



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

ESTUDIO ESPECTROSCÓPICO DE GOTAS USANDO
PLASMAS INDUCIDOS CON LÁSER

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

Físico

PRESENTA:

Óscar González Miranda

TUTOR:

Dr. Mayo Villagrán Muniz



Ciudad Universitaria, CD. MX., 2017



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dr. Stephen Muhl Saunders
Secretario: Dr. Mayo Villagrán Muniz
Vocal: Dr. Juan Carlos Cheang Wong
1er. Suplente: Dra. Margarita Navarrete Montesinos
2o. Suplente: Dr. Juan Valentín Escobar Sotomayor

La tesis se realizó en el Laboratorio de Fotofísica y Películas Delgadas, CCADET, UNAM.

TUTOR DE TESIS:

Dr. Mayo Villagrán Muniz

Dedicado con mucho cariño a mi hermosa familia quienes me han dado la oportunidad de prepararme y la libertad para hacerlo a mi manera. ¡Lo logramos!.

Agradecimientos

Primero quiero agradecer a mis padres quienes siempre me han apoyado incondicionalmente. A mi mamá le debo todo lo que soy, su amor y sus valores son la base de mi persona. Ella me enseñó mis primeros números y mis primeras letras, sin sus lecciones no habría conocido el placer de aprender. A mi papá le agradezco por su trabajo duro, su paciencia y su confianza; sin él no habría podido llegar la universidad. Espero poder vivir con el mismo coraje y dignidad que me ha demostrado. También le agradezco de todo corazón a mi hermana Laura quien siempre me ha apoyado y aconsejado. Todo el esfuerzo y dedicación que invierte en su trabajo ha sido una inspiración para mí. A mi hermano Miguel le agradezco mucho su compañía y cariño; quien me lo demuestra a diario a su manera.

Agradezco al Dr. Mayo Villagrán Muniz y al Dr. Tupak García Fernández por la oportunidad de hacer investigación a su lado. Ambos me guiaron y apoyaron en esta difícil travesía, son buenos amigos de quienes aprendí muchas cosas tanto de física como de la vida. También estoy agradecido los otros investigadores que he conocido en el Laboratorio de Fotofísica y Películas Delgadas del CCADET, me refiero a la Dra. María Beatriz de la Mora Mojica, la Dra. Citlali Sánchez Aké, la Dra. Rosalba Castañeda Guzmán, el Dr. Miguel Angel Valverde Alva y el Dr. Jose Luis Benites. Nunca había trabajado en un ambiente tan sano y positivo como el que ellos generan. Los recordaré siempre. También quiero mencionar a mi jurado de tesis: el Dr. Stephen Muhl Sanders, el Dr. Juan Carlos Cheang Wong, la Dra. Margarita Navarrete Montesinos y el Dr. Juan Valentín Escobar Sotomayor. Sin sus críticas, duras pero justas, este trabajo no hubiera sido posible y gracias a ellos me siento satisfecho con la calidad del resultado.

Finalmente quiero agradecer a mis amigos Enrique Esparza Alegría, Adriana Canales, Jean Tovar, Miro Šnirer, Heyner Rojas, Alberto Fernández y Andrés Yáñez. Con ellos compartí muchas gracias y desgracias durante el quehacer experimental pero fue muy divertido trabajar a su lado. A mis otros amigos que me han acompañaron durante mi carrera Gabriela Cervantes Piza, Anayeli Ramírez, Dulce Zugasti y Edgar Calva; les agradezco mucho su compañía y apoyo durante todos estos años. Agradezco el apoyo brindado por el proyecto DGAPA-UNAM IG100415, PAPIIT; así como al programa de becas del CCADET.

Resumen

Usando el método espectroscópico de plasmas inducidos con láser, en este experimento se obtuvieron los espectros de emisión atómicos de gotas y se caracterizó el proceso de vaporización variando los siguientes parámetros:

1. La longitud de onda del láser. Se usaron pulsos infrarrojos de 1064 nm y verdes de 532 nm.
2. El tamaño de las gotas. Se estudiaron 7 tamaños diferentes entre 1.0 y 2.8 mm de diámetro.
3. El líquido del que se formaban las gotas. Se usó agua tridestilada y un coloide de nanopartículas de oro en agua.

En otros experimentos con muestras sólidas [1–6] se ha conseguido aumentar la señal espectroscópica, de 1 a 2 órdenes de magnitud, al añadirle nanopartículas metálicas a la superficie del material estudiado. El objetivo de este experimento fue el de conseguir señales espectroscópicas del agua más intensas; al añadirle nanopartículas de oro al líquido y ablacionar una sola gota.

Se usó un láser pulsado Nd:YAG para producir el rompimiento; con pulsos de 102.22 ± 1.20 mJ de energía y 10 ns de ancho temporal. Para caracterizar el plasma inducido se usaron varios tipos de detectores: un medidor de energía y un sensor piroeléctrico para medir la energía transmitida por el haz después del rompimiento de la gota; un sensor piezoeléctrico para obtener una señal fotoacústica después de la vaporización y un sistema espectroscópico con resolución temporal, para estudiar las líneas de emisión del plasma generado. De cada señal fotoacústica adquirida se calculó el valor RMS (*root mean square*) y de los espectros de emisión atómicos se calculó el área bajo la curva. Los espectros capturados cubrían el intervalo entre 640 y 810 nm; tenían un tiempo de retraso de 100 ns después del pulso láser y un tiempo de obturación de 3 μ s. Para cada parámetro se hicieron 10 mediciones bajo las mismas condiciones.

Las gotas se mantuvieron colgadas de la aguja de una jeringa antes de vaporizarlas. Para medir el tamaño de las gotas se construyó un sistema de microscopio con 3 lentes y una lámpara LED de 100 W y se fotografió su imagen proyectada en una pantalla. Se describe a detalle el proceso de síntesis por ablación láser del coloide; así como su caracterización con un sistema UV-NIR.

Los resultados mostraron que, con la disminución del tamaño de las gotas, aumenta la intensidad de la emisión óptica del plasma para todos los parámetros. Quizá se deba a que la energía usada para la vaporización disminuye con la masa. La presencia de las nanopartículas de oro en el coloide afectó significativamente el proceso de ablación. Las gotas del coloide excitadas con pulsos verdes produjeron espectros menos intensos que las gotas de agua debido al plasmón de superficie. Por otro lado las gotas del coloide excitadas con pulsos infrarrojos produjeron espectros más intensos que las gotas de agua. Probablemente las nanopartículas disminuyeron el umbral de ablación de toda la gota debido a su baja conductividad térmica. En otras palabras, para pulsos láser de $\lambda = 1064$ nm, el uso de NP's de Au mejora este método espectroscópico al obtener espectros de mayor intensidad.

Este experimento se llevó a cabo en el laboratorio de Fotofísica y Películas Delgadas, del Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico (CCADET), bajo la dirección del Dr. Mayo Villagrán Muniz. Los resultados fueron presentados en el LIX Congreso Nacional de Física; llevado a cabo en León, Guanajuato en Octubre de 2016. *Estudio de la ablación láser de gotas de agua con nanopartículas de oro.*

Índice general

| | |
|--|-----------|
| 1. Introducción | 1 |
| 2. Conceptos Preliminares | 3 |
| 2.1. Espectroscopía de emisión atómica, usando plasmas inducidos con láser | 3 |
| 2.1.1. Evolución del plasma en el tiempo | 6 |
| 2.1.2. Rompimiento inducido por láser | 8 |
| 2.1.3. Formación de plasmas en el interior de líquidos | 9 |
| 2.1.4. Técnica LIBS en líquidos | 10 |
| 2.2. Aplicación de la técnica LIBS en gotas de agua | 13 |
| 2.2.1. Propiedades ópticas del agua | 13 |
| 2.2.2. Ablación láser de gotas bajo diferentes parámetros | 15 |
| 2.2.3. LIBS en gotas | 19 |
| 2.3. Nanopartículas de oro | 21 |
| 2.3.1. Factores que alteran el patrón de absorción | 24 |
| 3. Desarrollo Experimental | 29 |
| 3.1. Síntesis de NPs de Au por láser pulsado | 29 |
| 3.2. Espectroscopía de absorción UV-NIR | 33 |
| 3.3. Estudio espectroscópico de gotas usando plasmas inducidos con láser . . | 33 |
| 4. Resultados y análisis | 39 |
| 4.1. Espectro de Absorción UV-NIR de las NP's de Au en agua | 39 |
| 4.2. Variación de los parámetros de las gotas en la ablación láser | 40 |
| 5. Conclusiones | 51 |
| A. Calibración de los instrumentos | 53 |
| A.1. Medidor de energía modelo Vector S310 | 53 |
| A.2. Espectrómetro UV-NIR Ocean Optics HR4000CG | 57 |
| A.3. Sistema espectroscópico Princenton Instruments | 59 |
| Bibliografía | 63 |

Introducción

La técnica llamada espectroscopía de rompimiento inducido por láser o LIBS por sus siglas en inglés (*Laser Induced Breakdown Spectroscopy*), en teoría, es la única capaz de obtener los espectros de emisión de cualquier elemento en cualquier ambiente. Se usa para caracterizar cualquier tipo de muestra: rocas, polímeros, metales, huesos, polvos, líquidos, aerosoles, gases, etc. Puede llevarse a cabo bajo presión atmosférica, en las profundidades del mar, en el vacío e incluso en ambientes extraterrestres; en cambio, las otras técnicas espectroscópicas (Raman, fluorescencia, absorbancia, dispersión de luz, etc.) no son tan simples, rápidas, versátiles y requieren una preparación adicional de la muestra. En años recientes, con la mejora en la resolución de los espectrómetros, la técnica LIBS ahora es capaz de identificar especies moleculares, lo que amplía sus aplicaciones a la biología, la medicina y la seguridad pública. Por estas razones, desde los años 80, se ha investigado y optimizado el método para desarrollar la suficiente instrumentación y tecnología capaces de aplicarla eficientemente [7, 8].

Su arreglo experimental es simple; se usa una lente para enfocar un pulso láser de alta potencia sobre la muestra a investigar para generar un plasma del material. Estudiando la luz emitida por el plasma se conoce la composición elemental de la muestra; sin embargo el método LIBS es difícil de aplicar en muestras líquidas ya que el plasma generado tiene un tiempo de vida menor a $1 \mu\text{s}$, es poco intenso y la onda de choque producida perturba la muestra; haciendo poco reproducibles las mediciones. Para mejorar las señales espectroscópicas se requiere la producción de plasmas más densos, de mayor temperatura y tiempo de vida [9–12].

El objetivo de este trabajo fue optimizar el método LIBS de muestras líquidas, obteniendo espectros más intensos. Para ello se realizó la ablación láser de gotas de la muestra y la caracterización del plasma emitido [13–19]. Se midió la energía transmitida por el láser y se calculó el RMS (*root mean square*) de la señal fotoacústica recibida por un sensor piezoeléctrico. Como muestras se usó agua tridestilada y un coloide de nanopartículas de oro disueltas en agua.

1. INTRODUCCIÓN

La adición de nanopartículas de oro a la muestra provocó una disminución en el umbral de energía de rompimiento láser, de toda la gota y por lo tanto se optimizó la emisión espectroscópica [1-4]. Como parámetros de este experimento se varió el tamaño de las gotas de 1.0 a 2.8 mm de diámetro y la longitud de onda del láser.

En este trabajo primero se expondrán los conceptos preliminares básicos usados para sustentar esta tesis, se hablará a detalle del método LIBS, su aplicación a sustancias líquidas y en particular a gotas. Posteriormente, se expondrán los arreglos experimentales usados, donde se detallará el proceso de síntesis de nanopartículas de oro, su caracterización con un sistema UV-NIR y el experimento de ablación láser de gotas. En el siguiente capítulo se expondrán y discutirán los resultados. Finalmente, en las conclusiones se resumirán los resultados más notables de este experimento. Adicionalmente hay un apéndice dedicado a hablar del proceso de calibración de algunos instrumentos usados en este trabajo.

Conceptos Preliminares

A continuación se presentan los conceptos básicos que se utilizarán a lo largo de este trabajo. Primero se hablará del método espectroscópico LIBS y sus características. Posteriormente, se discutirán los procesos físicos involucrados en la formación del plasma emitido y eventualmente se hablará del método LIBS en líquidos hasta llegar al método aplicado a gotas. Finalmente, se presentará el tema de las nanopartículas de oro y la teoría básica que hay detrás de ellas.

2.1. Espectroscopía de emisión atómica, usando plasmas inducidos con láser

La técnica LIBS es un método experimental para conocer la composición atómica de cualquier material. En este método se usa un láser pulsado de alta potencia para generar un plasma de la muestra investigada y se estudia su espectro de emisión atómico para identificar los elementos que lo componen. El arreglo experimental básico de esta técnica es como el que se muestra en la figura 2.1 [7].

2. CONCEPTOS PRELIMINARES

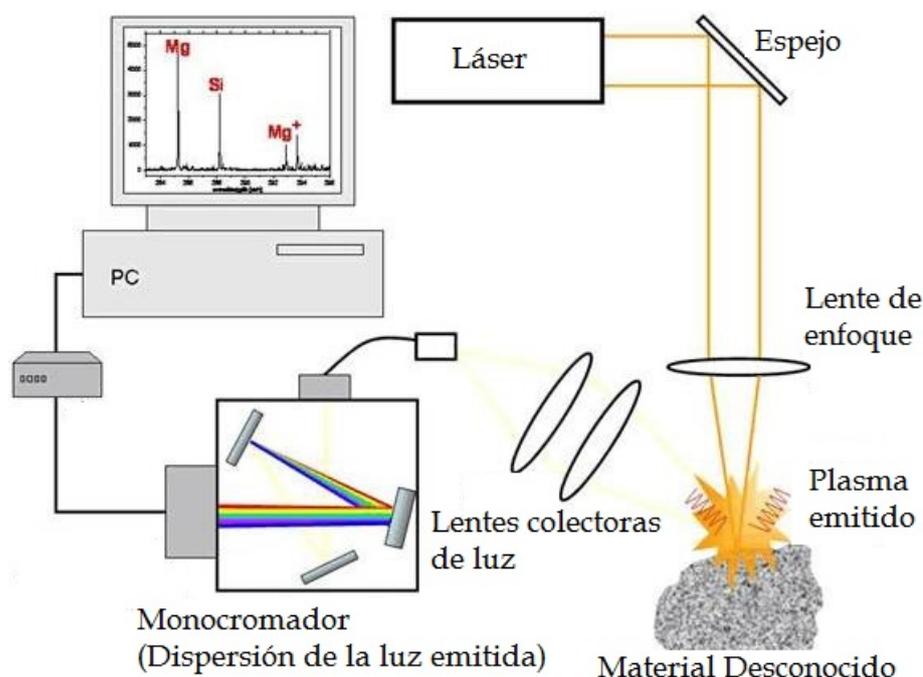


Figura 2.1: Arreglo experimental básico del método LIBS [7].

Los pasos llevados a cabo en este procedimiento son:

1. Atomización/Vaporización de la muestra: Con ayuda de una lente, se enfoca el pulso láser, típicamente de algunos nanosegundos de ancho, sobre la muestra. En el punto focal se producen choques entre fotones y átomos neutros; los cuales generan iones y electrones libres.
2. Excitación de los átomos: En el periodo entre la duración del pulso y estos choques, el campo eléctrico asociado al pulso acelera a dichos electrones y provoca una avalancha de ionización cuando colisionan con otros átomos. Las colisiones y el haz láser excitan los átomos de la muestra; los cuales al desexcitarse generan radiación cuyas longitudes de onda componentes, son características de cada elemento presente en la muestra.
3. Detección de la radiación emitida: Generalmente, el arreglo experimental de esta técnica cuenta con una serie de lentes y/o una fibra óptica; los cuales conducen la luz emitida por el plasma, hacia algún detector capaz de separar el haz en sus componentes y sintonizar diferentes frecuencias de luz.
4. Estudio espectroscópico: Finalmente, el detector manda la información hacia algún equipo de cómputo capaz de graficar el espectro emitido por el plasma. Se identifican las principales líneas y se indexan los elementos asociados. También es posible calibrar el equipo para determinar concentraciones de masas.

El análisis cuantitativo de éste método no es una tarea sencilla. La intensidad de las líneas de emisión no sólo depende de la concentración de elementos en la muestra sino también de las características del plasma generado; el cual a su vez depende de la fuente de excitación (energía, longitud de onda, ancho temporal, fluencia del láser), el tipo de muestra y el medio donde se lleva a cabo la ablación. Todas éstas variables afectan la precisión, reproducibilidad y los límites de detección del método (o LOD por las siglas en inglés de *limit of detection*). Por lo tanto no hay una sola técnica para realizar las mediciones. La tabla de la figura 2.2 muestra los LOD reportados en diferentes experimentos [7]. La primera columna indica el elemento, la segunda el tipo de muestra que se usó, la tercera el LOD y la cuarta la longitud de onda λ del láser usado.

| Elemento | Muestra | LOD | Línea de emisión | Elemento | Muestra | LOD | Línea de emisión |
|----------|----------------|------------|-----------------------|----------|----------------|-------------|-----------------------|
| Ag | Aleación de Cu | 3 p.p.m. | $\lambda = 338.29$ nm | Hg | Aire | 5 p.p.b | $\lambda = 253.65$ nm |
| Al | Agua | 10 p.p.m. | $\lambda = 309.27$ nm | Mg | Aleación de Al | 0.5 p.p.m | $\lambda = 285.2$ nm |
| Ba | Suelo | 26 p.p.m. | $\lambda = 493.41$ nm | Mn | Aleación de Al | 2 p.p.m. | $\lambda = 403.1$ nm |
| Be | Suelo | 1 p.p.m. | $\lambda = 313.04$ nm | Mn | Suelo | 7 p.p.m. | $\lambda = 403.45$ nm |
| C | Acero | 80 p.p.m. | $\lambda = 193.09$ nm | Na | Agua | 0.55 p.p.m. | $\lambda = 588.99$ nm |
| C | Aire | 36 p.p.m. | $\lambda = 833.51$ nm | Ni | Aleación de Cu | 10 p.p.m. | $\lambda = 349.4$ nm |
| Ca | Agua | 0.3 p.p.m. | $\lambda = 393.37$ nm | | | | $\lambda = 341.5$ nm |
| Cd | Suelo | 18 p.p.m. | No Indicado | Ni | Acero | 50 p.p.m. | $\lambda = 231.60$ nm |
| Cl | Aire | 90 p.p.m. | $\lambda = 837.59$ nm | Ni | Agua | 18 p.p.m. | $\lambda = 341.5$ nm |
| Cr | Acero | 24 p.p.m. | $\lambda = 425.2$ nm | | | | $\lambda = 352.4$ nm |
| Cr | Acero | 6 p.p.m. | $\lambda = 267.72$ nm | | | | $\lambda = 361.9$ nm |
| Cr | Suelo | 8 p.p.m. | $\lambda = 425.44$ nm | Ni | Suelo | 20 p.p.m. | No Indicado |
| Cr | Agua | 100 p.p.b. | $\lambda = 283.56$ nm | Pb | Concreto | 10 p.p.m. | $\lambda = 405.78$ nm |
| Cu | Aleación de Al | 10 p.p.m. | $\lambda = 324.75$ nm | Pb | Suelo | 5 p.p.m. | $\lambda = 405.78$ nm |
| Cu | Agua | 7 p.p.m. | $\lambda = 324.75$ nm | S | Acero | 70 p.p.m. | $\lambda = 182.03$ nm |
| Cu | Suelo | 20 p.p.m. | No Indicado | S | Aire | 1500 p.p.m. | $\lambda = 921.29$ nm |
| F | Aire | 20 p.p.m. | $\lambda = 685.6$ nm | Sn | Agua | 100 p.p.m. | $\lambda = 283.99$ nm |
| F | Aire | 40 p.p.m. | $\lambda = 685.6$ nm | Si | Acero | 30 p.p.m. | $\lambda = 288.2$ nm |
| Fe | Aleación de Cu | 20 p.p.m. | $\lambda = 358.12$ nm | Si | Aleación de Al | 14 p.p.m. | $\lambda = 251.6$ nm |
| Fe | Agua | 30 p.p.m. | $\lambda = 373.49$ nm | Sr | Suelo | 3 p.p.m. | $\lambda = 407.77$ nm |

Figura 2.2: Límites de detección de diferentes elementos reportados en diferentes experimentos. Cada uno se calculó con un método diferente [7].

Aunque el método de LIBS no ha alcanzado la sensibilidad que tienen otros métodos experimentales es muy atractivo debido a sus grandes ventajas; tales como:

1. Detecta todo tipo de elementos.
2. Es capaz de caracterizar cualquier tipo de muestra, ya sean: sólidos, líquidos, aerosoles o gases.

3. Se aplica en cualquier entorno; ya sean medios líquidos o gaseosos sujetos a cualquier presión.
4. El estudio es *in situ* y suficientemente rápido para realizar mediciones en tiempo real.
5. No necesita preparación de la muestra.
6. Tiene un arreglo experimental sencillo capaz de adaptarse a diferentes escenarios.
7. El equipo requerido es de bajo costo comparado con el de otros métodos.
8. LIBS es la única técnica capaz de analizar muestras sumergidas en líquidos.

2.1.1. Evolución del plasma en el tiempo

Durante los primeros 100 ns (aproximadamente) de vida del plasma, la radiación emitida es muy intensa y de espectro continuo; se le conoce como radiación de frenado o “*bremsstrahlung*”. Esta se debe principalmente a la aceleración y desaceleración de cargas eléctricas; y al efecto Stark que causa un doblamiento en los niveles de energía de un átomo en presencia del campo eléctrico asociado al pulso láser. Después de ese tiempo se detectan las componentes del espectro de emisión atómico de la muestra; sin embargo, la evolución temporal de cada línea de cada elemento es diferente y tienen diferentes tiempos de vida. Es por esta razón por la que el estudio espectroscópico se hace resuelto en el tiempo. Los parámetros importantes en un estudio de este tipo son:

- El tiempo de obturación t_w . Es el tiempo durante el cual el detector hace una recolección e integración de la luz emitida por el plasma.
- El tiempo de retraso t_d el cual es el tiempo que se espera desde la formación del plasma hasta que se empieza a detectar la luz emitida.

La figura 2.3 ilustra los tipos de radiación involucrados en la técnica LIBS y los parámetros t_d y t_w [7].

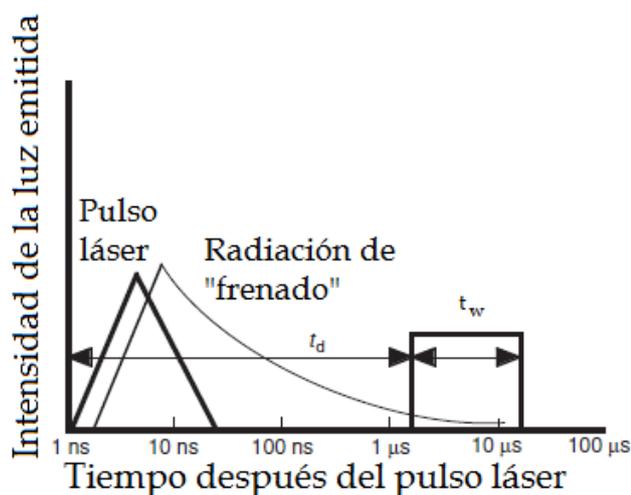


Figura 2.3: Evolución en el tiempo de la radiación emitida por el plasma [7].

La mayoría de las mediciones en LIBS se hacen con el método conocido como RSS (*repetitive single spark*) en el que se genera un plasma sobre la muestra, a una frecuencia constante y se guardan las mediciones realizadas. Los parámetros t_d y t_w son como se muestran en la figura anterior; sin embargo, existe el método RSP (*repetitive spark pair*) en el que se disparan dos pulsos láser para formar un plasma seguido de otro, separados de 1 a 10 μs . El primer disparo sirve para vaporizar el material para que el segundo use menos energía para vaporizar y más para excitar los átomos. En este caso, el parámetro t_d es la suma del tiempo Δt de separación entre los pulsos láser y el tiempo que se desea retrasar la obturación. Este procedimiento mejora la señal espectroscópica sobre todo en líquidos; sin embargo requiere un arreglo experimental más complejo.

Como ya se mencionó hay muchos factores que alteran la intensidad y reproducibilidad de los espectros de emisión como el tipo de muestra, el medio en el que se realiza la ablación y los parámetros del láser (la energía, el ancho temporal del pulso, su longitud de onda, entre otros). Para reducir las incertidumbres y suavizar los espectros capturados se repite el experimento bajo las mismas condiciones y se hace una suma o promedio de las señales adquiridas. Ésto mejora notablemente el estudio espectroscópico. La gráfica de la figura 2.6 muestra la evolución temporal del espectro de emisión atómico de una gota de agua; irradiado con un pulso láser de 20 ns de ancho, 532 nm de longitud de onda y 100 mJ de energía. Cada espectro es la suma de 15 señales diferentes, con los mismos tiempos t_d y t_w .

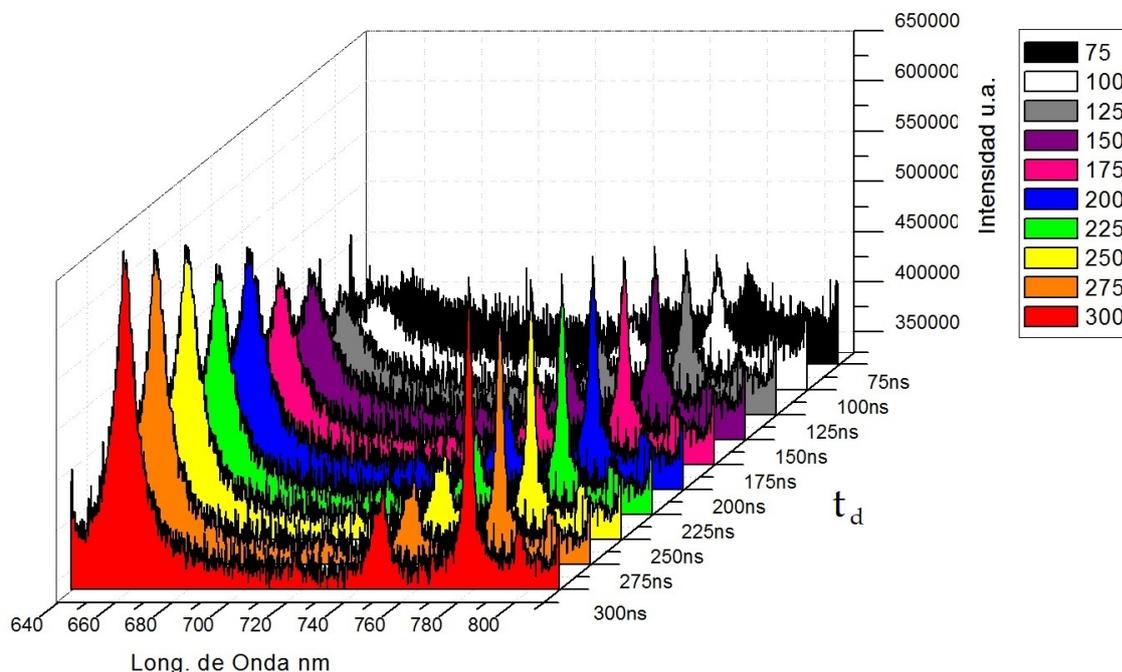


Figura 2.4: Espectroscopía de emisión atómica de una gota de agua resuelta en el tiempo, entre los 640 y 810 nm de longitud de onda; con un tiempo t_w de 25 ns y tiempos t_d de 75 a 300 ns; separados cada 25 ns. Muestra la evolución en el tiempo del espectro.

2.1.2. Rompimiento inducido por láser

Uno de los mecanismos que provoca la formación del plasma en sólidos, líquidos y gases se conoce como cascada de ionización de electrones. Para comenzar este proceso es necesario que haya electrones libres en la muestra. De manera natural existen debido a la radiación cósmica y a la radiactividad de la Tierra. Mientras se irradia el material, el campo eléctrico asociado al pulso acelera a los electrones libres y provoca choques elásticos con los núcleos atómicos. El rol de las partículas más pesadas es el de conservar la energía y el momento; mientras que los electrones absorben fotones del láser durante la colisión. Al mismo tiempo aumenta la temperatura del gas de partículas. El proceso es conocido como absorción inversa de *Bremsstrahlung*. Un pequeño número de esos electrones tendrá energía suficiente para ionizar un átomo o molécula a través de la reacción:



Los nuevos electrones producidos se acelerarán debido al campo eléctrico presente y continuarán con la cascada de ionización (rompimiento inducido por láser). El proceso de multiplicación de electrones continuará hasta finalizar el paso del pulso láser.

En la técnica LIBS, la cascada de ionización se provoca con irradiancias de entre 10^8 y $10^{10} \frac{W}{cm^2}$ [8] y es el mecanismo dominante para pulsos que duran algunos nanosegundos.

El otro proceso para generar el rompimiento es el de ionización multifotónica. Este proceso no requiere la presencia de electrones libres y es más rápido que la cascada de ionización; sin embargo, requiere densidades de energía del láser mucho mayores y es un proceso no lineal. La formación del plasma comienza con el choque entre fotones y átomos, quienes generan iones del material irradiado. La producción de iones se expresa como:



Donde n es el número de fotones absorbidos y M representa el átomo o molécula del gas. Una vez conseguidos estos electrones libres iniciales, el proceso continúa como la cascada de ionización. En general, este proceso es difícil de precisar cuantitativamente debido a la gran cantidad de variables como: Las características del medio (el polvo, umbrales de ionización), las características del láser (longitud de onda, ancho del pulso), la irradiancia, etc.

Cuando el plasma se produce en un medio gaseoso, éste crece de manera anisotrópica y adquiere una forma ligeramente cónica con la punta orientada hacia la dirección del haz. Esto se debe a que la absorción de fotones ocurre en el punto focal de la lente y dependiendo de la irradiancia, una parte de la energía del láser se transmite a través del volumen plasma, otra es absorbida y otra más es dispersada.

2.1.3. Formación de plasmas en el interior de líquidos

Ya que los líquidos son ligeramente compresibles; es decir, experimentan un cambio de volumen poco apreciable tras estar sujetos a un aumento de presión; la expansión de un plasma, dentro de un líquido, queda confinada a una pequeña región bien localizada, sujeta a grandes temperaturas y presiones. Inicialmente esta expansión es supersónica y crea una onda de choque que viaja por todo el volumen. Alrededor del plasma se forma una capa de vapor que crece de manera casi adiabática y se convierte en una burbuja de cavitación cuyo tiempo de vida es de hasta un milisegundo. La burbuja crece hasta alcanzar el equilibrio hidrodinámico con el medio; en este punto la energía cinética inicial de la burbuja se ha convertido en potencial. Conociendo el radio máximo R_{max} de dicha burbuja se estima esta energía E_B a través de la ecuación [20, 21]:

$$E_B = \frac{4\pi}{3}(p_0 - p_v)R_{max}^3 \quad (2.3)$$

Donde p_0 es la presión hidrostática del medio y p_v es la presión del vapor dentro de la burbuja.

En este instante $p_v \ll p_0$, entonces la burbuja empezará a decrecer y a condensar el gas en su interior hasta alcanzar un valor mínimo cuyo colapso provocará una re-expansión. La burbuja se mantendrá oscilando de tamaño por varios milisegundos. Es por esto por lo que gran parte de la energía del láser se convierte en energía mecánica. Naturalmente para pulsos de algunos nanosegundos el radio de la burbuja aumentará con la energía del láser.

2.1.4. Técnica LIBS en líquidos

En general, aplicar la técnica LIBS en medios líquidos presenta varios inconvenientes:

- El rompimiento inducido por láser, sobre o dentro de líquidos, no es un proceso eficiente debido a que gran parte de la energía del láser es usada en la vaporización del líquido.
- El plasma queda confinado debido a la incompresibilidad del medio provocando su rápida refrigeración y disminuyendo su tiempo de vida a menos de $1 \mu s$.
- El plasma es acompañado por una onda de choque muy intensa que se expande por todo el volumen y una burbuja de cavitación que crece desde el punto focal. Dichas perturbaciones alteran la reproducibilidad de un disparo a otro, ya que cambian el índice de refracción del líquido y hacen muy lento el estudio.
- En el caso del agua, la abundancia de átomos de oxígeno termina oxidando al plasma y reduce la disponibilidad de iones y átomos excitados en la muestra [22]. En otras palabras los átomos de oxígeno son capaces de ganar electrones del plasma, provocando una oxidación de plasma y una reducción del oxígeno [23].

Por estas razones las señales LIBS en líquidos son relativamente débiles e inestables y disminuye su sensibilidad y reproducibilidad. Existen varios métodos para mejorar las señales y aumentar los límites de detección de los elementos disueltos en el líquido, pero requieren una preparación previa de la muestra. El método más simple es el de generar aerosoles a partir de la muestra y aplicar LIBS a la nube. De este modo se usa menos energía para vaporizar las microgotas de la muestra y el plasma generado tiene un tiempo de vida mayor al expandirse en un medio gaseoso. Como resultado aumenta la intensidad de la luz del plasma, pero debe procurarse que las características del aerosol sean siempre las mismas (tamaños de las gotas, distribución, forma, etc). Recientemente se ha usado un nebulizador ultrasónico para generar el aerosol y con el método LIBS se han detectado los siguientes elementos disueltos en agua [9].

| Elementos | λ_{EM} (nm) | LOD (ppm) |
|-----------|---------------------|--------------|
| Mn | 257.61 | 0.233/0.090* |
| Mg | 279.55 | 0.242 |
| Zn | 206.19 | 0.596 |
| Na | 588.99 | 0.00596 |
| Pb | 220.35 | 21.7 |
| Cu | 213.59 | 4.78 |
| Fe | 259.94 | 1.82 |

Figura 2.5: Límites de detección reportados usando un nebulizador ultrasónico [9]. Se usó un láser de $\lambda = 1064$ nm, 10 ns de ancho y 30 mJ de energía (* 60 mJ). La columna de en medio indica la línea de emisión estudiada.

Otra técnica para mejorar el método LIBS en líquidos es el de producir delgados flujos en caída libre del líquido y ablacionar la muestra transversalmente. De éste modo se disminuyen las interferencias provocadas por las ondas de choque y las burbujas de cavitación y el medio que rodea el plasma es gaseoso. Con este método se calculó un límite de detección de 0.6 ppm en la línea de $\lambda = 260$ nm del Fe, en una solución acuosa de FeO(OH). Se usó un láser Nd:YAG a $\lambda = 1064$ nm, 8 ns de ancho temporal y energías de 100 a 400 mJ [24].

Existen también los métodos para solidificar la muestra, el más simple es la congelación de la misma y ablacionar el blanco sólido. Con este método se han obtenen señales más estables y sensibles que ablacionando la superficie del líquido. La siguiente tabla compara los LOD de varios metales disueltos en agua desionizada; obtenidos con ambos métodos [11].

| Elementos | λ (nm) | LOD (mg/l) | |
|-----------|-------------------|------------|-------|
| | | Agua | Hielo |
| Cd II | 214.4 | 7.1 | 1.4 |
| Fe II | 259.9 | 10.5 | 1.3 |
| Mg II | 279.6 | 0.9 | 0.3 |
| Cr II | 267.7 | 10.5 | 1.4 |
| Cu I | 324.7 | 9.6 | 2.3 |
| Hg I | 253.6 | 21.4 | 3.7 |
| Pb I | 405.8 | 12.5 | 1.3 |

Figura 2.6: LOD de varios metales, usando un láser Nd:YAG a $\lambda = 1064$ nm y 100 mJ de energía. Se ablacionó la muestra líquida (*LOD Agua*) y la muestra congelada (*LOD Hielo*) [11].

2. CONCEPTOS PRELIMINARES

Otro método de solidificación consiste en humedecer papel filtro con la muestra líquida, esperar a que se seque y analizar con LIBS el papel. Este método se ha usado principalmente para detectar soluciones acuosas de elementos lantánidos y actínidos [25, 26]. Una variante del método anterior es la de depositar algunas gotas de la muestra en una superficie de grafito altamente puro, esperar su evaporación y usar el grafito como blanco. De este modo se obtuvieron los LOD del Zn de $4.108 \frac{mg}{L}$, estudiando la línea $\lambda = 481.1 \text{ nm}$ [27] y del Pb de $0.0665 \frac{mg}{L}$, estudiando la línea $\lambda = 405.78 \text{ nm}$ [28].

Un método más complejo usado para detectar trazas de ciertos elementos en líquidos es el de provocar una reacción electrolítica en la muestra. Aplicando un voltaje DC al líquido, usando electrodos inertes como el grafito, se inducen reacciones de óxido-reducción en los iones disueltos para formar una delgada capa de material en uno de los electrodos. Así uno de los electrodos se usa como blanco en LIBS [29].

Otra alternativa para mejorar las señales espectroscópicas de un líquido, sin hacerle un tratamiento previo a la muestra, es aplicar el método RSP (*repetitive spark pair*). En este método el primer disparo láser sirve para generar una burbuja cuyo interior contenga, en estado gaseoso, átomos del líquido y de las especies que en él están disueltas; mientras que el segundo disparo láser sirve para reexcitar la muestra en el interior de la burbuja y obtener una señal espectroscópica del plasma generado. Con este método la señal adquirida es mucho más intensa que con un solo pulso, pero el control del tiempo entre el primer y segundo pulso es un parámetro crítico. La manera más sencilla de aplicar este método es usando un generador de retrasos conectado al láser y disparar dos veces; sin embargo, de esta manera la energía y la longitud de onda de los dos pulsos continuos es la misma. Se ha reportado que una combinación de láseres UV-IR optimiza el método LIBS dentro de soluciones acuosas. Ya que el agua tiene un coeficiente de absorción mayor en la región UV que en el resto del espectro, es mejor usar un láser UV para generar la burbuja. Por otro lado un haz IR es más eficiente para la excitación y el calentamiento del plasma [30, 31]. Con este método de láseres UV-IR se obtuvieron los LOD del hierro, el plomo y el oro; y se alcanzaron valores hasta 12 veces menores que los obtenidos con el método RSS. La figura 2.7 muestra dichos resultados [30]. La desventaja de esta alternativa es que complica el arreglo experimental del método y se pierde su simplicidad.

| | | Fe | Pb | Au |
|-----------|---------|------------|------------|--------------|
| LoD (ppm) | DP-LIBS | 8 ± 2 | 6 ± 1 | 13.5 ± 3 |
| | SP-LIBS | 76 ± 4 | 74 ± 5 | 94 ± 7 |

Figura 2.7: LOD del hierro, el plomo y el oro; de las líneas Fe I 358.12 nm, Pb I 405.78nm y Au I 267.60 nm. Se compara el método de dos láseres UV-IR con el método RSS usando un láser UV [30].

2.2. Aplicación de la técnica LIBS en gotas de agua

Un método más para mejorar la señal LIBS de líquidos es el de producir el rompimiento láser en gotas individuales. A pesar de requerir una preparación adicional de la muestra, se usa una mínima cantidad de material y el plasma producido es más intenso y de mayor duración ya que el rompimiento se produce en un medio gaseoso. Para el caso particular del agua se sabe que las características del plasma (temperatura, tiempo de vida, intensidad de la emisión óptica, etc.) cambian dependiendo de la energía del pulso, su duración y su longitud de onda [32, 33]. El esquema general de la figura 2.8 ilustra los procesos involucrados [33].

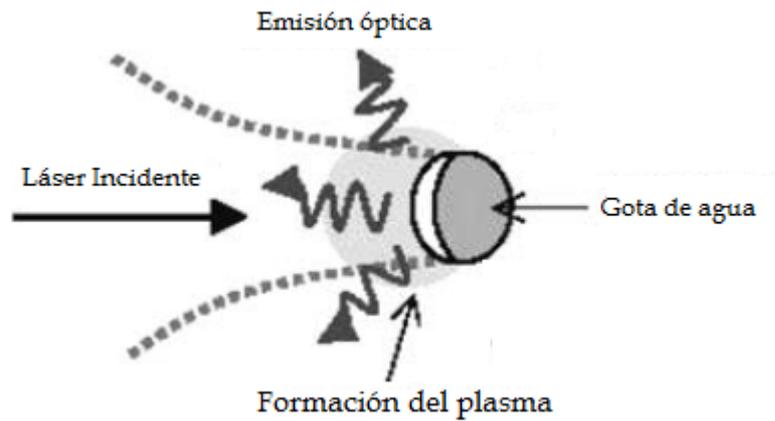


Figura 2.8: Rompimiento o ablación láser de una gota de agua [33].

2.2.1. Propiedades ópticas del agua

La longitud de onda λ es un parámetro importante al irradiar gotas de agua con un pulso láser por eso se estudiarán las propiedades ópticas del agua. El índice de refracción complejo de un material se define como: $n = n_0 + i\kappa$; donde n_0 es el índice de refracción normal del material y κ se relaciona con la atenuación de la luz al pasar a través del material. Para el caso del agua, se calcula a partir de la ley de Beer–Lambert:

$$\alpha = \frac{4\pi\kappa(\lambda)}{\lambda} \quad (2.4)$$

Donde α es el coeficiente de absorción y λ la longitud de onda del haz que la atraviesa. La figura 2.9 muestra cómo cambian estos parámetros con la longitud de onda λ , en el agua [22].

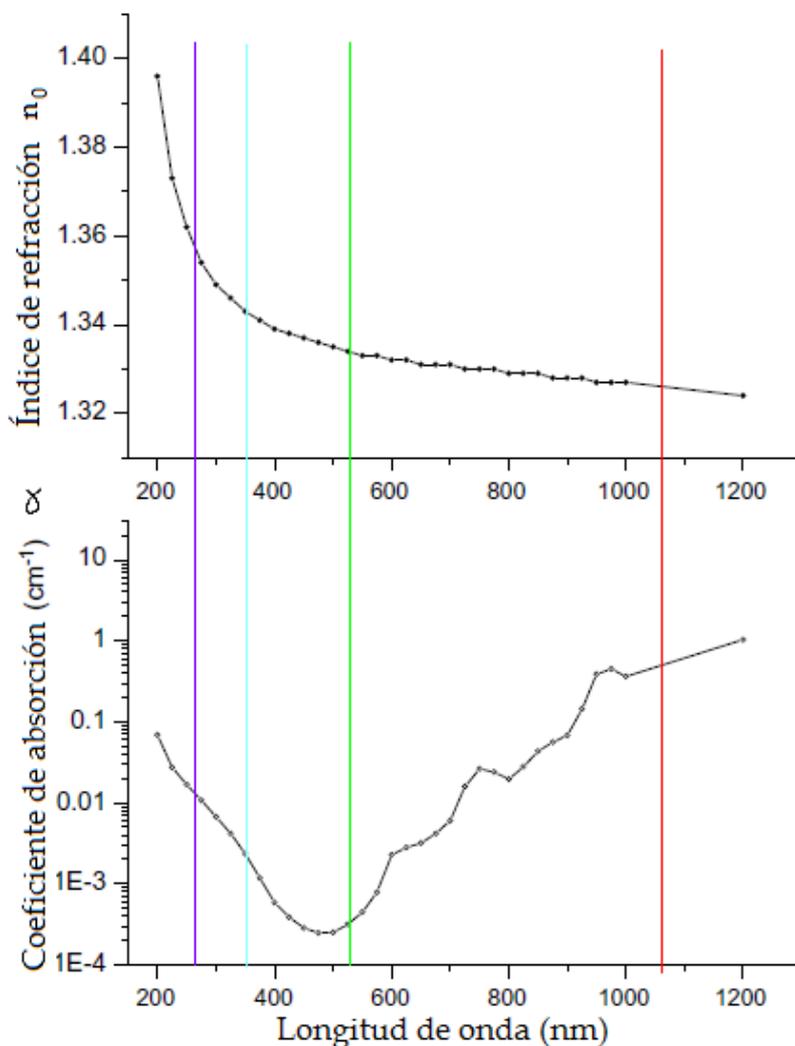


Figura 2.9: Variación de n_0 y α , con respecto a λ , en el agua pura a temperatura ambiente y presión atmosférica. Las líneas verticales indican las longitudes de onda de un láser Nd:YAG: 1064 nm(rojo), 532 nm(verde), 355 nm(azul) y 266 nm(morado) [22].

Como se observa en la figura anterior, el coeficiente de absorción del agua cambia hasta 3 órdenes de magnitud entre los 1064 y 266 nm; con una ventana de transmisión entre los 532 y 355 nm. Esta ventana espectral favorece la excitación atómica. Por otro lado, la energía de ionización del agua es de 6.5 eV; o equivalentemente 3 fotones de un haz con $\lambda = 532$ nm o 6 fotones con $\lambda = 1064$ nm. Es decir, necesitamos el doble de fotones de un haz verde, para excitar una molécula de agua que con un haz infrarrojo. Por estas razones el mecanismo dominante en láseres de $\lambda = 532$ nm, es el de ionización multifotónica, mientras que para $\lambda = 1064$ nm, es la cascada de ionización.

2.2.2. Ablación láser de gotas bajo diferentes parámetros

Se han hecho muchos estudios del rompimiento de gotas de agua de entre 10 y 100 μm de diámetro, con láseres infrarrojos de anchos de algunos nanosegundos [34–41]. Las fotografías de la figura 2.10 muestran cómo explota una gota de 52 μm de radio, al irradiarse con un pulso de aproximadamente $3 \frac{\text{J}}{\text{cm}^2}$ de fluencia, 10.6 μm de longitud de onda y de aproximadamente 400 ns de ancho [41]. Se observa cómo la superficie de la gota, que estuvo expuesta al láser, se vaporizó primero y provocó el desprendimiento de material. En otros experimentos con gotas más pequeñas (radios menores a 15 μm), la explosión se produce en todas direcciones [35]. Las fotografías de la figura 2.11 se tomaron con la técnica de *Schlieren*. Allí se observa la evolución de la onda de choque de la gota en distintos tiempos posteriores al láser, seguido del crecimiento de la nube de vapor [36].

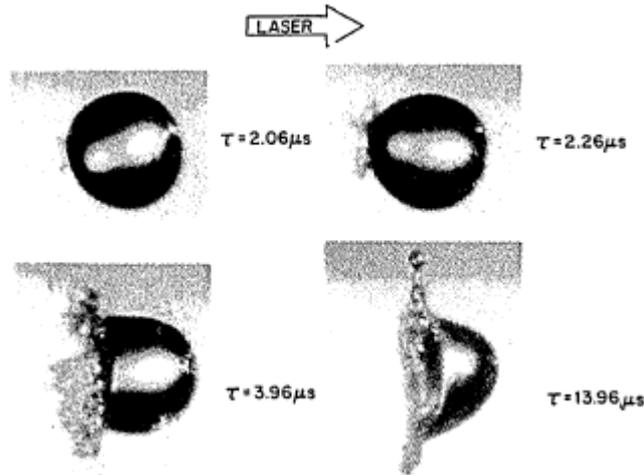


Figura 2.10: Vaporización de una gota con la fluencia mínima para romperla. Los tiempos de retraso después del pulso se indican en la figura [41].

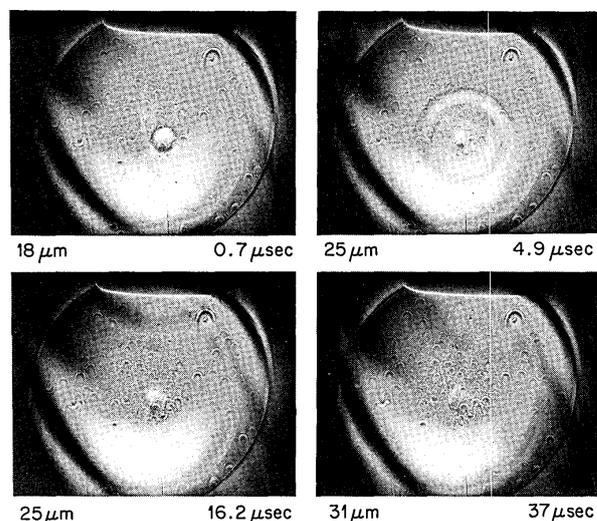


Figura 2.11: Fotografías de Schlieren. El tamaño de las gotas está indicado a la izquierda y el tiempo de retraso después del pulso, a la derecha [36].

A partir de estas observaciones se han conjeturado diferentes teorías para entender la dinámica de la explosión [42–48]. Muchas de ellas aplican el modelo conocido como solución de Lorentz-Mie. Se trata de una solución a las ecuaciones de Maxwell, en la que se calcula la distribución de intensidades de un haz, al dispersarse debido a su paso a través de una partícula esférica. Para una gota de agua de radio $a = 50 \mu\text{m}$ interactuando con un pulso no polarizado de $10.6 \mu\text{m}$, se obtiene una distribución como la mostrada en la figura 2.12 donde el plano denota la forma y dimensiones de la gota; mientras que la intensidad de la luz que dispersa se muestra como una altura en la figura 2.12(a) y como la zona iluminada de la figura 2.12(b) [40, 39].

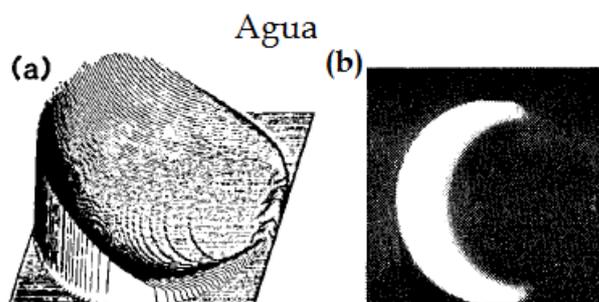


Figura 2.12: Plano ecuatorial del campo de intensidades, dentro de una gota de agua, con índice de refracción complejo $n = 1.185 + i0.0662$. El haz láser viaja de izquierda a derecha [40, 39].

Estas observaciones son consistentes con el modelo pues el coeficiente de absorción lineal del agua es de $\alpha = 10^3 \text{ cm}^{-1}$ para $\lambda = 10.6 \text{ }\mu\text{m}$. Eso quiere decir que al irradiar gotas con radios de aproximadamente $10 \text{ }\mu\text{m}$, estas son lo suficientemente delgadas para que prevalezca el calentamiento de toda la gota; mientras que para gotas más grandes, de alrededor de $40 \text{ }\mu\text{m}$, prevalecerá el calentamiento de la superficie de contacto [33].

Para radiación de 1064 nm de longitud de onda, el coeficiente de absorción del agua es de $\alpha = 0.40 \text{ cm}^{-1}$, por lo que la gota es casi transparente en esa región del espectro. En este caso, de acuerdo con el modelo de Lorentz-Mie, una gota de agua actúa como una lente concentrando una onda plana incidente de intensidad I_0 en tres regiones [49]: La primera afuera de la gota, del lado de la salida del pulso láser, con una intensidad aproximada de $10^3 I_0$; la segunda, dentro de la gota, del lado de la salida del pulso láser, con una intensidad mayor a $10^2 I_0$ y la tercera, dentro de la gota, del lado de la entrada del pulso láser, con una intensidad aproximada de $10^2 I_0$. Por estas razones el umbral de energía mínima para producir el rompimiento a $\lambda = 1064 \text{ nm}$ es mucho menor que para $\lambda = 10.6 \text{ }\mu\text{m}$.

En los estudios realizados con láseres de $\lambda = 532 \text{ nm}$ [49–53], se ha encontrado que la distribución de intensidades de un pulso de esta longitud de onda, no es muy diferente de la de $\lambda = 1064 \text{ nm}$. Para irradiancias menores al umbral de vaporización, se han reportado los efectos de dispersión *Raman* estimulada o SRS (*stimulated Raman scattering*) y de dispersión coherente *anti-Stokes Raman* o CASR (*coherent anti-Stokes Raman scattering*) [54, 55]. Las fotografías de la figura 2.13 muestran la explosión de una gota de agua de radio de $a = 40 \text{ }\mu\text{m}$ tras irradiarla con un pulso de $\lambda = 532 \text{ nm}$ y 20 ns de duración [14]. La figura 2.13(a) se tomó con un filtro naranja el cual transmite la radiación de $\lambda = 651 \text{ nm}$ debida al SRS y atenúa la radiación láser. Se observa la formación de un pequeño plasma, del lado de la salida del láser. En la figura 2.13(b) donde la intensidad es mayor, dicho plasma es más evidente. La figura 2.13(c) muestra la formación de un segundo plasma en la región de entrada del láser. La figura 2.13(d) se tomó con un filtro azul y muestra una serie de chispas a lo largo del eje del láser, antes de llegar a la gota [14]. Cabe mencionar que la intensidad del láser para ablacionar el aire es aproximadamente la misma que la usada en este caso.

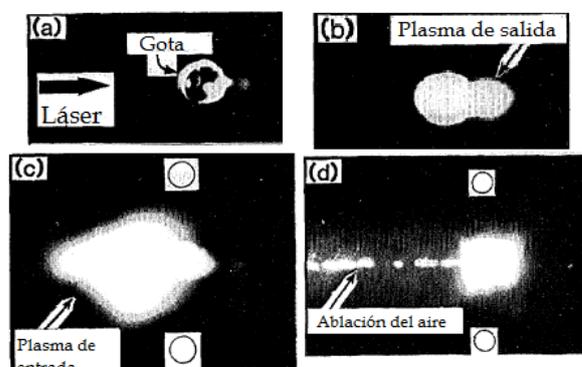


Figura 2.13: Fotografías de la vaporización de una gota a intensidades de: (a)2, (b)3, (c)7 y (d)80 $\frac{GW}{cm^2}$. Se usó un filtro naranja de (a)-(c) y uno azul en (d) [14].

En años recientes se ha estudiado la ablación láser de gotas con pulsos de algunos femtosegundos de duración [56–60]. A diferencia de los experimentos hechos con láseres de nanosegundos, la energía del pulso láser es transferida al líquido en un periodo de tiempo extremadamente corto. Se cree que el líquido no absorbe directamente la radiación y que la energía del pulso se disipa en el medio debido a que el plasma se forma en el interior de la gota. Entonces las zonas donde aparece el plasma se convierten en fuentes de vapor las cuales causan la destrucción mecánica de la gota. La figura 2.14 muestra un resultado numérico calculado a partir del modelo de Lorentz-Mie [58]. Muestra la distribución de fluencias en el interior de una gota de 30 μm de diámetro, irradiada por un pulso de 100 fs de ancho y $\lambda = 800 \text{ nm}$. Este cálculo se ve respaldado por las fotografías de la figura 2.15 las cuales muestran la explosión de una gota de agua bajo condiciones similares [60]. Aparentemente, las zonas donde se originó la explosión son cercanas a la posición de los máximos de intensidad calculados.

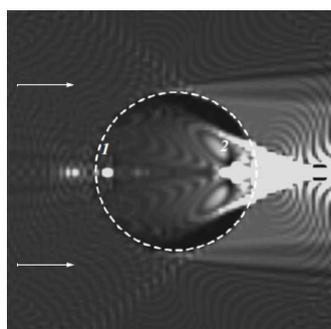


Figura 2.14: Plano ecuatorial de la distribución de fluencias dentro de una gota de agua de 30 μm de diámetro; irradiada por un pulso láser de 100 fs de ancho y $\lambda = 800 \text{ nm}$. El láser viaja de izquierda a derecha y los dígitos 1 y 2 denotan los máximos de intensidad [58].

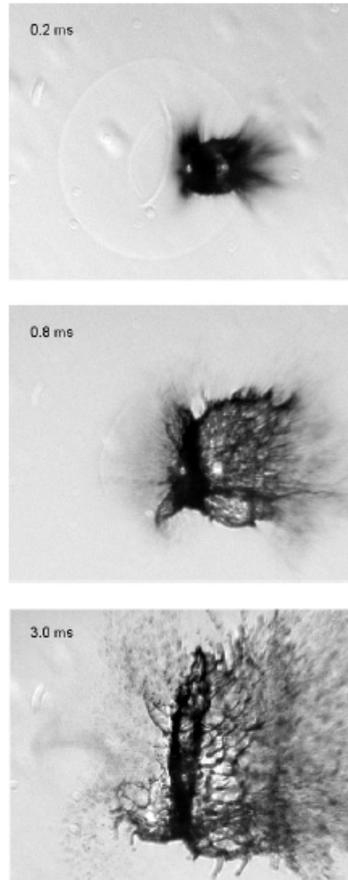


Figura 2.15: Secuencia fotográfica de la explosión de una gota de agua de $100 \mu\text{m}$ de diámetro al irradiarse por un pulso de 60 fs de ancho, $1.8 \times 10^{14} \frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$ de fluencia y $\lambda = 805 \text{ nm}$. Los tiempos de retraso desde que se disparó el pulso hasta que se tomó la fotografía se muestran en cada imagen [60].

2.2.3. LIBS en gotas

Como se ha mencionado anteriormente, las ventajas de aplicar la técnica LIBS en gotas son: obtener un plasma más intenso, de mayor tiempo de vida, con el mínimo de material y de simple preparación; sin embargo, el reto principal en esta técnica es el de conseguir señales suficientemente sensibles y reproducibles, ya que las variaciones en la posición de la gota antes de irradiarla con el láser, cambian la fluencia depositada y la cantidad de material ablacionado. Los experimentos de LIBS realizados se han hecho en gotas de 30 a $80 \mu\text{m}$ de radio. Todos se enfocaron en detectar trazas de diferentes elementos disueltos en agua y ablacionan la gota mientras cae libremente [13–19].

2. CONCEPTOS PRELIMINARES

Eickmans, et al. [14] reportan que los espectros de emisión atómicos de las gotas de agua no solo muestran las líneas de emisión H_α y H_β ; también detectó $O(II)$ y $N(II)$ debidos, posiblemente, a la ionización y excitación del aire provocada por la cascada de ionización. En experimentos posteriores [15], disolvió 5 moles de $NaCl$ y $LiCl$ en agua e irradia gotas de $41 \mu\text{m}$ de radio, con un láser de $\lambda = 532 \text{ nm}$, 20 ns de ancho, a 1.1 y $1.8 \frac{GW}{\text{cm}^2}$. Reporta el ensanchamiento de las líneas de Li y Na debido al efecto Stark. En el experimento de *Cahoon y Almirall* [17], se comparó la precisión y los límites de detección entre el método LIBS en gotas y en aerosoles. La tabla de la figura 2.16 muestra sus principales resultados. Aunque ablacionar aerosoles resultó ser más preciso y sensible, se demostró que el proceso en gotas es competitivo.

| Aerosol LIBS | | | | |
|------------------|-------------|---------------|---------------|----------|
| Línea de emisión | conc. (ppm) | Presición (%) | LOD (ppm) | LOD (fg) |
| Sr II 421 | 25 | 3.1 | 1 | 120 |
| Mg II 279 | 25 | 6.7 | 0.3 | 30 |
| Ba II 493 | 25 | 5.0 | 0.7 | 170 |
| Ca II 396 | 25 | 0.5 | 0.6 | 70 |
| Microgota LIBS | | | | |
| Línea de emisión | masa (pg) | volumen (pL) | Presición (%) | LOD (pg) |
| Sr II 421 | 45 | 90 | 8.3 | 1 |
| Mg II 279 | 45 | 90 | 15.2 | 1 |
| Ba II 493 | 45 | 90 | 22.1 | 1 |
| Al II 394 | 45 | 90 | 13.2 | 3 |

Figura 2.16: Resultados obtenidos por Cahoon y Almirall. Se ablacionaron gotas de $45 \mu\text{m}$ de radio y se usó un láser de $\lambda = 532 \text{ nm}$ y 3-5 ns de ancho [17].

Por otro lado, *Janzen, et al.* [19] además de reportar los límites de detección de varios elementos, evaporando gotas de $86 \mu\text{m}$ de diámetro, encontraron que el límite de detección del sodio depende de la longitud de onda del pulso láser. Para un pulso de 60 mJ y $\lambda = 1064 \text{ nm}$, es de 0.75 ppm mientras que para un láser de 25 mJ y $\lambda = 266 \text{ nm}$ es de 2 ppm. En cambio, si ambos pulsos son de la misma energía 25 mJ, la intensidad de las líneas del sodio son dos veces mayores a $\lambda = 266 \text{ nm}$ que para $\lambda = 1064 \text{ nm}$.

2.3. Nanopartículas de oro

Se considera nanopartícula NP a aquella traza de material cuyo tamaño está entre los 1 y 100 nm de tamaño. Para el caso del oro Au, las nanopartículas se pueden presentar en diferentes nanoestructuras; por ejemplo, nanoesferas, nanocilindros o nanotubos, nanojaulas, etc. La figura 2.17 [61] muestra algunas de sus formas.

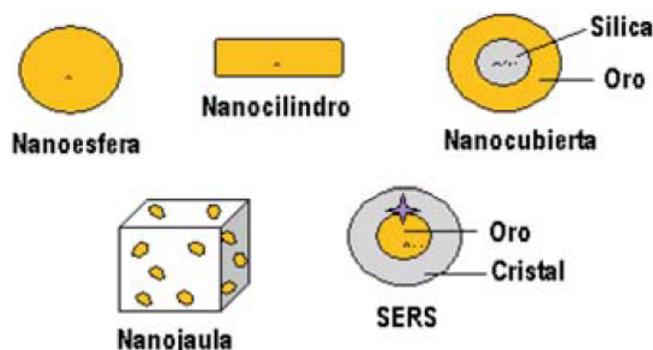


Figura 2.17: Diferentes formas de las nanopartículas de oro [61].

Las NP de Au con dimensiones menores a 30 nm, son químicamente estables y presentan propiedades ópticas únicas a esta escala. Es por ello que son atractivas en aplicaciones biotecnológicas; por ejemplo, se enlazan NP's de Au a cierto tipo de moléculas, como proteínas, y se usan como etiquetas para poder visualizar componentes celulares a través de microscopía electrónica o espectroscopía de fluorescencia [62]. En medicina tienen el potencial de ser agentes fototerapéuticos en el tratamiento del cáncer; así como en la elaboración de *sistemas transportadores inteligentes* capaces de controlar, dónde y cuándo, liberarán un compuesto terapéutico [61].

Todas estas aplicaciones se deben a un fenómeno óptico, exclusivo a escalas nanométricas, conocido como resonancia del plasmón de superficie. Este se define como la oscilación colectiva de los electrones de conducción de un material, excitados por el campo electromagnético de un haz de luz incidente. La figura 2.18 ilustra la situación de una NP metálica interactuando con un haz de luz monocromática [63]. La NP se describe como una red de núcleos con electrones de conducción moviéndose libremente dentro del *mar de Fermi*. Cuando incide el haz, el campo eléctrico pone en movimiento dichos electrones libres y empiezan a oscilar. Como los electrones están confinados en la superficie de la NP, se acumula una carga negativa en un extremo y una carga positiva en el otro; creando un dipolo.

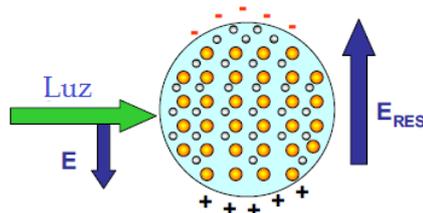


Figura 2.18: Interacción de un haz de luz con una NP metálica [63].

El campo eléctrico asociado a este dipolo, dentro de la NP, es opuesto al campo eléctrico de la luz incidente y fuerza a los electrones a volver a su posición de equilibrio. Una vez que pasa el haz, los electrones desplazados oscilarán a una frecuencia específica de resonancia conocida como *frecuencia del plasmón*. Cambiando la frecuencia del haz incidente, se cambia la amplitud del movimiento de los electrones; pero sólo a la *frecuencia del plasmón* la amplitud es máxima. Ya que la energía se conserva, el incremento en la energía cinética de los electrones provoca un decrecimiento en la intensidad de la luz transmitida. En un espectro de absorción, esto se ve reflejado en un pico de intensidad. La figura 2.19 muestra el espectro de absorción de NP's de plata de 10 nm de diámetro, con un máximo alrededor de $\lambda = 400$ nm [63].

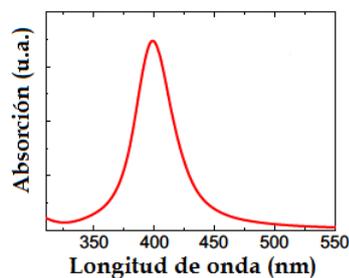


Figura 2.19: Espectro de absorción atómico de NP's de plata incrustadas en vidrio de sílice [63].

Para entender mejor el proceso de absorción se han definido tres conceptos fundamentales: El primero de ellos es la *sección eficaz de absorción* σ_{abs} el cual se define como la sección geométrica, de una partícula opaca ideal, capaz de absorber el mismo número de fotones que la NP estudiada. El segundo es la *sección eficaz de dispersión* σ_{disp} , la cual es la sección geométrica de una partícula dispersora ideal capaz de dispersar el mismo número de fotones que la NP. Finalmente la *sección eficaz de extinción* es la suma de ambas secciones eficaces $\sigma_{ext} = \sigma_{abs} + \sigma_{disp}$. La figura 2.20 ilustra estos conceptos [63].

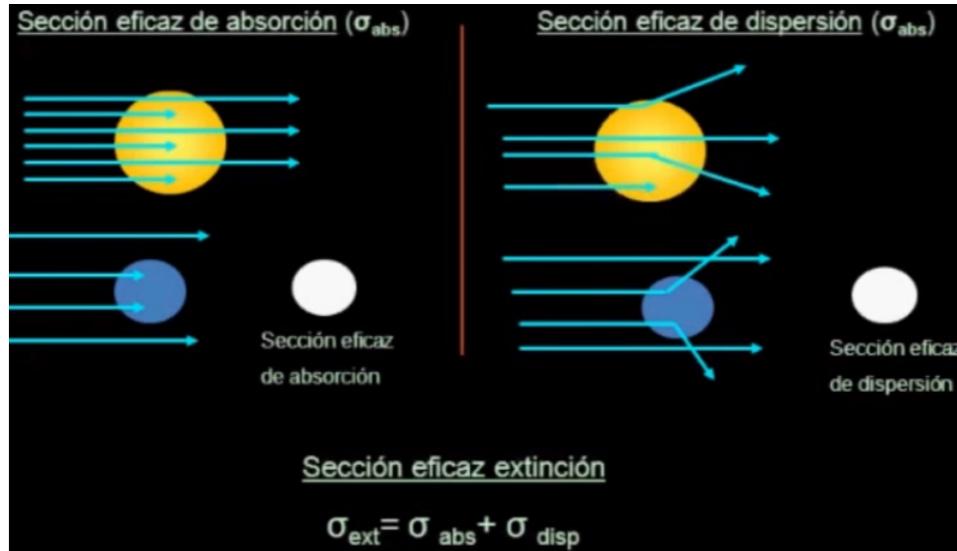


Figura 2.20: Sección eficaz de absorción, sección eficaz de dispersión y sección eficaz de extinción de una NP metálica [63].

Clásicamente, se espera que la *sección de extinción* sea, a lo más, igual al tamaño de la NP (πR^2 con R como el radio de la NP). Sin embargo, unas pocas NP's tienen una σ_{ext} diez por ciento mayor. Esto se entiende cualitativamente pensando en el dipolo que se crea al irradiar una NP. La oscilación de los electrones induce un campo eléctrico, alrededor de la NP, mucho mayor que el de la luz incidente y de sentido opuesto, lo que provoca una interferencia destructiva y reduce la intensidad de la onda incidente. Para un haz que se propaga a través de un medio con NP's metálicas, el decaimiento en la intensidad I del haz se expresa como:

$$I = I_0 e^{-C\sigma x} \quad (2.5)$$

Donde I_0 es la intensidad inicial, C es la concentración de NP's en el medio, σ es la *sección de extinción* y x es la distancia que viaja el haz. Si por ejemplo, tenemos una concentración de $10^{20} \frac{NP's}{cm^3}$ de 10 nm de tamaño y una $\sigma = \pi R^2$, la luz al atravesar $1 \mu m$ de material transmitirá 45 % del haz incidente. Si ahora incrementamos σ en un factor de 10, la luz transmitida se reducirá hasta un 0.04 % [63]. Por lo tanto, la presencia de NP's en un material afecta considerablemente sus propiedades ópticas.

2.3.1. Factores que alteran el patrón de absorción

Además del plasmón de superficie, hay otro factor que produce aumentos en el espectro de absorción de las NP's. Ya que en una NP hay un número reducido de átomos, las bandas de energía no están bien formadas, no se traslapan como en el caso de un sólido metálico, sino que están separadas por una banda prohibida, tal y como en los semiconductores. La figura 2.21 muestra los espectros de absorción de NP's de plata y oro de 40 nm [63]. Para el caso de la plata, el máximo de absorción corresponde al plasmón de superficie; mientras que el otro aumento de absorción, corresponde a los fotones absorbidos para inducir las transiciones interbandas de electrones. Por otro lado, en el espectro del oro se superponen parcialmente el plasmón de superficie y las transiciones interbanda, provocando el ensanchamiento del pico de absorción.

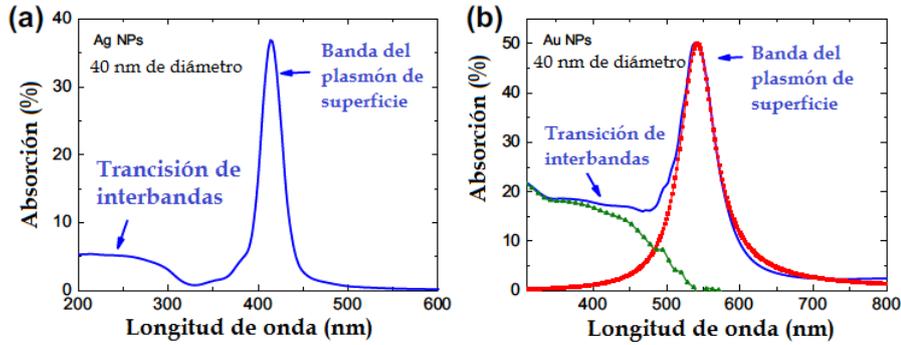


Figura 2.21: Espectro de absorción de una matriz de sílice con NP's de (a) plata y (b) oro de 40 nm de diámetro. El patrón de absorción azul de (b) es la superposición del plasmón de superficie, en rojo, y las transiciones interbanda del oro, en verde [63].

Los ensanchamientos en la banda del plasmón son de gran importancia ya que aportan información acerca del tamaño de las NP's al analizar el espectro. Las NP's menores a 50 nm se modelan como pequeños dipolos eléctricos. Figura 2.22(a). En éste régimen, el tamaño de las NP's es inversamente proporcional al ensanchamiento $FWHM$ del plasmón y se debe al amortiguamiento de las oscilaciones de los electrones. Matemáticamente se expresa como:

$$\gamma = \gamma_0 + A \frac{v_F}{R} \quad (2.6)$$

El término γ_0 es el amortiguamiento debido al choque entre electrones y núcleos atómicos, es independiente del tamaño de la NP y se expresa como: $\gamma_0 = \frac{v_F}{l_\infty}$; con v_F como la *velocidad de Fermi* y l_∞ como el camino libre medio de los electrones. El segundo término corresponde a la interacción entre los electrones en movimiento y los electrones acumulados en la superficie de la NP. Cuanto más pequeña es la NP hay más interacciones con la superficie y provoca un mayor amortiguamiento.

La constante A es un parámetro fenomenológico y está ligado a las características de la superficie del material. Ya que el plasmón de superficie es análogo a un oscilador armónico simple, los amortiguamientos contribuyen al ensanchamiento $FWHM$ de la banda de resonancia; tal y como muestra la figura 2.23 [63].

Por otro lado, tal y como muestra la figura 2.22(b), las NP's mayores a 50 nm no se modelan como dipolos sino como cuadrupolos u octupolos, etc. Como consecuencia de esto, el máximo de absorción se divide en 2 si es un cuadrupolo, en 3 si es un octupolo y así sucesivamente. Para partículas más grandes, la aproximación multipolar ya no es válida y la fenomenología no es la misma [63]. La dispersión en el tamaño de las NP's también es un factor que altera el $FWHM$ de manera proporcional. Por esta razón no es posible determinar el tamaño de las NP's sólo calculando el $FWHM$.

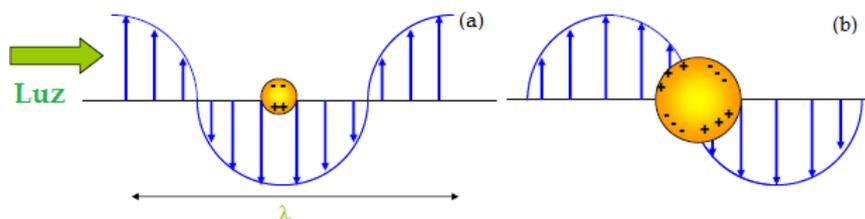


Figura 2.22: Comportamiento multipolar de las NP's metálicas. (a) Si su tamaño es menor a 50 nm y (b) si es mayor a 50 nm [63].

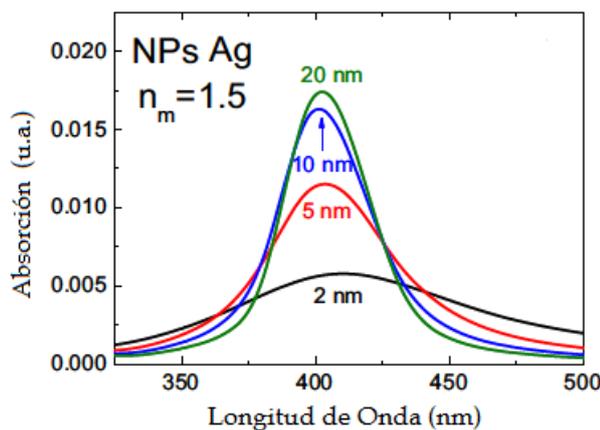


Figura 2.23: Espectros de absorción de NP's de plata de diferentes tamaños, calculados con el modelo de Mie. n_m es el índice de refracción del medio [63].

2. CONCEPTOS PRELIMINARES

Las interacciones entre NP's también son un elemento que modifica el espectro de absorción. Si la concentración de NP's es muy grande, éstas se encontrarán muy cerca unas de otras y los dipolos de cada una interactuarán, alterando las condiciones de resonancia. En general provocan un ensanchamiento $FWHM$ y un *corrimiento hacia el rojo* de la banda de resonancia.

El efecto de la forma en el patrón de absorción es más dramático ya que la acumulación de cargas en una NP depende de su geometría y afecta a la fuerza restauradora que pone a oscilar a los electrones. Por ejemplo, la acumulación de cargas en la superficie de una nanobarra puede ser de modo longitudinal o transversal; como ilustra la figura 2.24(a) [63]. En el arreglo longitudinal, la acumulación de cargas y la fuerza restauradora son menores que en el otro arreglo, por lo que su frecuencia de resonancia se encontrará a frecuencias menores (o bien longitudes de onda mayores); en el caso del arreglo transversal, su frecuencia de resonancia será cercana a la de una nanoesfera. Como resultado de estas posibilidades aparecerán dos máximos en el espectro de absorción, como se muestran en la figura 2.24(b). Existen muchas otras geometrías como: prismas triangulares, nanocubos, nanojaulas, etc., cuyos efectos son más complejos. Actualmente sólo se puede calcular los espectros de absorción analíticamente para geometrías: esféricas, cascarones esféricos o elipsoides.

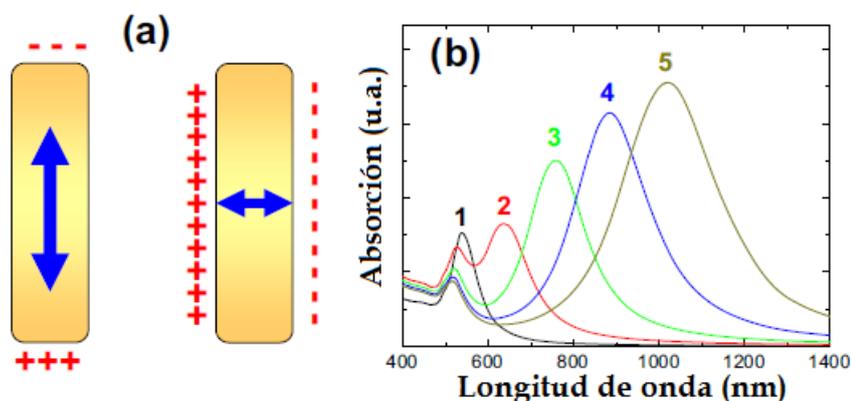


Figura 2.24: (a) Acumulaciones de carga en una nanobarra. (b) Espectros de absorción de nanobarras de Au de diferentes tamaños. Se calcularon con el *modelo de Mie* [63].

Finalmente, las características dieléctricas del medio en el que se encuentran las NP's también alteran los espectros de absorción. Durante la excitación del plasmón, la acumulación de cargas en las NP's y el campo eléctrico del haz, crean un campo el cual induce la polarización del medio dieléctrico y una acumulación de cargas en la interfaz entre las NP's y el medio. Dichas cargas se compensan con los electrones que se mueven en las superficies de las NP's y reducen la carga neta que provoca la fuerza restauradora que pone a oscilar a los electrones del plasmón.

Esta reducción de las cargas dependerá de la constante dieléctrica del medio ϵ_m . Para ϵ_m mayores, mayor es la carga de polarización, menor es la carga neta y menor la fuerza restauradora. Disminuir dicha fuerza mueve la banda de resonancia a frecuencias menores (longitudes de onda mayores). La figura 2.25 muestra el espectro de absorción de NP's de oro de 10 nm de tamaño en medios de diferente constante dieléctrica [63].

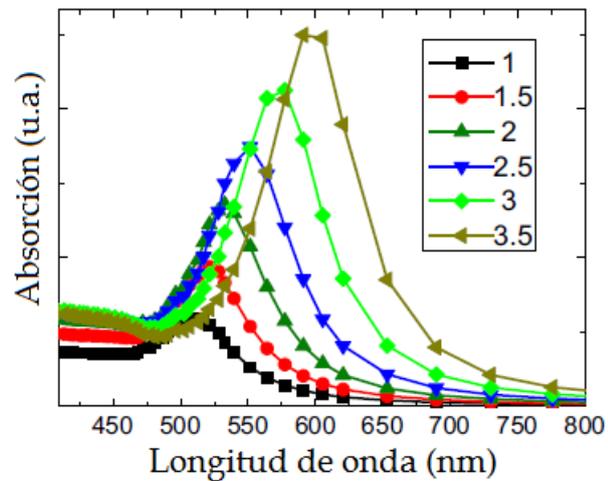


Figura 2.25: Espectros de absorción de NP's de Au de 10 nm, en medios con diferentes constantes dieléctricas ϵ_m , de acuerdo al *modelo de Mie* [63].

Desarrollo Experimental

En este trabajo se usó un láser pulsado para ablacionar gotas y con diferentes sensores se trató de caracterizar el plasma producido. Se ablacionaron gotas de agua tridestilada y agua con NP's de Au. La primera etapa del experimento consistió en sintetizar el coloide usando el método de la ablación láser. Una vez obtenidas las NP's de Au sumergidas en agua se procedió a obtener su espectro de absorción usando un sistema UV-NIR. Finalmente se usaron gotas de agua tridestilada y gotas del coloide para realizar los experimentos de espectroscopía.

3.1. Síntesis de NPs de Au por láser pulsado

El arreglo experimental usado para sintetizar las NP's de Au se muestra en la figura 3.1. Se usó un láser pulsado Nd:YAG modelo Surelite III de la marca Continuum, con un dispositivo doblador de frecuencia, para disparar pulsos de longitudes de onda de 1064 y 532 nm. Se ajustó el voltaje de alimentación de la lámpara a 1.47 kV y el tiempo de retraso del Q-Switch a 265 μ s, para emitir pulsos de 10 ns de duración. Posteriormente se usó un separador de longitudes de onda de la misma marca, para obtener los pulsos separados de cada longitud de onda. Para controlar la energía de salida se usó un atenuador Newport, modelo 935-10. A la salida de éste se puso un diafragma redondo de 7.5 cm de diámetro y un espejo *E1*. El atenuador, el diafragma y el espejo *E1* se podían mover de un lado a otro para sintonizar entre una u otra λ .

El sistema expansor aumentó el diámetro del láser, se construyó con dos lentes *L1* y *L2* separadas 5 cm. *L1* era una lente divergente plano-cóncava de cuarzo $PLCC = 25.4 - 25.8 - UV$ (CVI Melles Griot) con distancia focal de -50 mm; mientras que *L2* era una lente convergente plano-convexa de cuarzo $PLCX = 25.4 - 51.5 - UV$ de la misma marca, con distancia focal de 100 mm. Este arreglo óptico sirvió para disminuir la fluencia del haz y evitar daños a la superficie de la cubeta de ablación [20].

3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

El espejo $E2$ se usó para dirigir el haz hacia la lente de ablación. Dicha lente era convergente, plano-convexa, de cuarzo $PLCX = 25.4 - 38.6 - UV$, de la misma marca que las otras y con una distancia focal de 75 mm.

Todas las mediciones de energía se hicieron con un medidor Vector S310 conectado a un sensor piroeléctrico modelo PHD50. La figura 3.1 muestra la posición (a) donde se colocaba el sensor piroeléctrico para interceptar el pulso láser y una vez medida su energía, se retiraba para continuar con la síntesis. En el apéndice A1 se muestra el proceso de calibración del medidor de energía.

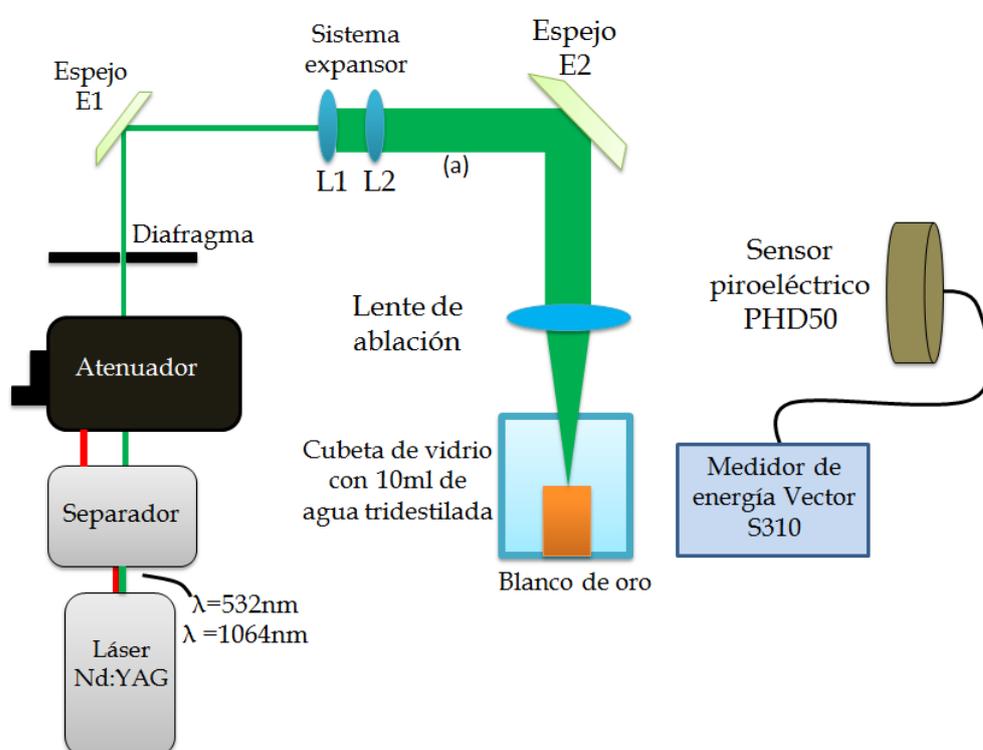


Figura 3.1: Arreglo experimental usado para sintetizar NP's de Au.

La cubeta de síntesis, donde estuvo sumergido el blanco, se construyó con vidrio Lautrec y se pegó con adherente epóxico marca POXIPOL. Medía $2 \times 2 \times 3.3$ cm. El blanco de oro tenía una pureza del 99.99 % de marca Sigma-Aldrich y era un cilindro de 0.5 cm de alto y 6.4 mm de diámetro. Tal y como se muestra en la figura 3.2 con el adherente epóxico mencionado se le pegó al blanco, un sensor piezoeléctrico cuyo ancho de banda era de 600 kHz. Éste se conectó a un osciloscopio digital modelo TDS5054B de la marca Tektronik.

Mantener en movimiento el blanco, mientras se dispara el láser, evita dificultades como la formación de irregularidades en su superficie (causantes de cambios en la geometría de las NP's y su tamaño promedio) y cambios en la distancia focal (y por lo tanto, en la fluencia del haz al ablacionar el blanco) [20]. Por eso el soporte que sostenía al blanco de oro se montó sobre una mesa desplazadora modelo Z825 de Thorlabs. Dicha mesa mantenía en movimiento al blanco dentro de un plano paralelo a la mesa óptica y cubría una región de 4×4 mm con una rapidez de $357 \frac{\mu\text{m}}{\text{s}}$. Para regular el movimiento de la mesa se usaron controladores Thorlabs modelo TDC001 los cuales estaban conectados a una computadora y se controlaban a través de un programa escrito en LabVIEW. La figura 3.2 muestra los elementos mencionados.

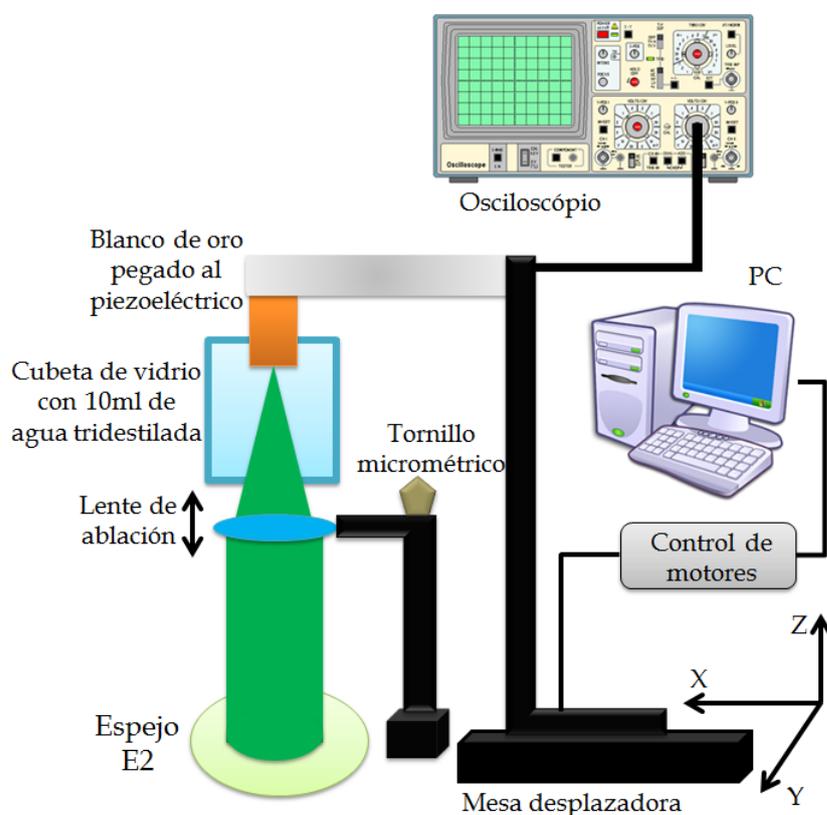


Figura 3.2: Detalle del soporte donde se puso la cubeta de síntesis y las conexiones al osciloscopio.

La primera etapa de la síntesis consistió en mover la lente de ablación, hasta ponerla en la posición en la que la fluencia del haz usaba más energía para vaporizar la muestra y menos en la excitación atómica. Se llevó a cabo el siguiente procedimiento:

3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

El láser Nd:YAG se configuró en modo interno para que disparara pulsos de $\lambda = 532$ nm, a una frecuencia de 10 Hz y con la perilla del atenuador se ajustó a una energía de 10 mJ por pulso. Con el programa en LabView se puso en movimiento el blanco de Au dentro de la cubeta vacía. La señal producida por el piezoeléctrico pegado al blanco, mientras se lleva a cabo la ablación láser, es una estimación de la energía mecánica del proceso y su intensidad es directamente proporcional a la cantidad de energía usada en la vaporización [21]; por eso el osciloscopio se ajustó para registrar dicha señal fotoacústica. Finalmente se movió la lente de ablación, con el tornillo micrométrico, hasta obtener en la pantalla del osciloscopio una altura máxima del primer pico de entre 112 y 124 mV.

Una vez obtenida la posición deseada de la lente de ablación se dejó fija y se lavó la cubeta con jabón líquido, para retirar residuos de Au. Posteriormente se cambió el arreglo para disparar pulsos de $\lambda = 532$ nm, con una energía de 60 mJ, se llenó la cubeta con 10 mL de agua tridestilada y se disparó el láser a una frecuencia de 10 Hz durante aproximadamente 7 min (el tiempo se escogió arbitrariamente). La figura 3.3 muestra el coloide obtenido.

Se escogió esa λ porque a esa longitud de onda el coeficiente de absorción del agua es aproximadamente $3 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$; entonces la absorción del agua es mínima. Se eligió sintetizar con 60 mJ porque era la energía máxima que se medía con el sensor piezoeléctrico del medidor de energía sin dañarlo. Una vez formado el coloide, se adquirió su espectro de absorción, ya que después de algunas horas se formaban cúmulos micrométricos de Au visibles dentro del líquido. Dichos cúmulos se forman por el movimiento Browniano, pues la alta concentración aumenta la posibilidad de choques entre NP's, mientras que el enlace metálico las mantiene unidas.



Figura 3.3: NP's de Au sintetizadas para este experimento.

3.2. Espectroscopía de absorción UV-NIR

El arreglo experimental usado para adquirir el espectro de absorción de las NP's de Au se muestra en la figura 3.4. Se ocupó una lámpara Ocean Optics DT-mini. Su luz se conducía a través de una fibra óptica hasta un sistema de lentes de cuarzo. En medio de este sistema se colocó una cubeta de cuarzo Thorlabs CV10Q3500F-E, rellena con parte de la muestra; de tal modo que, el haz que salía de una lente, pasaba a través de la muestra y el haz transmitido era recolectado por la segunda lente. Con una segunda fibra óptica se llevaba el haz transmitido hacia un espectrómetro Ocean Optics HR4000CG. Usando el programa Ocean View 1.5.2 de Ocean Optics, se obtuvieron los espectros de absorción de las muestras a los 20 min, aproximadamente, de haberse sintetizado. En el apéndice A2 se registra el proceso de calibración de este sistema.

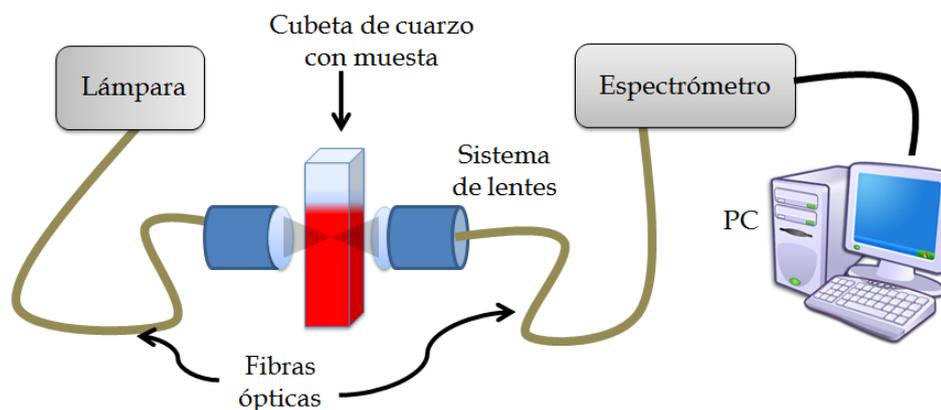


Figura 3.4: Arreglo experimental para obtener el espectro de absorción de las NP's de Au sintetizadas.

3.3. Estudio espectroscópico de gotas usando plasmas inducidos con láser

La figura 3.5 muestra una parte del arreglo experimental implementado para este estudio. Los elementos mostrados corresponden al sistema de ablación. Ya que los haces láser que salían del separador eran paralelos se acomodaron el atenuador, el diafragma $D1$ y el espejo para moverse de un lado a otro para sintonizar $\lambda = 1064$ nm o $\lambda = 532$ nm. Los diafragmas $D2$ y $D3$ sirvieron para asegurar que el camino óptico del láser era el mismo para ambas λ 's. La lente plano-convexa $L0$ de 10 cm de foco sirvió para enfocar el láser y producir el plasma.

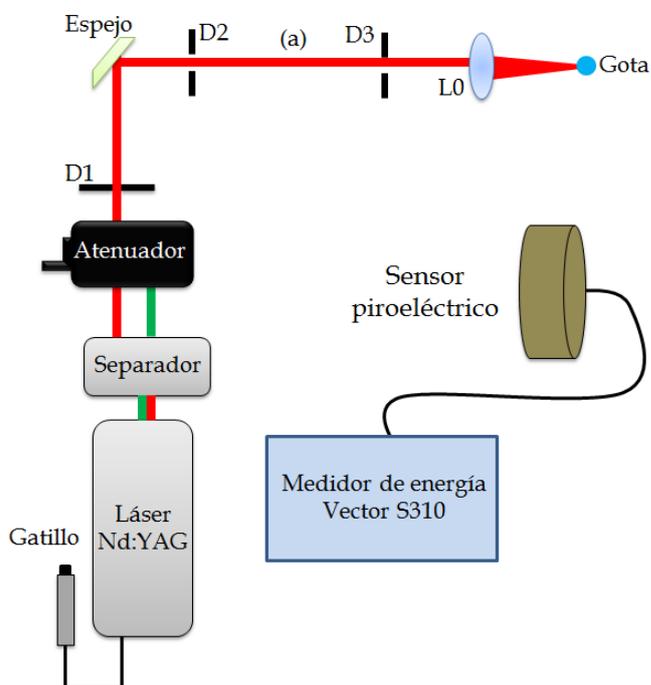


Figura 3.5: Arreglo experimental del estudio espectroscópico de las gotas. Se muestra sólo el sistema de ablación. La posición (a) era el lugar donde se ponía el sensor piroeléctrico para medir la energía del pulso. Se usó el mismo medidor que en la síntesis de NP's.

El índice de refracción de un material es una función de la longitud de onda de la luz con la que se le irradia, por esa razón al cambiar de λ en el experimento, cambiaba la posición donde la lente $L0$ enfocaba la luz. Así que dicha lente se montó sobre una mesa micrométrica, de ese modo se desplazaba a lo largo del eje X ; tal y como se indica en la figura 3.6. Se procuró ubicar el punto de fluencia máxima en el centro de la gota.

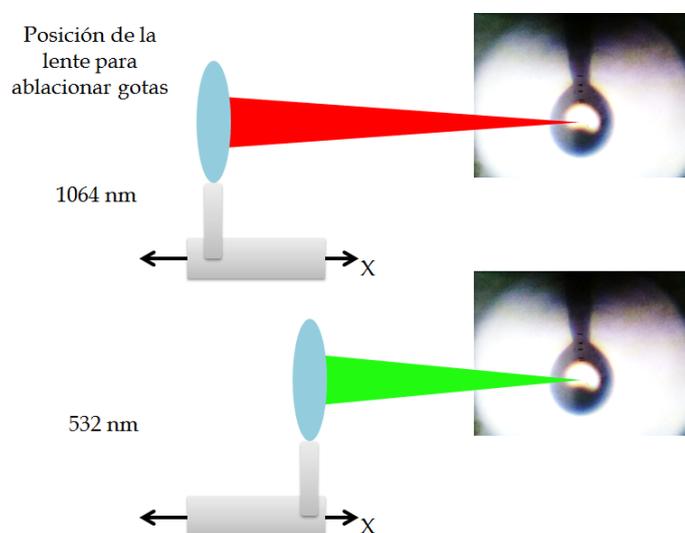


Figura 3.6: Detalle del posicionamiento de la lente L0 al cambiar de longitud de onda. La posición de la gota en el eje X era fija.

La figura 3.7 muestra la parte del arreglo experimental correspondiente al sistema de microscopio. Dicho sistema se encontraba transversal al eje del láser y con éste se magnificaba la imagen de la gota para fotografiarla. Se compuso de una lámpara LED de 100 W y 3 lentes: $L1$, $L2$ y $L3$ de focos de: 5, 7.5 y 5 cm respectivamente. Estas lentes conformaban un sistema de microscopio con el cual se formaba una imagen sobre la pantalla al final del sistema. Dicha imagen era fotografiada por una webcam Logitech C510 y guardada para su análisis posterior. Con ayuda de este sistema se ubicaba el punto de fluencia máxima en el lugar donde estaría el centro de la gota.

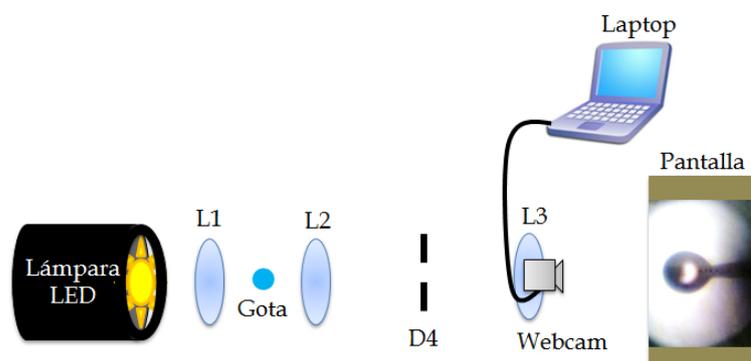


Figura 3.7: Arreglo experimental del estudio espectroscópico de las gotas. Se muestra sólo el sistema de microscopio.

3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

El sistema espectroscópico del experimento, con el cual se capturaba la luz del plasma y se analizaba su espectro de emisión, se muestra en la figura 3.8. El sistema recolector de luz consistía en dos lentes biconvexas de cuarzo $L4$ y $L5$, de focos de 10 y 5 cm respectivamente, separadas 15 cm. La distancia entre $L4$ y la gota era de 10 cm mientras que la separación entre la fibra y $L5$ era de 5 cm. Con éste sistema se enfocó la luz del plasma sobre la fibra óptica y se dirigió a un monocromador Princeton Instruments Acton SP2500. Se usó una cámara ICCD PI-MAX2 para detectar las diferentes líneas de emisión. Ambos instrumentos se controlaron con un PTG ST-133 y se conectaron a una computadora. Se usó el software WinSpec32 V.2.5.21 para ajustar el tiempo de retraso t_d a 100 ns después del disparo láser y el tiempo de obturación t_w a 3 μ s. Dichos tiempos se escogieron debido a los resultados de pruebas anteriores. Se observó que la *radiación de frenado* dejaba de interferir con la emisión atómica, después de los 100 ns de haber inducido el plasma; por otro lado, se midió su tiempo de vida que era de 3 μ s. Para sincronizar el disparo láser con el monocromador se conectó el puerto **Monitor** de la cámara ICCD al puerto **Variable Sync.** del láser. En el apéndice A1 se muestra el proceso de calibración de éste sistema.

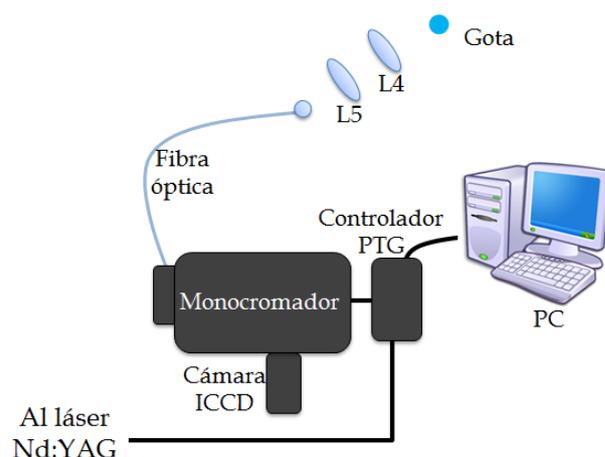


Figura 3.8: Arreglo experimental del estudio espectroscópico de las gotas. Se muestra sólo el sistema espectroscópico.

La última parte del arreglo la conformó el sistema de transducción. Se usaron varios tipos de sensores para caracterizar la ablación láser de la gota. El fotodiodo $F1$ de la marca Thorlabs DET36A se usó para detectar el haz reflejado de la lente $L0$ y enviar una señal de disparo o *trigger* al osciloscopio. El piezoeléctrico P estuvo pegado a la aguja de la jeringa para detectar señales provocadas por el rompimiento de la gota. Finalmente el medidor de energía se usó para medir la energía transmitida por el haz. La figura 3.9 muestra todos estos elementos.

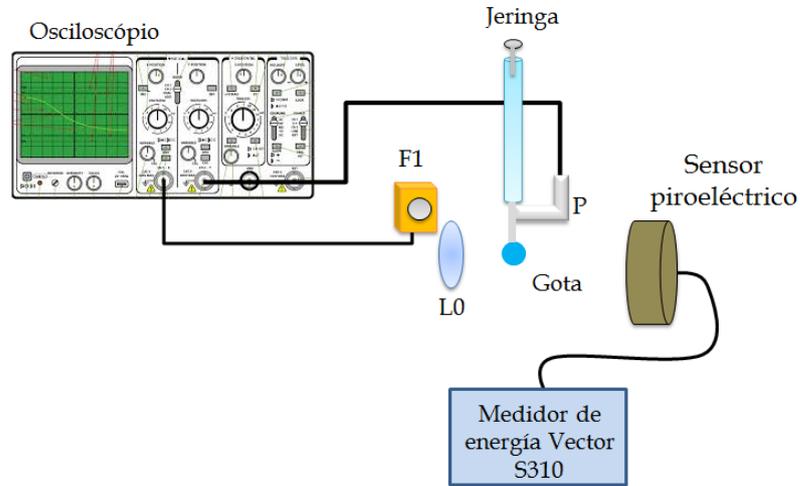


Figura 3.9: Arreglo experimental del estudio espectroscópico de las gotas. Se muestra sólo el sistema de transducción para estudiar el plasma.

Las gotas fueron formadas manualmente con una jeringa de vidrio Hamilton # 705 de $50 \mu\text{L}$. Ya que el tamaño de las gotas se varió a lo largo del experimento, fue necesario sostener la jeringa con un soporte que la pudiera mover verticalmente. De este modo se cambiaba el tamaño de las gotas y se posicionaban de modo que el haz láser se enfocaba en su centro. La figura 3.10 ilustra este cambio de posición.

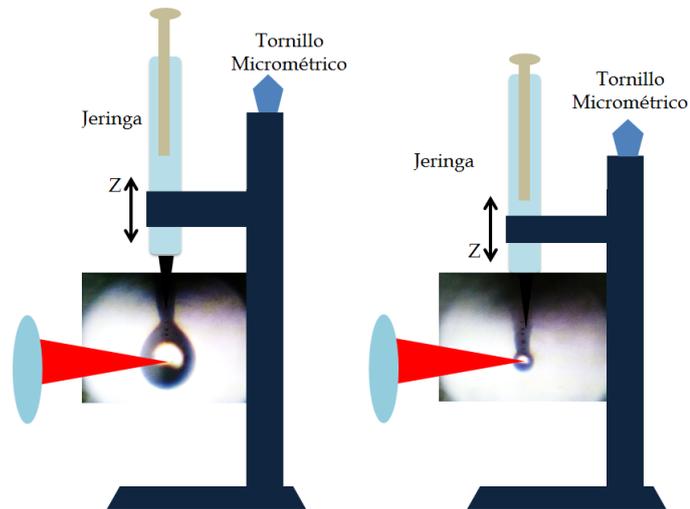


Figura 3.10: Detalle del soporte de la jeringa. Muestra cómo se usaba el tornillo micrométrico para cambiar la posición de la jeringa y la gota, a lo largo del eje Z indicado.

3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Así pues, en este experimento los parámetros que se variaron fueron:

- El diámetro de la gota. Se ablacionaron gotas de 7 tamaños diferentes de 1.0 a 2.8 mm de diámetro.
- La longitud de onda del láser. Se sintonizaron las dos longitudes de onda disparadas por el láser.
- El líquido. Primero se ablacionaron gotas de agua tridestilada y después gotas del coloide de NP's de Au en el agua.

Para llevar a cabo el experimento primero se rellenó la jeringa con agua y se formaron manualmente la gotas del tamaño deseado. En la pantalla del sistema de microscopio se realizaron marcas de referencia para alcanzar el diámetro de las gotas con mejor precisión. Se usó el ancho de la aguja como referencia para medir el tamaño de las gotas. Una vez obtenida una gota del diámetro deseado, se dejaba colgada y se fotografiaba con la webcam del sistema de microscopio. Después se disparaba la lámpara del láser a 10 Hz en el modo interno de la opción **single shot** y se disparaba el pulso láser apretando el gatillo. Cada vez que se disparaba un pulso, de la salida **Var. Sync.** del láser, salía una señal TTL la cual era enviada al controlador PTG del sistema espectroscópico. Esto sirvió para ajustar los tiempos t_d y t_w al momento de capturar y guardar su espectro de emisión. Al mismo tiempo, las señales del fotodiodo y el piezoeléctrico se capturaban con el osciloscopio. Los parámetros del osciloscopio que se mantuvieron fijos fueron: La resolución de 1.6 ns, el nivel de *trigger* 300 mV y los 100 ms por división en el eje horizontal. Se ajustó la señal para registrar señales de hasta 1 μ s de duración en 625000 puntos. El voltaje por división de cada canal se ajustó dependiendo de la señal emitida. La medición de la energía transmitida del medidor de energía se anotó manualmente. Así por cada gota ablacionada se obtuvo:

- Una imagen de la gota en formato jpg.
- Una señal espectroscópica entre los 640 y 810 nm, en formato spe.
- Una señal de voltaje-tiempo del piezoeléctrico en formato wfm.
- Una señal de voltaje-tiempo del fotodiodo como señal de *trigger* en formato wfm.
- Una medición de la energía transmitida.

Se vaporizaron 10 gotas de cada tamaño para cada longitud de onda. Una vez terminada ésta ronda de experimentos con gotas de agua se repitió el experimento, esta vez, rellenando la jeringa con el coloide de NP's sintetizado. En otras palabras, para cada triada de parámetros (diámetro, longitud de onda del láser y líquido), se vaporizaron 10 gotas.

Una vez terminados los experimentos con gotas se hicieron 10 disparos láser para ablacionar el aire en ausencia de gota. Primero se hizo con pulsos láser verdes y después con pulsos infrarrojos. Del mismo modo se obtuvieron espectros y señales fotoacústicas.

Resultados y análisis

4.1. Espectro de Absorción UV-NIR de las NP's de Au en agua

La figura 4.1 muestra el espectro de absorción de las NP's de Au en agua sintetizadas. A las pocas horas de su síntesis las NP's formaban cúmulos microscópicos, se sintetizaron 2 coloides 30 minutos antes de hacer el estudio espectroscópico de las gotas. Uno de los coloides se usó cuando la longitud de onda del láser era de $\lambda = 1064$ nm y el otro para $\lambda = 532$ nm. Ambos coloides se sintetizaron bajo las mismas condiciones. De acuerdo con estudios anteriores de NP's de Au en agua [62], la posición del plasmón entre los 525 y 535 nm indica la formación de NP's de tamaños de entre los 5 y 30 nm. Por otro lado, la aparición de un solo plasmón de superficie implica que las NP's son casi esféricas. Se sabe que la absorción debido a la transición de interbandas, no cambia apreciablemente con el tamaño de las NP's, pero es sensible a su cantidad, por lo que se usa para estimar la cantidad total de oro en el agua, incluyendo NP's de diferentes tamaños, acumulaciones y átomos libres.

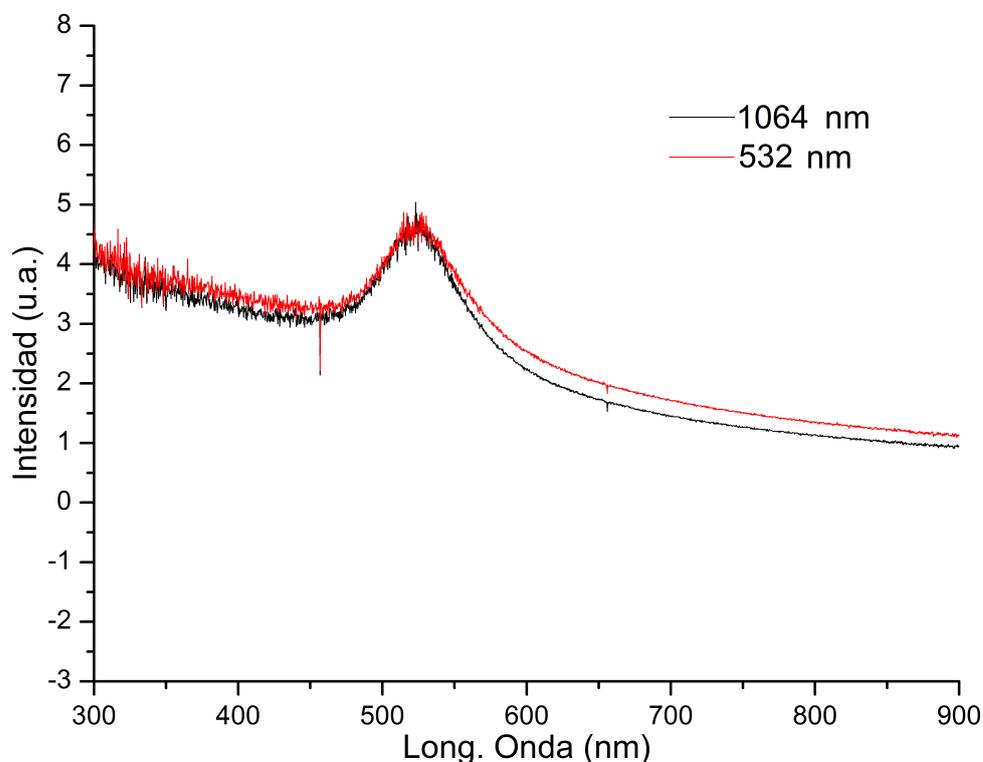


Figura 4.1: Espectros de absorción UV-NIR de las NP's de Au en agua. Se sintetizaron dos coloides y cada uno se usó para el estudio espectroscópico de las gotas para $\lambda = 1064$ nm y $\lambda = 532$ nm.

4.2. Variación de los parámetros de las gotas en la ablación láser

A partir de las imágenes adquiridas con el programa Logitech Webcam Software y usando el programa Screen Calipers V.4.0 se midió el tamaño de las gotas. El programa Screen Calipers V.4.0 muestra un calibrador Vernier virtual capaz de manipularse para medir el tamaño de lo que se muestra en la pantalla, medido en píxeles. Se visualizaron las fotografías con el Visualizador de Fotos de Windows y se midió su diámetro con el calibrador Vernier virtual. La figura 4.2 ilustra el proceso.

Ya que el ancho de la aguja, en milímetros, era de: 0.78 ± 0.01 mm; mientras que en píxeles era de: 77 ± 3 px, se calculó un factor de conversión $R = 0.0101 \pm 0.0004 \frac{mm}{px}$.

Así pues, para obtener el diámetro de las gotas d en milímetros, se midió con el programa Screen Calipers V.4.0 en pixeles P y se aplicó la fórmula $d = (P) \cdot (R)$. La incertidumbre u_d del diámetro depende del valor de P pero se hizo la siguiente consideración: Por la ley de propagación de incertidumbres [64], para una medición $d = (P) \cdot (R)$, el valor u_d va como:

$$\begin{aligned}
 u_d &= \sqrt{\left(\frac{\partial d}{\partial P}\right)^2 (u_P)^2 + \left(\frac{\partial d}{\partial R}\right)^2 (u_R)^2} \\
 &= \sqrt{(R \cdot u_P)^2 + (P \cdot u_R)^2}
 \end{aligned}
 \tag{4.1}$$

Donde u_P y u_R son las incertidumbres de P y R respectivamente. Ya que los valores de R y u_R son fijos, u_d es directamente proporcional a P y u_P . Al medir el tamaño de una gota varias veces se obtuvo que, para gotas de aproximadamente 2.8 mm (las más grandes en este experimento), $P = 273 \pm 5$ px; por lo tanto $u_d = 0.11$ mm. Ya que este valor de incertidumbre es máximo (es decir, las gotas de diámetros menores tienen incertidumbres u_P menores) se le ha asociado ésta misma incertidumbre a todas las mediciones del diámetro.

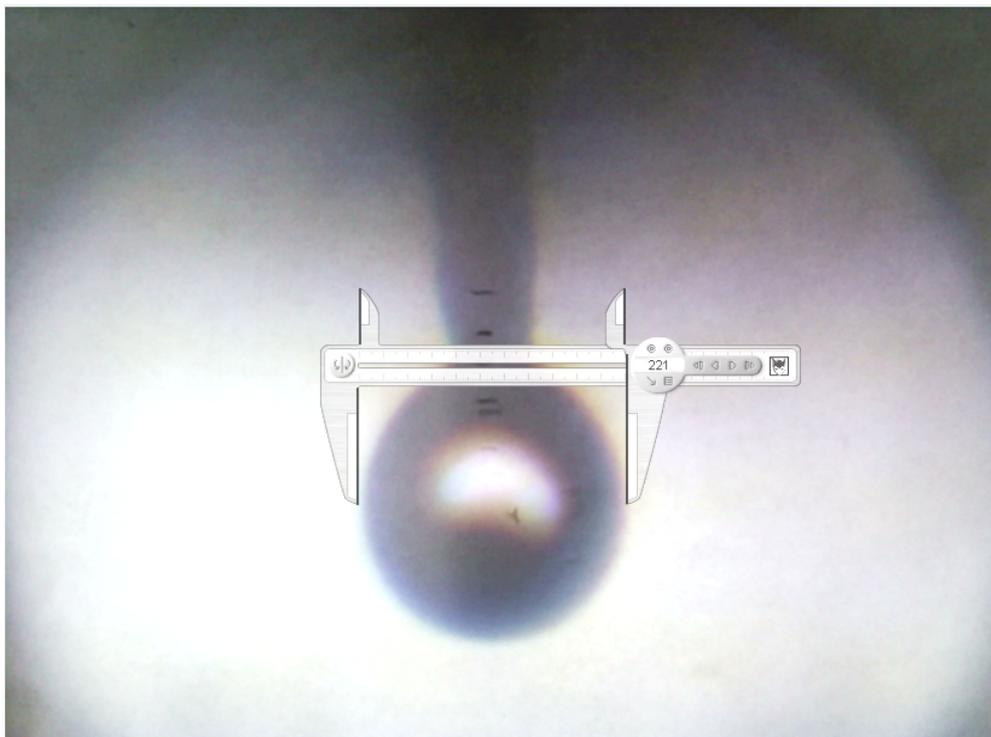


Figura 4.2: Uso del programa Screen Calipers V.4.0 para medir el diámetro de una gota de agua con NP's de Au, colgada de una jeringa.

4. RESULTADOS Y ANÁLISIS

Durante el experimento el espectro de emisión atómico de cada gota se guardó en un archivo .spe con el programa WinSpec32 V.2.5.21. Dicho archivo contenía dos columnas de 1024 datos, la primera columna correspondía a la longitud de onda, medida en nanómetros y la segunda a la intensidad de luz, medida en unidades arbitrarias.

Se usó el programa OriginPro 8 de OriginLab Corporation para graficar dichos archivos. En todos los casos se observaron las mismas líneas de emisión de los mismos elementos: H I, O I y N I. La aparición de estos elementos resulta natural ya que el agua se compone de hidrógeno y oxígeno mientras que el aire que rodea la gota es en su mayoría nitrógeno. Como ejemplo se muestra la gráfica de la figura 4.3 la cual es el espectro de una gota de agua de 2.8 mm de diámetro, irradiada con un pulso de $\lambda = 532$ nm.

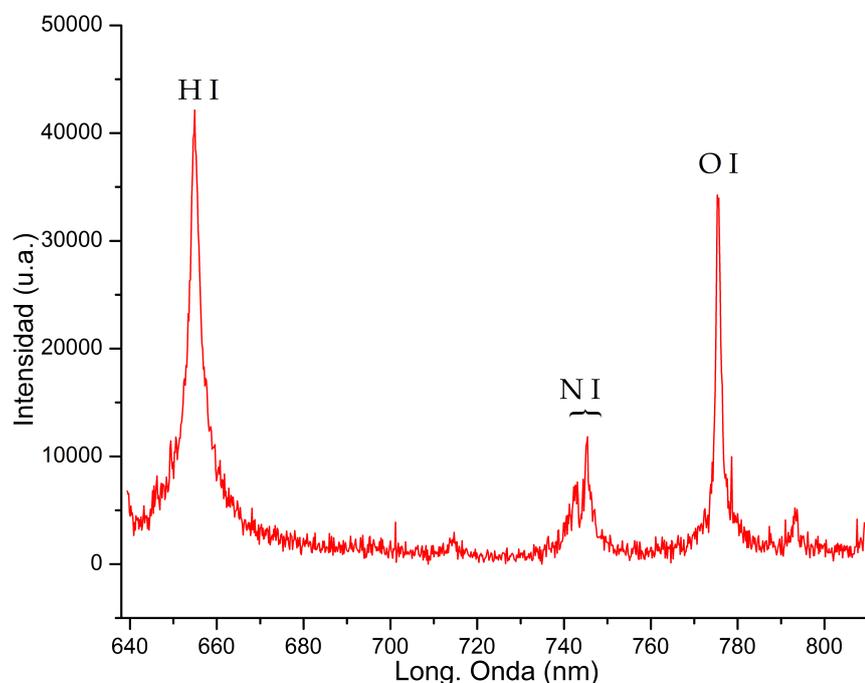


Figura 4.3: Espectro indexado que muestra los elementos detectados. Aunque con diferentes intensidades, se detectaron las mismas líneas para todos los otros parámetros.

En la siguiente tabla se compara la posición de las líneas encontradas con las de la base de datos del NIST [65]. Se hicieron varias pruebas cambiando las rejillas de difracción del monocromador y la región del espectro observado, pero bajo ninguna condición se detectaron las líneas del oro al irradiar gotas del coloide. De los experimentos de *K., Rifai, et al* el valor del LOD de la línea 267.60 nm del Au I, es de 94 ppm [30]. Posiblemente la concentración del coloide fue menor y por eso no hubo suficiente material para detectar el elemento.

Respecto a las líneas del oxígeno, cada espectro obtenido estaba compuesto por 1024 datos de longitud de onda e intensidad, en la región entre los 640 y 810 nm. Como resultado la separación mínima entre un punto y otro era de $(810 - 640) \div 1024 = 0.17$ nm; es decir la resolución del monocromador era de 0.17 nm. Por eso no se distinguieron las 3 líneas de emisión del oxígeno y sólo se observó una en 775.65 nm. En la figura 4.3 hay una línea de emisión en $\lambda = 793.19$ nm que no está indexada. No hay manera de asegurarlo pero podría tratarse de la línea 794.32 nm del Ne I o la línea 794.46 nm del Hg II. Quizás el sistema espectroscópico captó la luz de las lámparas de neón que iluminan el laboratorio.

| Elemento | Posición medida [nm] | NIST [nm] |
|----------|----------------------|-----------|
| H I | 654.91 | 656.29 |
| N I | 741.25 | 742.36 |
| N I | 742.59 | 744.23 |
| N I | 745.26 | 746.83 |
| O I | • | 777.19 |
| O I | 775.65 | 777.42 |
| O I | • | 777.53 |

Además de los espectros de las gotas también se obtuvieron los espectros de emisión atómicos del aire, al ablacionar el espacio debajo de la aguja en ausencia de gota, con pulsos verdes e infrarrojos. La figura 4.4 compara dichos espectros. Cada gráfica es el promedio de los 10 espectros obtenidos en el experimento. Aquí también se observan las mismas líneas de emisión de los mismos elementos pero con diferente intensidad.

4. RESULTADOS Y ANÁLISIS

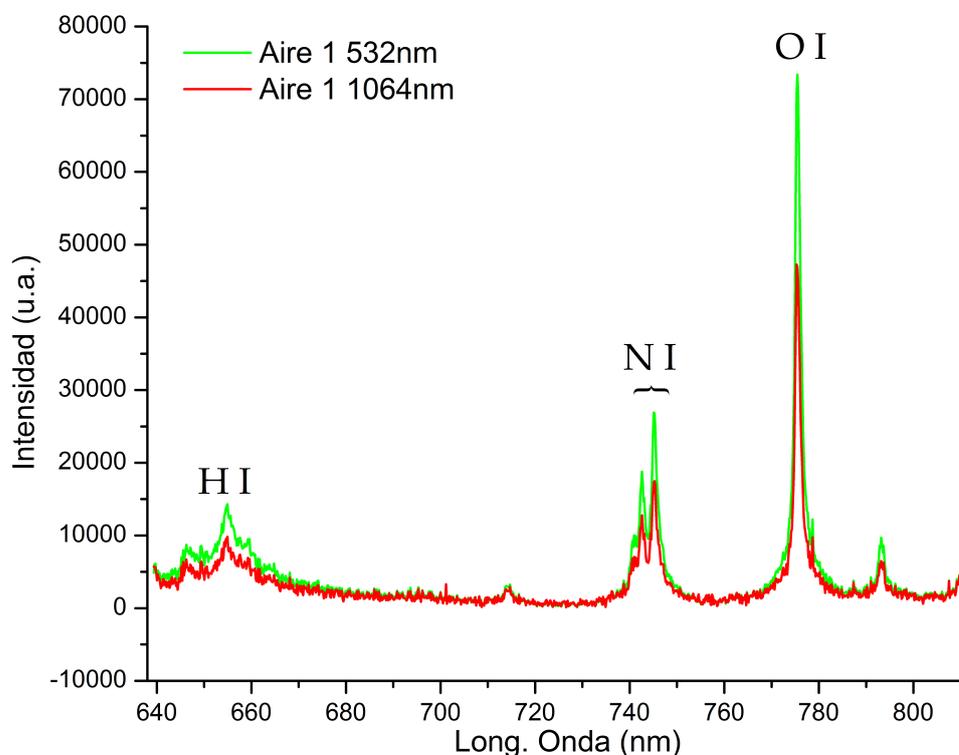


Figura 4.4: Espectros de emisión atómicos del aire para $\lambda = 532 \text{ nm}$ y $\lambda = 1064 \text{ nm}$.

Cada gráfica es el promedio de 10 espectros obtenidos con los mismos parámetros.

Con el programa OriginPro 8 de OriginLab Corporation se promediaron los 10 espectros de emisión atómicos, correspondientes a cada tamaño de gota, longitud de onda láser y tipo de líquido (Agua y coloide). Las figuras 4.5 muestran los espectros promedio de 10 gotas de aproximadamente el mismo tamaño, irradiadas bajo las mismas condiciones. Sólo se muestran 3 de los 7 tamaños de gotas estudiados, el más pequeño, el tamaño medio y el más grande. Cada gráfica indica el tipo de líquido irradiado: Agua (**H₂O**) o coloide de agua con NP's de Au (**Au+H₂O**). También se indica la longitud de onda del láser con la que se irradió la muestra.

Debido a la sensibilidad del sistema espectroscópico empleado, para algunos tamaños de gota, las líneas de algunos elementos terminaron saturando el sensor. Siguiendo la misma notación que las gráficas anteriores, las corridas experimentales con este error son:

| Sustancia y Long. de Onda | Tamaños de gota (mm) | Línea del elemento saturado |
|-----------------------------|----------------------|-----------------------------|
| Au+H ₂ O 1064 nm | 1.0, 1.3, 1.6 | H |
| Au+H ₂ O 532 nm | 1.0, 1.3, 1.6, 1.9 | H y O |

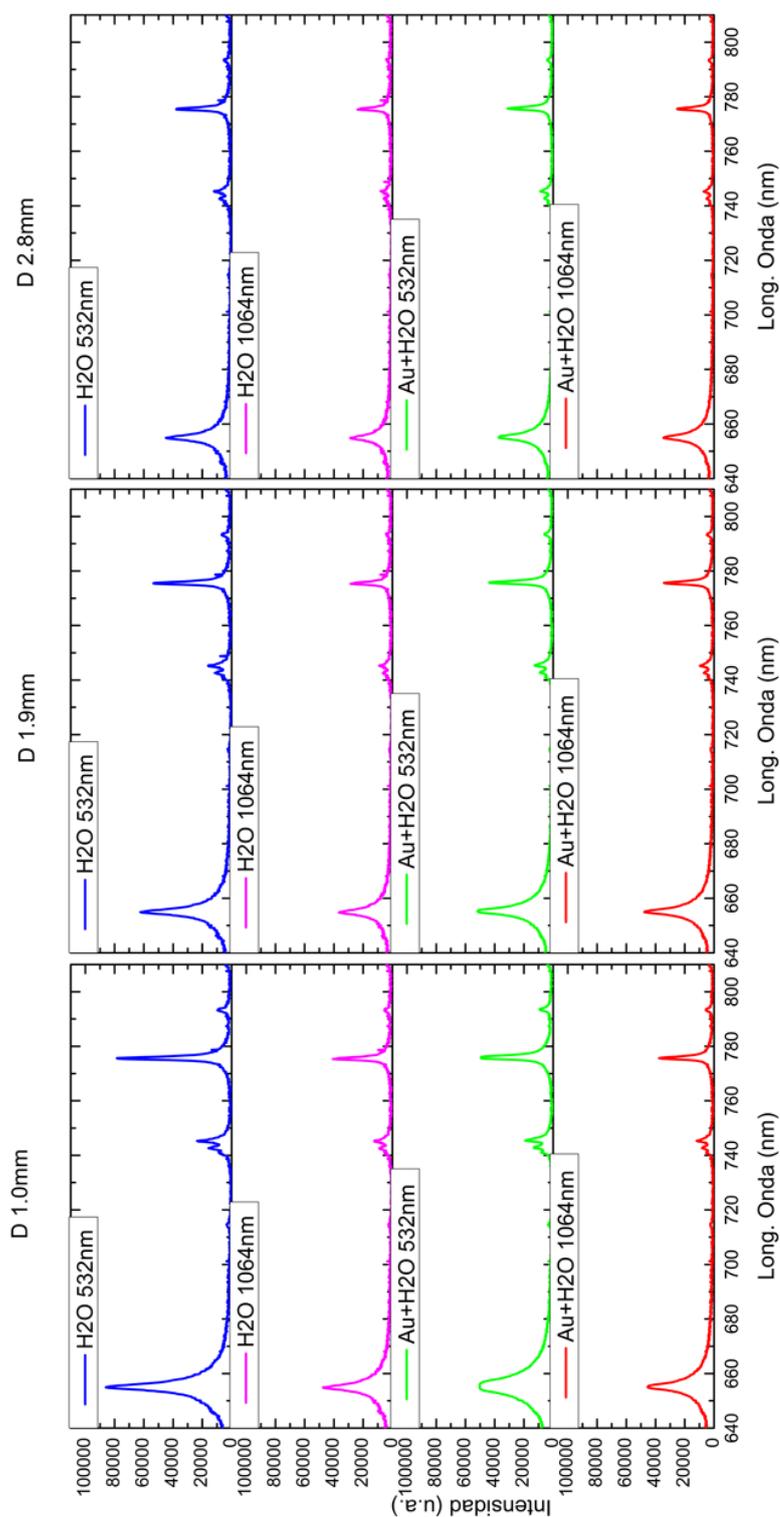


Figura 4.5: Espectros de emisión atómica, obtenidos de las gotas de 1.0, 1.9 y 2.8 mm. Cada gráfica es el promedio de 10 espectros de 10 gotas de aproximadamente el mismo tamaño.

4. RESULTADOS Y ANÁLISIS

Para comparar los cambios en la intensidad de los espectros con respecto a sus diferentes parámetros, minimizando el error asociado a las líneas saturadas, se calculó el área bajo la curva de todos los espectros y se graficaron en la figura 4.6. Dichas áreas se calcularon a partir de los archivos .spe con el programa OriginPro 8 de OriginLab Corporation; usando la fórmula:

$$Area = \sum_{i=1}^N y_i \Delta x \quad (4.2)$$

En este caso el valor de $\Delta x = 0.17$ nm (la resolución del monocromador), y_i eran los valores de intensidad y $N = 1024$ los datos que conforman el espectro.

Cada punto en la gráfica es el promedio de 10 gotas diferentes de aproximadamente el mismo tamaño, irradiadas bajo las mismas condiciones. Las rectas correspondientes al aire (ablación en ausencia de gota) aparecen sólo como referencia y no tienen algún diámetro asociado.

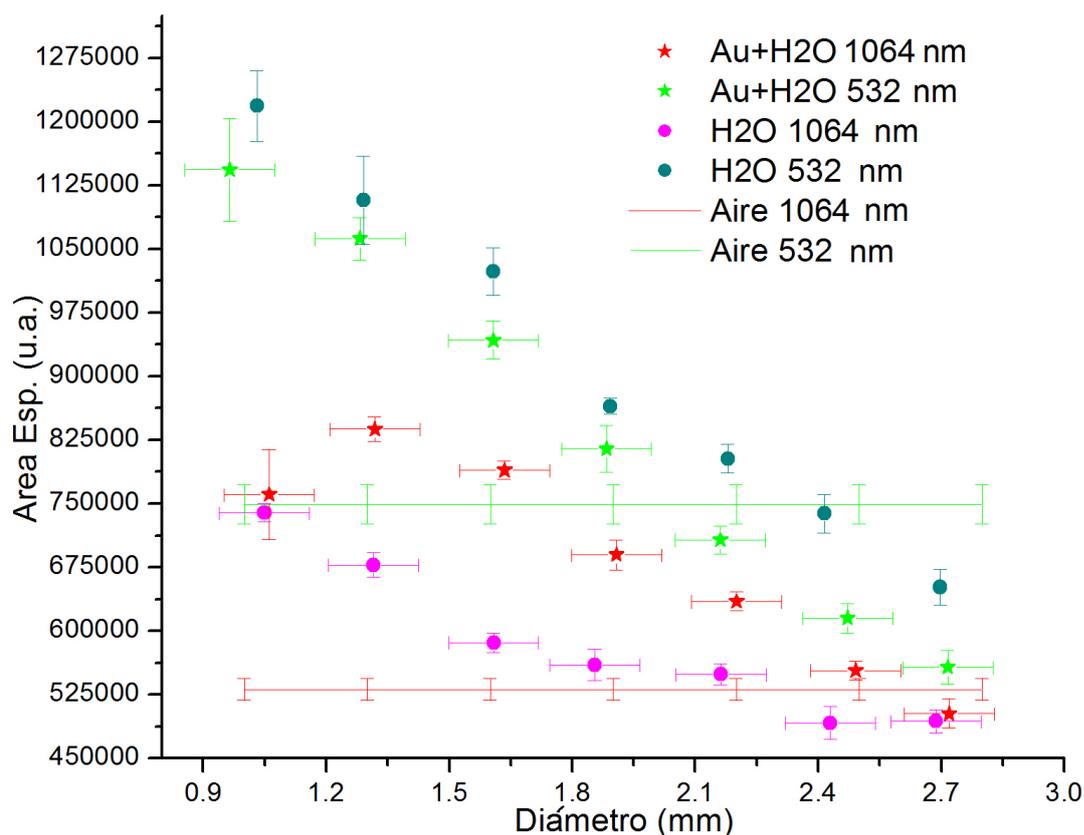


Figura 4.6: Gráfica del área bajo la curva de cada espectro en función del diámetro de las gotas. Aunque no aparece en la gráfica, la incertidumbre del diámetro de las gotas de agua ablacionadas con $\lambda = 532$ nm es de ± 0.11 mm.

Por otro lado, la gráfica de la figura 4.7 compara el diámetro de las gotas con el cambio en el RMS de la señal fotoacústica adquirida por el piezoeléctrico pegado a la aguja. Recordemos que este valor, para un conjunto de N elementos x_i , se define como:

$$RMS = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i^2} \quad (4.3)$$

En este caso la señal fotoacústica obtenida era un archivo .wfm con 625000 datos de tiempo, medido en segundos y voltaje medido en volts. El ancho de la señal adquirida era de 1 ms. Se usó un programa escrito en Matlab R2014b para calcular el RMS de todas las señales. Ésta señal está directamente relacionada con la energía que absorbe la gota al ser irradiada hasta su vaporización; por lo tanto el RMS cuantifica parte de esa energía absorbida.

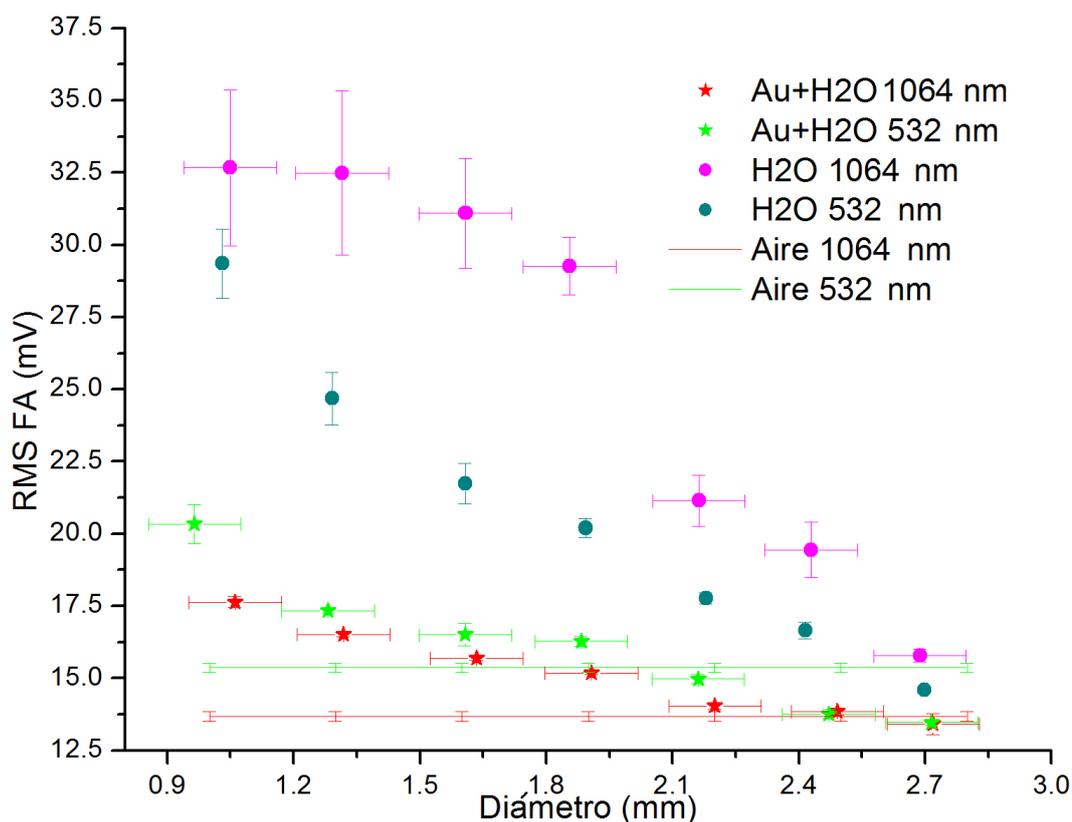


Figura 4.7: Gráfica del RMS de la señal fotoacústica como función del diámetro de las gotas. Cada punto en la gráfica es el promedio de 10 gotas diferentes de aproximadamente el mismo tamaño. Las rectas correspondientes al aire aparecen sólo como referencia y no tienen algún diámetro asociado.

4. RESULTADOS Y ANÁLISIS

Finalmente la gráfica de la figura 4.8 muestra la energía del pulso láser que se transmitió después de ablacionar las gotas y cómo cambia respecto al diámetro de las mismas. Esta gráfica no muestra la energía transmitida por el aire, la cual fue de: 17.50 ± 0.67 mJ para $\lambda = 1064$ nm y 21.64 ± 0.88 mJ para $\lambda = 532$ nm.

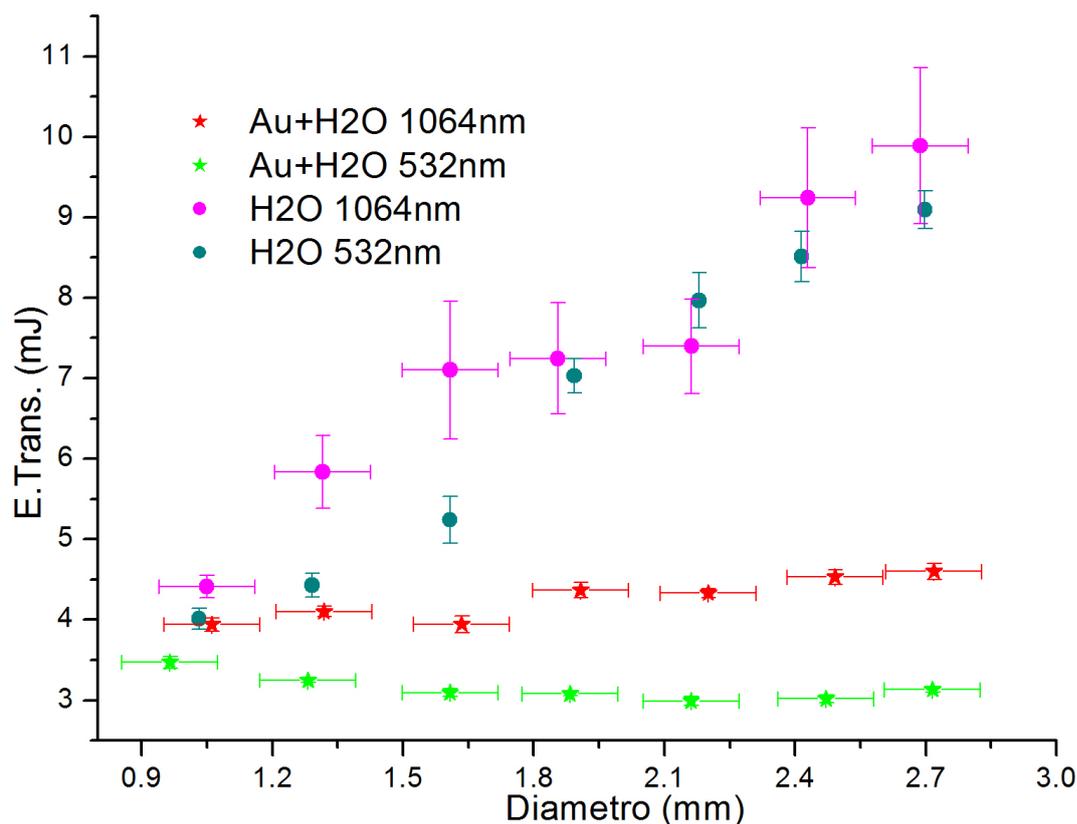


Figura 4.8: Gráfica de la energía transmitida del haz láser como función del diámetro de las gotas. Cada punto en la gráfica es el promedio de 10 gotas diferentes de aproximadamente el mismo tamaño. Aunque no aparece en la gráfica, la incertidumbre del diámetro de las gotas de agua ablacionadas con $\lambda = 532$ nm es de ± 0.11 mm.

En conjunto podemos hacer las siguientes observaciones: Respecto a las gotas de agua solamente, en las figuras 4.6 y 4.7 hay una tendencia decreciente en la emisión óptica y el RMS, conforme aumenta el tamaño de las gotas; mientras que en la figura 4.8 la tendencia de la energía transmitida se hace creciente. Este resultado tiene sentido ya que la energía del láser se mantuvo constante en 102.22 ± 1.20 mJ durante todo el experimento. Conforme aumenta el volumen de agua, más energía se usa para vaporizar la gota y menos en la excitación atómica; por eso la señal fotoacústica y la emisión óptica fueron máximas para las gotas más pequeñas.

De esta energía constante, el resto se transmitió o reflejó; así que la tendencia creciente de la energía transmitida es consecuencia de lo anterior.

Respecto a las longitudes de onda, en la figura 4.6 se muestra cómo las gotas de agua irradiadas con el láser verde tuvieron espectros más intensos que los infrarrojos. Recordemos que el punto más pequeño en el que se puede enfocar un rayo de luz, usando una lente, tiene el tamaño de un disco de Airy [66]; es decir:

$$q_1 \approx 1.22 \frac{f \cdot \lambda}{D} \quad (4.4)$$

Donde q_1 es el diámetro del disco de Airy, $f = 10$ cm es el foco de la lente usada y $D = 0.747 \pm 0.013$ cm es el diámetro del haz láser. Entonces $q_1 = 1.673$ mm para $\lambda = 1064$ nm y $q_1 = 0.869$ mm para $\lambda = 532$ nm. Si con éstos valores calculamos el área del disco de Airy y a su vez calculamos la fluencia de los pulsos de 102.22 mJ de energía; llegamos a que la fluencia es de $4.65 \frac{J}{cm^2}$ para el haz infrarrojo y $17.23 \frac{J}{cm^2}$ para el haz verde. Es por eso que los haces verdes generaron plasmas con emisión óptica más intensa que los infrarrojos y como consecuencia transmitieron menos energía. De allí que en la figura 4.8 las gotas de agua irradiadas con haces infrarrojos transmitieron más energía que las irradiadas con el láser verde.

Aunque un láser verde optimizó la excitación atómica, generando espectros más intensos, de la figura 4.7 se nota que las gotas de agua irradiadas con pulsos infrarrojos tuvieron un RMS mayor que las irradiadas con pulsos verdes, para todos los tamaños. Esto se entiende si recordamos que el coeficiente de absorción del agua es de $\alpha = 0.4 \text{ cm}^{-1}$ para $\lambda = 1064$ nm; mientras que para $\lambda = 532$ nm es de $\alpha = 3 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$. Por lo tanto las gotas de agua absorbieron más energía del haz infrarrojo que del haz verde; pero dicha energía se usó para vaporizar la gota y no en la excitación atómica.

Si ahora analizamos el efecto de las NP's de Au en la intensidad de los espectros, de la figura 4.6 notamos que con el láser verde, las gotas del coloide emitieron líneas menos intensas que las gotas de agua, en la región estudiada (640 – 810 nm). Posiblemente se debió al plasmón de superficie, que para NP's de oro, absorbió energía de los pulsos verdes y la transformó en energía cinética que puso a oscilar a los electrones de las NP's. De este modo se usó menos energía del láser en la excitación atómica de la muestra y menos en la vaporización de la gota, tal y como se muestra en la figura 4.7.

4. RESULTADOS Y ANÁLISIS

La absorción debida al plasmón también explicaría la poca energía transmitida por el coloide al irradiarse con pulsos verdes como se muestra en la figura 4.8. De hecho, parece disminuir conforme aumenta el tamaño de la gota, contradiciendo la tendencia de las gotas de agua. Sin embargo en las gotas de 2.8 mm había más masa, más NP's (aunque en la misma concentración) y por lo tanto aumentó la energía absorbida por el plasmón.

Al contrario de esta situación, como puede verse en la figura 4.6, con pulsos láser infrarrojos las NP's aumentaron la intensidad del espectro de emisión del agua para todos los tamaños de gota. Ya antes se había reportado esta mejora en la intensidad de los espectros de muestras sólidas, el método se conoce como NELIBS (*Nanoparticle Enhanced Laser Induced Breakdown Spectroscopy*) [1–6].

En dichos experimentos se reportó que, para un conjunto de NP's depositadas en un medio aislante, la ablación láser comienza en las zonas donde hay NP's, ya que éstas tienen una baja conductividad térmica y por lo tanto tienen un umbral de rompimiento mucho menor que el resto de material [3]. Ya que la figura 4.7 muestra un decrecimiento en el RMS, conforme aumenta el tamaño de la gota del coloide irradiado a $\lambda = 1064$ nm, podría significar que gracias a las NP's se usa menos energía del láser para vaporizar la gota y más para la excitación atómica. Esta deducción se ve reforzada por la figura 4.8; en la que la energía transmitida por el coloide, al irradiarlo con pulsos infrarrojos, se mantiene casi sin cambios y por debajo de las gotas de agua.

Conclusiones

De los resultados expuestos observamos que las gotas de agua más pequeñas produjeron los espectros de emisión más intensos de cada corrida experimental y hubo una tendencia decreciente en la intensidad conforme aumentó el tamaño de la gota; por lo tanto, si se desea optimizar el método LIBS para obtener espectros más intensos, es mejor usar gotas de 1.0 mm de diámetro.

Otro resultado notable fue el de que el láser verde alcanzó una fluencia mayor que el infrarrojo. Esto contribuyó a usar menos energía en la producción del plasmas; por eso los espectros del agua fueron más intensos con $\lambda = 532$ nm que con $\lambda = 1064$ nm.

Desafortunadamente las NP's de Au no contribuyeron a la optimización de la emisión óptica, cuando se usó el láser verde, porque el plasmón de superficie absorbió parte de la energía del haz y la convirtió en energía cinética al poner a oscilar a los electrones de las NP's. Para trabajos futuros se sugiere usar un láser ultravioleta de $\lambda = 266$ nm. Bajo estas condiciones, el coeficiente de absorción del agua es de $\alpha = 0.015$ cm^{-1} (50 veces mayor que con el láser verde) [22] y la absorción de energía por parte de las NP's se debe a transiciones interbandas; entonces ablacionar una gota de 1.0 mm de diámetro provocaría la vaporización de la gota y las NP's de Au (como en el caso del láser infrarrojo) con una mayor fluencia. De este modo se usaría menos energía para vaporizar la gota y más para la excitación atómica.

En general, el efecto de las NP's fue el de disminuir la energía usada en la vaporización de la gota. Esto resulta de gran interés para quienes pretenden sintetizar NP's de Au usando la ablación láser. En este método se sumerge el blanco en un medio líquido y se empieza a ablacionar la muestra a una frecuencia seleccionada hasta alcanzar cierto número de pulsos [67]. Después del primer pulso se producen NP's disueltas en el líquido cuyo efecto es el de disminuir el umbral de energía para vaporizar el líquido. Si esto sucede hay menos energía disponible para ablacionar la muestra de oro y por lo tanto la producción de NP's disminuye.

5. CONCLUSIONES

De acuerdo con los resultados de este experimento, el coloide, aún en volúmenes tan pequeños como el de una gota, disminuye el umbral de ablación del líquido. Por lo tanto, en un experimento para sintetizar NP's de Au con láseres pulsados, disminuir la cantidad de líquido que cubre el blanco de oro no mejora la producción de NP's y parte de la energía se pierde al vaporizar el medio líquido. En un experimento de este tipo se recomienda idear un sistema de flujo que mueva las NP's del lugar donde se está llevando a cabo la síntesis.

En el caso del láser con $\lambda = 1064$ nm, las NP's sí parecen haber aumentado la intensidad del espectro de emisión y por lo tanto, optimizaron el método LIBS en gotas (esto concuerda con los resultados de otros experimentos [1–6]). Entonces, como trabajo futuro se recomienda seguir usando este coloide para ablacionar gotas de diámetros menores a 1.0 mm, con pulsos láser infrarrojos o ultravioletas. Si se desea caracterizar mejor el plasma se sugiere hacer un balance de energía; esto se logra colocando la gota entre un par de placas metálicas paralelas. Si se usan dichas placas como un condensador y se conectan en serie a una resistencia y una fuente de alto voltaje; al ablacionar la gota, el plasma producirá una señal eléctrica entre los extremos de la resistencia. La amplitud de dicha señal es proporcional a la energía del láser [68]. Otra alternativa por explorar sería la de levitar la gota usando un levitador acústico e implementar un sistema de flujo constante, de éste modo se podrían generar microgotas en zonas bien localizadas y los disparos láser podrían automatizarse.

Calibración de los instrumentos

A.1. Medidor de energía modelo Vector S310

De acuerdo con el manual de usuario, para empezar a usar este medidor es recomendable encenderlo y dejarlo calentar por lo menos 30 min; después de ese tiempo se debe conectar algún tipo de sensor. En estos experimentos se usó el piroeléctrico PHD50 de Scientech y se conectó con un cable BNC a través de la entrada **VECTOR** del medidor. Para configurarlo se presiona el botón **SETUP** para entrar al menú de grupos de sensores. Hay 4 grupos y el correspondiente a los piroeléctricos es el 2. Después de seleccionar el grupo con **SETUP** se confirma la selección con el botón **SELECT**; posteriormente aparecerá la palabra **PYRO** en la pantalla y regresará al menú principal. Las características del piroeléctrico PHD50 son las siguientes:

| | |
|--------------------------------|--------------------------|
| Intervalo de energías | 1.5-3 mJ |
| Intervalo de long. de ondas | 0.193-10.6 μm |
| Diámetro máximo de pulso | 50 mm |
| Duración máxima del pulso | 0.4 ms |
| Frecuencia máxima de operación | 20 Hz |
| Potencia máxima promedio | 10 W |

Después, con el botón **MODE** se selecciona una de las 4 mediciones que es capaz de hacer: energía, energía promedio, potencia y voltaje. Sólo se trabajaron con las opciones **Energy (J)** y **Avg. Energy (J AVG)** para medir la energía de un solo pulso láser o la energía promedio de varios pulsos seguidos, respectivamente. Para configurar la longitud de onda hace falta modificar el parámetro conocido como *output sensitivity* F . Dicho factor se calcula con la fórmula:

$$F = X \frac{1.95}{93.14} \quad (\text{A.1})$$

Donde X es el factor de absorción el cual cambia con λ y con el tipo de sensor.

A. CALIBRACIÓN DE LOS INSTRUMENTOS

De acuerdo con el manual, para este piroeléctrico, los factores de absorción son 93.14 para $\lambda = 1064$ nm y 94.66 para $\lambda = 532$ nm; por lo que sus respectivos factores de calibración F son 1.950 y 1.982. Para introducir este valor en el medidor se presiona **SETUP** en el menú principal, con eso se accederá al menú de los grupos de sensores. Si nuevamente se presiona **SETUP** en la pantalla aparecerá **V/J** junto con un número el cual es el factor de calibración. Aquí los botones **RANGE** y **MODE** se podrán usar como \uparrow y \downarrow para ajustar dicho valor. Una vez introducido el valor deseado se presiona **SETUP** varias veces hasta regresar al menú principal.

Este medidor cuenta con varias escalas de medición pero sólo se calibraron 2 (30 mJ y 300 mJ) para las longitudes de onda usadas. Para calibrar este medidor de energía se preparó el arreglo experimental de la figura A.1. El láser se usó en modo interno para disparar pulsos de 10 ns a 10 Hz y con el atenuador se fue variando la energía. El sistema de espejos del punto (a) esta compuesto por espejos 100 % reflejantes, con ellos se seleccionó alguna de las dos longitudes de onda. El sistema de lentes sirvió para aumentar el diámetro del láser y consta de dos lentes $L1$ y $L2$ separadas 5 cm. $L1$ es una lente divergente plano-cóncava de cuarzo, con distancia focal de -50 mm; mientras que $L2$ es una lente convergente plano-convexa de cuarzo, con distancia focal de 100 mm. De este modo se disminuyó la fluencia del láser y se evitaron daños a los sensores de los medidores. Para su cuidado el fabricante recomienda que no se excedan los siguientes valores de fluencia:

$$\text{Densidad de energía máxima } \left(\frac{J}{cm^2} \right) = \begin{cases} 14 & \text{a } 1064 \text{ nm} \\ 2.8 & \text{a } 532 \text{ nm} \end{cases}$$

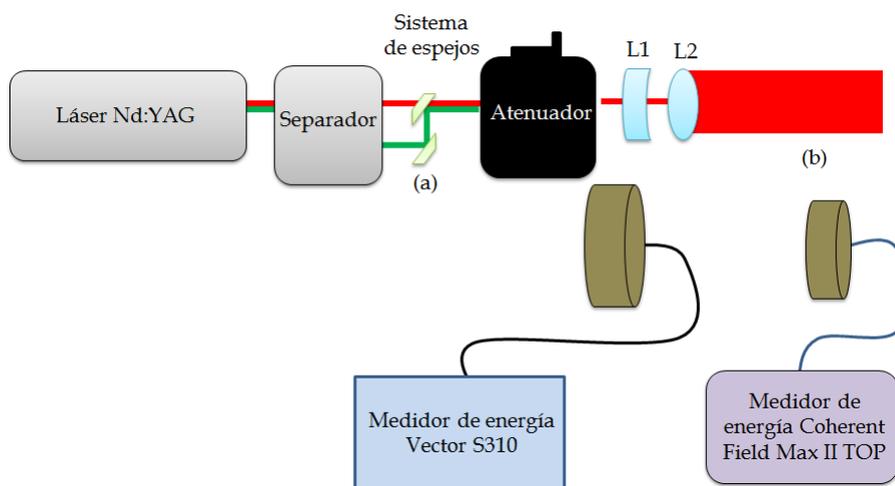


Figura A.1: Calibración del medidor de energía.

Para ambas escalas de medición se hicieron 10 mediciones, primero con el medidor de energía Coherente Field Max II TOP en el punto (b) y después con el medidor Vector S310. Comparando estas mediciones se hizo una curva de calibración y un ajuste lineal. Las gráficas de las figuras A.2 y A.3 muestran los resultados obtenidos.

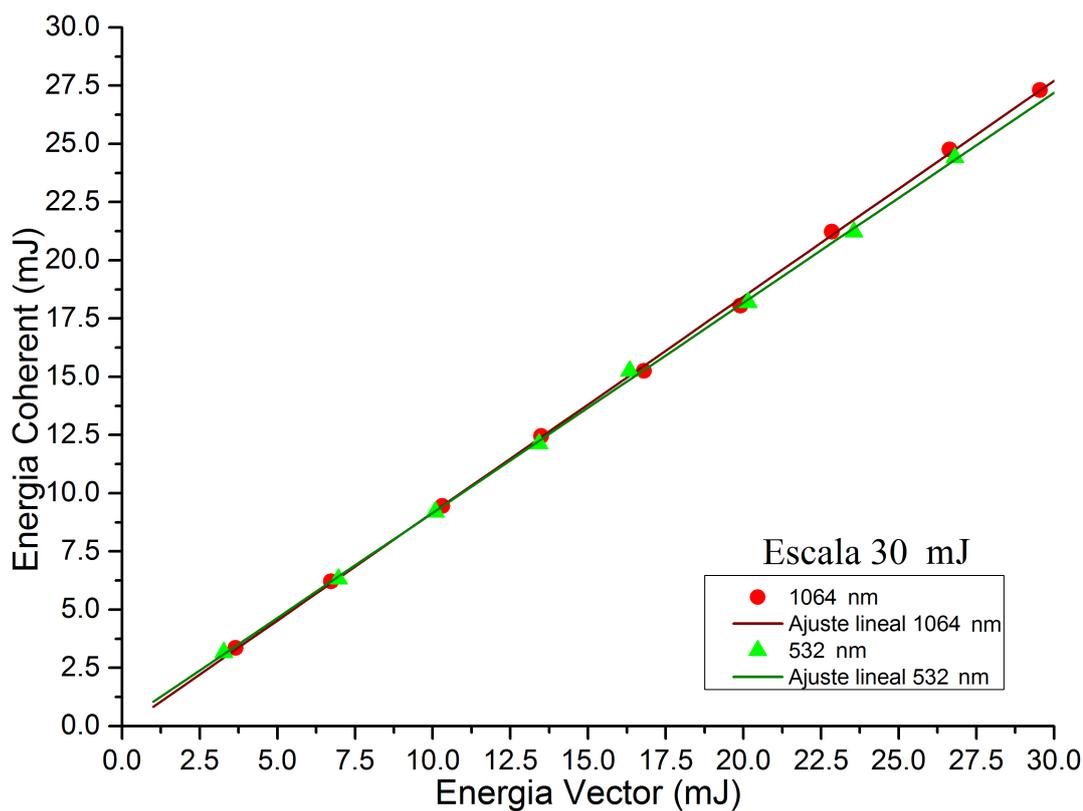


Figura A.2: Curva de calibración del medidor de energía Vector S310 para la escala de 30 mJ.

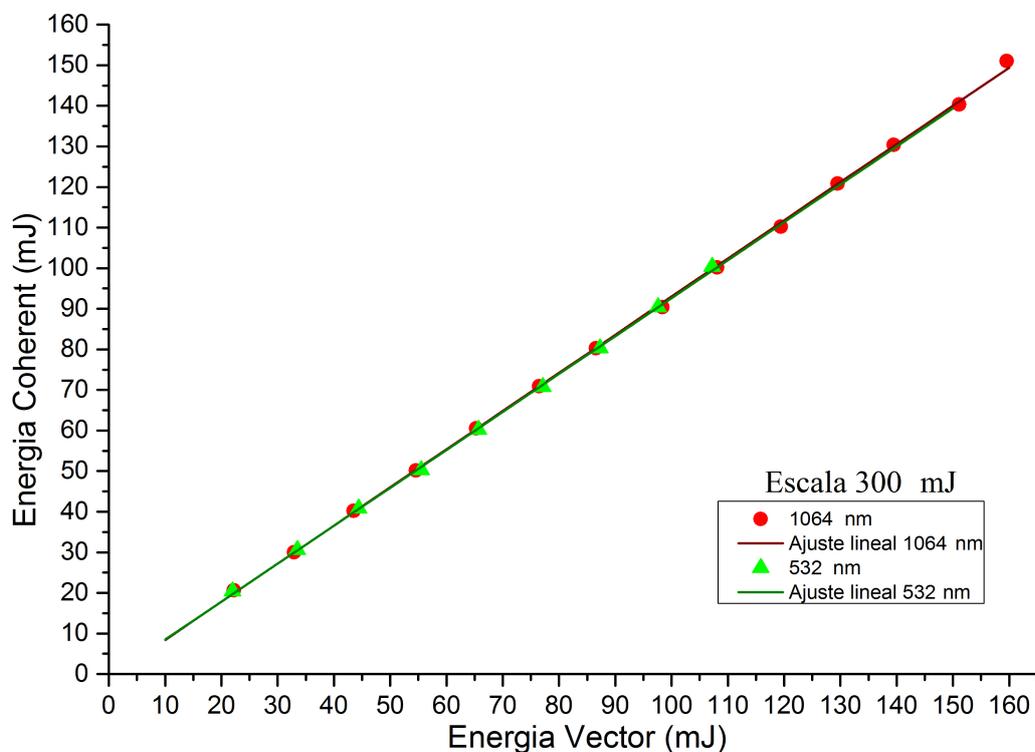


Figura A.3: Curva de calibración del medidor de energía Vector S310 para la escala de 300 mJ.

Los ajustes lineales se hicieron con el programa Origin Pro 8 de OriginLab Corporation. Todos tienen un coeficiente de determinación R^2 mayor a 0.99 y son los siguientes:

- $E = (0.927)(E_{medida}) - 0.101$ para $\lambda = 1064$ nm en la escala de 30 mJ.
- $E = (0.902)(E_{medida}) + 0.138$ para $\lambda = 532$ nm en la escala de 30 mJ.
- $E = (0.940)(E_{medida}) - 0.981$ para $\lambda = 1064$ nm en la escala de 300 mJ.
- $E = (0.935)(E_{medida}) - 0.836$ para $\lambda = 532$ nm en la escala de 300 mJ.

A.2. Espectrómetro UV-NIR Ocean Optics HR4000CG

El espectro de absorción de un material es una medición de la cantidad de luz que es capaz de absorber un medio, para diferentes longitudes de onda λ . En líquidos se relaciona con un parámetro conocido como absorbancia A_λ a través de la Ley de Beer-Lambert $A_\lambda = -\log_{10} \left(\frac{I_1}{I_0} \right)$; donde I_0 es la intensidad de la luz antes de atravesar la muestra e I_1 es la intensidad de la luz transmitida. Este parámetro también se puede relacionar con la concentración c de un material absorbente, disuelto en un líquido transparente (para la región del espectro UV-NIR), a través de la ecuación: $A = \alpha \cdot c \cdot l$; siendo α el coeficiente de absorción del soluto y l el camino óptico recorrido por la luz.

Para calibrar el sistema UV-NIR, figura A.4, con el que se observaron los espectros de absorción de los coloides de agua con NP's de Au, primero se hicieron ajustes para obtener la iluminación máxima que llegaba al espectrómetro sin poner la cubeta de cuarzo en su lugar. Para ello se movieron los tornillos micrométricos que separaban las lentes, se ajustó la distancia de separación entre las puntas de las fibras ópticas y las lentes y se probaron todas las combinaciones posibles con todas las fibras ópticas disponibles en el laboratorio. Con el programa Ocean View 1.5.2 de Ocean Optics en el modo **TRANSMISSION** se obtuvo que el espectro de emisión de la lámpara era el de la figura A.5.

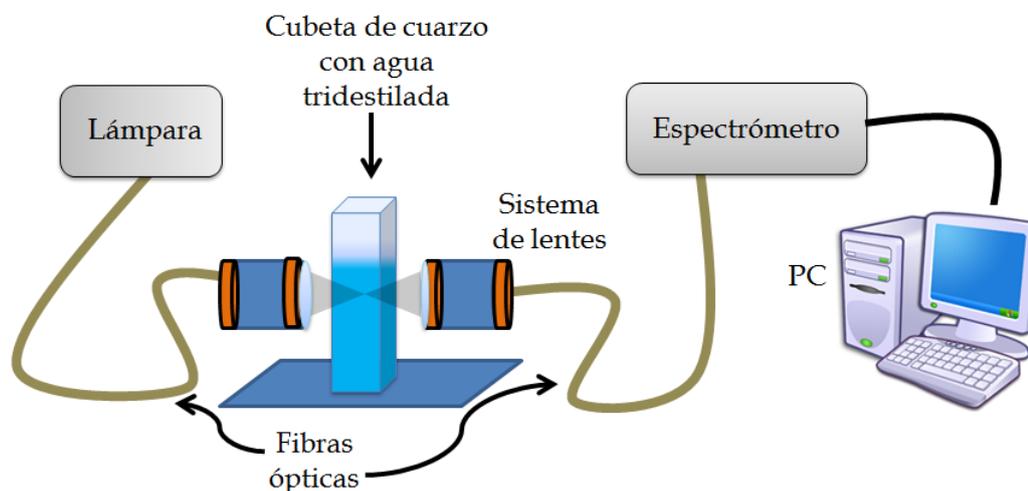


Figura A.4: Arreglo experimental para medir espectros de absorción.

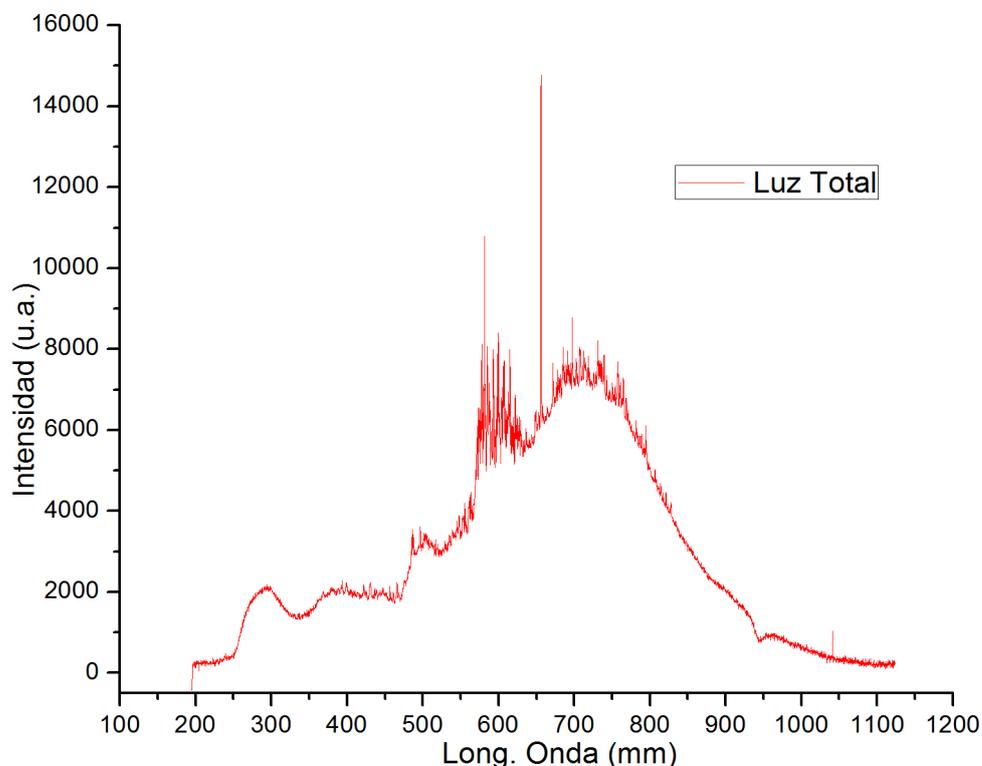


Figura A.5: Espectro de emisión atómico de la lámpara usada en el arreglo UV-NIR.

Una vez obtenida la máxima iluminación del espectrómetro se prosiguió a calibrar el sistema de absorbancia. Se puso en su lugar la cubeta de cuarzo llena de agua tridestilada y en el programa se abrió la aplicación **ABSORBANCE (CONCENTRATION)**, del menú **SPECTROSCOPY APPLICATION WIZARDS**. Este software usa la ecuación $A_\lambda = -\log_{10} \left(\frac{S_\lambda - B_\lambda}{R_\lambda - B_\lambda} \right)$ para generar el espectro de absorción [69]. Aquí B_λ representa el espectro de absorción del fondo cuando se cubre por completo la lente que recibe el haz transmitido por el medio. Es prácticamente cero para toda la región UV-NIR. Se define a través del software accediendo a la opción **Set Acquisition Parameter Controls** y presionando **Store Background Spectrum**. R_λ representa el espectro de absorción del agua tridestilada y se usa como referencia para definir la intensidad I_0 que incide sobre la muestra. Se define presionando **Store Reference Spectrum** de la opción **Set Acquisition Parameter Controls**. Una vez definidos B_λ y R_λ el sistema está listo para graficar, en tiempo real, el espectro de absorción del coloide sintetizado. S_λ representa la intensidad de luz I_1 que transmiten las NP's, para diferentes λ 's.

A.3. Sistema espectroscópico Princeton Instruments

La figura A.6 muestra el arreglo experimental usado para calibrar el sistema espectroscópico del experimento. Como se mencionó en el capítulo 3, el sistema recolector de luz consiste en dos lentes biconvexas de cuarzo $L4$ y $L5$, de focos de 10 y 5 cm, respectivamente. Dicho sistema usa una fibra óptica para llevar la luz capturada hasta el monocromador Princeton Instruments Acton SP2500. Se usó una cámara ICCD PI-MAX2, para detectar las diferentes líneas de emisión. Tanto el monocromador como la cámara se conectaron a un controlador PTG ST-133 y se controlaron con una computadora a través del software WinSpec32 V.2.5.21.

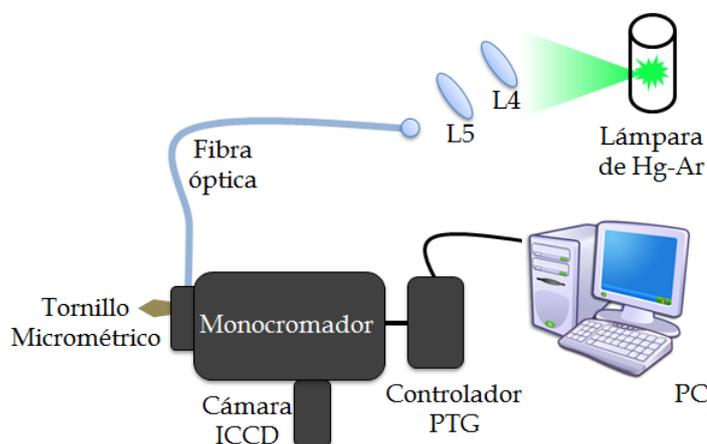


Figura A.6: Arreglo experimental usado para calibrar el monocromador.

Para empezar la calibración del sistema se colocó una lámpara de Hg-Ar frente al sistema recolector de luz y se esperó 30 min hasta que la intensidad de la lámpara se estabilizara. Ya que la distancia entre la lámpara y las lentes no era crítica en la calibración, se puso el tornillo micrométrico del monocromador en la posición arbitraria 1 y se colocó la lámpara a suficiente distancia para no saturar el sensor.

Aunque la cámara ICCD tiene una resolución de 1024×1024 px, la luz que llega al sensor sólo cubre una pequeña parte del mismo; es por eso que se seleccionó una *región de interés* o ROI. Para definirla, dentro del programa WinSpec32, se presiona la pestaña **SETUP** del menú principal y después **DETECTOR TEMPERATURE**. En la ventana emergente se ajusta la temperatura a -15.0 °C y se presiona el botón **SET TEMP**. Una vez que se alcanza la temperatura deseada se procede a definir la ROI. Primero se presiona el botón **TRIG** y en la ventana **TIMING GENERATOR INTERACTIVE TRIGGER SETUP** se activa el modo interno a una frecuencia de 10 Hz. Después se presiona la pestaña **ADQUISITION** del menú principal y después la opción **EXPERIMENT SETUP**.

A. CALIBRACIÓN DE LOS INSTRUMENTOS

Dentro de la ventana emergente se ajustan los siguientes parámetros como sigue.

| Pestaña | Opción | Valor |
|------------|------------------|---------|
| Main | Use Full Chip | Activar |
| | Number of Images | 1 |
| | Accumulations | 1 |
| | Gain | 1 |
| | Shutter Mode | Activar |
| | Exposure Time | 100 ms |
| ROI Set Up | Image Mode | Activar |
| | FULL | Activar |

Una vez hecho esto se presiona el botón **FOCUS** para que aparezca una pantalla como la mostrada en la figura A.7. Lo que muestra es la luz que incide sobre el sensor. El sistema está configurado para recolectar luz durante 100 ms a una frecuencia de 10 Hz. La ROI se define ajustando los valores $y1$ y $y2$ con los cuales se enmarca la zona donde la luz incidente es más intensa (color blanco); en este caso los valores obtenidos son: 322 y 685 px.

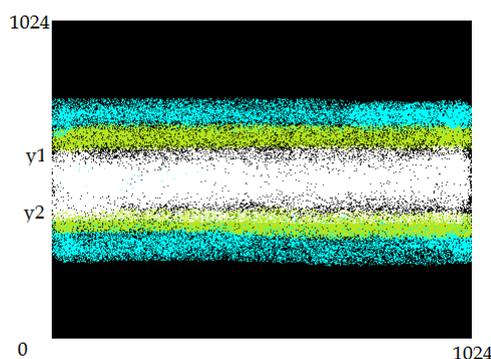


Figura A.7: Pantalla que muestra la luz que incide en todo el sensor.

Ya conociendo los valores de la ROI se regresa al menú: **ADQUISITION** → **EXPERIMENT SETUP** y se cambian los valores tal y como se muestra en la siguiente tabla. El valor de **HEIGHT** se calcula como: $y2 - y1$; que resulta $685 - 322 = 363$.

| Pestaña | Opción | Valor |
|-----------|------------------------|---------|
| Main | Use Region of Interest | Activar |
| ROI setup | Spectrometer Mode | Activar |
| | Start | 322 |
| | Height | 363 |

Una vez definida la ROI se procede a calibrar el monocromador. Se selecciona la pestaña **SPECTROGRAPH** y se le da click a a la opción **MOVE**. Una vez allí se selecciona la rejilla de difracción que se desea calibrar. Este modelo cuenta con 3 rejillas: 600, 1200 y 2400 $\frac{g}{mm}$. La primera tiene mayor rango espectral pero menor resolución mientras que la última tiene menor rango espectral pero mayor resolución. Después de seleccionar la rejilla en la opción **GRATING**, se añade el valor 0 en **MOVE TO** y se le da click a **OK**. Esto pondrá el monocromador en la posición donde el sensor recibe toda la luz de la fibra óptica sin dispersar. Hay que cuidar que el sensor no se sature al iluminarlo con la lámpara.

Ahora se selecciona la opción **CALIBRATE** del menú **SPECTROGRAPH** para que aparezca la ventana emergente **SPECTROGRAPH CALIBRATION**. Allí se selecciona la rejilla que se desea calibrar y se añaden los valores:

| Opción | Valor |
|-----------------------|---------------|
| Detector Pixel Width | 72.8 |
| Magnification | 1 |
| Grating Movement Mode | Slew (Faster) |

Una vez hecho esto se procedió a calibrar los parámetros: **Offset**, **Adjust** y **Dispersion**. El primer parámetro esta relacionado con el movimiento mecánico del monocromador. Suele ocurrir que al poner el monocromador en la posición cero y presionar el botón **FOCUS** aparece una gráfica con un pico de intensidad el cual representa la luz total que entra en la fibra óptica. Si se muestra una gráfica saturada hay que alejar la fuente del sistema recolector de luz para no dañar el sensor de la cámara. Si el centro del pico no está en la posición cero, el motor a pasos que mueve la rejilla está descalibrado. Para corregir esto se presiona el botón **OFFSET** de la ventana **SPECTROGRAPH CALIBRATION** y con ésto se abrirá la ventana **OFFSET**. Se presiona el botón **START OFFSET PROCEDURE** para que aparezca una gráfica con un pico de intensidad. Usando el puntero y el mouse se le da click al punto máximo y de inmediato en la ventana **OFFSET** aparecerá un valor en **ERROR**, medido en nm, el cual debe ser lo más cercano a cero para calibrar correctamente el motor.

A. CALIBRACIÓN DE LOS INSTRUMENTOS

Presionando el botón **CONTINUE** se repite el procedimiento anterior y disminuye el valor de **ERROR**. Hay que repetir esta acción hasta que el valor no pueda disminuirse más. Para finalizar el proceso se presiona el botón **OK**.

ADJUST es un parámetro que sirve para relacionar la posición de la rejilla del monocromador con la longitud de onda en nm. Para realizar la calibración se necesita usar el espectro de emisión atómico de una fuente conocida. En este caso se usó la línea 579.066 nm [65] de una lámpara de Hg-Ar. De la ventana **SPECTROGRAPH CALIBRATION** presionamos el botón **ADJUST** para acceder a la ventana correspondiente y en la parte de **REFERENCE WAVELENGTH** añadimos la línea de emisión de referencia. Posteriormente presionamos el botón **START ADJUST PROCEDURE** y al igual que como se hizo con el parámetro anterior aparecerá una ventana mostrando el pico de emisión en una posición cercana al valor de 579.066 nm. Con el puntero hay que presionar sobre el punto máximo de la gráfica y revisar el valor de **ERROR**. El procedimiento se debe repetir hasta que el valor de **ERROR** no se pueda minimizar más.

Finalmente, el parámetro **DISPERSION** es el que calibra la escala del eje de la longitud de onda para picos de intensidad lejanos a la posición central del monocromador. El programa está diseñado para calcular automáticamente la mejor combinación de valores de distancia focal, ángulo de inclusión y ángulo de detección, de tal modo que se minimiza el error. Para empezar a calibrarlo se presionó el botón **DISPERSION** de la ventana **SPECTROGRAPH CALIBRATION** y en la ventana emergente, en las secciones de **LOWER REFERENCE WAVELENGTH** y **HIGHER REFERENCE WAVELENGTH** se escribieron, respectivamente, los valores de las líneas 435.833 nm y 579.066 nm del Hg como referencia. Una vez hecho esto, se presionó el botón **START PROCEDURE** para que aparezca la primera gráfica de intensidad contra longitud de onda. Si todo está correcto el pico de emisión de 435.833 nm aparecerá a la izquierda de la pantalla y sólo hará falta posicionar el puntero en el máximo de intensidad y presionar el botón **CONTINUE TO STEP 2**. De otro modo habrá que reescribir el valor de **LOWER REFERENCE WAVELENGTH** y empezar el procedimiento de nuevo. En el paso 2 aparecerá el mismo pico de emisión pero ahora a la derecha de la pantalla. Se presiona sobre el máximo nuevamente y se le da click al botón **CONTINUE TO STEP 3**. En los pasos 3 y 4 se hace lo mismo que en los pasos 1 y 2 pero ahora con el máximo de 579.066 nm. Después de completar el paso 4 se presiona el botón **CALCULATE RESULTS** y automáticamente se calcularán y añadirán los valores de distancia focal, ángulo de inclusión y ángulo de detección. Una vez hecho esto, se presiona el botón **OK** para finalizar el proceso y finalizar la calibración del monocromador.

Bibliografía

- [1] De Giacomo A., Dell’Aglío M., Gaudiuso R., Koral C., and Valenza G. Perspective on the use of nanoparticles to improve LIBS analytical performance: nanoparticle enhanced laser induced breakdown spectroscopy (NELIBS). *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 31(8):1566–1573, 2016. [vii](#), [2](#), [50](#), [52](#)
- [2] De Giacomo A., Gaudiuso R., Koral C., Dell’Aglío M., and De Pascale O. Nanoparticle enhanced laser-induced breakdown spectroscopy of metallic samples. *Analytical Chemistry*, 85(21):10180–10187, 2013.
- [3] De Giacomo A., Gaudiuso R., Koral C., Dell’Aglío M., and De Pascale O. Nanoparticle enhanced laser induced breakdown spectroscopy: effect of nanoparticles deposited on sample surface on laser ablation and plasma emission. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 98:19–27, 2014. [50](#)
- [4] De Giacomo A., Koral C., Valenza G., Gaudiuso R., and Dell’Aglío M. Nanoparticle enhanced laser-induced breakdown spectroscopy for microdrop analysis at subppm level. *Analytical Chemistry*, 88(10):5251–5257, 2016. [2](#)
- [5] Rusak D.A., Anthony T.P., and Bell Z.T. Note: A novel technique for analysis of aqueous solutions by laser-induced breakdown spectroscopy. *Review of Scientific Instruments*, 86(11):116106, 2015.
- [6] Sherbini A.M. and Parigger C.G. Wavelength dependency and threshold measurements for nanoparticle-enhanced laser-induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 116:8–15, 2016. [vii](#), [50](#), [52](#)
- [7] Miziolek A.W., Palleschi V., and Schechter I. *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) Fundamentals and Applications*. Cambridge University Press, 2006. [1](#), [3](#), [4](#), [5](#), [6](#), [7](#)
- [8] Cremers D.A. and Radziemski L.J. *Handbook of Laser Induced Breakdown Spectroscopy*. John Wiley & Sons, West Sussex, England, 2006. [1](#), [9](#)

BIBLIOGRAFÍA

- [9] Zhong S., Zheng R., Lu Y., Cheng K., and Xiu J. Ultrasonic nebulizer assisted LIBS: a promising metal elements detection method for aqueous sample analysis. *Plasma Science and Technology*, 17(11):979, 2015. [1](#), [10](#), [11](#)
- [10] Haisch C., Liermann J., Panne U., and Niessner R. Characterization of colloidal particles by laser-induced plasma spectroscopy (LIPS). *Analytica Chimica Acta*, 346(1):23–35, 1997.
- [11] Sobral H., Sanginés R., and Trujillo Vázquez A. Detection of trace elements in ice and water by laser-induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 78:62–66, 2012. [11](#)
- [12] Yu X., Li Y., Gu X., Bao J., Yang H., and Sun L. Laser-induced breakdown spectroscopy application in environmental monitoring of water quality: a review. *Environmental Monitoring and Assessment*, 186(12):8969–8980, 2014. [1](#)
- [13] Chang R.K., Eickmans J.H., Hsieh W.F., Wood C.F., Zhang J.Z., and Zheng J.B. Laser-induced breakdown in large transparent water droplets. *Applied Optics*, 27(12):2377–2385, 1988. [1](#), [19](#)
- [14] Eickmans J.H., Hsieh W.F., and Chang R.K. Laser-induced explosion of H₂O droplets: spatially resolved spectra. *Optics Letters*, 12(1):22–24, 1987. [17](#), [18](#), [20](#)
- [15] Eickmans J.H., Hsieh W.F., and Chang R.K. Plasma spectroscopy of H, Li, and Na in plumes resulting from laser-induced droplet explosion. *Applied Optics*, 26(17):3721–3725, 1987. [20](#)
- [16] Zheng J.B., Hsieh W.F., Chen S.C., and Chang R.K. Temporally and spatially resolved spectroscopy of laser-induced plasma from a droplet. *Optics Letters*, 13(7):559–561, 1988.
- [17] Cahoon E.M. and Almirall J.R. Quantitative analysis of liquids from aerosols and microdrops using laser induced breakdown spectroscopy. *Analytical Chemistry*, 84(5):2239–2244, 2012. [20](#)
- [18] Diwakar P.K., Groh S., Niemax K., and Hahn D.W. Study of analyte dissociation and diffusion in laser-induced plasmas: implications for laser-induced breakdown spectroscopy. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 25(12):1921–1930, 2010.
- [19] Janzen C., Fleige R., Noll R., Schwenke H., Lahmann W., Knoth J., et al. Analysis of small droplets with a new detector for liquid chromatography based on laser-induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 60(7):993–1001, 2005. [1](#), [19](#), [20](#)
- [20] Esparza Alegría E. *Obtención de nanopartículas de oro por ablación láser en etanol*. Thesis, 2016. [9](#), [29](#), [31](#)

-
- [21] Valverde Alva M.A. *Producción de nanopartículas de plata en función de parámetros de la ablación láser en etanol*. Thesis, 2016. [9](#), [32](#)
- [22] Lazic V. and Jovićević S. Laser induced breakdown spectroscopy inside liquids: Processes and analytical aspects. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 101:288–311, 2014. [10](#), [13](#), [14](#), [51](#)
- [23] Silberberg M.S., Duran R., Haas C.G., and Norman A.D. *Chemistry: The molecular nature of matter and change*, volume 4. McGraw-Hill New York, 2006. [10](#)
- [24] Ito Y., Ueki O., and Nakamura S. Determination of colloidal iron in water by laser-induced breakdown spectroscopy. *Analytica Chimica Acta*, 299(3):401–405, 1995. [11](#)
- [25] Alamelu D., Sarkar A., and Aggarwal S.K. Laser-induced breakdown spectroscopy for simultaneous determination of Sm, Eu and Gd in aqueous solution. *Talanta*, 77(1):256–261, 2008. [12](#)
- [26] Sarkar A., Alamelu D., and Aggarwal S.K. Determination of thorium and uranium in solution by laser-induced breakdown spectrometry. *Applied Optics*, 47(31):G58–G64, 2008. [12](#)
- [27] Wang C., Liu J., Zhao N., Shi H., Lu C., Liu L., Ma M., Zhang W., Chen D., Zhang Y., et al. Enrichment of trace lead in water with graphite and measurement by laser-induced breakdown spectroscopy. *Zhongguo Jiguang(Chinese Journal of Lasers)*, 38(11):1115002–5, 2011. [12](#)
- [28] Chunlong S., Huan Z., Nanjing W., Dong L., Cuiping L., Lituo C., Jianguo M., et al. Measurement of trace heavy metal zinc in water by laser induced breakdown spectroscopy [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 1:023, 2012. [12](#)
- [29] Zhao F., Chen Z., Zhang F., Li R., and Zhou J. Ultra-sensitive detection of heavy metal ions in tap water by laser-induced breakdown spectroscopy with the assistance of electrical-deposition. *Analytical Methods*, 2(4):408–414, 2010. [12](#)
- [30] Rifai K., Laville S., Vidal F., Sabsabi M., and Chaker M. Quantitative analysis of metallic traces in water-based liquids by UV-IR double-pulse laser-induced breakdown spectroscopy. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 27(2):276–283, 2012. [12](#), [42](#)
- [31] Pu X.Y. and Cheung N.H. ArF laser induced plasma spectroscopy of lead ions in aqueous solutions: plume reheating with a second Nd: YAG laser pulse. *Applied Spectroscopy*, 57(5):588–590, 2003. [12](#)
- [32] Gordon R.J. and Fujimura Y. *Advances in Multi-photon Processes and Spectroscopy*, volume 19. World Scientific, 2010. [13](#)
-

- [33] Xiu L., Hong Y., He G.Q., and Wen M. The interaction between laser and water droplets. *Lasers in Engineering*, 16(5):381–391, 2006. [13](#), [17](#)
- [34] Alexander D.R., Barton J.P., Schaub S.A., and Holtmeier G.M. Nonlinear interaction of KrF laser radiation with small water droplets. *Applied Optics*, 30(12):1455–1460, 1991. [15](#)
- [35] Kafalas P. and Ferdinand A.P. Fog droplet vaporization and fragmentation by a 10.6 μ m laser pulse. *Applied Optics*, 12(1):29–33, 1973. [15](#)
- [36] Kafalas P. and Herrmann J. Dynamics and energetics of the explosive vaporization of fog droplets by a 10.6 μ m laser pulse. *Applied Optics*, 12(4):772–775, 1973. [15](#), [16](#)
- [37] Kostin V.V. and Chistyakova K. Explosion of water drop bombarded by a series of optical-radiation pulses. *Zh. Eksp. Teor. Fiz*, 66:1970–1972, 1974.
- [38] Prishivalko A.P. Vaporization and explosion of water droplets on exposure to radiation with inhomogeneous internal heat evolution. *Quantum Electronics*, 9(7):851–854, 1979.
- [39] Pendleton J.D. Water droplets irradiated by a pulsed CO₂ laser: comparison of computed temperature contours with explosive vaporization patterns. *Applied Optics*, 24(11):1631–1637, 1985. [16](#)
- [40] Wood C.F., Leach D.H., Zhang J.Z., Chang R.K., and Barber P.W. Time-resolved shadowgraphs of large individual water and ethanol droplets vaporized by a pulsed CO₂ laser. *Applied Optics*, 27(11):2279–2286, 1988. [16](#)
- [41] Pinnick R.G., Biswas A., Armstrong R.L., Jennings S.G., Pendleton J.D., and Fernandez G. Micron-sized droplets irradiated with a pulsed CO₂ laser: measurement of explosion and breakdown thresholds. *Applied Optics*, 29(7):918–925, 1990. [15](#)
- [42] Carls J.C. and Brock J.R. Explosion of a water droplet by pulsed laser heating. *Aerosol Science and Technology*, 7(1):79–90, 1987. [16](#)
- [43] Chitanvis S.M. High energy laser interactions with water droplets. *Applied Optics*, 24(21):3552–3556, 1985.
- [44] Chitanvis S.M. Explosion of water droplets. *Applied Optics*, 25(11):1837–1839, 1986.
- [45] Chitanvis S.M. Explosive vaporization of small droplets by a high-energy laser beam. *Journal of Applied Physics*, 62(11):4387–4393, 1987.
- [46] Carls J.C. and Brock J.R. Explosive vaporization of single droplets by lasers: comparison of models with experiments. *Optics Letters*, 13(10):919–921, 1988.

-
- [47] Carls J.C. and Brock R.J. Propagation of laser breakdown and detonation waves in transparent droplets. *Optics Letters*, 13(4):273–275, 1988.
- [48] Zardecki A. and Pendleton J.D. Hydrodynamics of water droplets irradiated by a pulsed CO₂ laser. *Applied Optics*, 28(3):638–640, 1989. [16](#)
- [49] Hsieh W.F., Zheng J.B., Wood C.F., Chu B.T., and Chang R.K. Propagation velocity of laser-induced plasma inside and outside a transparent droplet. *Optics Letters*, 12(8):576–578, 1987. [17](#)
- [50] Zhang J.Z., Lam J.K., Wood C.F., Chu B.T., and Chang R.K. Explosive vaporization of a large transparent droplet irradiated by a high intensity laser. *Applied Optics*, 26(22):4731–4737, 1987.
- [51] Zheng J.B., Hsieh W.F., Chen S.C., and Chang R.K. Laser-induced breakout and detonation waves in droplets. I. Experiments. *Journal of the Optical Society of America B*, 8(2):319–328, 1991.
- [52] Carls J.C., Seo Y., and Brock J.R. Laser-induced breakout and detonation waves in droplets. II. Model. *Journal of the Optical Society of America B*, 8(2):329–336, 1991.
- [53] Klein A.L., Bouwhuis W., Visser C.W., Lhuissier H., Sun C., Snoeijer J.H., et al. Drop shaping by laser-pulse impact. *Physical Review Applied*, 3(4):044018, 2015. [17](#)
- [54] Qian S.X., Snow J.B., and Chang R.K. Coherent raman mixing and coherent anti-stokes raman scattering from individual micrometer-size droplets. *Optics Letters*, 10(10):499–501, 1985. [17](#)
- [55] Snow J.B., Qian S.X., and Chang R.K. Stimulated raman scattering from individual water and ethanol droplets at morphology-dependent resonances. *Optics Letters*, 10(1):37–39, 1985. [17](#)
- [56] Courvoisier F., Boutou V., Favre C., Hill S.C., and Wolf J.P. Plasma formation dynamics within a water microdroplet on femtosecond time scales. *Optics Letters*, 28(3):206–208, 2003. [18](#)
- [57] Efimenko E.S., Malkov Y.A., Murzanev A.A., and Stepanov A.N. Femtosecond laser pulse-induced breakdown of a single water microdroplet. *Journal of the Optical Society of America B*, 31(3):534–541, 2014.
- [58] Geints Y.E. and Zemlyanov A.A. Phase explosion of a water drop by a femtosecond laser pulse: I. Dynamics of optical breakdown. *Atmospheric and Oceanic Optics*, 22(6):581–589, 2009. [18](#)
- [59] Geints Y.E. and Zemlyanov A.A. Phase explosion of a water drop by a femtosecond laser pulse. II. Thermodynamic paths of a fluid. *Atmospheric and Oceanic Optics*, 23(1):9–13, 2010.
-

BIBLIOGRAFÍA

- [60] Lindinger A., Hagen J., Socaciu L.D., Bernhardt T.M., Wöste L., Duft D., and Leisner T. Time-resolved explosion dynamics of H₂O droplets induced by femto-second laser pulses. *Applied Optics*, 43(27):5263–5269, 2004. [18](#), [19](#)
- [61] Al-Qadi S. and López C.R. Nanopartículas metálicas: oro. *Monografías de la Real Academia Nacional de Farmacia*, 2009. [21](#)
- [62] Tarasenko N.V., Butsen A.V., Nevar E.A., and Savastenko N.A. Synthesis of nanosized particles during laser ablation of gold in water. *Applied Surface Science*, 252(13):4439–4444, 2006. [21](#), [39](#)
- [63] García M.A. Surface plasmons in metallic nanoparticles: fundamentals and applications. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 44(28):283001, 2011. [21](#), [22](#), [23](#), [24](#), [25](#), [26](#), [27](#)
- [64] Miranda Martín del Campo J. Evaluación de la incertidumbre en datos experimentales, 2016. [41](#)
- [65] Kramida A., Ralchenko Y., Reader J., and NIST ASD Team. NIST Atomic Spectra Database version 5.3, 2015. [42](#), [62](#)
- [66] Hecht E. and Zajac A. *Óptica*. Addison Wesley Iberoamericana, Madrid, 2000. [49](#)
- [67] Valverde Alva M.A., García Fernández T., Villagrán Muniz M., Sánchez Aké C., Castañeda Guzmán R., Esparza Alegría E., Sánchez Valdés C.F., et al. Synthesis of silver nanoparticles by laser ablation in ethanol: a pulsed photoacoustic study. *Applied Surface Science*, 355:341–349, 2015. [51](#)
- [68] Sobral H., Villagrán Muniz M., and Bredice F. Energy balance in laser ablation of metal targets. *Journal of Applied Physics*, 98(8):083305, 2005. [52](#)
- [69] Ocean Optics. *OceanView Installation and Operation Manual*. Halma Company, 2013. [58](#)