativo, para el Au en bulto o para Au-NPMs se han reportado valores de $|\chi^{(3)}|$ del orden de 10^{-8} esu, mientras que para los distintos medios/matrices anfitriones transparentes, estos son del orden de 10^{-14} esu [4], todos evaluados dentro del rango espectral vis-NIR. Dada esta enorme diferencia en las magnitudes para $\chi^{(3)}$, la expresión para $\chi_{eff}^{(3)}$ considerada para los Au- y Ag-nanocompositos, dentro de la aproximación cuasi-estática, es [1, 4]:

$$\chi_{eff}^{(3)} = p \langle f^2 \rangle_{NP} \langle |f|^2 \rangle_{NP} \chi_{NP}^{(3)}, \quad (44)$$

donde, de nueva cuenta, p es la fracción de volumen que ocupan las NPMs en el nanocomposito, el subíndice NP se refiere a la NPM, el promedio indicado se realiza sobre el volumen de la nanopartícula; f es el factor de campo local definido en la Sección 2.1. Como se ha hecho uso de la aproximación cuasi estática, esta susceptibilidad $\chi^{(3)}$ efectiva solo es aplicable para NPMs pequeñas como ya se definieron anteriormente.

En el límite de medios diluidos, el factor de campo local f es el mismo para todas las NPMs incrustadas en el medio anfitrión y esta dado por la Ecuación (2) del Capítulo 2, entonces substituyendo este valor de f en la Ecuación (44) se tiene $\chi_{eff}^{(3)}$ para medios diluidos de la siguiente forma:

$$\chi_{eff}^{(3)} = p \left(\frac{3\varepsilon_d}{\varepsilon + 2\varepsilon_d} \right)^2 \left| \frac{3\varepsilon_d}{\varepsilon + 2\varepsilon_d} \right|^2 \chi_{NP}^{(3)}, \quad (45)$$

la función dieléctrica de las NPMs ε está dada por la Ecuación (13) del Capítulo 2 para cada metal. Como se puede apreciar, $\chi_{eff}^{(3)}$ tiene el mismo comportamiento que el factor de campo local (dependencia con ω), pero con una dependencia de la cuarta potencia, por lo tanto el incremento en la susceptibilidad no-lineal $\chi_{eff}^{(3)}$ provocado por excitaciones en la cercanía de la resonancia RPS de las NPMs, es mucho mayor que en el caso lineal con la función dieléctrica (ver Ecuación 18 del Capítulo 2).

La susceptibilidad no-lineal de tercer orden intrínseca de las NPMs ($\chi_{NP}^{(3)}$) tiene tres contribuciones que se suman para aportar a este fenómeno. La primera es la susceptibilidad no-lineal de tercer orden dipolar asociada solamente con las transiciones electrónicas dentro de la banda de conducción, denotada como $\chi_{intra}^{(3)}$. El cálculo de esta contribución mediante mecánica cuántica para NPMs esféricas pequeñas (como ya se definieron anteriormente) exhibe una dependencia con el radio de las NPMs de la forma $1/R^3$ [4]. Esta contribución es debida al confinamiento electrónico, es decir, se deriva de los efectos cuánticos de tamaño y está presente solamente en las NPMs, no en la fase de bulto de los metales nobles. La segunda contribución denotada como $\chi_{inter}^{(3)}$ es asociada a las transiciones interbanda y para NPMs pequeñas es independiente del tamaño, ésta susceptibilidad está presente también en la fase de bulto y exhibe una dependencia con la frecuencia del haz de excitación [4]; particularmente para NPMs de Au cuasi-esféricas en la vecindad de la resonancia RPS, esta susceptibilidad puede ser aproximadamente 50-100 veces mayor que la susceptibilidad intrabanda [1]. Por último, la absorción de energía del haz de excitación por parte de las NPMs (la mayor parte por los electrones de conducción) crea una población de *electrones calientes* (“*hot-electrons*”) los cuales alcanzan el equilibrio térmico con la red de iones después de algunos *ps*, esto origina una tercera contribución denotada como $\chi_{hc}^{(3)}$, esta contribución tiene una dependencia con la temperatura del nanocomposito debido a la capacidad calorífica de los electrones, pero es independiente del tamaño de la NPMs. Esta susceptibilidad puede ser de 10 a 1000 veces mayor que la susceptibilidad intrabanda; más aún, debido al calentamiento electrónico las transiciones electrónicas interbanda pueden llegar a estar prohibidas debido a la reducción de la población electrónica alrededor de la energía de Fermi; dando como resultado un corrimiento al azul de la frecuencia de la resonancia RPS de las NPMs.

3.3 Referencias y bibliografía

- [1] **RICHARD F. HAGLUND, JR.** NONLINEAR OPTICAL PHYSICS AND APPLICATIONS OF THE PLASMONIC RESPONSE IN METAL NANOPARTICLES. [ED.] J.J. DUBOWSKI AND S. TANEV. *PHOTON-BASED NANOSCIENCE AND NANOBIO TECHNOLOGY*. SPINGER, 2006, PÁGS. 67–96. [1] *THIRD-ORDER NONLINEAR OPTICAL RESPONSE OF METAL DIELECTRIC COMPOSITES*. **LEI. GAO, ZHEN-YA LI**. 4, 2000, J. APPL. PHYS., VOL. 87.
- [2] **W. BOYD, ROBERT**. *NONLINEAR OPTICS*. SEGUNDA EDICIÓN. ACADEMIC PRESS, 2003.
- [3] **NEW, G.** *INTRODUCTION TO NONLINEAR OPTICS*. CAMBRIDGE.

- [4] **PALPANT, BRUNO.** THIRD-ORDER NONLINEAR OPTICAL RESPONSE OF METAL NANOPARTICLES. [ED.] M.G. PAPADOPOULOS. *NON-LINEAR OPTICAL PROPERTIES OF MATTER*. SPINGER, 2006, 15, PÁGS. 461–508.
- [5] **BLOEMBERGEN, N.** NONLINEAR OPTICS.[ED] BAHAA E. A., MALVN CARL TEICH. *FUNDAMENTALS OF PHOTONICS*, 21, PÁGS. 875-927.
- [6] **GRIFFITS, D. J.** *INTRODUCCITION TO ELECTRODINAMICS*. PRENTICE HALL, 1999.
- [7] *THIRD-ORDER NONLINEAR OPTICAL RESPONSE OF METAL DIELECTRIC COMPOSITES*. **LEI. GAO, ZHEN-YA LI**. 4, 2000, J. APPL. PHYS., VOL. 87.
- [8] *SHG STUDIES OF PLASMON DEPHASING IN NANOPARTICLES*. **B. LAMPRECHT, A. LEITNER, F.R. AUSSENEGG**. 68, 1999, APPL. PHYS. B, PÁGS. 419–423.
- [9] *OPTICAL SECOND-HARMONIC GENERATION OF METAL-ISLAND FILMS*. **F.R. AUSSENEGG, A. LEITNER, H. GOLD**. 60, 1995, APPL. PHYS. A, PÁGS. 97-101.
- [10] *SURFACE PLASMON ENHANCED NON-LINEAR OPTICAL RESPONSE OF GOLD NANOPARTICLES AT THE AIR/TOLUENE INTERFACE*. **RODOLPHE ANTOINE, PIERRE F. BREVET, HUBERT H. GIRAULT, DONALD BETHELL AND DAVID J. SCHIFFRIN**. 1997, CHEM. COMMUN, PÁGS. 1901-1902.
- [11] *SURFACE PLASMON ENHANCED SECOND HARMONIC RESPONSE FROM GOLD CLUSTERS EMBEDDED IN AN ALUMINA MATRIX*. **R. ANTOINE, M. PELLARIN, B. PALPANT, AND M. BROYER**. 8, 1998, J. APPL. PHYS.
- [12] **JÉRÔME NAPPA, GUILLAUME REVILLOD, GAELLE MARTIN, ISABELLE RUSSIER-ANTOINE, EMMANUEL BENICHOUCHE CHRISTIAN JONIN AND PIERRE-FRANÇOIS BREVET**. SECOND HARMONIC GENERATION FROM GOLD AND SILVER NANOPARTICLES IN LIQUID SUSPENSIONS. [ED.] M.G. PAPADOPOULOS. *NON-LINEAR OPTICAL PROPERTIES OF MATTER*. SPINGER, 2006, 20, PÁGS. 645–669.
- [13] *THEORY OF NONLINEAR OPTICAL PROPERTIES OF SMALL METALLIC SPHERES*. **D. OSTLING, P. STAMPFLI, K.H. BENNEMANN**. 28, 1993, Z. PHYS. D, PÁGS. 169-175.

4 Preparación y caracterización estructural básica de los sistemas sonogel $\text{SiO}_2:\text{Au}$ y $\text{SiO}_2:\text{Ag}$

4.1 Síntesis de sonogeles de SiO_2 libres de catalizadores.

El dispositivo y el procedimiento empleado para la preparación de los sonogeles en este trabajo han sido estandarizados y ampliamente comprobados en el CCADET-UNAM [1, 2] para obtener sonogeles de SiO_2 libres de catalizadores de alta calidad óptica y pureza química en comparación con los obtenidos mediante los procesos tradicionales sol-gel y sonogel.

El dispositivo consiste de una cámara de reacción, un sistema de enfriamiento y un generador de ultrasonido con sistema de control. En la Figura 4.1 se muestra un esquema de la cámara de reacción, consiste de un cilindro exterior de acrílico en cuyo interior se encuentra aislado un vaso de precipitado, en el cual se depositan los reactivos requeridos. Un disco de acrílico divide el interior del cilindro en dos compartimientos, el compartimiento I es parte de un sistema de enfriamiento que sirve de baño térmico a la mezcla de reactivos, las partes A y B son la entrada y salida, respectivamente, del refrigerante (agua) proveniente de una tina enfriada por un sistema de refrigeración; el compartimiento II sirve para controlar la atmósfera, la tapa superior del cilindro cuenta con cuatro orificios, E es la entrada para un generador de ultrasonido (punta ultrasónica), C y F son entrada y salida, respectivamente, de un flujo de gas (Argón, Nitrógeno, Oxígeno, entre otros) en caso de requerir controlar la atmósfera; paralelo a la tubería se introduce un termopar para medir la temperatura de la mezcla, por el acceso D se introduce un medidor de pH hasta el vaso de precipitado. El procedimiento de preparación se divide en tres etapas, primero ocurre la descomposición de los reactivos por la acción del ultrasonido o sonólisis (equivalente a la hidrólisis en el proceso sol-gel tradicional) y su respectiva recombinación en las especies Si hidroxiladas, en una segunda etapa ocurre la polimerización o poli-condensación de la red Si-O-Si dando lugar a un gel, la última etapa es la eliminación de la fase líquida generando un xerogel de SiO_2 , a continuación se detalla cada etapa de éste procedimiento según la implementación realizada en éste trabajo.

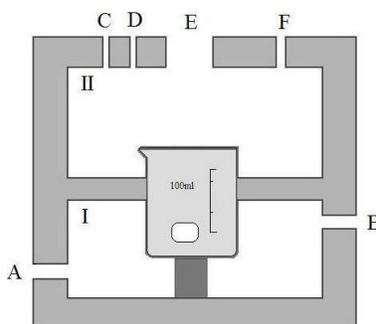
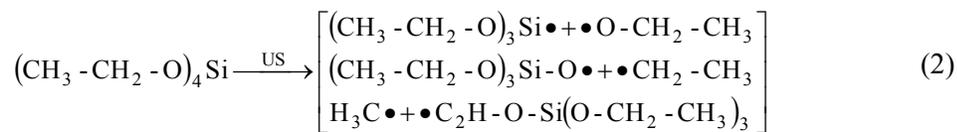


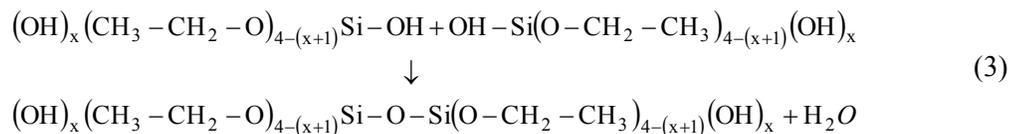
Figura 4.1. Cámara de reacción utilizada en la preparación de sonogeles de SiO₂ libres de catalizadores

Primera etapa (sonólisis de los reactivos): Se utilizaron 25 mL de agua tridestilada y 25 ml de tetraetoxisilano (CH₃-CH₂-O)₄Si, conocido comúnmente como TEOS, éstos reactivos fueron vertidos en la cámara de reacción; debido a que el agua y el TEOS son inmiscibles se produjo una mezcla heterogénea con una interface claramente visible. Se utilizó un generador de ultrasonido Cole-Parmer-CPX con una punta cilíndrica con base plana de 1.25cm de diámetro, que fue cuidadosamente colocada en la interface TEOS/H₂O. Antes de comenzar la sonicación se estableció la temperatura del baño térmico a 1°C durante 1 h y esta se mantuvo durante las 3 h de sonicación que se programó en periodos de 5 s de agitación ultrasónica (US: @ 20 kHz, 180 W) seguidos de 5 s silencio/reposo (*i.e.* 1.5 h de irradiación ultrasónica efectiva). El sobrecalentamiento de la mezcla por la acción del ultrasonido se evitó gracias al sistema de enfriamiento, la temperatura de la mezcla solo se elevó hasta los 6 °C por efecto de la irradiación US; debido a resultados óptimos para aplicaciones ópticas en la calidad de los sonogeles, previamente obtenidos, en este trabajo se implementó aire como atmósfera de reacción. Durante los periodos de sonicación las moléculas de los reactivos se descomponen debido a las altas temperaturas y presiones en las zonas de cavitación acústica, el agua produce los radicales hidronio y oxidrilo (reacción 1) mientras que el TEOS produce etil, metil, etóxido y Si-etóxidos (reacción 2), algunas de las recombinaciones posibles de estos radicales durante los periodos de silencio resulta en la producción de hydroxi-etoxi-silano (CH-CH-O)₃Si-OH y etanol además de especies Si oligoméricas (pequeñas condensaciones de hydroxi-etoxi-silanos) [1].



Segunda etapa (policondensación / transición sol-gel): La mezcla resultante se dejó reposar por 24 horas después de las cuales se pueden distinguir claramente dos fases, la superior de aspecto turbio corresponde al TEOS que no alcanzó a reaccionar, por lo que fue desechada, mientras que la fase inferior muestra un aspecto completamente transparente, esta fase contiene el sol (suspensión coloidal OH-TEOS) generado en la primer etapa, la existencia de las dos fases se explica por la baja cantidad de etanol (6%) producido en la sonólisis. Inmediatamente después de la sonicación y hasta este punto, ha comenzado la policondensación de los productos de la sonólisis descrita en la

reacción 3, formando la red Si-O-Si y dando origen al gel [1] éste proceso es lento y altamente dependiente de la temperatura, y puede durar entre 24 hrs (a 40°C) hasta 5 días (a 20 °C).



Tercera etapa (secado del gel): La eliminación de la fase líquida del gel por evaporación da origen a una red porosa Si-O-Si o xerogel, de aquí en adelante solo se le llamara sonogel (SG), durante este proceso pueden originarse grietas debido a las fuerzas capilares en la interface vapor/liquido, la solución más simple para evitarlas es permitir la lenta evaporación a baja temperatura.

Por otra parte, el área superficial específica de la porosidad de los sonogeles fue estimada en $447 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ con el método BET (Brunauer–Emmett–Teller), para detalles de este método se recomienda consultar la referencia [3], este estudio se realizo con un equipo Quantum Crome – Autosorbe ASI-MP-9 y se confirmó que el sonogel obtenido está compuesto principalmente de estructuras microporosas, con diámetros de poro menores a 2 nm, y mesoporosas con diámetros de poro entre 2 nm y 50 nm. En este método se midió la adsorción física de nitrógeno (N_2) a 196°C en la superficie de los poros de las muestras del sonogel previamente desgasificadas a temperatura ambiente. La distribución del tamaño de poro fue calculada automáticamente por el software de control del equipo utilizado a partir de los datos de las isotermas de desorción como se muestra en la Figura 4.2.

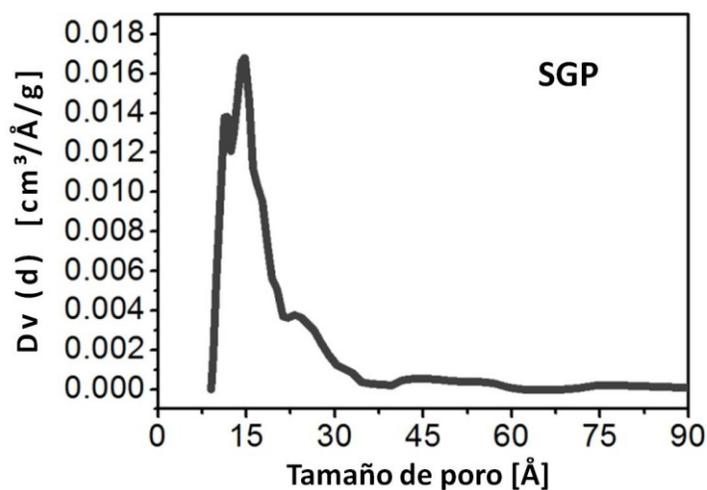


Figura 4.2. Mediciones BET (distribución del tamaño de poro) realizadas a una muestra sonogel puro de SiO_2 libre de catalizadores (SGP).

4.2 Nanopartículas metálicas usadas como agentes dopantes

Las nanopartículas empleadas en este trabajo fueron donadas por químicos del CCADET-UNAM, expertos en su preparación. Se utilizaron nanopartículas de oro y de plata de estructura poliédrica (cuasi-esféricas) sostenidas sobre nanopartículas de SiO₂ amorfo de 12 nm de diámetro: sistemas Au/SiO₂ y Ag/SiO₂, respectivamente. Se recibieron 4 muestras en forma de polvo correspondientes a dos tamaños distintos de nanopartículas para cada metal, en la Tabla 4.1 se muestran los distintos tipos de nanopartículas metálicas (NPMs) junto con su nomenclatura asignada en este trabajo.

Tabla 4.1. Tipos de nanopartículas metálicas utilizadas como agentes dopantes.

Metal	Tamaño promedio (\varnothing) [nm]	Nomenclatura
Au	2	Au-NPMs \varnothing 2 nm
Au	8	Au-NPMs \varnothing 8 nm
Ag	4	Ag-NPMs \varnothing 4 nm
Ag	9	Ag-NPMs \varnothing 9 nm

Las nanopartículas de oro fueron sintetizadas mediante un método novedoso de adsorción de cationes [Au(en)₂]³⁺ por nanopartículas de SiO₂, con éste método se obtienen nanopartículas con diámetros menores que las obtenidas con otros métodos de síntesis [4], las nanopartículas de plata se sintetizaron por el método de deposición-precipitación; en el apéndice A se detallan los métodos de síntesis implementados.

El diámetro promedio de las nanopartículas reportado fue obtenido con histogramas provenientes de la medición de 250-800 NPMs, estas mediciones fueron obtenidas a partir de micrografías hechas por microscopia de transmisión de electrones (TEM). En la Figura 4.3 se muestran las micrografías típicas de las muestras utilizadas, se observa una distribución de tamaño uniforme de las nanopartículas metálicas sobre el soporte de SiO₂, las micrografías TEM de alta resolución confirman la forma cuasi-esférica y los tamaños reportados.

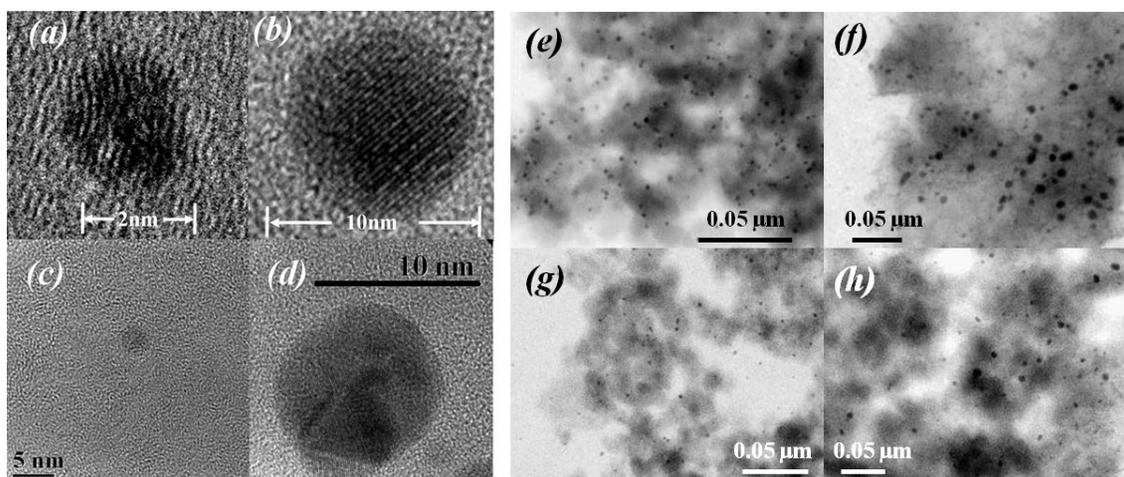


Figura 4.3. Micrografías TEM, (a), (e); Au-NPMs \varnothing 2 nm a pequeña y gran escala respectivamente. (b), (f); Au-NPMs \varnothing 8 nm a pequeña y gran escala respectivamente. (c), (g); Ag-NPMs \varnothing 4 nm a pequeña y gran escala respectivamente. (d), (h) Au-NPMs \varnothing 9 nm a pequeña y gran escala respectivamente. (e)-(h) en negativo

4.3 Dopaje del sonogel con nanopartículas metálicas de Au y Ag

Se preparó una suspensión dopante en agua (SD) a una concentración de 0.14% en peso de cada tipo de nanopartículas, esto se logró mezclando 10 mg de nanopartículas y 7 mL de agua tridestilada, para lograr una suspensión uniforme y para reducir la posible agregación de las nanopartículas las mezclas depositadas en frascos cerrados fueron sometidas a una sonicación utilizando una tina de ultrasonido [5] durante 25 min.

El dopaje se realizó en la segunda etapa de la preparación de los sonogel (fase sol del proceso sonogel), la suspensión coloidal OH-TEOS obtenida, como se explico en la sección anterior, y la suspensión dopante fueron vertidas con una micropipeta volumétrica en moldes cilíndricos de teflón con diámetro de 1 pulgada y 2 mL de volumen, la intensidad del dopaje se controló mediante la proporción OH-TEOS:SD con la que se preparó cada muestra (ver Figura 4.4/a-b); para obtener intensidades de dopaje alta, moderada y baja. Las proporciones usadas para cada tipo de dopante variaron de la siguiente forma: 1.0:1.0, 1.5:0.5, 1.8:0.2. Adicionalmente se prepararon muestras de referencia de sonogel puro (SGP) a una proporción de 2.0:0.0.

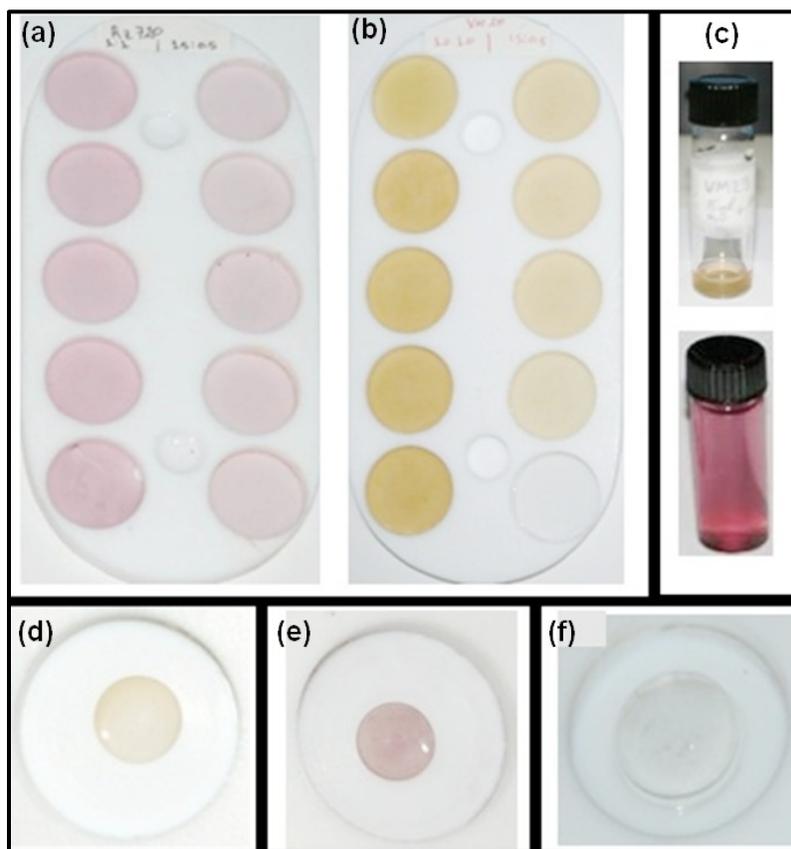


Figura 4.4. Proceso de preparación de muestras de sonogel libre de catalizadores en monolito: **(a)-(b)** moldes de teflón conteniendo la mezcla OH-TEOS/SD con nanopartículas de oro **(a)**, con nanopartículas de plata **(b)**. **(c)** Suspensión dopante, **(d)-(f)** muestras de sonogel dopado con nanopartículas de plata, nanopartículas de oro y sonogel puro, respectivamente, después del proceso de secado (vidrios dopados con estructura monolítica y forma geométrica).

Los moldes de teflón fueron aislados con tapas de plástico con un pequeño orificio en la parte superior para evitar cambios extremos de temperatura y conservar la atmósfera creada por la evaporación de la fase líquida de la mezcla, se mantuvieron de esta forma a temperatura ambiente durante algunas semanas hasta que el secado del gel concluyó, finalmente se obtuvieron monolitos del sonogel híbrido $\text{SiO}_2\text{:Au}$ y $\text{SiO}_2\text{:Ag}$, con eficiencia del $\sim 70\%$, con forma cilíndrica y diámetros entre 9 y 15 mm y espesor entre 1.2 y 2.1 mm, con un dopaje controlado y que son aptos para ser caracterizados por técnicas ópticas/espectroscópicas.

La dispersión regular de las nanopartículas dentro de la red del sonogel se puede comprobar por la uniformidad e intensidad del color (amarillo en el caso de los híbridos con nanopartículas de plata y rosado en el caso de nanopartículas de oro) desde la fase sol donde se realizó el dopaje hasta concluido el secado del gel. Debido a la alta afinidad química entre las nanopartículas soportadas sobre SiO_2 y la propia red del sonogel libre de catalizadores, los híbridos inorgánico-inorgánicos obtenidos tienen una alta pureza química, además muestran una superficie bastante plana con un acabado de alto brillo adecuado para diversos estudios espectroscópicos, estas características fueron alcanzables gracias a la gran área superficial y mesoporosidad de la red vítrea del sonogel que permite un alto empaquetado de las nanopartículas.

Por otra parte, para preparar películas delgadas del híbrido $\text{SiO}_2\text{:Au}$ y $\text{SiO}_2\text{:Ag}$ el dopaje del sonogel se realizó directamente con las nanopartículas agregando 10 mg del polvo en 5 ml de OH-TEOS, la mezcla dentro de un frasco fue introducida en una tina ultrasónica durante 30 segundos para favorecer la difusión de las nanopartículas, 15 minutos después de la sonicación la fase no dispersada se asentó, de esta forma se logró el máximo dopaje del sonogel. Se utilizaron porta-objetos de vidrio corona como sustrato, la limpieza de los vidrios se realizó en primer lugar con jabón y agua, después se sumergieron en THF durante 15 minutos, los sustratos limpios fueron colocados inclinados aproximadamente a 70° , posteriormente con una pipeta se dejaron escurrir por el vidrio 2 gotas del sonogel dopado cubriendo por completo el sustrato. También se prepararon películas de sonogel puro como referencia. Después de 24 horas el secado del gel concluyó, se obtuvieron películas uniformes prácticamente transparentes y con buena adherencia al sustrato de vidrio.

4.4 Caracterización estructural de los sonogel híbridos en monolito

Como caracterización estructural básica de los sonogel híbridos (SGH) se realizó difracción de rayos X (DRX) de muestras pulverizadas, este estudio se realizó con la técnica θ - 2θ en el IIM-UNAM con un Difractómetro Bruker D8 con fuente de radiación $K\alpha_1$ de Cu ($\lambda = 0.15405$ nm), los espectros fueron tomados a temperatura ambiente. En la Figura 4.5 se muestran los difractogramas de muestras altamente dopadas (1.0:1.0) de cada SGH y el de la muestra de referencia de sonogel puro SG-REF, con fines de comparación los espectros fueron ordenados convenientemente sumando una constante, de esta forma los espectros no se alteran.

El sonogel puro exhibe una organización estructural amorfa, el pico de intensidad centrado en $2\theta \approx 24.5^\circ$ es característico de la fase amorfa del SiO_2 [1], por otro lado, todos los híbridos también exhiben un fondo amorfo con pico de intensidad amplio cerca de $2\theta \approx 23.3^\circ$ con un pequeño

corrimiento hacia ángulos menores respecto del sonogel puro; esto es indicativo de un cambio en la estructura del sonogel debido al dopaje.

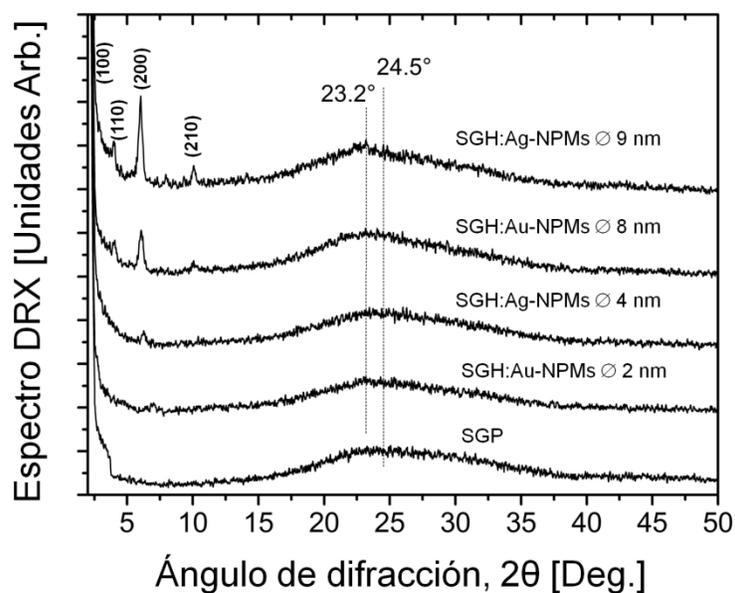


Figura 4.5. Comparación de los difractogramas de los sonogelos híbridos $\text{SiO}_2\text{:Au}$ y $\text{SiO}_2\text{:Ag}$ en monolito (SGH) altamente dopados (1.0:1.0) y del sonogel puro de referencia en monolito (SGP-REF).

Los picos de pequeña intensidad pero bien definidos en el intervalo de 2° - 10° presentes solo en los difractogramas de los híbridos, y cuya intensidad varía de forma inversamente proporcional al diámetro de las nanopartículas son atribuidos al encapsulamiento de las Au-NPMs y Ag-NPMs en la red del sonogel en un ordenamiento a nivel mesoscópico. Estos picos pueden ser apropiadamente atribuidos al ordenamiento hexagonal hcp (*hexagonal close-packed*) [6, 7] ó al cúbico fcc (*face-centered cubic*) con diferente parámetro de red a [7], ambos con simetría 2D. Éstos resultados evidencian la formación de una mesofase nanopartículas/sílica, confirmando la inclusión de las nanopartículas dentro de la red amorfa Si-O-Si del sonogel.

La estructura cristalina de las nanopartículas no se puede analizar a detalle con este estudio debido a la ausencia de picos definidos en la región de ángulos grandes ($2\theta > 10^\circ$), ya que el espectro de difracción a estos ángulos está directamente relacionado con la estructura atómica de los cristales [8]. Esta ausencia se puede explicar en primer lugar por la baja estructura cristalina de las nanopartículas, especialmente las de tamaño menor (ver Figura 4.3/a-d), y en segundo lugar a la alta proporción de $\text{SiO}_2\text{:Au}$ y $\text{SiO}_2\text{:Ag}$ lo que provoca una baja intensidad de los picos y que en este caso sea comparable al ruido en los espectros de difracción.

Por otra parte la determinación de los parámetros de la mesoestructura de los híbridos no se puede realizar con este estudio de DRX debido que la resolución del instrumento utilizado no permite alcanzar ángulos de Bragg menores de $2\theta = 2^\circ$, también a la baja intensidad de los picos y a su traslape; un estudio mediante microscopía de transmisión de electrones a alta resolución (HR-TEM) es la mejor forma de determinar los parámetros de las superestructuras formadas por el ordenamiento de las nanopartículas en este tipo de materiales híbridos [7, 8]. Sin embargo se puede concluir que los híbridos $\text{SiO}_2\text{:Au}$ y $\text{SiO}_2\text{:Ag}$ están estructurados a nivel mesoscópico, incluso la

presencia de picos traslapados entre $2\theta = 2.5^\circ$ y 4° en el espectro de difracción del sonogel puro y los resultados del estudio BET (ver sección 3.1) son evidencia de un material mesoporoso altamente estructurado [9].

4.5 Caracterización morfológica de los híbridos en películas delgadas (PSGH)

La morfología de las películas delgadas se investigó mediante microscopía de fuerza atómica (AFM), los estudios fueron realizados en el CCADET-UNM con un equipo Park auto Probe CP equipado con una punta afilada Microlever de SiN con una constante de fuerza típica de 0.05 Nm^{-1} . En primer lugar se midió el espesor de las películas con el método del escalón en el que se realiza un corte en la película hasta el nivel del sustrato y mediante el sistema AFM se toman perfiles de altura en varios lugares a través del escalón, promediando la altura máxima de estos perfiles se obtiene el espesor de la película. Del mismo modo tomando perfiles de altura a lo largo de distinto caminos sobre la superficie de las películas delgadas con el sistema AFM se obtuvo la rugosidad superficial RMS, este valor corresponde al valor cuadrático medio (en inglés *root mean square* “RMS”) del los perfiles de altura sobre la superficie de las películas considerándolos como una señal. En la Tabla 4.2 se muestra el espesor promedio y rugosidad RMS de las películas delgadas de sonogel híbrido a base de los cuatro tipos de nanopartículas usadas y de sonogel puro.

Tabla 4.2. Espesor y rugosidad RMS de las películas delgadas de sonogel híbrido (PSGH) y de sonogel puro (PSGP).

Película delgada	Espesor [nm] ± 10 nm	Rugosidad RMS [nm]
PSGH: Au-NPMs \varnothing 2 nm	137	13
PSGH: Au-NPMs \varnothing 8 nm	225	26
PSGH: Ag-NPMs \varnothing 4 nm	133	16
PSGH: Ag-NPMs \varnothing 9 nm	185	32
Sonogel puro (PSGP)	118	1.6

En la Figura 4.6 se muestran micrografías de AFM de la topografía superficial de las películas delgadas, ilustrando la morfología y dependencia estructural con el tipo de nanopartículas dopante usada; para el caso del sonogel puro (Figura 4.6/a) la superficie se aprecia plana y homogénea con una pequeña rugosidad ($\sim 1\%$ del espesor, ver Tabla 4.2) y sin irregularidades o defectos significativos. Por otra parte la superficie de las películas delgadas a base de los híbridos (Figura 4.6/b-e) muestran una estructuración superficial distinta a la del sonogel puro, la textura superficial presentan más estructuras irregulares y un aumento en la rugosidad (entre 9% y 17% del espesor de la película, ver Tabla 4.2), además de un aumento en el espesor; esto es atribuido a un aumento en la viscosidad del sonogel dopado al momento del depósito (*casting*), debido a que las nanopartículas fueron mezcladas directamente en el sonogel en la fase sol sin ser suspendidas en agua previamente. Sin embargo las películas de sonogel híbrido exhiben un razonable depósito sin huecos y con solo unos pocos defectos, esto les permite ser apropiadas para caracterización en técnicas de óptica no-lineal y de espectroscopia.

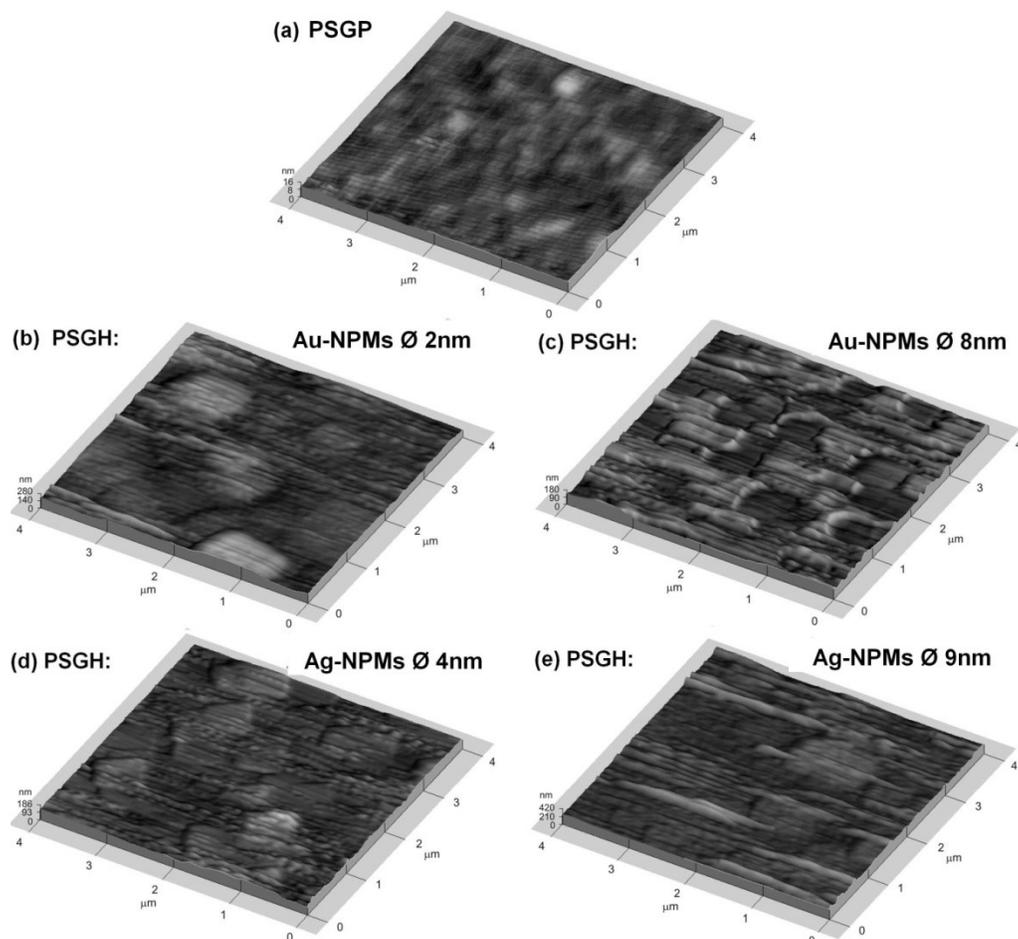


Figura 4.6 Micrografías AFM de las películas delgadas de sonogel híbrido $\text{SiO}_2\text{:Au}$, $\text{SiO}_2\text{:Ag}$ y de sonogel puro, el color es proporcional a la altura (osuro:bajo, claro:alto). Se muestra un área superficial en 3D de $(4 \times 4 \mu\text{m})$ de : **(a)** película delgada de sonogel puro (PSGP); **(b)-(c)** películas delgadas del sonogel híbrido con Au-NPMs $\text{Ø} 2 \text{ nm}$ y Au-NPMs $\text{Ø} 8 \text{ nm}$, respectivamente; **(d)-(e)** películas delgadas del sonogel híbrido con Ag-NPMs $\text{Ø} 4 \text{ nm}$ y Ag-NPMs $\text{Ø} 9 \text{ nm}$, respectivamente.

4.6 Referencias y bibliografía

- [1] *CATALYST-FREE SiO_2 SONOGELS*. J.OCOTLAN-FLORES, JOSÉ M. SANIGER. 39, (2006), J SOL-GEL SCI TECHN, PÁGS. 235-240.
- [2] *PREPARATION AND OPTICAL CHARACTERIZATION OF CATALYST FREE SiO_2 SONOGEL HYBRID MATERIALS*. OMAR G. MORALES-SAAVEDRA, ERNESTO RIVERA, JOSÉ O. FLORES-FLORES, ROSALBA CASTAÑEDA, JOSÉ G. BAÑUELOS, JOSE M. SANIGER. 2007, J SOL-GEL SCI TECHN, PÁGS. 277-289. 41.
- [3] DETERMINATION OF SPECIFIC SURFACE BY THE BET METHOD. G FAGERLUND. 6, 1973, MAT. CONSTR. PAG. 239.
- [4] MECHANISM OF DEPOSITION OF GOLD PRECURSORS ONTO TiO_2 DURING THE PREPARATION BY CATION ADSORPTION AND DEPOSITION-PRECIPIATION WITH NaOH AND UREA. R. ZANELLA, L. DELANNOY, C. LOUIS. 2005, APPL. CATAL. A 291, PÁG. 62.
- [5] *SELF-ASSEMBLY OF SILVER NANOPARTICLES: SYNTHESIS, STABILIZATION, OPTICAL PROPERTIES, AND APPLICATION IN SURFACE-ENHANCED RAMAN SCATTERING*. SUDIPA PANIGRAHI, SNIGDHAMAYEE PRAHARAJ, SOUMEN BASU, SUJIT KUMAR GHOSH, SUBRA JANA, SUROJIT PANDE, TUAN VO-DINH, HONGJIN JIANG, TARASANKAR PAL. 110, 2006, J.PHYS. CHEM. B, PÁGS. 13436-13444.

- [6] *SELF-ASSEMBLY OF ORDERED ROBUST THREE-DIMENSIONAL GOLD NANOCRYSTAL/SILICA ARRAYS*. **HONGYOU FAN, KAI YANG, DANIEL M. BOYE, THOMAS SIGMON, KEVIN J. MALLOY, HUIFANG XU, GABRIEL P. LÓPEZ, C. JEFFREY BRINKER**. 2004, SCIENCE, VOL. 304, PÁG. 567.
- [7] *PREPARATION OF HEXAGONAL-CLOSE-PACKED COLLOIDAL CRYSTALS OF HYDROPHILIC MONODISPERSE GOLD NANOPARTICLES IN BULK AQUEOUS SOLUTION*. **SUHUA WANG, SEIICHI SATO, AND KEISAKU KIMURA**. 2003, CHEM. MATER. C.
- [8] *STRUCTURAL ANALYSIS OF SELF-ASSEMBLING NANOCRYSTAL SUPERLATTICES*. **WANG, Z. L.** 1, 1998, ADV. MATER, VOL. 10, PÁGS. 13-30.
- [9] *GENERALIZED SYNTHESIS OF LARGE-PORE MESOPOROUS METAL OXIDES WITH SEMICRYSTALLINE FRAMEWORKS*. **P. YANG, D. ZHAO, D. I. MARGOLESE, B. F. CHMELKA & G. D. STUCKY**. 1998, NATURE, VOL. 396, PÁGS. 152-155.

5 Caracterización espectroscópica de los sistemas sonogel SiO₂:Au y SiO₂:Ag

5.1 Espectroscopia Infrarroja

La espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (también conocida como FTIR) analiza los modos de vibración de una molécula pues ésta analiza la absorción de la molécula en longitudes de onda desde 2500 nm a 16000 nm, usualmente en este método se hace referencia al número de onda por lo que en estos términos la región espectral corresponde a 400-6250 cm⁻¹. Cuando esta espectroscopia es realizada por transmisión, comúnmente se le denota como FTIR. En una gráfica de espectroscopia infrarroja no necesariamente aparecerán todos los picos relacionados a los modos de vibración propios de cada molécula, ya que algunos modos de vibración pueden ser degenerados o bien que algún modo no produzca cambio en su momento dipolar debido a su simetría por lo que no aparecerá en el espectro. Básicamente existen dos tipos de vibraciones en las moléculas, extensiones denotadas por el símbolo ν , las cuales puede ser simétricas o asimétricas (ν_s , ν_{as}), y vibraciones oblicuas/flexiones (δ). En el primer caso los átomos se mueven oscilatoriamente sobre la dirección del eje de enlace, este movimiento puede ser simétrico o asimétrico respecto a algún punto de referencia de este eje, los estados simétricos no aparecen en el espectro infrarrojo debido a que no generan un cambio neto en su momento dipolar. Las oscilaciones de flexión se dan cuando hay un movimiento que cambia el ángulo del eje de enlace respecto a algún átomo o plano molecular. En un espectro infrarrojo pueden aparecer números de onda que son combinaciones de vibraciones fundamentales tales como su suma o múltiplos de dicha vibración (sobretonos), además la intensidad de la absorción está fuertemente asociada con la fuerza del enlace, sin embargo el análisis de una muestra se basa en las bases de datos existentes que sirven para comparación, pues diversos grupos moleculares son bien conocidos e identificados bajo este tipo de espectroscopia. En general, se utiliza la técnica de FTIR para llevar a cabo un reconocimiento estructural de los grupos moleculares presentes en un material, así como poder discernir si existen cambios químicos y nuevos enlaces originados durante el proceso de preparación y síntesis del mismo.

Este estudio se realizó como complemento del análisis estructural de los sonogel híbridos obtenidos, con la finalidad de corroborar la afinidad química entre las NPMs soportadas en SiO₂ usadas como dopantes y el sonogel libre de catalizadores preparado a base de SiO₂. Las mediciones

fueron recabadas con un espectrómetro Thermo-Nicolet Nexus 670 FTIR dentro del máximo rango espectral del equipo ($400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$). Con el fin de realizar estudios comparativos se obtuvieron los espectros FTIR tanto de las NPMs en polvo, del sonogel puro y de los híbridos $\text{SiO}_2\text{:Au}$ y $\text{SiO}_2\text{:Ag}$.

En todos los casos las muestras a estudiar fueron preparadas en pastillas de bromuro de potasio (KBr) siguiendo un procedimiento estandarizado y comprobado en el CCADET-UNAM. Primeramente, para obtener pastillas de KBr/Au-NPMs al 0.4% en peso de las NPMs, se mezclaron en un mortero 100 mg de KBr y 0.4 mg de Au-NPMs; una vez homogeneizada la mezcla, fue depositada en un molde cilíndrico de metal y posteriormente comprimida por un pistón con ayuda de una prensa hidráulica; la compresión se realizó en dos etapas, primero a 1000 Psi durante 30 s y después a 3000 Psi por 90 s. Del mismo modo se prepararon pastillas de KBr/Ag-NPMs al 0.2% mezclando 100 mg de KBr y 0.2 mg de Ag-NPMs. En el caso de los sonogel híbridos se pulverizaron en un mortero 0.3 mg muestra altamente dopada (1.0:1.0) junto con 100 mg de KBr, después de la compresión se obtuvieron pastillas de KBr/ $\text{SiO}_2\text{:Au}$ y KBr/ $\text{SiO}_2\text{:Ag}$ al 0.3% en peso del híbrido. De igual forma para el sonogel puro se prepararon pastillas KBr/SGP al 0.2%. El KBr es un compuesto altamente transparente en el espectro infrarrojo lo que lo hace adecuado como soporte para las muestras, las cuales deben de incrustarse a baja proporción para obtener espectros FTIR no saturados; dentro de éste procedimiento estandarizado se ha comprobado que estas concentraciones de las pastillas (para muestras claras y oscuras) son adecuadas para obtener espectros FTIR sin saturación.

Antes de obtener el espectro FTIR de una muestra primero se realizó una corrección de la absorción de IR del aire (corrección de CO_2 y H_2O), e inmediatamente después se procedió a tomar el espectro de la muestra. En la Figura 5.1 se muestran los espectros de FTIR obtenidos. Dentro del rango ($400\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$) correspondiente a la región de vibración del enlace Si-O de los sonogel, todas las bandas observadas corresponden a las esperadas para un xerogel de SiO_2 usando TEOS como precursor de Silicio [1,2], en la Tabla 5.2 se muestra la asignación de cada banda en esta región, de acuerdo con los modos de vibración de los enlaces, extensiones simétrica o asimétricas (ν_s , ν_{as}) y vibraciones oblicuas (δ). La principal característica del espectro FTIR de los sistemas vítreos de SiO_2 es el complejo de bandas asociado a las vibraciones asimétricas de los enlaces Si-O-Si que forman la unidad estructural SiO_4 , que como se observa, está presente en todos los espectros.

Por otra parte en la región espectral de los grupos hidroxil ($1500\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$). La pequeña banda centrada en 3740 cm^{-1} es atribuible a los grupos terminales silanol [2]. La banda amplia centrada en 3500 cm^{-1} puede ser asociada con los grupos hidroxil del silanol, así como a agua residual [3]. Por otra parte, la banda centrada en 1630 cm^{-1} puede corresponder probablemente a un sobretono de la fuerte banda asociada a los diferentes modos de vibración de las unidades estructurales SiO_4 [1].

La mayoría de las bandas de transmisión antes mencionadas están presentes en los espectros de los sonogel dopados, del sonogel puro y de las nanopartículas en polvo, excepto la $\nu(\text{Si-OH})$ presente solo en los sonogel, por lo tanto podemos decir que se tienen espectros similares en todos los casos; éste hecho y la ausencia de otras características especiales distintas a las bandas de transmisión características del SiO_2 , son evidencia de la gran afinidad química existente entre las NPMs soportadas en SiO_2 y el ambiente sonogel libre de catalizadores aquí utilizado.

Tabla 5.1. Bandas de transmisión en los espectros FTIR de los SGHs, el SGP y las NPMs en polvo dentro de la región de las vibraciones del Si-O (400-1500 cm^{-1}).

Numero de onda [cm^{-1}]	Asignación
465	$\delta(\text{Si-O-Si})$
798	$\nu_s(\text{Si-O-Si})$
950	$\nu(\text{Si-OH})$
1094, 1220	$\nu_{as}(\text{Si-O-Si})$

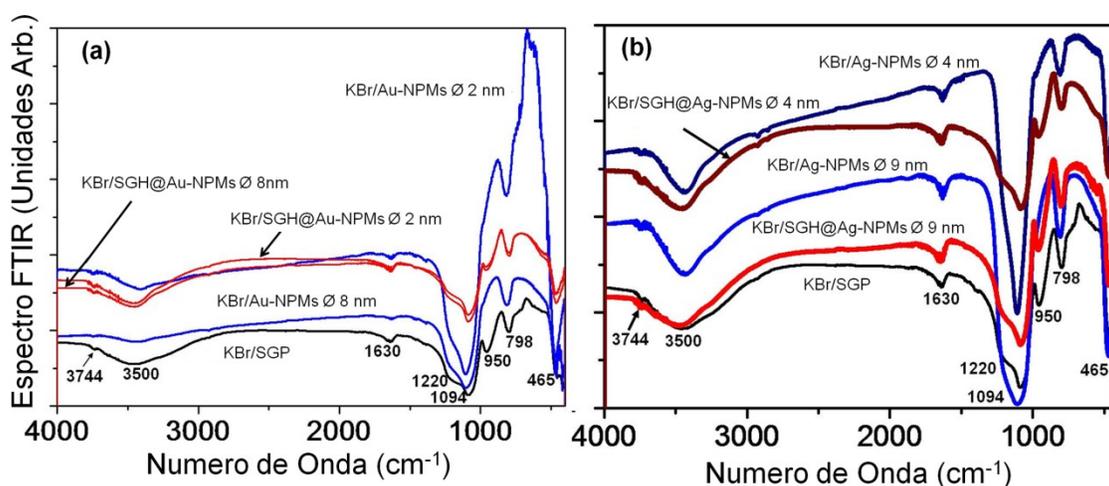


Figura 5.1. Espectro comparativo de transmisión de infrarrojo FTIR en pastillas de KBr: (a) nanopartículas de Au en polvo (KBr/Au-NPMs \varnothing 2nm, \varnothing 8 nm), sonogel híbridos $\text{SiO}_2\text{:Au}$ (KBr/SGH@Au-NPMs \varnothing 2nm, \varnothing 8nm) y sonogel puro (KBr/SGP). (b) nanopartículas de Ag en polvo (KBr/Ag-NPMs \varnothing 4nm, \varnothing 9 nm), sonogel híbridos $\text{SiO}_2\text{:Ag}$ (KBr/SGH@Ag-NPMs \varnothing 4nm, \varnothing 9nm) y sonogel puro (KBr/SGP).

5.2 Espectroscopia de absorción UV-Visible

Esta técnica consiste en el análisis de la absorción de luz por un medio material, generalmente dentro de la región ultravioleta (UV) y hacia el rango visible del espectro electromagnético, el ultravioleta corresponde a longitudes de onda entre 4nm y 380 nm mientras que el visible se encuentra dentro del intervalo 380-750 nm. Ya que la región por debajo de los 200 nm presenta dificultades para el análisis de los compuestos, solo se analiza regularmente la región por arriba de los 200 nm; estas dificultades se deben a que por debajo de los 200 nm absorben fuertemente las moléculas del aire, cuarzo, vidrio y solventes, las cuales pueden ser materiales presentes en los dispositivos ópticos del equipo espectroscópico o bien en los recipientes donde se colocan las muestras a ser estudiadas, llegando a interferir con el espectro propio de la muestra de interés. Esta espectroscopia es generalmente el método inicial para analizar un material ya que a partir de este se conocen las bandas de absorción y consecuentemente sus propiedades electrónicas en primera instancia, lo que permite elegir la longitud de onda adecuada para estudiar el compuesto por medio de otras técnicas espectroscópicas como la fluorescencia óptica u ONL.

Como primer paso en la caracterización óptica de los sistemas $\text{SiO}_2\text{:NPMs}$ se midieron los espectros de absorción (Absorbancia) de los sonogel dopados y de los puros, tanto en bulto como

en película delgada, así como para las nanopartículas metálicas suspendidas en H₂O. De acuerdo con la ley de Beer-Lambert, la absorbancia (A) de un medio semitransparente se relaciona con el coeficiente de absorción α de la siguiente forma:

$$A(\lambda) = \alpha(\lambda)d, \quad (1)$$

donde d es la longitud atravesada por la luz en el medio, siendo $A = -\ln(I / I_0)$, I_0 es la intensidad de la luz entrante; I es la intensidad de la luz saliente. Las mediciones de los SGHs y de las NPMs se realizaron con un espectrofotómetro de doble haz Shimadzu-260. En este trabajo se tomó aire como medio de referencia (*i.e.* se dejó libre el haz de referencia). Por otra parte, los espectros de las películas delgadas se obtuvieron con un espectrómetro Edmund CCD-BRC112E-EO de alta resolución. Para medir los espectros de NPMs se preparó una suspensión acuosa al 0.03% en peso para cada tipo de NPMs, los espectros fueron medidos con las suspensiones en cubetas de cuarzo. Por otra parte, para medir los espectros de los sonogel en monolito, se preparó una lámina de plástico con un orificio de dimensiones adecuadas para permitir el paso del haz del espectrofotómetro; los monolitos fueron sostenidos en la lámina cubriendo por completo el orificio, de esta manera fueron colocados en el camino del haz. Para este estudio se eligieron muestras híbridas moderadamente dopadas (1.5:0.5); de este modo se obtuvieron espectros de absorción no saturados y a la vez, se logró identificar la banda de absorción asociada a la resonancia del plasmon superficial (RPS) de las nanopartículas. Como se vio en el Capítulo 2, la banda RPS centrada en λ_{RPS} (principal característica buscada en los espectros de absorción de los materiales híbridos a base de NPMs), en el caso de metales nobles como el Au y Ag está ubicada en el rango visible, por lo que el estudio de los espectros se enfocó principalmente en este rango.

5.2.1 Espectroscopia de absorción UV-Visible de los sistemas SiO₂:Au y SiO₂:Ag en monolito

En primer lugar, y con fines comparativos con los sonogel híbridos, se estudiaron las características de los espectros de absorción de las nanopartículas en suspensión acuosa; los resultados se muestran en la Figura 5.2/a y 5.3/a, respectivamente para las Au-NPMs y las Ag-NPMs. Como se puede apreciar, la ligera banda de absorción centrada en ~750 nm no puede ser atribuible a las NPMs, ya que está también presente en el espectro de absorción del H₂O. Por lo tanto, para ambos tipos de NPMs solo hay una banda de absorción en el rango visible del espectro electromagnético; de acuerdo con la teoría (Capítulo 2) esta banda corresponde a la banda de absorción de la RPS asociada a las NPMs, con máximo en λ_{RPS} , para cada caso.

Para las Au-NPMs λ_{RPS} se ubica en ~523 nm y en ~528 nm para las NPMs con diámetro de 2 nm y 8 nm, respectivamente. Estos valores de λ_{RPS} son concordantes con el estudio teórico-numérico realizado en el Capítulo 2 para nanocompositos diluidos $\epsilon_d = 1.77$, también se hace evidente la discrepancia entre la predicción teórica del comportamiento de λ_{RPS} en función del tamaño de NPM, con los resultados experimentales obtenidos, ya que se presenta un corrimiento hacia el rojo de ~10 nm de la λ_{RPS} para las NPMs de 8 nm de diámetro respecto de las de 2 nm de diámetro. Estos valores están en el rango de los reportados para nanopartículas de oro cuasiesféricas, de dimensiones similares y suspendidas en el mismo medio (H₂O) [4].

Se puede apreciar que la forma de la banda de absorción RPS también es concordante con la predicción teórica de la absorción para este tipo de nanocompositos (ver Figura 2.3/a del Capítulo 2).

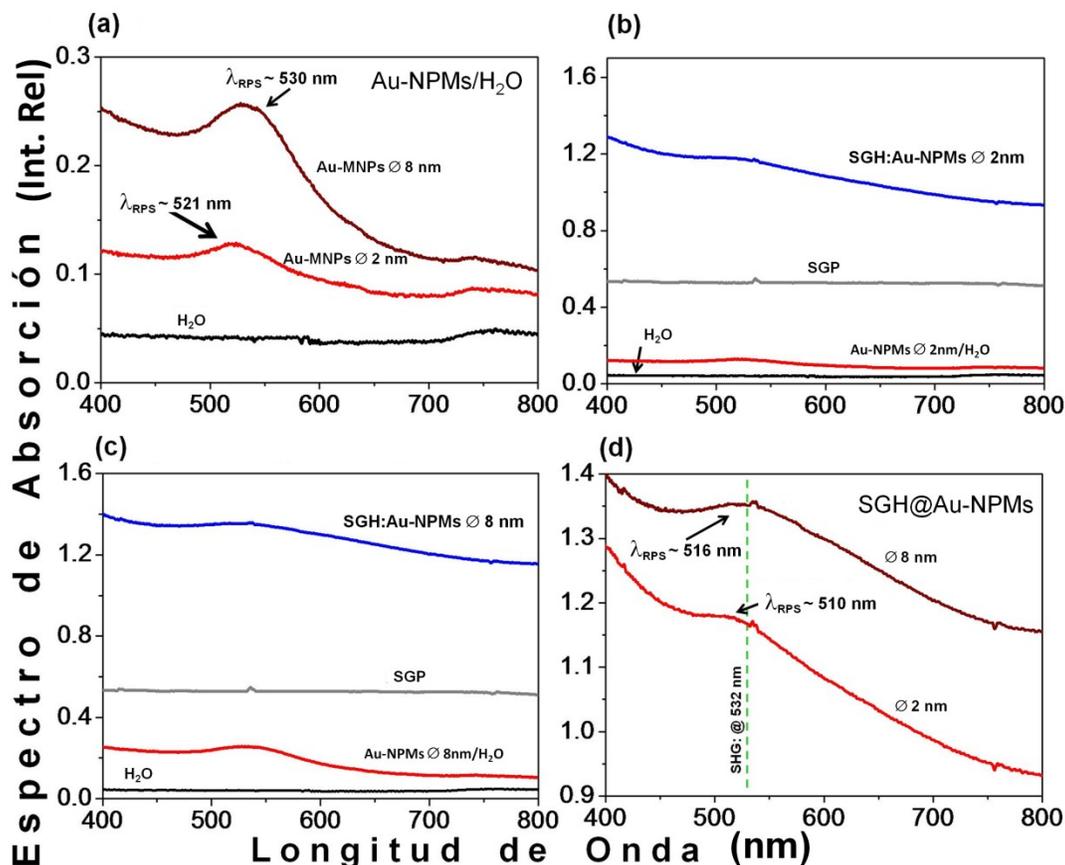


Figura 5.2 Espectros de absorción en el visible de las muestras de sonogel moderadamente dopadas (1.5:0.5) con Au-NPMs (SGH), del sonogel puro (SGP) y de las nanopartículas en suspensión acuosa (Au-NPMs/H₂O). **(a)** Espectro comparativo del H₂O y de las suspensiones Au-NPMs/H₂O. **(b)-(c)** Espectro comparativo del H₂O, SGP, SGH y (Au-NPMs/H₂O) a \varnothing 2 nm, 8 nm, respectivamente. **(d)** Comparación directa entre los dos diferentes sistemas híbridos SGH de SiO₂:Au.

Además, se observa que la banda RPS está menos definida hacia longitudes de onda menores a ~ 500 nm, esto es debido al traslape de la absorción RPS con la absorción debida a las transiciones electrónicas inter-banda en las Au-NPMs. También se observa un ligero ensanchamiento de la banda de absorción RPS conforme el tamaño de las nanopartículas decrece debido a los efectos cuánticos del tamaño; en efecto, el ancho de la banda RPS Γ , medido como se explicó en el Capítulo 2, es de ~ 117 nm para las NPMs de 2 nm de diámetro y de ~ 106 nm para las de 8 nm, manifestándose el comportamiento predicho por las teorías del medio efectivo para medios diluidos, en donde los efectos del tamaño son introducidos con la contribución γ_s a la constante de amortiguamiento de los electrones de conducción en el modelo D+2CP para la función dieléctrica de las NPMs. También se observa una disminución de la intensidad de la banda RPS conforme el tamaño de NPMs decrece, siendo para las NPMs con \varnothing 8 nm aproximadamente el doble de la intensidad de las NPMs con \varnothing 2 nm (el símbolo \varnothing denota el diámetro).

Análogamente a las Au-NPMs, la forma de la banda RPS de las Ag-NPMs es similar a la obtenida con las teorías del medio efectivo para nanocompositos diluidos (ver Figura 2.3/b del Capítulo 2), en donde se observa que la absorción debida a las transiciones interbanda se da en la región ultravioleta del espectro electromagnético. Debido a esto, la banda RPS de las Ag-NPMs queda aislada en la región visible, manifestándose como una banda más aguda y simétrica que la asociada a las Au-NPMs. El ancho de banda Γ y la intensidad de la banda RPS de las Ag-NPMs siguen el comportamiento teórico, presentándose un ensanchamiento de la banda RPR de las NPMs con diámetro de 4 nm respecta a las de 9 nm, así como un aumento de la intensidad para las NPMs de mayor diámetro.

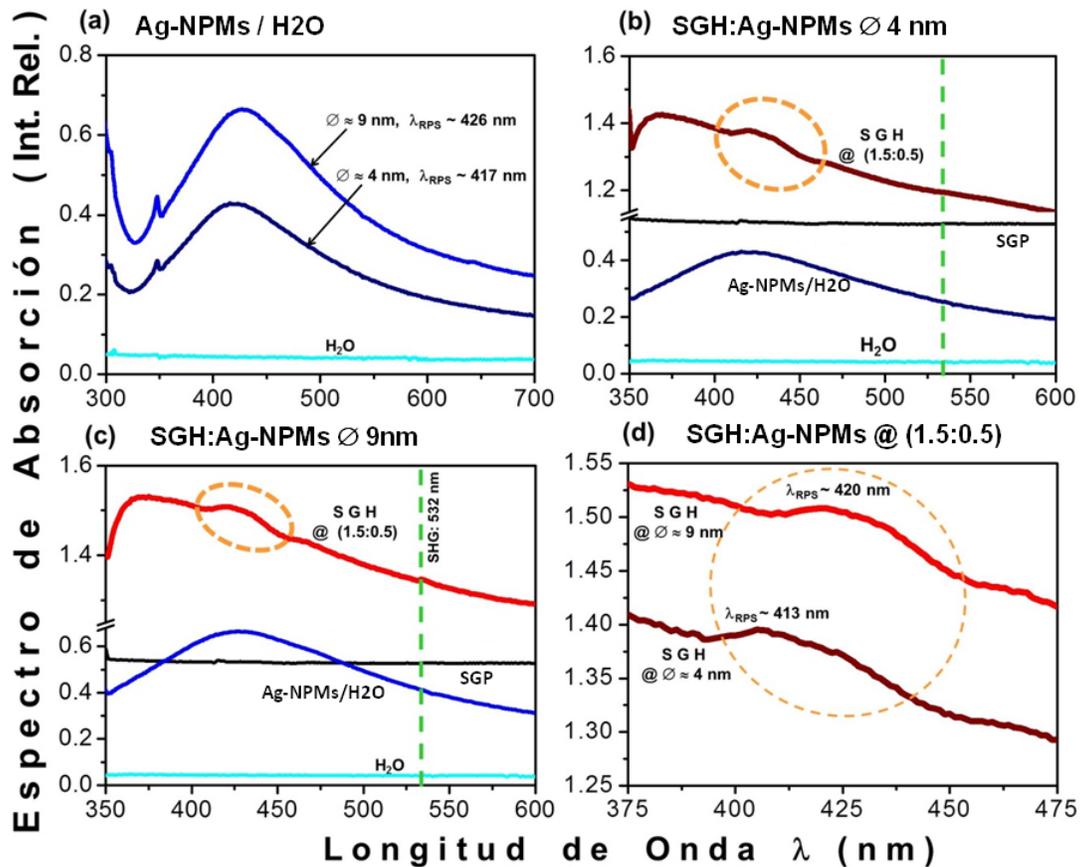


Figura 5.3 Espectros de absorción en el visible de las muestras de sonogel moderadamente dopado (1.5:0.5) con Ag-NPMs (SGH), del sonogel puro (SGP) y de las nanopartículas en suspensión acuosa (Ag-NPMs/H₂O). **(a)** Espectro comparativo del H₂O y de las Ag-NPMs/H₂O. **(b)-(c)** Espectro comparativo del H₂O, SGP, SGH y (Ag-NPMs/H₂O) a \varnothing 4 nm, 9 nm, respectivamente. **(d)** Comparación directa entre los dos diferentes híbridos SiO₂:Ag.

En este caso la posición de λ_{RPS} difiere considerablemente de las predicciones teóricas, tanto en la magnitud como en su comportamiento en función del tamaño de NPM, ubicándose en ~ 417 nm y ~ 426 nm para las NPMs con \varnothing 4 nm y \varnothing 9 nm, respectivamente; presentándose un corrimiento al rojo de ~ 9 nm conforme el tamaño de NPM aumenta. Esta discrepancia podría salvarse si las suspensiones acuosas preparadas se pudieran considerar como nanocompositos no diluidos, por ejemplo para Ag-nanocompositos con $p = 0.1$ con $\epsilon_d = 1.77$ (ver Figura 2.6/b del Capítulo 2), bajo

esta hipótesis los valores medios de λ_{RPS} y Γ presentan una mayor cercanía con los valores teóricos. Sin embargo, la forma de la banda RPS no concuerda con la esperada para esta concentración de NPMs (ver Figura 2.4/d del Capítulo 2). Se han reportado valores experimentales similares para Ag-NPMs suspendidas en agua [5]

Existen muchos factores que afectan la posición del máximo y el ancho de la banda RPS, uno de ellos es la forma de las NPMs. Las nanopartículas cuasiesféricas alargadas (prolatas) o aplastadas (oblatas) tienen una λ_{RPS} diferente que las NPMs esféricas con el mismo volumen [6]; sin embargo, dentro del rango de tamaños que se consideran en este trabajo, estas diferencias solo son significativas en los casos extremos (en forma de agujas o platos). Otro factor es la formación de una capa alrededor de las NPMs formada por la absorción de especies químicas, provocando un aumento en la λ_{RPS} y un ensanchamiento de la banda RPS [7]. En el caso particular de este trabajo, este último fenómeno se pudo presentar como consecuencia del método de preparación de las NPMs ó por la exposición al aire [7], ya que las NPMs tanto de Au como de Ag se adquirieron en diales y en forma de polvo, y se usaron como se recibieron. Asimismo, otra causa que pudo originar estas discrepancias es el hecho de que las NPMs utilizadas están soportadas en SiO_2 , entonces localmente hay una variación de la constante dieléctrica del medio en el que se encuentran inmersas. Cabe mencionar que para las Au-NPMs, también existe una ligera discrepancia (pero menos significativa) entre los valores teóricos y los medidos, tanto de λ_{RPS} como de Γ .

Esta caracterización preliminar de las NPMs adquiridas permite concluir que se trata de nanopartículas cuasi-esféricas de Au y Ag, respectivamente; y con dimensiones congruentes con los datos reportados por parte del equipo de químicos que las sintetizaron.

Por otra parte, es notorio el hecho que debido a su alta pureza el SGP no presenta bandas de absorción dentro del rango visible, tal y como se muestra en las Figuras 5.2 y 5.3. Entonces se puede asegurar que la banda observada en los espectros de ambos tipos de SGHs es debida principalmente a las NPMs, es decir, se deben a la absorción SPR ya sea del Au-NPMs o Ag-NPMs. Como se puede observar claramente en la Figura 5.2/d, existe un corrimiento al azul de ~ 13 nm de la λ_{RPS} de los SGHs:Au-NPMs respecto a la observada en los espectros correspondientes a las Au-NPM/ H_2O . Análogamente, para los SGHs:Ag-NPMs, el corrimiento al azul de λ_{RPS} es de ~ 5 nm en promedio para los dos tamaños de NPMs. Por otra parte, no se aprecia mayor ensanchamiento de las bandas de absorción de los SGHs:Au-NPMs debido al cambio de medio respecto al caso Au-NPM/ H_2O . Debido a la poca definición de la banda RPR de los SGHs:Ag-NMs no se puede precisar Γ .

Es de esperarse, según la teoría (ver Figuras 5.5/a, b y 5.6/a, b del Capítulo 2) que exista un corrimiento al rojo de la λ_{RPS} conforme el índice de refracción del medio en el que las Au-NPMs se encuentren inmersas se incrementa, esto sugiere que el índice de refracción del sonogel libre de catalizadores, implementado como matriz de soporte para las nanopartículas, tiene un índice de refracción menor que el del agua ($n_{\text{Agua}} = 1.34$); mediciones realizadas en la referencia [8] lo comprueban, obteniendo midiendo el índice de refracción del sonogel libre de catalizadores mediante la técnica del ángulo de Brewster de 1.33. Sin embargo; este fenómeno puede ser atribuido a la alta porosidad de la red vítrea del sonogel (ver Figura 4.2 del Capítulo 4) conteniendo aire dentro de los poros que la constituyen, incluso después de la incorporación de las nanopartículas. Este fenómeno es estudiado de forma teórica en la referencia [7], en donde los efectos de la porosidad de la matriz de SiO_2 se modelan como una capa dieléctrica con $\epsilon_d = 1$

alrededor de las NPMs, y considerando que el sistema NPM-Capa se encuentra inmerso en sílica densa. El resultado de este tratamiento es un corrimiento al azul de la λ_{RPS} proporcional al espesor de la capa de aire (equivalente a un aumento de la porosidad de la matriz), pero con un comportamiento asintótico, la magnitud de este corrimiento aumenta si el tamaño de NPM disminuye; esto es concordante con nuestros resultados experimentales.

En los sonogel híbridos en monolito se estudiará la generación del segundo armónico óptico (SHG, por sus siglas en inglés, ver capítulo 5) como una evaluación de la respuesta óptica no-lineal de estos materiales nano-estructurados sometidos a irradiación laser (frecuencia laser de excitación disponible: $\lambda_{\omega} = 1064$ nm), por esta razón se muestra en la Figura 5.2/d la longitud de onda correspondiente al segundo armónico óptico: $\lambda_{2\omega} = 532$ nm (línea punteada). Claramente se puede observar que esta frecuencia cae dentro del rango de la absorción RPS de las Au-NPMs, por lo cual se espera una afectación importante en la emisión del SHG debido a efectos de auto-absorción y resonancias.

Por otra parte, en la Figura 5.3/a-b se muestran un conjunto de ejemplos que ilustran un nivel aceptable de control en la preparación de las muestras y su dopaje: para concentraciones crecientes de dopante (obtenida de un suspensión dopante fuertemente cargada, DS: 0.24% en peso de Au-NPMs), la intensidad relativa de la absorción de los híbridos SiO₂:Au resultantes se incrementa, hasta que se alcanza una condición de saturación de dopaje en las muestras. Esto asegura un incremento controlable de la carga de NPMs dentro de la red sonogel. La banda de absorción asociada a la RPS de las Au-NPMs puede ser observada en estos ejemplos, tanto en suspensión acuosa como para los SGHs en monolito (Fig. 5.3/b), a pesar de que el ambiente de encapsulamiento y el valor de la constante dieléctrica son los mismos, aquí se puede observar un corrimiento al rojo de la λ_{RPS} respecto a los espectros obtenidos con concentraciones menores de Au-NPMs; esto es compatible con las predicciones de la teoría de Bruggeman para Au-nanocompositos (ver Figura 2.4/c del Capítulo 2).

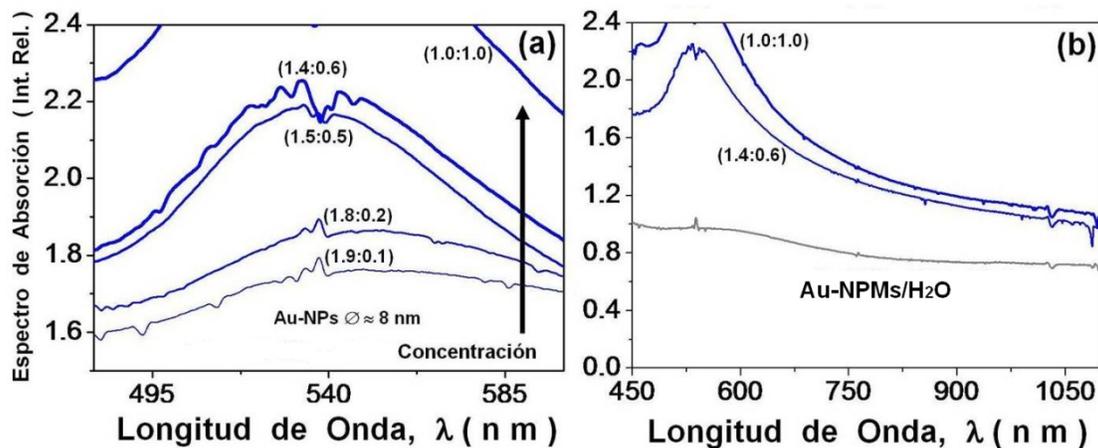


Figura 5.4 Espectro comparativo de absorción de los SGH@Au-NPMs \varnothing 8 nm como función de la concentración de dopante. (a) se puede observar un corrimiento al azul de λ_{RPS} conforme la razón de dopante se incrementa. (b) se puede observar que los extremos de las curvas de absorción hacia el IR decrecen monótonamente sin presentar evidencia de agregados de Au-NPMs.

Un fenómeno asociado con los nanocompositos es la aglomeración/agregación de las NPMs formando estructuras más complejas [9]. La formación de agregados de NPMs puede originar estructuras en 1D, 2D y 3D; dependiendo de la distancia interpartícula en estas estructuras, el espectro de absorción de estos nanocompositos es considerablemente diferente a los que hasta ahora se han estudiado. Cuando las NPMs están muy poco separadas, o unidas formando agregados individuales, se presentan efectos de retardo para λ tendiendo al infrarrojo, es decir a estas longitudes de onda el agregado de NPMs se comporta como una sola, pero de dimensiones mayores para las cuales la aproximación cuasi estática no es aplicable. En estas condiciones la absorción esta dada por la teoría de Mie en la que el término cuadripolar comienza a ser significativo. Para estos casos la teoría de Mie predice una segunda banda de absorción hacia el infrarrojo, correspondiente al término cuadripolar. En los espectros de absorción de nuestros nanocompositos no hay evidencia de tal aglomeración en las NPMs.

5.2.2 Espectroscopia de absorción UV-Visible de los sistemas SiO₂:Au y SiO₂:Ag en película delgada

Los espectros comparativos de absorción de los sonogel híbridos en película delgada (PSGH) se muestran en la Figura 5.5/(b, d), se puede observar un aumento en la absorbancia consistente con el aumento del tamaño de las NPMs. En ambos casos la PSGP no exhibe absorbancia significativa en comparación con las PSGH, además no presenta bandas definidas, por lo tanto, las bandas débiles observadas en los espectros de las PSGH pueden ser asociadas a la SPR de las NPM; como se puede apreciar en la Figura 5.5/b la bandas SPR se encuentran centradas en $\lambda_{RPS} \approx 524$ nm y $\lambda_{RPS} \approx 533$ nm para las PSGH: Au-NPMs Ø 2 nm y Ø 8 nm, respectivamente; con un corrimiento al rojo de ~4 nm respecto a las bandas observadas en las suspensiones acuosas (Figura 5.5/a). Por otra parte, las bandas SPR en los espectros de las PSGH: Ag-NPMs Ø 4 nm y Ø 9 nm presentan un corrimiento al rojo más pronunciado (~25 nm) respecto a las bandas respectivas observadas en suspensiones acuosas, ubicándose en $\lambda_{RPS} \approx 442$ nm y $\lambda_{RPS} \approx 450$ nm, respectivamente.

Es notorio el contraste que existe entre el corrimiento de la λ_{RPS} observado en los SGH y las PSGH, ya que en el primero el corrimiento es hacia el azul comparado con las suspensiones acuosas (explicado por el efecto de la porosidad) y en el segundo hacia el rojo. Si se toma en cuenta que el dopaje del sonogel para la preparación de las películas delgadas se realizó a la máxima concentración de NPMs posible, y sin la adición de agua, este corrimiento al rojo es compatible con las predicciones de la teoría de Bruggeman; también es de considerar la forma irregular y aplastada que presenta la banda RPS (principalmente en el caso de Ag-NPM) lo que influye negativamente en la estimación precisa del valor λ_{RPS} (caso crítico: PSGH: Ag-NPMs Ø 4 nm). Por otra parte, no se observan cambios significativos en el ancho de la banda RPS respecto a los sistemas SGH y suspensión acuosa.

Como las PSGH serán igualmente estudiadas bajo irradiación laser con el fin de estudiar su respuesta óptica no lineal de tercer orden, mediante la técnica Z-Scan, en la Figura 5.5/b se muestra la longitud de onda del laser disponible para este tipo de estudios (línea punteada). Se puede apreciar que este valor cae fuera del rango de la RPS de las NPMs, por lo tanto se esperan respuestas no-lineales no-resonantes (ver Capítulo 2), donde además los efectos de auto-absorción no afectarán drásticamente el comportamiento no-lineal de las muestras.

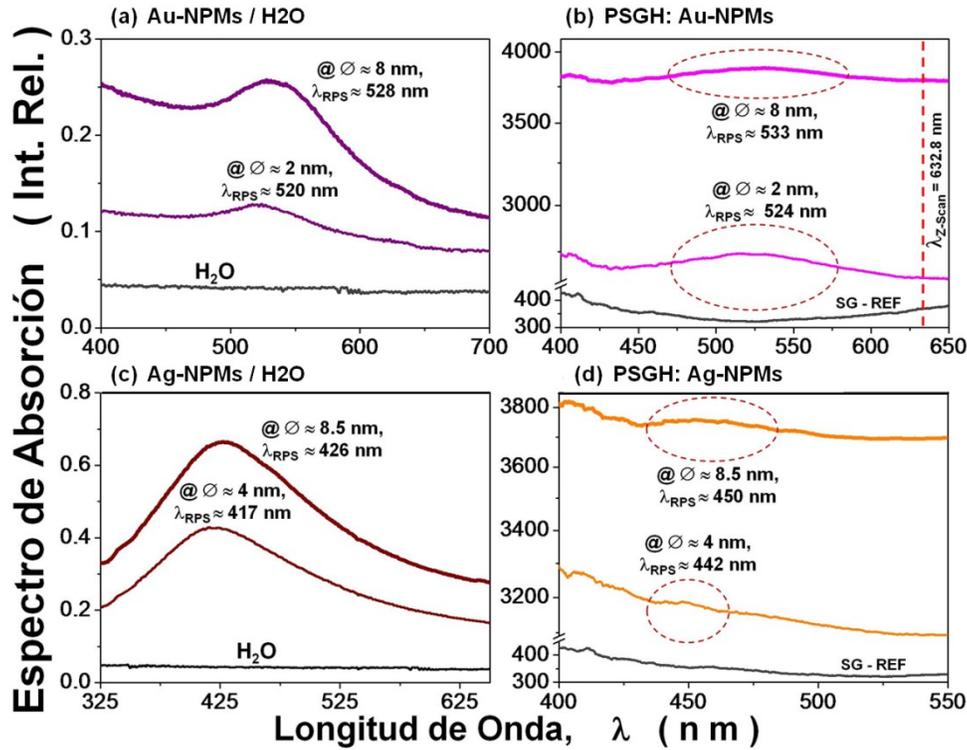


Figura 5.5. Espectro de absorción de las películas delgadas de los híbridos SiO₂:Au y SiO₂:Au (PSGH), de sonogel puro (PSGP) y de las nanopartículas en suspensión acuosa (Ag-NPMs/H₂O). (a) Espectro comparativo del H₂O y de las Au-NPMs/H₂O. (b) espectro comparativo de las PSGH: Au-NPMs y PSGP. (c) Espectro comparativo del H₂O y de las Ag-NPMs/H₂O. (d) espectro comparativo de las PSGH: Au-NPMs y PSGP.

5.3 Espectroscopia de foto-luminiscencia (fluorescencia)

Como se vio en el Capítulo 2, la interacción de un campo óptico con una nanopartícula metálica produce excitaciones o transiciones electrónicas, estas excitaciones pueden decaer de forma radiativa mediante la emisión de un fotón, este tipo de decaimientos puede ser estudiado con la espectroscopia de foto-luminiscencia (PL or sus siglas en ingles), en la cual el material bajo estudio es excitado con un haz monocromático y se registra el espectro de la luz emitida por sus moléculas dentro del rango espectral visible.

Los estudios de fluorescencia (foto-luminiscencia) se realizaron en muestras en bulto altamente dopadas (1.0:1.0) como se explica a continuación. Los espectros PL fueron registrados con un fluorímetro FluroMax3 Jobin-Yvon-Horiba dentro del rango espectral 350-650 nm, para las muestras en monolito SGH: Au-NPMs, SGH: Ag-NPMs y SGP, usando el mismo sistema de soporte que en la espectroscopia UV-Vis. Las medidas fueron realizadas en una configuración de detección cuasi-perpendicular, el ángulo de incidencia del haz de excitación fue de $\sim 75^\circ$ respecto a la normal de la muestra, esto fue para evitar que el haz de excitación se reflejara e incidiera directamente sobre el detector del fluorímetro. La longitud de onda del haz de excitación (λ_{ex}) se eligió cercana en cada caso a la λ_{RPS} , obtenida de los espectros de absorción presentados en la sección anterior.

En la Figura 5.6 se muestran los espectros de fluorescencia en el visible de las muestra de SGHs: Au-NPMs y de sonogel puro (SGP). El SGP exhibe una fluorescencia moderada dentro del intervalo 350-650 nm con dos picos de emisión bien definidos, estos picos de emisión son característicos del SiO₂ con excitación en el rango visible [2] y pueden ser asociados con los enlaces Si-O-Si de la red vítrea del sonogel libre de catalizadores. Para los dos tamaños de Au-NPMs se observa una mayor fluorescencia del sonogel dopado que del sonogel puro, sin embargo los picos de emisión en los espectros de los SGHs en su gran mayoría son los mismos que los presentes en el espectro del SGP. Como se puede apreciar la fluorescencia de los SGHs corresponde a un mejoramiento de la fluorescencia del SGP, presentándose un aumento en la fluorescencia del SGH: Au-NPMs Ø 2 nm de aproximadamente el 2150% respecto a la del SGP y de aproximadamente el 1300% en el caso del SGH: Au-NPMs Ø 8 nm. La fluorescencia presente en los SGHs y ausente en el SGP puede ser atribuida a las Au-NPMs. Cabe mencionar que la banda centrada en λ_{ex} no es una banda de emisión, ésta corresponde al reflejo del haz de excitación (provocado por la rejilla de difracción del instrumento).

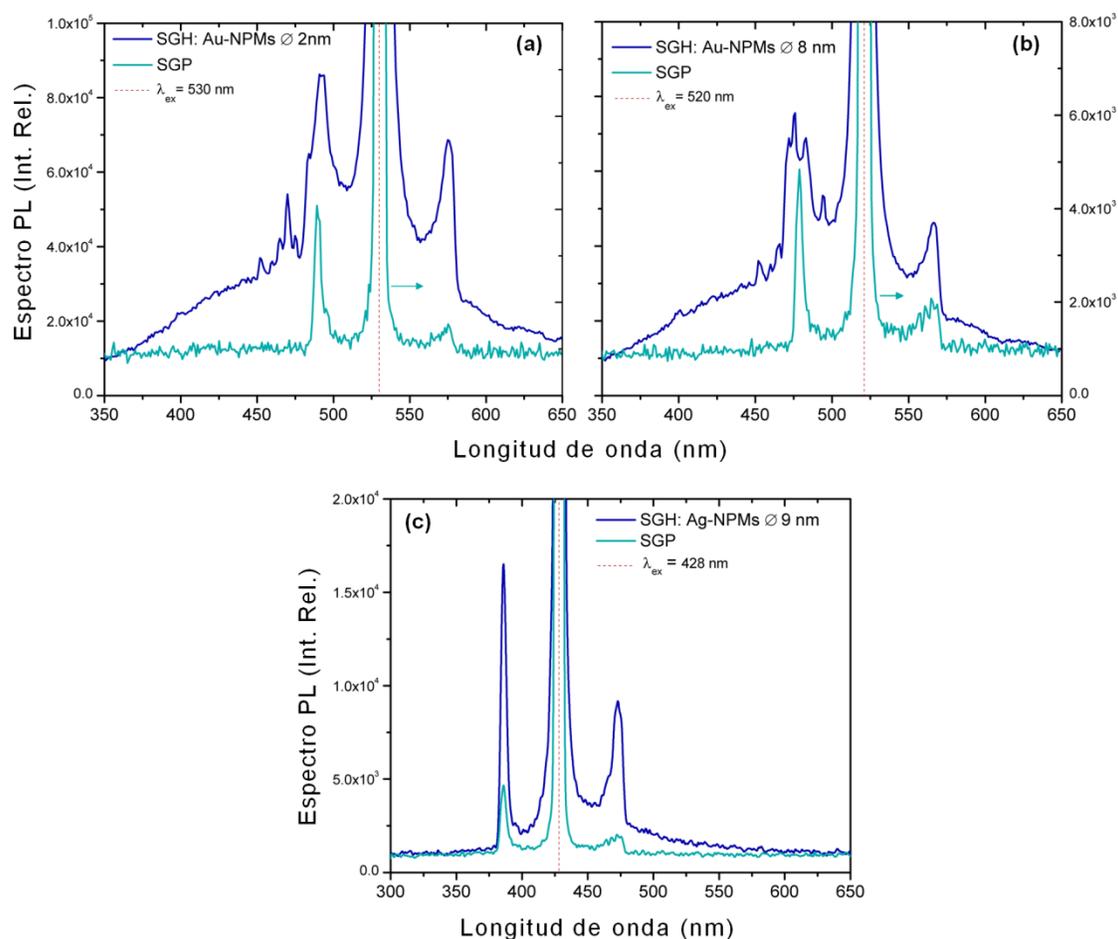


Figura 5.6 Espectros de fotoluminiscencia en el visible de las muestras de sonogel altamente dopado (1.0:1.0) y de SGP (2.0:0), (a) SGH: Au-NPMs Ø 2 nm, (b) SGH: Au-NPMs Ø 8 nm, (c) SGH: Ag-NPMs Ø 9 nm.

Por otra parte, los SGHs:Ag-NPMs también presentan los mismo picos de emisión que el SGP; sin embargo, solamente el SGH:Ag-NPMs \varnothing 9 nm presenta un mejoramiento significativo de la fluorescencia del SGP siendo aproximadamente 240% mayor que la del SGP, como se puede apreciar en la Figura 5.6/c. La fluorescencia asociada puramente a las Ag-NPMs no es significativa comparada con la fluorescencia de las Au-NPMs y la del SGP; es decir, la fluorescencia presente en el espectro del SGH:Ag-NPMs \varnothing 9 nm y ausente en el SPG (colas de decaimiento en los picos principales de emisión) no es significativa. El efecto de mejoramiento de la foto-luminiscencia de moléculas fluorescentes asociado a las NPMs es bien conocido, y es significativo cuando a longitud de onda del haz de excitación es cercano a la longitud de onda a la cual se presenta la RPS en las NPMs, como es nuestro caso. Este efecto se da cuando una molécula fluorescente se ubica en la vecindad de una NPM, existen dos mecanismos de mejoramiento su fluorescencia. El primero tiene lugar durante la excitación óptica, en la cual el acoplamiento del haz de excitación con los modos de vibración del gas de electrones de conducción en las NPMs aumenta la densidad de energía óptica cerca del campo de la molécula, lo cual produce un aumento en la tasa de absorción de la misma. El segundo mecanismo ocurre durante la emisión, en la cual la los modos de vibración del gas de electrones también puede aumentar la eficiencia de la emisión de energía por porte de la molécula a través del efecto Purcell [10]. Es evidente que cuando las frecuencias de excitación ó la frecuencia de emisión de la molécula se encuentran cercanas a la frecuencia de resonancia del plasmon superficial (RPS), se produce una fuerte mejora de la fluorescencia.

5.4 Espectroscopia Raman

Los espectros Raman se obtuvieron de muestras de SGHs altamente dopados (1.0:1.0), así como en los sistemas NPMs prístinos en polvo. Estas mediciones fueron tomadas con un sistema micro-Raman dispersivo Almega-XR equipado con un microscopio Olympus BX51 (objetivo de 50 \times , spot del láser: $\sim 1.5 \mu\text{m}^2$), este equipamiento utiliza el mismo lente objetivo como sistema de recolección óptico para la luz retro-dispersada en una configuración de retro-dispersión a 180°. El sistema implementa un sistema laser Nd:YVO₄ como fuente de excitación a una frecuencia de 532 nm con una potencia incidente sobre la muestra de ~ 8 mW y un sistema de filtraje Notch. Cada medición se llevó a cabo enfocando el laser sobre la superficie de la muestra bajo estudio en 10 exposiciones de 10 s cada una.

En la Figura 5.7 se muestran los espectros obtenidos con el equipo Raman (equivalente, en este caso, a la espectroscopia de fluorescencia en infrarrojo) de las muestra de SGH:Au-NPMs junto con los correspondientes a las Au-NPMs en polvo, se observa que ambos tipos de muestras presentan una pobre emisión estrictamente Raman, es decir, sin bandas bien definidas. Análogamente a la fotoluminiscencia en el visible, los espectros Raman de los SGHs evidencian un mejoramiento en la intensidad de emisión a los correspondientes obtenidos de las Au-NPMs y del SGP, éste último presenta una pobre emisión debida a su estructura netamente amorfa [1]. Como se observa en la Figura 5.7/c, la banda de emisión centrada en $\sim 3500 \text{ cm}^{-1}$ corresponde claramente a la banda de absorción en el infrarrojo identificada en los espectros FTIR (con un pequeño hombro y un ligero corrimiento). En efecto, todos los pequeños picos identificables se presentan de igual forma en todos los espectros Raman obtenidos. Dado que la longitud de onda del haz excitación Raman es

cercana a la λ_{RPS} de las Au-NPMs, se cumplen las condiciones antes mencionadas para un mejoramiento de la fluorescencia (en el IR, en este caso) de las moléculas de SiO₂ constituyentes de los sistemas SGHs: Au-NPMs. En el caso de los sistemas SGHs: Ag-NPMs, la longitud de onda de excitación está más alejada de la λ_{RPS} respectiva, por lo que el aumento de emisión es menor que en los sistemas SGHs: Au-NPMs. En ambos casos se puede evaluar el aumento/mejora de la fluorescencia en las moléculas de SiO₂ de los sistemas híbridos en: 200–400% (para los sistemas SGHs: Au-NPMs) y en 100-200% (para los sistemas SGHs: Ag-NPMs), respecto del SGP.

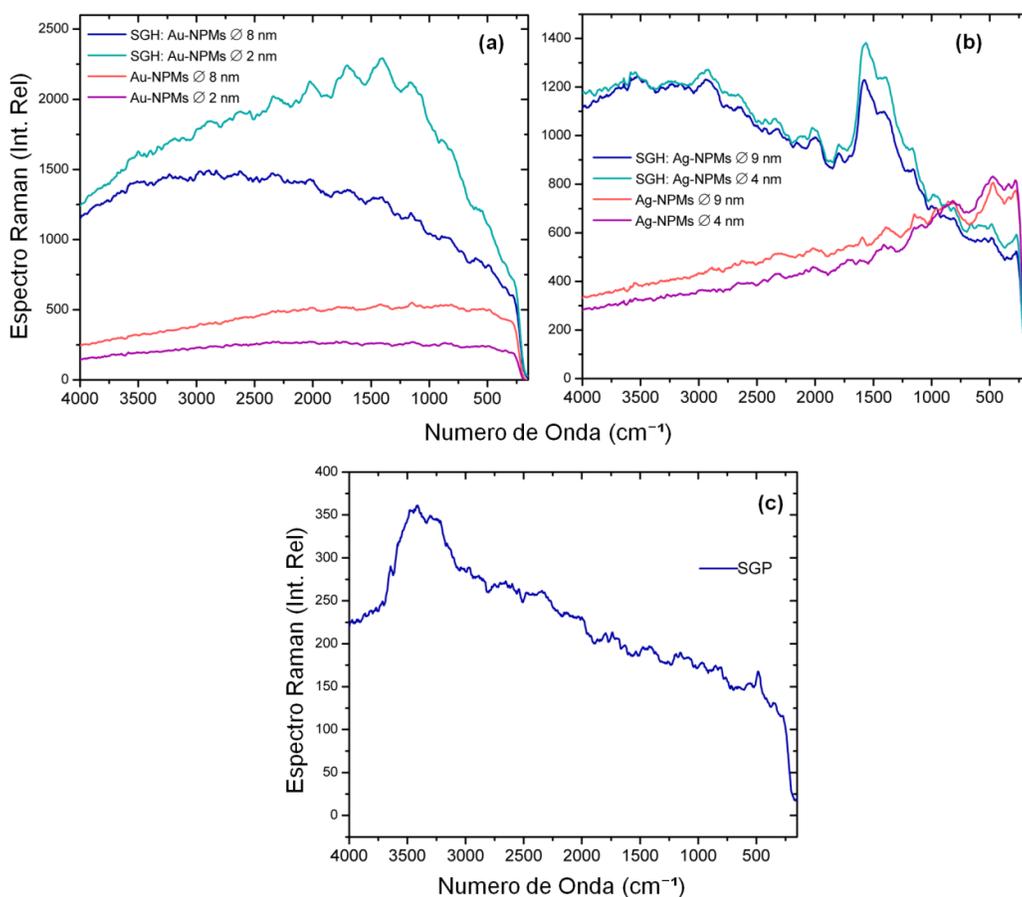


Figura 5.7 Espectro Raman (ó fotoluminiscencia en el infrarrojo) de las muestras altamente dopadas (1.0:1.0) de **(a)** SGH: Au-NPMs y de las Au-NPMs en polvo, **(b)** SGH: Ag-NPMs y de las Ag-NPMs en polvo. **(c)** SGP (2.0:0.0).

En nuestro caso el mejoramiento de la fotoluminiscencia obtenida en la región IR en los sistemas SGHs, tiene una analogía con el bien conocido fenómeno SERS (*Surface-Enhanced Raman Scattering*) en donde las bandas Raman de moléculas adheridas a superficies metálicas rugosas (en especial de Ag y Au) sufren un aumento de intensidad debido a la RPS, en este caso de las rugosidades microscópicas de la superficie, existe un mecanismo químico por el cual se da este mejoramiento, sin embargo, el mecanismo electromagnético es dominante [11]. En efecto, en nuestras condiciones experimentales la excitación ocurre principalmente en la superficie de las muestras (donde se enfocó el haz láser), mientras que las condiciones de encapsulamiento de las NPMs en la red mesoporosa del sonogel libre de catalizadores, promueve una fuerte interacción superficial entre el ambiente molecular (SiO₂) y las NPMs.

5.5 Referencias y bibliografía

- [1] *Catalyst-free SiO₂ Sonogels*. **J.Ocotlan-Flores, José M. Saniger**. 39, (2006), J Sol-Gel Sci Techn, págs. 235-240.
- [2] **C.J. Brinker, G.W. Scherer**. *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. Boston : Academic Press, 1991.
- [3] *Preparation and Optical Characterization of Catalyst free SiO₂ Sonogel Hybrid Materials*. **Omar G. Morales-Saavedra, Ernesto Rivera, José O. Flores-Flores, Rosalba Castañeda, José G. bañuelos, Jose M. Saniger**. 2007, J Sol-Gel Sci Techn, págs. 277-289. 41.
- [4] *Determination of Size and Concentration of Gold Nanoparticles from UV-Vis Spectra*. **Wolfgang Haiss, Nguyen T. K. Thanh, Jenny Aveyard, and David G. Fernig**. 11, 2007, Anal. Chem., Vol. 79, págs. 4215-4221.
- [5] *Preparation and Characterization of Au-Ag and Au-Cu Alloy Nanoparticles in Chloroform*. **M. J. Kim, H. J. Na, K. C. Lee, E. A. Yoo and M. Lee**. 2003, J. Mater. Chem, Vol. 13, pág. 1789.
- [6] *Optical Properties of Nanostructured Optical Materials*. **Boyd, Russell J. Gehr and Robert W.** 8, 1996, Chem. Mater, págs. 1807-1819.
- [7] *Optical Properties of Ag and Au Nanoparticles Dispersed Within the Pores of Monolithic Mesoporous Silica*. **Weiping Cai, H. Hofmeister, T. Rainer and Wei Chen**. 3, 2001, Journal of Nanoparticle Research, págs. 443-453.
- [8] **Zuñiga, Vicente Torres**. *Desarrollo de Guías de Onda sol-gel Híbridas que Exhiben Fenómenos Ópticos No-Lineales de Segundo Orden*. Tesis Doctoral, UNAM, 2012.
- [9] *Metal Clusters and Colloids*. **Chi, By Günter Schmid and Lifeng F.** 10, 1998, Adv. Mater, pág. 515.
- [10] *Enhancement of Optical Properties of Nanoscaled Objects by Metal Nanoparticles*. **Sun, J. B. Khurgin and G.** 12, J. Opt. Soc. Am. B, Vol. 26, págs. 83-95.
- [11] *On the Chemical Mechanism of Surface Enhanced Raman Scattering: Experiment and Theory*. **Kambhampati, P.Child, C.M. Foster, M.C. and Campion, A.** 108, 1998, J. Chem. Phys, págs. 5013-5026.
- [12] **Lakowicz, Joseph R.** *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. 3°. s.l. : Springer, 2006.

6 Caracterización óptica no-lineal de los sistemas sonogel SiO₂:Au y SiO₂:Ag

6.1 Medición y calibración del segundo armónico óptico (efectos no-lineales de segundo orden)

De acuerdo con las técnicas estándar, se implemento un experimento de SHG con un solo haz de extinción (SB-SGH, *single beam SHG*) diseñado para detectar la emisión del segundo armónico en la dirección paralela a la propagación del haz de excitación. En la Figura 6.1 se muestra un esquema del arreglo experimental utilizado para realizar las mediciones del segundo armónico (SHG) generado por los sonogeles dopados. Se utilizó un sistema láser pulsado Nd:YAG (Continuum Surelite-II) con longitud de onda de 1064 nm (frecuencia fundamental ω), con duración del pulso en el régimen de nanosegundos (~ 20 ns) y con una tasa de repetición ajustable entre 1-20 Hz. El haz láser pulsado ajustado a 10 Hz pasa por un polarizador y un retardador de $\lambda/2$ que sirven para fijar la orientación del campo eléctrico del haz (en configuración S ó P). Después de la polarización, el haz pasa por un filtro IR pasa altos, para filtrar la luz parásita generada por las lámparas de excitación dentro de la cavidad del sistema láser. Posteriormente el haz se enfoca sobre la muestra con una lente de cuarzo (L1) con distancia focal de 5 cm, la muestra se colocó en el centro de una mesa giratoria graduada; desde la muestra se genera el haz correspondiente al segundo armónico óptico (con frecuencia 2ω) pero también se transmite la parte del haz incidente (ω) que no contribuyó al SHG. La luz del SHG proveniente de la muestra es colimada por la lente L2 y es dirigida hacia un segundo polarizador (con orientación P fija) que sirve como analizador, y a un filtro interferencial que solo permite el paso de luz con longitud de onda de 532 nm, correspondiente al segundo armónico del haz láser utilizado. El haz filtrado correspondiente al SHG es colectado por un tubo fotomultiplicador (RCA-1P21), y la señal generada es capturada con un osciloscopio digital (Tektronix TDS-744A). La señal de gatilladora (Trigger) del osciloscopio es provocada por una parte del haz laser fundamental, mediante de un divisor de haz que desvía parte del haz ($\sim 20\%$) hacia un foto-detector, antes de entrar al dispositivo experimental.

Las mediciones del SHG se realizaron tanto en los sistemas SGH:Au-NPMs como en los SGH:Ag-NPMs, así como en el sonogel puro de referencia (SGP). Para este estudio se eligieron muestras monolito de sonogeles con dopajes moderados y altamente dopados: (1.5:0.5) y (1.0:1.0).

De acuerdo con la teoría expuesta en el Capítulo 2, se espera una actividad de SHG grande en los SGH: Au-NPMs, ya que la longitud de onda del segundo armónico en este experimento (532 nm) es cercana a la frecuencia de la resonancia RPS de las Au-NPMs en los sonogel híbridos (~515 nm). Por el contrario, para las Ag-NPMs, $\lambda_{RPS} \approx 415$ nm, por lo que se espera una menor actividad de SHG en este caso. En la Figura 6.2 se muestran las señales promediadas del SHG (a incidencia normal) de las muestras estudiadas junto a la de un cristal de cuarzo- α para motivos de calibración, la muestra de cuarzo fue alineada respecto al haz de excitación en forma óptima para el emparejamiento de fases. Estas mediciones confirman sin ambigüedad la actividad no-lineal de segundo orden de nuestros nanocompositos.

Debido a que la matriz sonogel de SiO_2 tiene una estructura amorfa, es de esperarse que la SHG del sonogel puro (SGP) sea nula o muy pobre, originada solamente por la ruptura de simetría en la superficie de la muestra; en efecto, la señal obtenida con la muestra de SGP es prácticamente despreciable. Por el contrario, en todos los casos con las muestras de sonogel dopado se obtuvieron señales de SHG fácilmente cuantificables para ambas proporciones de dopaje.

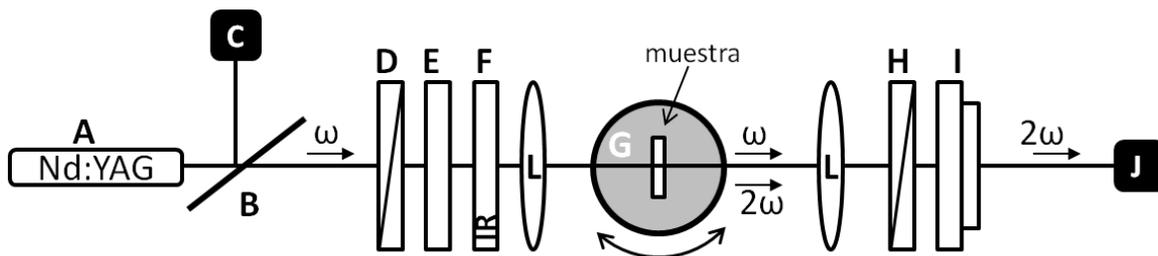


Figura 6.1 Esquema del arreglo experimental utilizado para medir el SHG. **A:** Sistema láser Nd:YAG ($\lambda_{\omega} = 1064$ nm, tasa de repetición: 10 Hz y ancho de pulso: $\tau \approx 20$ ns). **B:** divisor de haz. **C:** foto-detector. **D:** Polarizador. **E:** placa retardadora de media onda. **F:** filtro infrarrojo pasa altos. **G:** base giratoria (la muestra se coloca en el centro), **H:** analizador, **I:** filtro interferencial, **J:** tubo fotomultiplicador.

Se puede observar una dependencia de la intensidad de la señal SHG con el tamaño de NPMs así como con la proporción de dopaje, en general el SHG de las muestras moderadamente dopadas (1.5:0.5) es mayor que la de las muestras a (1.0:1.0); estos efectos pueden ser atribuidos a la mayor absorción de las ondas del segundo armónico dentro de las muestras más dopadas y las muestras con las NPMs de mayor tamaño (efectos de auto-absorción). Respecto al tamaño de NPM, la intensidad de la SHG es mayor para las NPMs más grandes para ambos tipos de NPMs. En efecto, se puede observar que en el caso de los SGH: Au-NPMs, la diferencia de intensidades del SHG respecto al tamaño de NPM es mayor que en el caso de los SGH: Ag-NPMs; y como se vio en el Capítulo 4, la longitud de onda del segundo armónico cae dentro de la banda de absorción RPS de las Au-NPMs, provocando ésta mayor diferencia en las intensidades del SHG. Análogamente en el caso de los SGH: Ag-NPMs, en el Capítulo 5 se vio que la absorbancia de las muestras dopadas con las Ag-NPMs \varnothing 9 nm es mayor que la de las muestras dopadas con las de \varnothing 4 nm, pero en este caso la longitud de onda del segundo armónico no cae dentro de la banda RPS de las Ag-NPMs, por lo tanto la diferencia de intensidades de la SHG es menor en este caso. Estas mediciones demuestran que la actividad de ONL de los sonogel híbridos es debida principalmente a las NPMs incrustadas dentro de la red vítrea del sonogel libre de catalizadores.

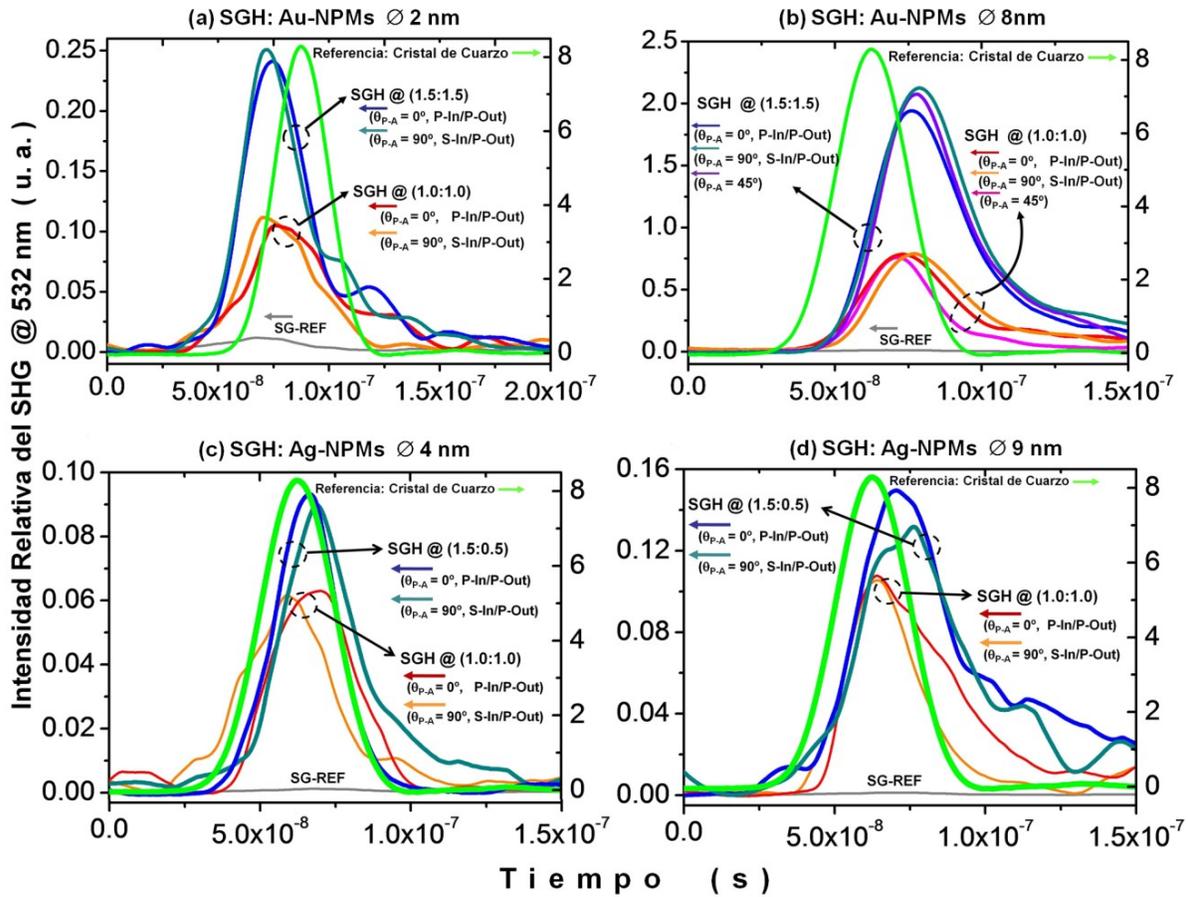


Figura 6.2 Comparación de las medidas del SHG a incidencia normal de los SGHs, el sonogel puro (SG-REF) y un cristal de cuarzo- α . Las mediciones fueron realizadas con las geometrías de polarización del láser P-In/P-Out y S-In/P-Out, donde P-In se refiere a polarización P del haz incidente y S-Out a polarización S en el haz proveniente de la muestra, correspondiente a un ángulo entre polarizador y analizador ($\theta_{p,A}$) de 90° etc.

Las mediciones del SHG se realizaron con dos geometrías de polarización, la primera corresponde a un ángulo entre polarizador y analizador ($\theta_{p,A}$) de 0° y denotada como P-In/P-Out, ésta corresponde a una polarización P del haz láser incidente (haz de entrada a frecuencia ω) y polarización P en el haz detectado por el fotomultiplicador (haz de salida a frecuencia 2ω); la segunda geometría de polarización es con $\theta_{p,A} = 90^\circ$ y es denotada como S-In/P-Out, correspondiente con polarización S en el haz de entrada y P en el de salida. Los resultados muestran una diferencia insignificante en la intensidad de la señal SHG para ambas geometrías de polarización, considerando un error experimental de $\sim 10\%$.

Con el fin de probar las condiciones de emparejamiento de fase e investigar más a fondo la dependencia del SHG con la dirección de polarización del haz incidente en los sonogel híbridos, se monitoreó la dependencia de la intensidad de la SHG con el ángulo de incidencia sobre la muestra y con la geometría de polarización del haz. Para este estudio se eligieron las muestras de SGH: Au-NPMs \varnothing 8 nm altamente dopadas (1.0:1.0), en la Figura 6.3 se muestran los resultados típicos de éste análisis. Se puede observar que para la geometría de polarización P/In/P-Out, la mayor intensidad del SHG ocurre a ángulos de incidencia cercanos a la normal, las pequeñas variaciones registradas a estos ángulos de incidencia pueden ser asignadas a los efectos de

esparcimiento [1]; sin embargo no se registraron las oscilaciones típicas conocidas como franjas de Maker, las cuales son más pronunciadas y exhiben una periodicidad dentro del rango angular medido. También se puede observar un decremento progresivo de la intensidad para ángulos de incidencia grandes, indicando una fuerte auto-absorción del segundo armónico debida a un incremento de la longitud efectiva de interacción. Por otra parte, se confirmó que la señal de la SHG no depende de la dirección de polarización del haz incidente; como se muestra en la Figura 6.3/b, solo se registraron pequeñas diferencias respecto a la intensidad registrada con las polarizaciones S-In/P-Out y P-In/P-Out, resultando en una gráfica polar de intensidad del SHG vs θ_{P-A} cercanamente circular.

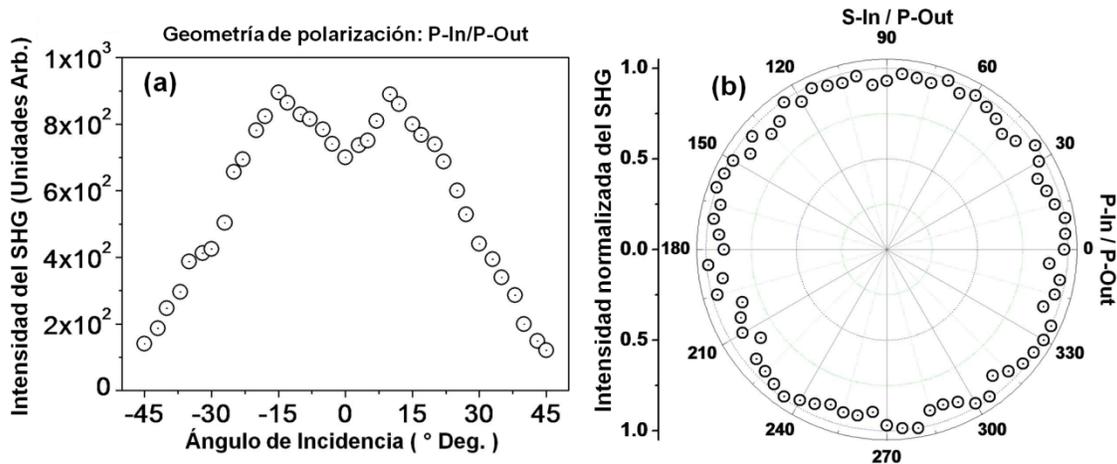


Figura 6.3 Dependencia de la intensidad del SHG con el ángulo de incidencia y con la geometría de polarización de una muestra de SGH: Au-NPMS \varnothing 8 nm altamente dopada (1.0:1.0). (a) Dependencia con el ángulo de incidencia del láser con una geometría de polarización paralela, P-In/P-Out ($\theta_{P-A} = 0^\circ$). (b) Dependencia con la geometría de polarización, el analizador fue puesto a una orientación fija ($\theta_A = 0^\circ$), el eje del polarizador fue rotado hacia el eje del analizador desde una configuración inicial paralela (P-In/P-Out, $\theta_{P-A} = 0^\circ$) hasta una perpendicular (S-In/P-Out, $\theta_{P-A} = 90^\circ$), completando así una gráfica polar de con θ_{P-A} de 0 a 360° .

Finalmente y con el fin de dar una estimación de la eficiencia de conversión del haz incidente y la respectiva generación del SHG, obtenida a partir de nuestros nanocompuestos, se realizó una calibración relativa de la intensidad del SHG respecto a la generada por el cristal de referencia de cuarzo- α en su configuración óptima de emparamiento de fases (bajo las mismas condiciones experimentales, ver Figura 6.2). Debido a la fuerte absorción en las muestras sonogel híbridas, comparadas con el cuarzo mono-cristalino transparente, los efectos de auto-absorción de los sistemas híbridos limitan su eficiencia de conversión al segundo armónico. En efecto, para las muestras de sonogel moderadamente dopadas (1.5:0.5) de SGH: Au-NPMS \varnothing 8 nm y para el SGH: Ag-NPMS \varnothing 9 nm, la eficiencia de conversión relativa fue de $\sim 30\%$ y de $\sim 2\%$, respectivamente. Por otra parte, debido a que la dependencia de la intensidad del SHG con el ángulo de incidencia no exhibe un comportamiento oscilatorio (usual en materiales sin emparamiento de fase), solo se logro hacer una estimación de la susceptibilidad no-lineal de segundo orden $\chi^{(2)}$ para los SGHs; ésta estimación se realizó con el siguiente modelo de evaluación relativa, basado en la teoría del Capítulo 3:

$$\frac{|\chi^{(2)}|}{|\chi_Q^{(2)}|} \approx \frac{l_Q}{L_{SGH}} \left[\frac{I_{2\omega}^{SGH}}{I_{2\omega}^Q} \right]^{1/2}, \quad (1)$$

donde l_Q es la longitud de coherencia del cristal de referencia ($\sim 20.6 \mu\text{m}$), L_{SGH} es el espesor de los monolitos de sonogel híbrido ($\sim 1.5 \text{ mm}$), $(I_{2\omega}^{SGH})$ y $(I_{2\omega}^Q)$ son los máximos de intensidad de las señales del segundo armónico de las muestras de SGH bajo estudio y del cristal de referencia, respectivamente. Los valores estimados para la $\chi^{(2)}$ según el modelo anterior son de $\sim 0.1 \text{ pm V}^{-1}$ para los SGHs: Au-NPMs y de $\sim 0.004 \text{ pm V}^{-1}$ para los SGHs: Ag-NPMs; sin embargo, esta aproximación no toma en cuenta los efectos de auto-absorción.

El SHG observado en este trabajo puede ser atribuido a la ruptura de la centro-simetría por las razones expuestas en el Capítulo 3. Por supuesto, la consideración de que las NPMs usadas para la fabricación de las SGHs son esféricas no es realista, y como muestran las micrografías TEM (Cap. 4), su forma aproximada es poliédrica; por lo tanto, esta es una razón por la que se puede presentar el SHG por ruptura de la simetría en los SGHs desarrollados. Otro indicio del posible origen de la ruptura de centro-simetría lo ofrecen los espectros de absorción de los SGHs (Cap. 5), como se explicó, los SGHs pueden ser sistemas heteroestructurados: aire-vidrio(SiO_2)-NPMs, originando gradientes de campo por la interacción electromagnética de las NPMs con las diferentes partes del medio que las rodea; además de la posible adsorción de especies químicas en la superficie de las NPMs, y especialmente en las Au-NPMs, ya que presentan una gran reactividad química. La actividad de SGH debida a la estructura mesoscópica de los SGHs no se puede precisar en este trabajo, ya que el espectro de difracción de rayos X solo brinda evidencia de la estructuración a nivel mesoscópico pero no se puede dilucidar los parámetros de dicha estructura; además, los espectros de absorción de todos los SGHs desarrollados no muestran evidencia de agregación de las NPMs en estructuras compactas que podrían originar el SHG. Todas estas posibles causas se refieren a SHG en el régimen dipolar, sin embargo, la contribución cuadrupolar al SHG de las NPMs revisada en el Capítulo 3 también puede ser causante de las señales medidas en este trabajo; ya que pueden ser aumentadas por efecto de la RPS de las NPMs.

6.2 La técnica Z-Scan (Barrido en Z)

Mediante el Z-Scan es posible caracterizar cualquier material óptico debido a que todos los materiales presentan susceptibilidad de tercer orden. En efecto, a diferencia de los efectos de ONL de segundo orden, en este caso no es prescindible condición alguna de simetría espacial en los materiales bajo estudio para que estos manifiesten los fenómenos provocados por la susceptibilidad no-lineal $\chi^{(3)}$, tales como el efecto Kerr discutido en el Capítulo 3. Debido a su fácil implementación, el Z-Scan (o barrido en Z) es una técnica de caracterización de ONL de tercer orden ampliamente utilizada [2], esta técnica fue desarrollada por M. Sheik-Bahe *et al.* Los detalles pueden ser consultados en la referencia [3]. Esta técnica está basada en el fenómeno de auto-enfoque/desenfoque que experimenta el haz de excitación al atravesar un medio no-lineal del tipo $\chi^{(3)}$, provocado por el efecto Kerr; su implementación realiza de la siguiente forma: un haz de excitación es enfocado con una lente convergente con plano focal en $z = 0$, el cual se hace pasar a

través de la muestra bajo estudio (generalmente en formato de película delgada) como se muestra en la Figura 6.4. La intensidad del haz después de atravesar el medio es medida en función de la posición de la muestra respecto al plano focal, las mediciones de la intensidad de salida son realizadas con un detector con control de apertura. Como se puede apreciar, en principio, el Z-Scan necesita un arreglo experimental muy sencillo.

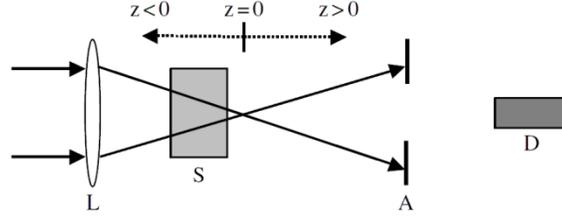


Figura 6.4 Esquema ilustrativo de la técnica Z-Scan: L es una lente convergente con foco en el plano $Z=0$ que se usa para enfocar el haz de excitación, S es la muestra del material bajo estudio que se desplaza a lo largo del eje z , A es un diafragma para controlar la apertura óptica, D es un detector para medir la intensidad de salida del haz de excitación.

La teoría del Z-Scan analiza los cambios en la forma del frente de onda del haz de excitación provocados por el auto-enfoque/desenfoque, por lo tanto es necesario representar de forma realista el perfil del haz láser de excitación, en lugar de la idealización de este haz como un frente de ondas planas. Específicamente para implementar esta técnica es necesario contar con un haz de perfil Gaussiano, esto es posible con sistemas laser funcionando con el modo TEM_{00} . El campo eléctrico asociado a un haz de este tipo viajando en la dirección z muestra también una dependencia con la distancia radial r , y esta descrito de la siguiente forma [3]:

$$E(z, r, t) = E_0(t) \frac{w_0}{w(z)} \exp\left(-\frac{r^2}{w^2(z)} - i \frac{kr^2}{2R(z)}\right) e^{i\phi(z,t)}, \quad (2)$$

donde w_0 es el radio de la parte más estrecha del haz y se le llama “cintura del haz”, k es el numero de onda y $R(z)$ es el radio de curvatura del frente de onda, $w^2(z)$ es el radio transversal del haz a lo largo de la dirección de propagación y el término $e^{i\phi(z,t)}$ contiene toda la información de la fase radial. El radio de curvatura de frene de onda y el radio transversal del haz están dados por:

$$R(z) = z \left(1 + \frac{z_0^2}{z^2}\right); \quad w^2(z) = w_0^2 \left(1 + \frac{z^2}{z_0^2}\right), \quad (3)$$

donde $z_0 = kw_0^2/2$ es la longitud de difracción del haz (mejor conocido como el “rango de Rayleigh”). Este tipo de haz recibe su nombre por la distribución radial de su intensidad, para una z fija, la intensidad I en función de la distancia radial es una distribución Gaussiana, siendo

$$I \propto \frac{1}{w^2(z)} \exp\left(-\frac{2r^2}{w^2(z)}\right). \quad (4)$$

En el campo de la Óptica no-lineal cuando un haz Gaussiano atraviesa una lente, el perfil del haz no cambia y solamente se ven afectados el radio de la cintura y el radio de curvatura del frente de

onda, sin embargo cuando el material por el que pasa tiene efectos no-lineales de tercer orden (efecto Kerr) el haz experimenta una distorsión. El siguiente análisis se llevará a cabo suponiendo que el material en consideración es lo suficientemente delgado para que los cambios radiales que sufre el haz dentro del material, por difracción y refracción no-lineal, pueden ser despreciados; esto se logra con las siguientes condiciones [3]: $L < z_0$ y $L \ll z_0/\Delta\phi(r)$, L es el espesor de la muestra, éste último criterio se cumple para cambios pequeños en la fase ϕ ; a las muestras de materiales que cumplen con estos criterios se puede considerar *delgadas*. Entonces para la configuración del Z-Scan (Ver Fig. 6.4), bajo la aproximación SVEA, asumiendo que la absorción no-lineal es tan baja que puede ser despreciada (fácilmente alcanzable para películas delgadas); y considerando solamente pequeñas variaciones en la fase ϕ , el campo eléctrico del haz al salir del material no lineal es [3]:

$$E_s(z, r, t) = E(z, r, t)e^{-\alpha L/2} e^{\Delta\phi(z, r, t)}, \quad (5)$$

donde α es el coeficiente de absorción lineal; el cambio de fase dependiente de la coordenada z es proporcional al así definido cambio de fase sobre el eje en el punto focal $\Delta\Phi_0$, siendo [4]:

$$\Delta\Phi_0 = kn_2 I_0 \frac{1 - e^{-\alpha L}}{\alpha}. \quad (6)$$

donde n_2 es el índice de refracción no lineal e I_0 es la intensidad del haz de excitación en el plano focal.

La transmitancia normalizada T detectada más allá de la apertura del Z-Scan, dependerá de la posición z de la muestra relativa al plano focal de la lente utilizada, obteniendo así una transmitancia máxima y una mínima, denotadas como T_p y T_v , la posición del máximo y el mínimo depende del signo del índice de refracción no-lineal, si se presenta primero el valle (valor mínimo) se trata de un material con $n_2 < 0$, en caso contrario el material cuenta con $n_2 > 0$ [3]. La diferencia entre estos valores de la transmitancia, denotada como ΔT_{p-v} , está relacionada con $\Delta\Phi_0$ de la siguiente forma semi-empírica [3, 4]:

$$\Delta T_{p-v} = 0.406(1 - S)^{0.25} |\Delta\Phi_0|, \quad (7)$$

donde S es el porcentaje de apertura (0-100%); con las Ecuaciones (7) y (6) es posible calcular el índice de refracción no lineal a partir de los valores de la transmitancia $T(z)$ medidos. Vale la pena mencionar que la transmitancia normalizada se obtiene a partir de la potencia transmitida (detectada después de la apertura) y la potencia incidente del haz de excitación, en la teoría del Z-Scan estas potencias son calculadas a partir de la Ecuación (5) obteniendo el patrón de campo lejano del haz transmitido en el plano de la apertura (los cálculos pueden ser revisados en la bibliografía [3], Pág. 762). Por lo tanto, la aplicabilidad de estas ecuaciones está condicionada al estudio de las señales del Z-Scan en el campo lejano, tal que se deberá cumplir la condición $d \gg z_0$, donde d es la distancia de la muestra al plano de la apertura, para lo cual se deberá también implementar valores de $S \sim 0$, lo que se conoce como *apertura cerrada*. En general la transmitancia normalizada del Z-Scan está dada por [3-7]:

$$T_N^{\Delta\Phi_0} = 1 + \Delta\Phi_0 \left[\frac{4(x)}{(1+x^2)(9+x^2)} \right]; \quad x = \frac{z}{z_0}. \quad (8)$$

Por lo tanto es posible calcular n_2 ajustando esta última ecuación a las curvas Z-Scan.

Cuando los efectos de la absorción no-lineal no pueden ser despreciados, existe un cambio de fase $\Delta\Psi_0$ asociado a este fenómeno siendo [5-7]:

$$\Delta\Psi_0 = k\beta I_0 \frac{1 - e^{-\alpha L}}{\alpha}. \quad (9)$$

Si la transmitancia es medida sin control de apertura, solo la absorción no-lineal afecta al Z-Scan, en este caso la transmitancia normalizada está dada por [6,7]:

$$T_N^{\Delta\Psi_0} = \Delta\Psi_0 \left[\frac{-(2x^2 + 3)}{(1+x^2)(9+x^2)} \right]; \quad x = \frac{z}{z_0}, \quad (10)$$

Sin embargo con apertura cerrada la absorción no lineal también influye en las curvas Z-Scan, en esta situación la Transmitancia normalizada es [5,6]:

$$T_N \approx 1 + \Delta\Phi_0 \left[\frac{4(x)}{(1+x^2)(9+x^2)} \right] - \Delta\Psi_0 \left[\frac{2x^2 + 3}{(1+x^2)(9+x^2)} \right]; \quad x = \frac{z}{z_0}, \quad (11)$$

6.3 Caracterización óptica no lineal de tercer orden por medio de la técnica Z-Scan

Los nanocompositos fabricados en formato de película delgada (PSGH: Au-NPMs y PSGH: Ag-NPMs), así como en el sonogel puro de referencia (PSGP) fueron caracterizados con la técnica de Z-Scan, todas las mediciones fueron realizadas, en condiciones de temperatura y presión de laboratorio. En la Figura 6.5 se muestra un esquema del arreglo experimental utilizado para implementar esta técnica. Esta implementación es una variación de la técnica mencionada en la sección anterior.

Se utilizó un sistema láser He-Ne no polarizado (Thorlabs HRR170-1 @ $\lambda = 632.8$ nm, 35 mW) en modo espacial TEM₀₀, produciendo un haz Gaussiano, el haz después de ser polarizado fue enfocado con una lente positiva con distancia focal de 5 cm y con $z_0 = 3.1$ mm; antes de la lente se colocó un divisor de haz para monitorear la intensidad del haz con un detector D1 (foto-detector de Si EOT ET-2040), bajo las condiciones mencionadas se obtuvo $I_0 \approx 8.53$ Wm⁻². Las PSGH fueron colocadas en un soporte y éste a su vez fue colocado en una platina móvil de tal forma que el haz enfocado pasara a través de ellas, el movimiento de la platina fue controlado mediante un sistema electrónico, permitiendo un desplazamiento total de 125 mm en pasos mínimos de de 2 μ m.

Un segundo foto-detector D2 (del mismo tipo que D1) fue colocado aproximadamente a 0.96 m del plano focal de la lente, anteponiendo un diafragma de 2.5 mm con $S = 0.2$, de esta forma se logró detectar la transmitancia en campo lejano con apertura cerrada.

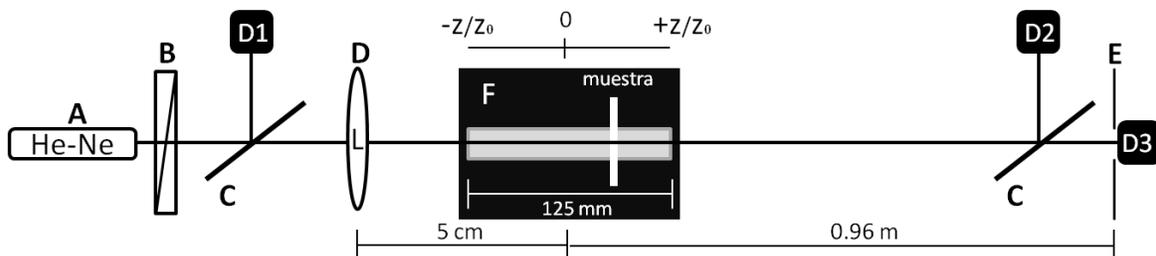


Figura 6.5 Esquema del arreglo experimental utilizado para implementar la técnica Z-Scan. **A:** Sistema láser He-Ne @ $\lambda = 632.8$ nm. **B:** polarizador. **C:** Divisor de haz. **D:** Lente convergente ($f = 5$ cm). **E:** Diafragma de 2.5 mm con control de apertura porcentual. **D1, D2, D3:** foto-detectores de Si. **F:** Platina móvil con control de desplazamiento electrónico, las muestras (PSGH) se colocaron en un soporte colocado en la platina móvil.

Como se observa en el esquema, se colocó un tercer foto-detector D3 (del mismo tipo que D1) para detectar la transmitancia sin control de apertura. La señal de los detectores D1, D2, D3 fueron medidas con un osciloscopio (Tektronix TDS 744A) para cada paso de la platina; las mediciones correspondieron al promedio de 16 mediciones del voltaje para cada detector, todo el sistema y las mediciones fueron controladas con LabView. Estas mediciones se realizaron en diferentes áreas de cada PSGH y con diferentes direcciones de polarización del haz de excitación sin encontrar variaciones significativas, las mediciones confirmaron la presencia de absorción no-lineal considerable en todas las muestras estudiadas. Como era de esperarse la película de sonogel puro (PSGP) no mostró actividad Z-Scan. En la Figura 6.6 se muestran los resultados típicos para cada PSGH, las gráficas de la transmitancia normalizada vs z/z_0 con apertura cerrada muestran una ΔT_{p-v} bien definida en cada caso. Dado el espesor de las PSGHs medido por AFM, el coeficiente de absorción calculado con la ley de Berr-Lambert y con la absorbancia obtenida de los espectros de absorción de las PSGHs, se realizó el ajuste teórico con la Ecuación (11) que incluye los efectos de la absorción no-lineal, (línea continua). Este ajuste permitió estimar n_2 y β para cada PSGH [6], en la Tabla 6.1 se muestran los valores obtenidos.

Tabla 6.1 Índice de refracción no-lineal y coeficiente de absorción no-lineal para las PSGH calculados a partir de las curvas Z-Scan @ 632.8 nm con apertura cerrada y sin apertura.

Muestra	n_2 (esu)	β [m W^{-1}]
PSGH: Au-NPMs \varnothing 2 nm	-1.010	-7.45×10^{-1}
PSGH: Au-NPMs \varnothing 8 nm	-0.306	-2.15×10^{-1}
PSGH: Ag-NPMs \varnothing 4 nm	-0.415	-1.85×10^{-1}
PSGH: Ag-NPMs \varnothing 9 nm	0.303	3.82×10^{-2}

Ya que estas mediciones se realizaron con un haz de excitación con longitud de onda ~ 633 nm, los valores de n_2 y de β corresponden más a los valores intrínsecos a las NPMs, ya que como se explicó en el Capítulo 3, cuando la longitud de onda del haz de excitación no se encuentra en la vecindad de la λ_{RPS} no se produce el mejoramiento de la susceptibilidad no-lineal de tercer orden intrínseca de las NPMs. En efecto, los espectros de absorción de las PSGH revelan que la longitud

de onda utilizada en esta implementación del Z-Scan cae fuera de la banda RPS para ambos tipos de películas delgadas híbridas (PSGH: Au-NPMs y PSGH: Ag-NPMs). Como se vio en el Capítulo 3, la absorción por parte de los electrones de conducción en las NPMs provoca una susceptibilidad no-lineal $\chi_{hc}^{(3)}$ dependiente de la temperatura electrónica que puede dominar sobre las demás contribuciones a la $\chi^{(3)}$ de las NPMs (contribuciones intrabanda e interbanda). Debido a que se uso un sistema láser continuo es posible afirmar que la susceptibilidad $\chi_{hc}^{(3)}$ de las NPMs domina sobre las otras contribuciones en este caso particular; no obstante, el incremento que en general se observa en las cantidades n_2 y de β , inversamente proporcional al tamaño de NPMs, se puede asociar a la dependencia con el radio de las NPMs (de la forma $1/R^3$) que tiene la contribución $\chi_{intra}^{(3)}$; originada por los efectos cuánticos del tamaño [8]. El drástico cambio de comportamiento de la absorción no lineal, así como el cambio de signo de n_2 y de β también puede ser atribuido a $\chi_{intra}^{(3)}$, a través de la dependencia $1/R^3$.

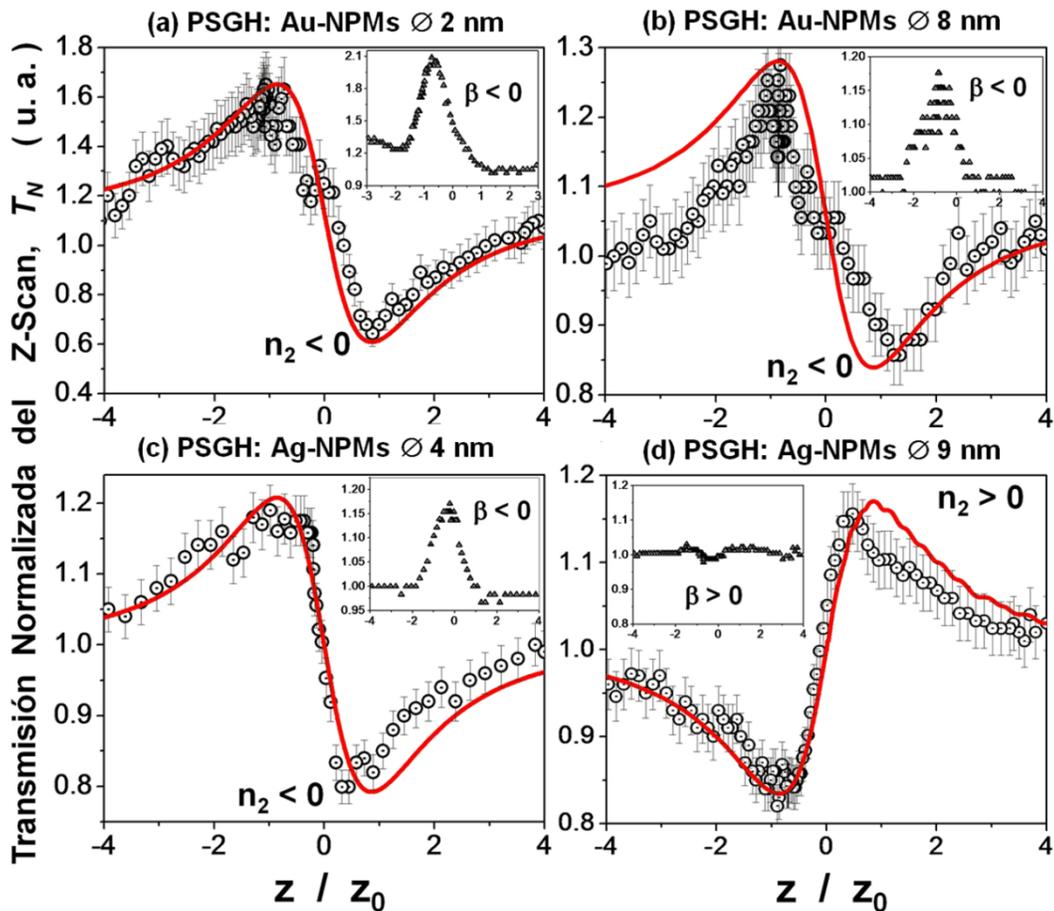


Figura 6.6 Resultados del Z-Scan aplicado a los sonogel híbridos en formato de película delgada (PSGH). (a)-(d) Gráficas de la transmitancia normalizada vs z/z_0 . Las gráficas incrustadas corresponden a la transmitancia normalizada detectada sin control de apertura, revelando absorción no-lineal considerable en todas las PSGH. La línea continua corresponde a un ajuste teórico usando la Ecuación (11).

6.4 Referencias y bibliografía

- [1] *OPTICAL PROPERTIES OF NANOMETER-SIZED GOLD SPHERES AND RODS EMBEDDED*. **TOWE, V. G. STOLERU AND E. 22**, 2004, APPL. PHYS. LETT, VOL. 8, PÁG. 5152.
- [2] **INGE ASSELBERGHS, JAVIER PÉREZ-MORENO AND KOEN CLAYS**. CHARACTERIZATION TECHNIQUES OF NONLINEAR MATERIALS. [ED.] M.G PAPADOPULUS. SPRINGER, 2006, 14, PÁGS. 419-460.
- [3] *SENSITIVE MEASUREMENT OF OPTICAL NONLINEARITIES USING A SINGLE BEAM*. **MANSOOR SHEIK-BAHAE, ALI A. SAID, TAI-HUEI WEI, DAVID J. HAGAN, E. W. VAN STRYLAND**. 4, 1990, IEEE JOURNAL OF QUANTUM ELECTRONICS, VOL. 64, PÁGS. 760-769.
- [4] **SAAVEDRA, O. G. MORALES**. ESTUDIO TEÓRICO-NUMÉRICO DE LA TÉCNICA DE BARRIDO EN Z (Z-SCAN) Y VARIANTES PARA LA MEDICIÓN DEL INDICE DE REFRACCIÓN NO-LINEAL. CICESE 1997, 1997. TESIS DE MAESTRÍA .
- [5] *THEORETICAL STUDY ON THE CLOSED-APERTURE Z-SCAN CURVES IN THE MATERIALS WITH NONLINEAR REFRACTION AND STRONG NONLINEAR ABSORPTION*. **LIU X, GUO S, WANG H, HOU L**. 197, 201, OPT COMMUN., PÁGS. 431-437.
- [6] *DETERMINATION OF NONLINEAR ABSORPTION AND REFRACTION*. **M. YIN, H.P. LI, S.H. TANG, W. JI**. 70, 2000, APPL. PHYS. B, PÁGS. 587-591.
- [7] *SINGLE-BEAM Z-SCAN: MEASUREMENT TECHNIQUES AND ANALYSIS*. **P. B. CHAPPLE, J. STAROMLYNSKA, J. A. HERMANN, T. J. MCKAY, R. G. MCDUFF**. 6, 1997, J. NONLINEAR OPTIC. PHYS. MAT, PÁGS. 251-293.
- [8] **PALPANT, BRUNO**. THIRD-ORDER NONLINEAR OPTICAL RESPONSE OF METAL NANOPARTICLES. [ED.] M.G. PAPADOPOULOS. *NON-LINEAR OPTICAL PROPERTIES OF MATTER*. SPINGER, 2006, 15, PÁGS. 461-508.
- [9] **MALVEZZI, ANDREA MARCO**. HARMONIC GENERATION IN NANOSTRUCTURES: METAL NANOPARTICLES AND PHOTONIC CRYSTALS. S.L. : SPRINGER, PÁGS. 61-78.

Conclusiones

Como se ha mostrado, en el presente trabajo de tesis se logró la fabricación de nanocompositos de $\text{SiO}_2\text{:Au}$ y $\text{SiO}_2\text{:Ag}$ implementando con éxito la técnica sonogel libre de catalizadores para preparar sonogeles de SiO_2 de alta pureza química, mismos que fueron dopados en la fase sol con una suspensión acuosa de nanopartículas metálicas cuasi-esféricas para dar origen a los materiales híbridos Au-NPMs/SiO_2 y Ag-NPMs/SiO_2 . De esta forma, se logró la fabricación de monolitos cilíndricos (discos) con una eficiencia de $\sim 70\%$, confirmando la viabilidad del método de dopaje utilizado. Las muestras obtenidas cuentan con estabilidad térmica, mecánica y con una coloración uniforme propia de las NPMs utilizadas (en suspensión), sugiriendo una dispersión uniforme de las NPMs dentro de la matriz de SiO_2 durante el proceso de gelación. Además, también se prepararon sistemas híbridos en formato de películas delgadas con espesores de ~ 150 nm en promedio, manifestando buena adherencia al sustrato, una superficie relativamente plana y sin irregularidades importantes (rugosidad $\sim 1\%$ del espesor), como se confirmó mediante pruebas de microscopía de fuerza atómica.

Los estudios realizados mediante difracción de rayos X en monolitos pulverizados muestran evidencia de la integración de las nanopartículas dentro de la red vítrea del sonogel formando estructuras $\text{SiO}_2\text{:NPMs}$ a nivel mesoscópico. Mediante espectroscopia de transmisión de infrarrojo (FTIR) se comprobó la alta pureza química de los nanocompositos desarrollados, lograda por la alta afinidad química existente entre las NPMs/ SiO_2 utilizadas y el ambiente sonogel de SiO_2 .

Los espectros de absorción de las NPMs/ SiO_2 en suspensión acuosa revelaron la presencia de una sola banda de absorción, la cual es asociada a la resonancia del plasmon superficial (RPS) de las NPMs, siendo $\lambda_{\text{RPS}} \sim 525$ nm para las Au-NPMs y $\lambda_{\text{RPS}} \sim 421$ nm para las Ag-NPMs . Estos resultados son congruentes con las predicciones teóricas realizadas para nanopartículas individuales del mismo tamaño/forma, composición, e inmersas en el mismo medio dieléctrico. Nuestras predicciones se basan en un estudio teórico-numérico realizado mediante un programa computacional desarrollado específicamente para esta aplicación; en el código respectivo se utiliza el modelo D+2CP para la función dieléctrica de las NPMs que incluye los efectos del tamaño como una contribución más a la constante de amortiguamiento de los electrones de conducción; mediante las teorías del medio efectivo se logró simular la absorción lineal de cualquier nanocomposito del tipo dieléctrico:NPMs. Análogamente, los valores de λ_{RPS} observados en los diferentes nanocompositos aquí desarrollados son congruentes con este estudio teórico y con resultados experimentales publicados en la literatura, donde se muestra un corrimiento hacia el azul de la λ_{RPS} para los sistemas híbridos (monolito) respecto a las suspensiones acuosas de NPMs.

En concordancia con la teoría, las mediciones de fotoluminiscencia en el visible mostraron un mejoramiento de la emisión de las moléculas de SiO₂ de los híbridos fabricados, originado por la RPS de las NPMs; se observaron aumentos de entre 1300 % y 2150 % en los sistemas SiO₂:Au y de ~240% en los sistemas SiO₂:Ag; análogamente, mediciones de fotoluminiscencia en infrarrojo, llevadas a cabo con un equipo de fluorescencia Raman, mostraron evidencia del mismo mejoramiento, en este caso relacionado al fenómeno conocido como SERS, siendo de 200% - 400 % y de 100 % - 200 % para los sistemas SiO₂:Au y SiO₂:Ag, respectivamente. En estos estudios espectroscópicos se reveló la importancia que tiene la resonancia del plasmon superficial de las NPMs en los procesos de emisión y absorción óptica de los nanocompositos, esta resonancia es consecuencia directa del confinamiento de los electrones de conducción NPMs y se puede formalizar clásicamente con el factor de campo local f , el cual tiene un comportamiento espectral resonante que depende fuertemente de la constante dieléctrica del medio en el que las NPMs se encuentran inmersas. Precisamente, el corrimiento hacia el azul de λ_{RPS} registrado en los monolitos híbridos se puede atribuir a variaciones locales en la constante dieléctrica de la matriz mesoporosa de SiO₂.

Por otra parte, la caracterización básica con técnicas de óptica no-lineal demostró sin ambigüedad la actividad no lineal de segundo y tercer orden de los nanocompositos desarrollados; en efecto, en el experimento de haz simple (@ 1064 nm) implementado para medir la emisión del segundo armónico óptico, a pesar de la centrosimetría propia de las nanocompositos desarrollados, se obtuvieron señales de SHG (@ 532 nm) fácilmente cuantificables para todas las muestras en monolito analizadas. De esta forma, se comprobó la actividad óptica no-lineal de segundo orden de los sistemas híbridos que es originada por las NPMs y mejorada, nuevamente, por la resonancia RPS de las mismas nanopartículas. Particularmente en los sistemas SiO₂:Au la actividad del SHG detectada es del mismo orden de magnitud que la obtenida con una muestra monocristalina de cuarzo- α estándar bajo las condiciones más favorables para la obtención del SHG. Asimismo, se realizó la caracterización de las películas delgadas híbridas mediante la implementación de la técnica Z-Scan con un láser continuo (@ 632.8 nm); los resultados obtenidos confirman una actividad no-lineal de tercer orden considerablemente alta para ambos tipos de nanocompositos. Mediante esta técnica se pudieron evaluar tanto el coeficiente de absorción como el índice de refracción no-lineales β y n_2 , respectivamente. Los valores de β para los sistemas SiO₂:Au fueron del orden de -0.745 m W^{-1} y de -0.215 m W^{-1} para los híbridos con NPMs de 2 y 8nm, respectivamente; mientras que para los sistemas SiO₂:Ag fueron de -0.185 m W^{-1} y 3.82 m W^{-1} con las NPMs de 4 nm y 8 nm. Respecto a n_2 , los valores obtenidos (en el sistema *esu*) para las NPMs pequeñas y grandes, respectivamente fueron de -1.010 y de -0.306 para los nanocompositos SiO₂:Au; y de -0.415 y 0.303 para los sistemas híbridos de SiO₂:Ag. El cambio de signo en ambas cantidades para los híbridos SiO₂:Ag es congruente con el comportamiento teórico de la susceptibilidad no-lineal de tercer orden del las NPMs, que sigue un comportamiento de la forma $1/R^3$.

Es claro que el estudio de los sistemas híbridos fabricados en este trabajo es perfectible, como ejemplo claro de esto, el estudio teórico-numérico desarrollado toma en cuenta condiciones ideales en los constituyentes de los nanocompositos, tales como NPMs de tamaño idéntico y una matriz dieléctrica homogénea y pura, que son condiciones que no se pueden alcanzar fácilmente. De esta forma, una perspectiva de mejoramiento a futuro para este estudio sería el introducir los efectos causados por la distribución de tamaño y forma de las NPMs dentro de las teorías del medio efectivo, así como las inhomogeneidades del medio anfitrión. Actualmente se conocen modelos que incluyen los factores geométricos de las NPMs, pero por simplicidad no fueron implementados en este trabajo; no obstante, las predicciones derivadas de nuestro estudio pudieron ser adaptadas aceptablemente a los resultados experimentales aquí obtenidos a través de consideraciones realizadas con base en trabajos disponibles en la literatura. Por otra parte, los espectros de difracción de rayos X fueron obtenidos con un equipo sin la suficiente resolución requerida (a ángulos rasantes), por lo que no se pudo determinar completamente la estructura mesoscópica de los nanocompositos. En este sentido, la determinación de los parámetros de red de estas superestructuras se hubiera podido también realizar a través de la transformada de Fourier de las micrografías obtenidos con microscopía de transmisión de electrones de los sistemas híbridos desarrollados, ó mediante estudios de difracción de rayos X con la técnica SAXS (*small angle x-ray scattering*), que permite una gran resolución a ángulos rasantes, estas posibilidades también constituyen posibles perspectivas de perfeccionamiento a futuro para el presente trabajo. También resulta importante estudiar más a fondo las posibles variantes en el método de dopaje de los sonogel, tales como el estudio en la variación de las concentraciones usadas y la composición de las suspensiones dopantes (implementación de solventes volátiles en lugar de agua).

Finalmente, respecto a la generación del segundo armónico óptico en estos sistemas híbridos complejos, es necesario realizar más estudios experimentales para entender mejor el papel que juegan las NPMs en esta actividad no-lineal, ya que hasta aquí no se logró precisar, de forma categórica, cuál de los posibles factores es el causante de las señales de SHG observadas. Especialmente, el estudio de la contribución cuadrupolar al SHG producido por las NPMs en el ambiente sonogel representaría una meta atractiva para su estudio en el futuro cercano. Por último, dado que la técnica de Z-Scan se implementó con un láser continuo, esto nos introdujo más efectos a considerar (calentamiento electrónico), por lo que los valores evaluados para la absorción y el índice de refracción no-lineales resultan perturbados. En este sentido, la implementación de un sistema láser pulsado constituiría también una mejora para este trabajo.

Apéndice A

A.1 Automatización del cálculo del coeficiente de absorción lineal para nanocompositos.

Se realizó el programa computacional AbsNPMs.exe para automatizar el cálculo del coeficiente de absorción lineal α , el código en lenguaje C listo para ser compilado está disponible en la siguiente sección. En este programa se implementó el modelo D+2CP para la función dieléctrica del Au y Ag con los parámetros de la Tabla 2.1. El coeficiente α se calculó evaluando la Ecuación (16), del Capítulo 2 de este trabajo, para longitudes de onda en el rango espectral 200-1000nm; con la función dieléctrica efectiva de los nanocompositos (ϵ^{eff}) dada por las teorías del medio efectivo (EMT) de Maxwell-Garnett y de Bruggeman (Ecuaciones (17) y (19) del Capítulo 2). La función dieléctrica de las nanopartículas (NPMs) de cada metal (ϵ) se calculó evaluando la Ecuación (13) del Capítulo 2 dentro del mismo rango espectral, de esta forma se incluyen los efectos cuánticos de tamaño.

Particularmente, la constante dieléctrica efectiva ϵ^{eff} dada por la teoría de Bruggeman tiene dos expresiones, y solo una tiene relevancia física, esta es la que tiene parte imaginaria positiva (lo que implica α positiva). La elección de dicha expresión depende del valor de p (fracción de volumen que ocupan las nanopartículas en el nanocomposito). En este programa se implementó la técnica algebraica desarrollada por Roussel y colaboradores [1], en la cual se realiza una normalización respecto a los índices de refracción de las NPMs y de la matriz, de esta forma se obtiene una expresión analítica para ϵ^{eff} para todo el rango posible de valores de p . La normalización está dada de la siguiente forma:

$$z = \frac{\epsilon^{eff}}{n_m n_{NP}}, \quad (20)$$

con $n_m = \sqrt{\epsilon_d}$, $n_{NP} = \sqrt{\epsilon}$. Sustituyendo esta transformación en la fórmula de Bruggeman para ϵ^{eff} y definiendo $\xi = \epsilon_d / \epsilon$, se obtiene

$$z = b + \sqrt{b^2 + 0.5}, \quad \text{con } b = 0.25 \left[(3p - 1) \left(\frac{1}{\xi} - \xi \right) + \xi \right], \quad (21)$$

entonces, el cálculo de z con (2) permite obtener la función dieléctrica efectiva del nanocomposito en consideración con la Ecuación (1) de la siguiente forma:

$$\varepsilon^{eff} = z \sqrt{\varepsilon_d \varepsilon} . \quad (22)$$

Esta expresión para ε^{eff} es aplicable para cualquier valor posible de p , es decir, dentro del rango (0,1].

El programa AbsNPMs.exe realiza el cálculo de α para nanocompositos a base de nanopartículas de Au o de Ag, para cualquier medio anfitrión (determinado por ε_d) y para cualquier tamaño de NPMs (con límite inferior en el tamaño sub-nanométrico y límite superior dado por la aproximación cuasi-estática). Este programa se usa en la línea de comandos de la siguiente forma:

```
\\>AbsNPMs.exe [Metal] [Diámetro] [p] [εd] [EMT]
```

los parámetros de entrada aceptados son los siguientes:

[Metal] = [(Au/Ag)], dependiendo de las nanopartículas en consideración.
 [Diámetro] = [(número positivo)], diámetro de las NPMs en nanómetros.
 [p] = [(número positivo)]
 [ε_d] = [(número positivo)]
 [EMT] = [(MG/BM)],
 MG: La ε^{eff} se calcula con la teoría de Maxwell-Garnet.
 MB: La ε^{eff} se calcula con la teoría de Bruggeman.

Por ejemplo, para obtener α para un nanocomposito a base de NPMs de Au con diámetro de 4 nm, incrustadas en un medio anfitrión con $\varepsilon_d = 1.77$, ocupando una fracción de volumen $p = 0.001$ y usando la teoría de Bruggeman para calcular ε^{eff} ; se tiene que ejecutar el siguiente comando:

```
\\>AbsNPMs.exe Au 4 1e-3 1.77 BM
```

Los resultados se guardan en un archivo de texto cuyo nombre es construido con los parámetros de entrada, para el ejemplo anterior el nombre es AbsAu@4nm p1e-3 ed1.77 BM.txt. Los datos guardados son una tabulación de λ (longitud de onda en nanómetros), E (energía del fotón con longitud de onda λ en eV) y α .

Este programa se puede modificar para que la salida sea ε (calculada con el modelo D+2CP para el metal en bulto) en lugar de α , para hacer esto se debe borrar la línea 76 del código y sustituir la línea 91 por el siguiente fragmento de código

```
fprintf(salida, "%f\t%f\t%0.20e\t%0.20e\n", L/1.0e-9, E, creal(e), cimag(e));
```

de esta forma, al ejecutar el programa AbsNPMs.exe con cualquier combinación de parámetros de entrada válida, los datos guardados corresponderán a la tabulación de λ , E y la parte real e imaginaria de ε para el metal Au o Ag dependiendo del parámetro [Metal].

Por otra parte, en este programa no existe una restricción al valor del diámetro de las NPMs, sin embargo, para obtener un valor realista del coeficiente α , se debe respetar las restricciones de tamaño antes mencionadas.

A.2 Código del programa AbsNPMs.c

```
1  /***** AsbnPMs.c *****/
2  /* Autor: Miguel Angel Alcántara Rodríguez.
3  Descripción:
4      Este programa calcula el coeficiente de absorción lineal de un nanocomposito
5      a base de NPMs de Au ó de Ag. El programa admite 5 parámetros desde la
6      línea de comandos: Metal [(Au|Ag)], D [nm], f [%], ed y MET [(MG|BM)]. D y f
7      son el diámetro y la fracción de volumen que ocupan las NPMs en el
8      nanocomposito, respectivamente; ed es la constante dieléctrica de la matriz,
9      MET es la teoría de medio efectivo que se desea utilizar (Maxwell-Garnet ó
10     Bruggeman). Los datos son guardados en un archivo de texto. Los datos
11     guardados son una tabulación del coeficiente de absorción lineal en función
12     de la longitud de onda [nm] y la energía del fotón [eV]. El archivo se
13     guarda en el directorio que contiene a este programa.
14  *****/
15  #include <stdio.h>
16  #include <stdlib.h>
17  #include <string.h>
18  #include <complex.h>
19  #include <math.h>
20  #define cp (4.135667e-15) //Constante de Planck
21  #define c (2.99792458e8) //Velocidad de la luz
22  #define Lmin (200) /*Rango */
23  #define Lmax (1000) /*espectral en nm*/
24  #define h (0.1) //resolución en nm
25  /*****Variables globales*****/
26  //Variables complejas para la función dieléctrica de las NPMs (e) y par el
27  //nanocomposito (eff).
28  double _Complex e,eff;
29  //Variables reales para el diámetro de NPM (D), concentración (f),
30  //constante dieléctrica del medio (ed).
31  double D,f,ed;
32  //Variables para los parámetros del modelo D+2CP de (e).
33  double wp,ga,gal,ga2,fil,fi2,A1,A2,O1,O2,e0,Vf;
34  /*****+++++Prototipos*****/
35  //asigna valores a los parámetros del modelo D+2CP.
36  void AsgPrm(const char *Metal);
37  void FncDlc(double w); //Evalúa la e(w).
38  void FncDlcEff(char EMT[]); //Evalúa la eff con la teoría M-G ó Bruggeman.
39  /*****Punto de entrada*****/
40  //argc: No. de parámetros, argv[i]: i-esimo parámetro,
41  //argv[0]: nombre del programa.
42  int main(int argc, char *argv[]){
43     FILE *salida; //archivo de salida para lod datos.
44     char PathArchivo[]=""; //Dirección del archivo de salida.
45     //Variable para el parámetro de entrada EMT en la línea de comandos.
46     char *Metal;char *EMT;
47     //Variables para la longitud de onda (L), Energía del foton (E),
48     //frecuencia angular (w)y coeficiente de absorción lineal (a).
49     double L,E,w,a;
50     int n; //Contador.
51     double _Complex A; //Variable compleja auxiliar en los cálculos.
52     //Verificación del No. de parámetros de entrada en la línea de comandos.
53     if (argc!=6){puts("Mal parámetro de entrada\n");return 0;}
54     //Construcción de la dirección del archivo de salida para los datos.
55     sprintf(PathArchivo,"Abs%s@%snm p%s ed%s %s.txt",argv[1],argv[2],\
56             argv[3],argv[4],argv[5]);
57     //Se crea ó se sobre escribe el archivo de salida de datos.
58     if((salida=fopen(PathArchivo,"wt"))==NULL){
59         puts("no se abrió el archivo\n");return 0; /*Salida si no se crea el*/
```

```

60     }                                     /*archivo                                     */
61     //Encabezado del archivo de salida de datos datos.
62     fprintf(salida,"%s\t%s\t%s\t%s\t%s\t\n\n","Lamda [nm]","E [eV]","a");
63     /*Asignación de valores a los parámetros de entrada de la línea de comandos*/
64     Metal=argv[1]; //Metal de la NPM
65     if((strcmp(Metal,"Au")==0)|| (strcmp(Metal,"Ag")==0)) {
66         AsgPrm(Metal);
67     //salida si el parámetro de entrada Metal nos es Au ó Ag
68     }else{puts("Mal parámetro: Metal");return 0;}
69     D=atof(argv[2]);D=D*1.0e-9;printf("Diam. = %0.2e m\n",D); // Diámetro de NPM
70     f=atof(argv[3]);printf("Cons. = %0.2e %%\n",f*100); // Concentración de NPM.
71     ed=atof(argv[4]);printf("ed. = %0.2f\n",ed); // ed del medio anfitrión.
72     EMT=argv[5];printf("EMT = %s\n",EMT); // Teoría EMT a utilizar.
73     if((strcmp(EMT,"MG")!=0)&&(strcmp(EMT,"BM")!=0)){
74         puts("Mal parámetro: EMT\n");return 0;} // Salida si EMT no es MG ó BM
75     //Corrección de tamaño en el tiempo de relajación el modelo de Drude.
76     ga=ga+(1.4*Vf/D);
77     /**Evaluación de e, eff, y el coeficiente alfa dentro del rango espectral**/
78     for(n=0;n<=((Lmax-Lmin)/h);n++){
79         L=(Lmin*1.0e-9)+n*h*1.0e-9; //Longitud de onda [m].
80         E=cp*c/L; //Energía del fotón [eV].
81         w=2.0*c*M_PI/L; //Frecuencia angular [rad/s]
82     // Subrutina, actualiza elvalor de e (variable global) para la w actual.
83         FncDlc(w);
84     // Subrutina, actualiza el valor de eff (variable global) para la e actual,
85     // usando la teoría EMT.
86         FncDlcEff(EMT);
87         A=csqrt(eff); //Cálculo auxiliar.
88         // Coeficiente de absorción lineal para la w actual
89         a=(4.0*M_PI/L)*cimag(A);
90         // Se imprimen los datos en el archivo de salida
91         fprintf(salida,"%f\t%f\t%0.20e\n",L/1.0e-9,E,a);
92     }
93     //Confirmación
94     printf("Los datos se guardaron en: \\Abs%s@%snm p%s ed%s %s.txt",\
95         argv[1],argv[2],argv[3],argv[4],argv[5]);
96     fclose(salida);
97     return 0;
98 }
99 //*****SUBRUTINAS*****
100 /* Subrutina: AsgPrm(Metal).
101 Descripción: Esta subrutina asigna los valores de los parámetros del modelo
102 D+2CP (variables globales), de acuerdo con el parámetro de entrada en la
103 línea de comandos "Metal", tomado como argumento por esta subrutina.*/
104 void AsgPrm(const char *Metal){
105     if(strcmp(Metal,"Au")==0){
106         wp=1.32e16;          ga=1.3e14;          ga1=9.91e14;
107         ga2=1.78e15;        fi1=-1.0*M_PI/4.0;    fi2=-1.0*M_PI/4.0;
108         A1=1.27;           A2=1.1;          O1=4.01e15;
109         O2=5.8e15;         Vf=1.4e6;        e0=1.54;
110     }
111     if(strcmp(Metal,"Ag")==0){
112         wp=1.3861e16;       ga=4.5841e13;       ga1=1.6666e15;
113         ga2=2.3716e17;     fi1=-0.93935;      fi2=1.8087;
114         A1=1.0171;        A2=15.797;        O1=6.6327e15;
115         O2=9.2726e17;     Vf=1.39e6;        e0=15.6;
116     }
117 }
118 //*****
119 Subrutina: FncDlc(w).
120 Descripción: Esta subrutina evalúa la función dieléctrica (e) de las NPMs
121 con el modelo D+2CP, los parámetros de éste modelo son variables globales

```

```

122     actualizadas por la subrutina AsgPrm(Metal). Se actualiza el valor de la
123     variable global e para la w actual, tomada como argumento por esta
124     subrutina. */
125 void FncDlc(double w){
126     //Variables auxiliares para calcular e con el modelo D+2CP
127     double _Complex B1,B2,B3,B4,B5,B6,B7,B8,B9,B10;
128     __real__ B1 = wp*wp;          __imag__ B1 = 0;
129     __real__ B2 = w*w;           __imag__ B2 = w*ga;
130     __real__ B3 = A1*O1*cos(fi1); __imag__ B3 = A1*O1*sin(fi1);
131     __real__ B4 = O1-w;         __imag__ B4 = -1.0*gal;
132     __real__ B5 = A1*O1*cos(fi1); __imag__ B5 = -1.0*A1*O1*sin(fi1);
133     __real__ B6 = O1+w;         __imag__ B6 = gal;
134     __real__ B7 = A2*O2*cos(fi2); __imag__ B7 = A2*O2*sin(fi2);
135     __real__ B8 = O2-w;         __imag__ B8 = -1.0*ga2;
136     __real__ B9 = A2*O2*cos(fi2); __imag__ B9 = -1.0*A2*O2*sin(fi2);
137     __real__ B10 = O2+w;        __imag__ B10 = ga2;
138     e=e0-(B1/B2)+(B3/B4)+(B5/B6)+(B7/B8)+(B9/B10); //calculo de e.
139 }
140 /*****
141     Subrutina: FncDlcEff(EMT).
142     Descripción: Esta subrutina evalúa la función dieléctrica efectiva (eff) del
143     nanocomposito, para la e (variable global) actualizada por la subrutina
144     FncDlc; usando la teoría EMT de Maxwell Garnet (MG) ó la teoría de
145     Bruggeman (BM), dependiendo del parámetro de entrada en la línea de comandos
146     "EMT", el cual es tomado como argumento por esta subrutina.*/
147 void FncDlcEff(char EMT[]){
148     double _Complex A,B,C,D; //Variables auxiliares para calcular eff
149     if(strcmp(EMT,"MG")==0){
150         A=e-ed;B=(1.0-f)*e+(2.0+f)*ed;
151         eff=ed+(3.0*f*ed*A/B); //Cálculo de eff con la teoría de Maxwell Garnet
152         return;
153     }
154     if(strcmp(EMT,"BM")==0){
155         //Cálculo de eff con la teoría de Bruggeman.
156         A=sqrt(ed)/csqrt(e);
157         C=(1.0/A)-A; B=0.25*((3.0*f-1.0)*C+A);
158         D=(B*B+0.5);D=csqrt(D);D=B+D;
159         eff=D*sqrt(ed)*csqrt(e);
160         return;
161     }
162 }
163 /*****FIN*****/

```

A.3 Referencias y Bibliografía

- [1]. NUMERICAL ASPECTS OF THE IMPLEMENTATION OF EFFECTIVE-MEDIUM APPROXIMATION MODELS IN SPECTROSCOPIC ELLIPSOMETRY REGRESSION SOFTWARE . Ph. J. ROUSSEL, J. VANHELLEMONT AND H. E. MAES. 234, 1993, THIN SOLID FILMS, PÁGS. 423-427.

Apéndice B

B.1 Preparación de las AuNPs/SiO₂ y AgNPs/SiO₂

Para sintetizar las AuNPs/SiO₂ se implemento el método de adsorción de cationes [Au(en)2]³⁺, se ha probado que este método se puede emplear para el depósito de nanopartículas de oro sobre SiO₂ con buena dispersión y un tamaño de partícula pequeño (<10nm) [3.1].

La preparación se realizó en ausencia de luz, 1 g de SiO₂ (Ø ≈ 12 nm) desecado en aire a 100 °C fue dispersado en una solución acuosa de [Au(en)₂]Cl₃ a una concentración de 4×10⁻³ M a temperatura de 45 °C, el PH de la solución se ajusto a 9 mediante el goteo de NaOH a 1 M, bajo estas condiciones se promueve la adsorción del complejo catiónico [Au(en)2]³⁺ sobre el SiO₂, la reducción para obtener nanopartículas se realizó mediante tratamiento térmico de temperatura ambiente hasta 200 °C bajo un flujo de H₂ ultra puro de 500 mL min⁻¹ ara una muestra y de temperatura ambiente hasta 300 °C en flujo de aire de 300 mL min⁻¹ para otra, en ambos casos el proceso fue de 4 h en pasos isotérmicos hasta la temperatura final, bajo estas condiciones se promueve la descomposición del Au(III) en nanopartículas de Au y el control de su tamaño mediante la temperatura final y el flujo de gas.

Las micrografías HR-TEM de las dos muestras de AuNPs/SiO₂ (ver figura 3.1) muestran una distribución de tamaño uniforme y arquitectura cercanamente esférica, el tamaño promedio de las AuNPs/SiO₂ obtenidas fue del orden de 2 y 8 nm para la muestras tratadas hasta 200 °C y 300 °C respectivamente.

En el caso de las AgNPs/SiO₂ se siguió el método de deposición-precipitación de nanopartículas de Ag sobre soportes de óxidos [3.4]. Del mismo modo que con las AuNPs/SiO₂ se usaron nanopartículas de SiO₂ (Ø ≈ 12 nm) desecadas en aire a 100 °C, 1g de éstas fueron agradas a 65 mL de solución acuosa de AgNO₃ a 7.48 × 10⁻³ M calentada a 80 °C, el PH se ajustó a 9 adhiriendo NaOH a 0.1 M por goteo, promoviendo así la precipitación de AgOH sobre el SiO₂, se realizó una reducción bajo flujo de H₂ a 300 ml min⁻¹ a temperatura de 400 °C para una muestra y bajo un flujo de 30 mL min⁻¹ para otra, para ambas muestras se mantuvo un incremento de temperatura de 2 °C min⁻¹ y la temperatura final se mantuvo por 2 h.

En la Figura 4.1 (Capítulo 4) se muestran las micrografías HR-TEM del las AgNPs/SiO₂, se aprecia una forma cuasi esférica y distribución uniforme, el tamaño de las nanopartículas obtenidas fue de 4 y 8.5 nm respectivamente para las muestra tratadas bajo un flujo de H₂ 30 y 300 mL min⁻¹.