

Tesis defendida por  
Jorge Arturo Rojas Santana  
y aprobada por el siguiente Comité

---

Dr. Anatoly Khomenko  
Director del Comité

---

Dr. Israel Rocha Mendoza  
Miembro del Comité

---

Dr. Andrey Simakov  
Miembro del Comité

---

Dra. Elena Tchaikina Kolesnikova  
Miembro del Comité

---

Dr. Horacio Soto Ortiz  
Miembro del Comité

---

Dr. Pedro Negrete Regagnon  
Coordinador  
Programa de Posgrado en Óptica

---

Dr. Jesús Favela Vara  
Director  
Dirección de Estudios de Posgrado

Febrero de 2014

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA Y DE EDUCACIÓN SUPERIOR  
DE ENSENADA**



---

Maestría en Ciencias  
en Óptica

---

Estudio de propiedades ópticas no lineales de nanorreactores basados en nanopartículas de metales nobles

Tesis

para cubrir parcialmente los requisitos necesarios para obtener el grado de  
Maestro en Ciencias

Presenta:

Jorge Arturo Rojas Santana

Ensenada, Baja California, México  
2014

Resumen de la tesis de Jorge Arturo Rojas Santana, presentada como requisito parcial para la obtención del grado de Maestro en Ciencias en Óptica con orientación en Óptica Física.

Estudio de propiedades ópticas no lineales de nanorreactores basados en nanopartículas de metales nobles

Resumen aprobado por:

---

Dr. Anatoly Khomenko

La dependencia del índice de refracción con la intensidad de la luz, conocido como efecto Kerr óptico, y la absorción no lineal de la luz tienen varias aplicaciones importantes, especialmente en los dispositivos que permiten controlar las señales ópticas ultrarrápidas. Por lo tanto, hay una amplia búsqueda de nuevos materiales con parámetros óptimos para aplicaciones específicas. La técnica de escaneo en Z (conocida en la literatura como Z-scan) es relativamente simple y fiable. Se ha mostrado que esta técnica permite distinguir entre efectos no lineales con diferentes mecanismos físicos investigando el tiempo de respuesta del medio óptico. Esto es importante para aplicaciones en que la señal tiene una alta frecuencia de repetición y alta potencia promedio. En este caso, la operación de un dispositivo con la respuesta ultrarrápida puede ser afectada por efectos lentos acumulativos como el efecto termo-óptico.

En el presente trabajo se desarrolló una metodología y un arreglo experimental totalmente automatizado que permiten monitorear la evolución temporal de la señal de Z-scan mediante la modulación del tren de pulsos de un láser de Ti:zafiro. Esto permitió estudiar las propiedades ópticas no lineales en suspensiones de nanopartículas con diferentes estructuras, separando y cuantificando las contribuciones a la no linealidad total del medio del efecto Kerr óptico ultrarrápido y el efecto termo-óptico acumulativo usando el tiempo de respuesta como parámetro de discriminación. Se investigaron experimentalmente suspensiones de nanopartículas de oro y tres muestras de nanopartículas de oro recubiertas con SiO<sub>2</sub> y un polímero. Estas últimas fueron fabricados en el Centro de Nanociencia y Nanotecnología, UNAM por el grupo del Dr. A. Simakov. Para todas las muestras se evaluó la contribución del efecto Kerr óptico y el efecto termo-óptico, así como la absorción no lineal.

El arreglo experimental desarrollado en el presente trabajo de tesis da una base para futuros estudios sobre las propiedades ópticas no lineales de tercer orden en suspensiones de nanopartículas y muestras sólidas y permite la búsqueda de materiales no lineales para diversas aplicaciones.

**Palabras clave: óptica no lineal, Z-scan, nanopartículas, efecto Kerr, absorción no lineal, efecto termo-óptico.**

Abstract of the thesis presented by Jorge Arturo Rojas Santana as a partial requirement to obtain the Master in Science degree in Optics with orientation Physical Optics.

Study of nonlinear optical properties of nanoreactors based on noble metal nanoparticles

Abstract approved by:

---

Dr. Anatoly Khomenko

The dependence of the refractive index on the light intensity, known as optical Kerr effect, and the non-linear absorption of light has several important applications especially in the devices for controlling the ultrafast optical signals. Thus there is a wide search for new materials with optimal parameters for specific applications. The Z-scan technique is relatively simple and reliable method for measuring of these parameters. It has been shown that this technique allows to distinguish between non-linear effects with different physical mechanisms investigating the response time of the optical medium. This is important for applications where the signal has a high repetition rate and high average power. In this case, the operation of a device with the ultrafast response can be affected by cumulative effects like slow thermo-optic effect.

In the present work, methodology and a fully automated experimental setup were developed that allows measuring of Z-scan signal temporal evolution using the modulated pulse train of Ti:sapphire laser. The experimental setup allowed us to investigate the nonlinear properties of suspension of nanoparticles with different structures, such as Au nanoparticles and three samples of Au nanoparticles coated with SiO<sub>2</sub> and polymer. The last samples were fabricated in the Center for Nanosciences and Nanotechnology, UNAM by the group of Dr. A. Simakov. The contributions of optical Kerr effect, thermo-optical effect and nonlinear absorption were measured for each samples.

The experimental setup that was developed in the present thesis work gives a basis for future studies on the nonlinear optical properties of the third order in suspensions of nanoparticles and solid samples and allows the search for nonlinear materials with optimal parameters for variety of applications.

**Keywords: nonlinear optics, Z-scan, nanoparticles, Kerr effect, non-linear absorption, thermo-optic effect.**

*A mis seres queridos*

## *Agradecimientos*

Aquí entendí que correr rápido para llegar a la meta a veces provoca que nos olvidemos de disfrutar el camino. Gracias a ustedes mis seres queridos por hacer cada día una aventura que vivir y alimentar mis deseos de ser mejor hombre tomando de ustedes su experiencia y ejemplo de vida.

## Contenido

Resumen español.....	ii
Resumen inglés.....	iii
Dedicatorias.....	iv
Agradecimientos.....	v
Lista de Figuras.....	viii
Lista de Tablas.....	xii
1. Introducción .....	1
1.1 Efectos ópticos no lineales.....	1
1.1.1 Planteamiento del problema .....	5
1.1.2 Objetivo .....	5
1.1.3 Alcances y limitaciones.....	6
1.2 Técnica de Z-scan .....	7
1.2.1 Z-scan abierto .....	8
1.2.2 Z-scan cerrado .....	9
1.2.3 Efecto termo-óptico .....	11
1.2.4 Efectos térmicos en Z-scan al emplear láseres con altas frecuencias de repetición.....	14
1.3 Nanorreactores basados en nanopartículas de Au.....	16
1.3.1 Plasmón localizado de superficie .....	17
2. Metodología .....	18
2.1 Fabricación de las nanopartículas de oro encapsuladas.....	18
2.2 Arreglo óptico para estudiar la evolución temporal de Z-scan en escala de nanosegundos.....	19
2.2.1 Caracterización de pulsos láser de <i>fs</i> por autocorrelación en interferencia .....	21
2.2.1.1 Autocorrelación en interferencia.....	22
2.2.1.2 Arreglo óptico para la medición de la autocorrelación en interferencia.....	23
2.2.1.3 LED como fotodetector.....	25
2.2.1.4 Control de movimiento para la compensación del camino óptico...	26
2.2.2 Modulación mecánica del tren de pulsos mediante un chopper .....	28
2.2.3 Medición de la cintura del haz.....	29
2.2.4 Control del movimiento de la muestra en experimentos de Z-scan .....	30
2.3 Captura de señales de Z-scan sin modulación del tren de pulsos .....	32
2.4 Captura de señales de Z-scan con modulación del tren de pulsos .....	34

3.	Resultados y discusión .....	37
3.1	Caracterización de las muestras .....	37
3.2	Arreglo óptico .....	38
3.2.1	Caracterización de pulsos de $fs$ .....	39
3.2.2	Parámetros experimentales para el desarrollo de Z-scan.....	41
3.3	Experimentos de Z-scan sin modulación del tren de pulsos .....	42
3.4	Experimentos de Z-scan con modulación del tren de pulsos .....	46
3.4.1	Señal de Z-scan que depende linealmente del tiempo.....	56
3.4.1.1	Análisis de la señal de Z-scan cerrado al tiempo cero.....	56
3.4.1.2	Análisis de la señal de Z-scan cerrado dependiente del tiempo.....	58
4.	Conclusiones y trabajo a futuro.....	61
	Referencias bibliográficas .....	64
	Apendice .....	68

## Lista de Figuras

Figura		Página
1	Haz láser de con perfil temporal y espacial gaussiano	7
2	Esquema del arreglo óptico de Z-scan	8
3	Efecto de autoenfocamiento al haber un cambio en el índice de refracción $\Delta n$ en ausencia de absorción no lineal.	9
4	Geometría para la descripción del efecto no lineal térmico.	11
5	Valores de la transmitancia pico y valle normalizados, medidos en posiciones $z$ prefocal y posfocal de la curva de transmitancia para $CS_2$ . (Gnoli, A., <i>et al.</i> , 2005, p. 4).	15
6	Dependencia temporal de la distancia entre pico valle normalizada ( $\Delta \zeta_{p-v} \rightarrow \Delta z_{pv}/z_0$ ). (Falconieri, M., 1999, p. 5).	16
7	Pasos en el proceso de la síntesis de nanorreactores.	18
8	Esquema del arreglo óptico para el desarrollo de Z-scan con resolución temporal de las señales.	20
9	Esquema del arreglo óptico para la autocorrelación en interferencia en base al arreglo óptico de Z-scan.	24
10	Autocorrelador y franjas de interferencia al compensar los caminos ópticos.	25
11	Interfaz del control de movimiento para la compensación de los caminos ópticos para el desarrollo de los experimentos de autocorrelación.	27
12	Chopper para modular el tren de pulsos.	28
13	Función escalón ideal para la modulación del tren de pulsos.	28
14	Arreglo óptico para medir la cintura del haz $2w_0$ .	29
15	Resultados de la medición del perfil del haz con diferentes frecuencias angulares $\omega_{ch}$ en el chopper.	29
16	Esquema del programa para el control de posición de la muestra y captura de datos en experimentos de Z-scan.	30
17	Diagrama de flujo para la captura continua de datos.	31

18	Interfaz para el control de movimiento de la muestra en experimentos de Z-scan.	32
19	Señales del tren de pulsos del láser resuelto capturadas simultáneamente.	33
20	Vista de la pantalla del osciloscopio al terminar Z-scan sin modulación del tren de pulsos.	34
21	Vista típica de la pantalla del osciloscopio con el tren de pulsos modulado capturado simultáneamente (señal roja y azul) para una posición de la muestra.	35
22	Pulsos resueltos en el osciloscopio con una frecuencia de muestreo de 2 GS/s.	35
23	Espectro de absorción e imágenes de TEM de nanopartículas de oro encapsuladas en sílice.	38
24	Curva experimental de autocorrelación en interferencia y espectro de emisión del láser con longitud de onda centrada en $\lambda = 805 \text{ nm}$ con $\tau_G = 120 \text{ fs}$ , $a = 5.5$ y $\lambda = 805 \text{ nm}$ .	40
25	Curva experimental de autocorrelación, usando un modulador electro-óptico y un polarizador de calcita.	41
26	Espectro de emisión del láser con longitud de onda está centrada en $\lambda = 835 \text{ nm}$ .	42
27	Curvas de Z-scan abierto y cerrado para la muestra C4 y C3 aplicando diferentes intensidades pico.	43
28	Señal promediada, cada punto representa el promedio de 100 máximos de la figura 13. Intensidad pico $I_0 = 884.9 \text{ GW/m}^2$ .	47
29	Muestra C4+. Evolución temporal de Z-scan abierto y cerrado.	47
30	Muestra C4+. a) Cortes de Z-scan cerrado y b) Z-scan abierto a diferentes tiempos.	48
31	Muestra C4+. Evolución en el tiempo de la diferencia pico valle $\Delta T_{pv}$ y el ajuste lineal.	50
32	Muestra C4. Evolución en el tiempo de diferencia pico valle $\Delta T_{pv}$ y ajuste lineal.	51
33	Muestra C4. Curvas de Z-scan en el tiempo $t = 12 \mu\text{s}$ para las intensidades pico $I_0$ .	52

34	Muestra C1D. Evolución en el tiempo de la diferencia pico valle $\Delta T_{pv}$ y ajuste lineal.	53
35	Muestra C3. Evolución en el tiempo de la diferencia pico valle $\Delta T_{pv}$ y ajuste lineal.	54
36	Muestra E1. Evolución en el tiempo de la diferencia pico valle $\Delta T_{pv}$ y el ajuste lineal.	54
37	Muestra C3 realizando los experimentos de z-scan operando el láser en continuo.	55

## Lista de tablas

Tabla		Página
1	Procesos típicos que producen cambios no lineales en el índice de refracción.	2
2	Propiedades térmicas y ópticas de líquidos.	12
3	Especificaciones del láser Trestles 100.	21
4	Parámetros experimentales de control.	42
5	Resultados de los experimentos de Z-scan usando láser de femtosegundos con alta frecuencia de repetición.	45
6	Parámetros de modulación por el chopper.	46
7	Parámetros de modulación por el chopper para eliminar el efecto de la lente térmica.	50
8	Resultados de la diferencia pico valle teórica ( $\Delta T_{pv}^{teo}$ ) y experimental ( $\Delta T_{pv}$ ).	57

## 1. Introducción

Se presenta el panorama del tema de investigación e hipótesis que llevan al planteamiento del problema, los objetivos, alcances y limitaciones del trabajo continuando con el formalismo de la técnica de escaneo en Z (conocida en la literatura como Z-scan) empleada para medir las propiedades ópticas no lineales del índice de refracción no lineal  $n_2$  y el coeficiente de absorción de dos fotones  $\beta$  (Sheik-Bahae, M., *et al.*, 1990). Se finaliza explicando qué es un nanorreactor.

### 1.1 Efectos ópticos no lineales

La óptica es la rama de la física que estudia el comportamiento y las propiedades de la luz, incluyendo sus interacciones con la materia, el desarrollo y construcción de los instrumentos que detectan o usan la luz para diferentes propósitos. (Parker, S. P., 1993).

La óptica no lineal es una rama de la óptica que comprende el estudio de las propiedades ópticas de la materia cuando dependen de la intensidad de la luz, esta dependencia es causada por fuerzas que distorsionan la posición, orientación y forma de los átomos o moléculas que constituyen la materia. La óptica no lineal tiene su origen después de la invención del láser al observarse por primera vez el fenómeno conocido como generación del segundo armónico en 1961 por Peter Franken. (Hecht, J., 2010 y Bloembergen, N., 2011).

La formulación de la óptica no lineal se fundamenta en la respuesta del medio al interactuar con un campo eléctrico  $E(t)$  dada por su polarización  $P(t)$ . Matemáticamente esta relación se representa por:

$$P = \epsilon_0 \chi^{(1)} E + \epsilon_0 \chi^{(2)} EE + \epsilon_0 \chi^{(3)} EEE + \dots, \quad (1)$$

el coeficiente  $\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12} F/m$  se conoce como la permitividad del vacío y  $\chi^{(n)} [m^{n-1}/V^{n-1}]$  como susceptibilidad óptica del medio donde  $n = 1, 2, 3, \dots$ , indica el orden de la susceptibilidad  $\chi$  que en general es un tensor con valores complejos.

El término  $\chi^{(1)}$  conocido como susceptibilidad lineal se relaciona con los fenómenos estudiados por la óptica lineal como la absorción lineal, la reflexión y refracción de la luz (Hecht E., & Zajac., A. 2003 y Fowles, G. R, 1989). En medios ópticos con  $\chi^{(2)} \neq 0$  tienen lugar los fenómenos de generación de segundo armónico, suma y diferencia de frecuencias, rectificación óptica, el efecto electro-óptico lineal y la fluorescencia paramétrica de tres fotones. Medios ópticos con  $\chi^{(3)} \neq 0$  presentan fenómenos como la generación de tercer armónico, fluorescencia paramétrica de cuatro fotones, el efecto Kerr, absorción de dos fotones, esparcimiento Raman estimulado, esparcimiento Brillouin estimulado y efecto Stark óptico. (Boyd, R. W., 2008).

Los materiales centrosimétricos como pueden ser líquidos, gases, sólidos amorfos y algunos cristales presentan  $\chi^{(2)} = 0$ . Los fenómenos estudiados en el presente trabajo de investigación son el efecto Kerr y la absorción no lineal que están ligados al término de susceptibilidad de tercer orden  $\chi^{(3)}$ .

Según el material no lineal y longitud de onda de la luz, el cambio en el índice de refracción puede ser asociado con diversos mecanismos físicos con tiempos de respuesta diferentes entre los cuales están la polarización electrónica de átomos y moléculas, orientación molecular y los efectos térmicos (ver tabla 1).

Tabla 1. Procesos típicos que producen cambios no lineales en el índice de refracción.

Proceso	$n_2$ ( $m^2/W$ )	$\chi^{(3)}$ ( $m^2/V^2$ )	Tiempo de respuesta (s)
Polarización electrónica	$10^{-20}$	$10^{-22}$	$10^{-15}$
Orientación molecular	$10^{-18}$	$10^{-20}$	$10^{-12}$
Efectos térmicos	$10^{-10}$	$10^{-12}$	$10^{-3}$

La polarización electrónica de átomos y moléculas se debe al desplazamiento de la nube electrónica de una partícula al irradiarla con luz muy intensa, comparable con el campo eléctrico que mantiene unida a la materia, dicho desplazamiento provoca un cambio en el índice de refracción ( $\Delta n$ ) el cual tiene un tiempo de respuesta ultrarrápido. Al cambio en el índice de refracción bajo este mecanismo se le conoce como efecto Kerr óptico conocido también como efecto electro-óptico cuadrático. En otras palabras, el efecto Kerr es la dependencia lineal del índice de refracción ( $n$ ) con la intensidad de la luz ( $I$ ), esto es

$$n = n_0 + n_2 I, \quad (2)$$

$n_2$  se conoce como índice de refracción no lineal,  $n_0$  índice de refracción lineal y el cambio de índice de refracción  $\Delta n$  queda expresado por

$$\Delta n = n_2 I. \quad (3)$$

De la ec. (3) se deduce que entre mayor sea  $n_2$  menor será la intensidad  $I$  aplicada para obtener cambio en el índice de refracción.

La orientación molecular consiste en la tendencia de las partículas por alinearse a la dirección del campo eléctrico aplicado, modificando la estructura interna del medio dando lugar al cambio en el índice de refracción. Los efectos térmicos se deben a que parte de la energía luminosa es absorbida por el material convirtiéndola en calor provocando un cambio en la temperatura ( $\tilde{T}_1$ ) que implica un cambio en el índice de refracción ( $\Delta n$ ) que puede aumentar o disminuir dependiendo de la estructura interna del material (ver sección 1.2.3). (Boyd, R. W., 2008).

El fenómeno de la absorción no lineal obedece una ecuación similar a la del efecto Kerr donde el coeficiente de absorción  $\alpha$  es proporcional a la intensidad

$$\alpha = \alpha_0 + \beta I, \quad (4)$$

$\alpha_0$  es el coeficiente de absorción lineal y  $\beta$  el coeficiente de absorción de dos fotones. Básicamente en la absorción de dos fotones los átomos o moléculas que conforman al medio son llevados a un estado excitado con un incremento de energía igual a la suma de la energía de dos fotones. El proceso de absorción de fotones puede extenderse a la absorción de más de dos fotones (absorción multifotón), esto implicaría que la ec. (4) debe considerar términos de orden superior como  $I^2$ ,  $I^3$ , etc.

La representación compleja de la susceptibilidad de tercer orden  $\chi^{(3)}$  en la ec. (1) es

$$\chi^{(3)} = Re(\chi^{(3)}) + i Im(\chi^{(3)}). \quad (5)$$

Se puede demostrar mediante la teoría clásica del electromagnetismo (Boyd, R. W., 1998) que  $\beta$  y  $n_2$  se relacionan con la susceptibilidad de tercer orden  $\chi^{(3)}$  de la forma

$$\beta = \frac{3}{2} \frac{k}{n_0^2 \epsilon_0 c} Im\{\chi^{(3)}\}, \quad (6)$$

$$n_2 = \frac{3}{4n_0^2 \epsilon_0 c} \text{Re}\{\chi^{(3)}\}. \quad (7)$$

donde  $k = \omega/c$  y se conoce como número de onda.

Hay gran interés en identificar materiales cuyas propiedades ópticas no lineales ( $n_2$  y/o  $\beta$ ) sean óptimas para aplicaciones en sensores ópticos, limitadores de intensidad, y diversos dispositivos para comunicaciones ópticas, procesamiento de información entre otras (Sutherland, R. L., 2003).

Un material no lineal apropiado para una aplicación como un conmutador fotónico está relacionado con su capacidad de generar un gran (del orden de  $\pi$  o superior) cambio de fase no lineal en la distancia de propagación ( $L$ ) correspondiente a una pérdida de intensidad en un factor de  $1/e$ . Para el caso de materiales irradiados con altas energías y que presentan absorción de un fotón ( $\alpha_0$ ) y dos fotones ( $\beta$ ), Zakery, A., & Elliott, S.R., (2003) exponen que el cambio de fase no lineal adquirido por un haz sometido a la absorción de dos fotones y con efecto Kerr, está dado por

$$\Delta\phi = \frac{2\pi n_2}{\lambda\beta} \ln[1 + \beta I(0)L],$$

de donde se define el factor de mérito de la absorción de dos fotones  $\mathfrak{S}$

$$\mathfrak{S} = \frac{\lambda\beta}{n_2}. \quad (8)$$

Para que el cambio de fase no lineal sea de  $2\pi$  o más grande,  $\mathfrak{S}$  tiene que ser del orden de la unidad o menor  $\mathfrak{S} \ll 1$  (Saleh, B. E. A., & Teich, M.C., 1991 y Zakery, A., & Elliott, S.R., 2003). En otras palabras el efecto Kerr debe ser mucho mayor que el efecto de la absorción de dos fotones ( $\lambda\beta \ll n_2$ ).

Actualmente existe un gran interés en el estudio de las propiedades ópticas no lineales ( $n_2$  y  $\beta$ ) de diversos materiales ópticos dopados con partículas de metales nobles de escala nanométrica, tales como oro, plata y platino. La respuesta óptica de las nanopartículas se rige por la excitación de resonancia del plasmón localizado de superficie (SPR en sus siglas en inglés) que depende del tamaño de la partícula, su forma y material del que está hecha, además del medio dieléctrico donde son soportadas. El plasmón localizado de superficie es la oscilación colectiva de los electrones de conducción en una nanopartícula (Maier, S. A., 2007). En estos materiales  $n_2$  y  $\beta$  pueden ser enormemente fortalecidas, debido al aumento

de los campos locales asociados con la resonancia del plasmón localizado de superficie (Danckwerts, M. & Novotny, L., 2007) lo cual hace interesante conocer la razón entre sus propiedades  $n_2$  y  $\beta$  dada por la ec. (8).

Para suspensiones de nanopartículas el cambio en el índice de refracción puede deberse a procesos no lineales como el efecto Kerr arriba descrito o por efectos térmicos.

Algunas técnicas experimentales para medir  $n_2$  y  $\beta$  son Z-scan, el mezclado degenerado de cuatro ondas (DFWM) (Graciano Armenta, G. A., 2011) y la interferometría no lineal (Sutherland, R. L., 2003). Desde el punto de vista experimental la técnica de Z-scan es una técnica simple y da la ventaja de poder conocer el signo del índice de refracción no lineal  $n_2$  (Sheik-Bahae, M., *et al.*, 1990). La técnica de Z-scan consiste en hacer el barrido de un material sobre el eje óptico de una lente que al enfocar un haz de luz láser con perfil espacial gaussiano crea una zona de alta intensidad en el plano focal, estimulando la respuesta óptica no lineal del material al pasar por ella. En el apéndice 1 se muestran resultados de algunos estudios con nanopartículas metálicas en suspensiones líquidas o sólidas usando el método de Z-scan.

Al emplear láseres con altas frecuencias de repetición (MHz) se permite investigar medios ópticos no lineales en regímenes que corresponden a unas aplicaciones importantes. Por ejemplo, en los interruptores completamente ópticos, donde el medio no lineal tiene que funcionar en condiciones de pulsos cortos con alta frecuencia de repetición. En este régimen, la alta velocidad de respuesta del medio asociada con efectos electrónicos ultrarrápidos, puede ser afectada por efectos lentos acumulativos como los térmicos, asociados al calentamiento del medio debido a la alta potencia promedio con que se irradia. Por lo tanto, en cualquier estudio de los medios no lineales para varias aplicaciones es extremadamente importante una separación de las contribuciones a la no linealidad total del medio entre los efectos lentos acumulativos y efectos no lineales ultrarrápidos.

### 1.1.1 Planteamiento del problema

Experimentos de Z-scan en suspensiones de nanoestructuras empleando un láser de Ti:zafiro con frecuencia de repetición de pulsos del orden de MHz, han mostrado una alta no linealidad óptica. La contribución dominante de su respuesta se asocia a los procesos lentos acumulativos como los térmicos. Por lo tanto resulta fundamental separar las contribuciones

a la no linealidad total del medio entre los efectos lentos acumulativos y los efectos no lineales ultrarrápidos involucrados. En varios trabajos se han propuesto modificaciones del método de Z-scan con el objetivo de separar las contribuciones de los efectos no lineales ultrarrápidos y lentos en los cuales de alguna manera esta medida la dependencia temporal de la respuesta no lineal del medio (Falconieri, M., Salvetti, G., 1999 y Gnoli, A., et al., 2005).

### 1.1.2 Objetivo

Desarrollar un arreglo óptico que permita monitorear la evolución temporal de la señal de Z-scan mediante la modulación del tren de pulsos de un láser de Ti:zafiro para estudiar las propiedades ópticas no lineales en suspensiones de nanopartículas con diferentes estructuras, separando las contribuciones a la no linealidad total del medio entre los efectos lentos acumulativos y los efectos no lineales ultrarrápidos involucrados.

#### Objetivos Específicos

- Automatizar el arreglo óptico para el desarrollo óptimo de pruebas de Z-scan.
- Desarrollar la metodología para la caracterización de pulsos de femtosegundos midiendo la duración de pulsos ( $\tau_p$ ) y su chirp ( $\alpha$ ).

### 1.1.3 Alcances y limitaciones

En este trabajo se presenta el desarrollo de un arreglo óptico y la metodología para realizar experimentos de Z-scan con resolución temporal de la señal, permitiendo discriminar las contribuciones a la no linealidad total del medio entre los efectos lentos acumulativos y los efectos no lineales ultrarrápidos.

Se diseñó un arreglo óptico que permite caracterizar pulsos de luz con duración de femtosegundos ( $fs$ ) sin hacer cambios significativos en la parte principal del arreglo óptico de Z-scan. La caracterización de los pulsos consiste en medir la duración de los pulsos del láser  $\tau_p$  y su chirp  $\alpha$ .

Con el arreglo óptico y la metodología desarrollados se estudiaron las propiedades ópticas no lineales en disulfuro de carbono ( $CS_2$ ), nanopartículas de Au encapsuladas en  $SiO_2$

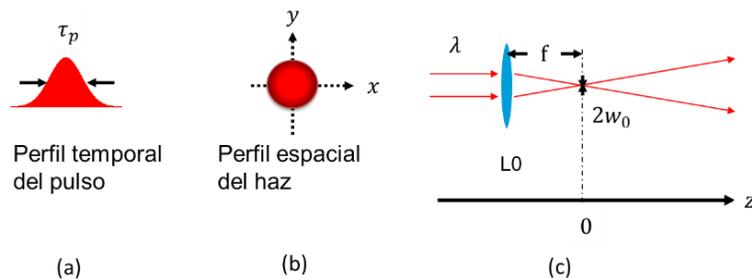
disueltas en alcohol con alta concentración y una solución acuosa de nanopartículas de oro. La variedad en las características de las muestras permitió explorar diversas situaciones experimentales, arrojando resultados que plantean una propuesta para identificar y caracterizar los efectos no lineales ultrarrápidos así como los efectos lentos acumulativos.

El arreglo óptico desarrollado es una herramienta que hace posible estudiar las propiedades ópticas no lineales de tercer orden en suspensiones de nanopartículas y muestras sólidas, con el propósito de determinar las estructuras con la no linealidad óptima para ciertas longitudes de onda de la luz.

## 1.2 Técnica de Z-scan

Z-scan es una técnica que permite medir la magnitud y el signo del índice de refracción así como el coeficiente de absorción no lineal de materiales ópticos.

Considerando un haz láser con perfil espacial gaussiano y pulsos de duración  $\tau_p$ , con longitud de onda  $\lambda$  enfocado por una lente (L0) de distancia focal  $f$ , donde el haz tiene una cintura  $2w_0$ , figura 1.



**Figura 1. Haz láser de a) perfil temporal gaussiano con duración del pulso  $\tau_p$  y b) perfil espacial gaussiano de ancho  $2w_0$  en f. c) Enfocamiento de luz láser por efecto de una lente.**

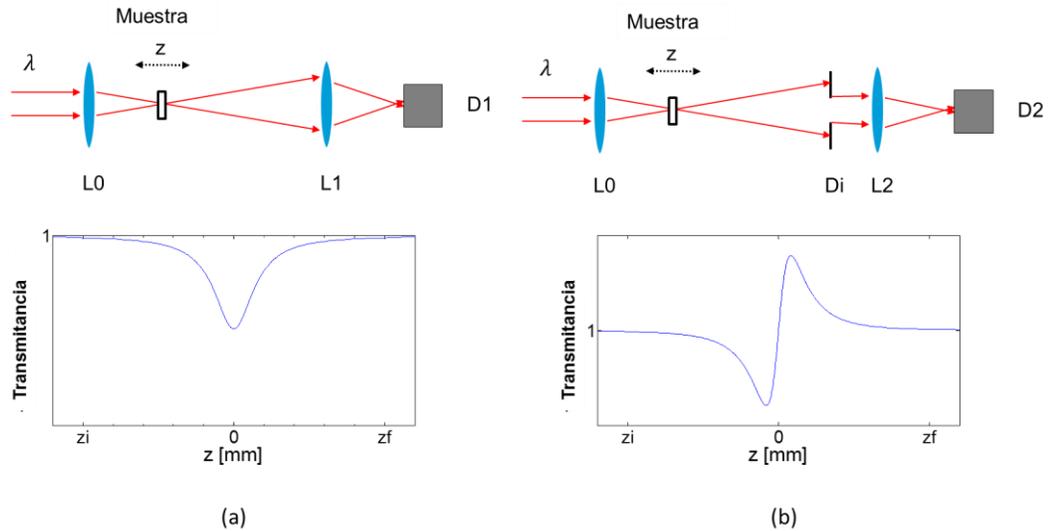
Se tiene una intensidad pico  $I_0$  en el foco de la lente ( $z = 0$ ) determinada por

$$I_0 = \frac{2\varepsilon_p}{\pi\tau_p w_0^2}, \quad (9)$$

$\varepsilon_p = P/f_r$  es la energía por pulso,  $P$  la potencia promedio y  $f_r$  la frecuencia de repetición del láser.

La idea de Z-scan radica en hacer el barrido de un material óptico de ancho  $L$  sobre el eje óptico “z” de una lente que genera una zona de alta intensidad de luz láser en el plano focal,

en este punto la intensidad pico es suficiente para estimular la respuesta óptica no lineal del material. Con el fin de despreciar el efecto de difracción dentro del medio no lineal, el ancho  $L$  del material debe ser menor a la longitud de difracción  $z_0$ , es decir  $L \ll z_0$  con  $z_0 = \pi w_0^2/\lambda$ . La captura de la señal de Z-scan se hace en dos configuraciones que se conocen como Z-scan abierto (figura 2a) y Z-scan cerrado (figura 2b).



**Figura 2. Esquema del arreglo óptico de a) Z-scan abierto y su curva característica debida a la absorción no lineal y b) Z-scan cerrado y curva característica debida al índice de refracción no lineal. L's lentes, Di diafragma y D's fotodetectores.**

Láseres que emiten pulsos con baja frecuencia de repetición del orden de Hz como uno de Nd :YAG no dan lugar a efectos térmicos acumulativos, en este caso las señales de Z-scan se asocian a efectos provocados por el efecto Kerr óptico ( $n_2$ ) y/o la absorción de dos fotones ( $\beta$ ). El formalismo para cuando no hay efectos térmicos acumulativos se presenta a continuación.

### 1.2.1 Z-scan abierto

Permite estudiar el cambio del coeficiente de absorción  $\Delta\alpha = \alpha - \alpha_0$  de la ec. (4). La figura 2a, ilustra cómo un haz de luz con perfil espacial gaussiano es enfocado por una lente L0 incidiendo la luz en la muestra. Cuando el material está en la posición “zi” se encuentra en el régimen de la óptica lineal, conforme se acerca a  $z = 0$  la intensidad va incrementándose estimulando la respuesta no lineal hasta llegar a un tope. La señal transmitida muestra que al entrar en el régimen no lineal se reduce la transmitancia, en otras palabras aumenta la

absorción de luz. Al correr el material a la posición “zf” ocurre el comportamiento inverso, pasando del régimen no lineal al lineal. La luz transmitida es colectada por la lente L1 hacia el detector D1.

Cuando el cambio en la absorción obedece la ecuación  $\Delta\alpha = \beta I$ ,  $\beta$  corresponde al coeficiente de absorción de dos fotones, si se observa un pico en lugar de un valle se trata de saturación por absorción. La ecuación para la transmitancia de Z-scan abierto está dada por:

$$T(z) = 1 - \frac{q_0}{2\sqrt{2}} \frac{1}{\left[1 + \frac{z^2}{z_0^2}\right]}, \quad (10)$$

con  $q_0 = \beta I_0 L_{\text{eff}} \ll 1$  y  $z_0 = \pi w_0^2 / \lambda$  longitud de difracción.  $L_{\text{eff}}$  es la longitud efectiva del material, se determina por

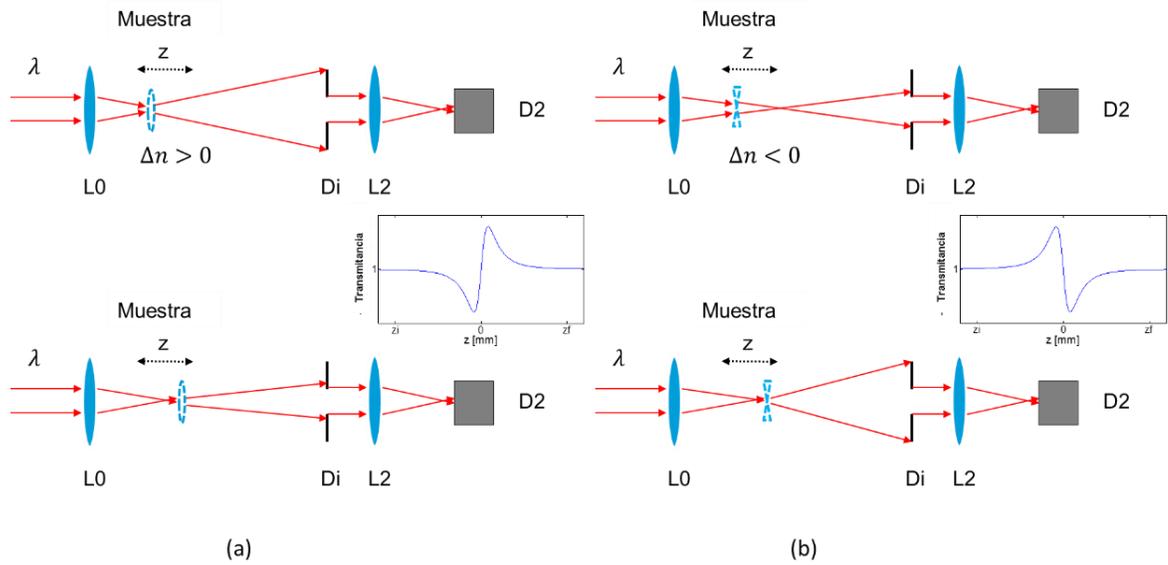
$$L_{\text{eff}} = \frac{1 - e^{-\alpha_0 L}}{\alpha_0}, \quad (11)$$

$\alpha_0$  es el coeficiente de absorción lineal del material. Si el tiempo de respuesta de  $\beta$  es mayor al del ancho del pulso el factor  $2\sqrt{2}$  en la ec. (10) se reemplaza por 2. En este caso la interpretación de  $\beta$  cambia (Van Stryland, E. W., & Sheik-Bahae, M., 1998).

### 1.2.2 Z-scan cerrado

Permite estudiar el cambio del índice de refracción no lineal  $\Delta n$ . En la figura 3a se observa el comportamiento de la curva de transmitancia, donde el haz gaussiano incidente induce un cambio en el índice de refracción  $\Delta n > 0$  provocando que el material se comporte como una lente positiva dentro del arreglo óptico.

Cuando el material se encuentra antes del plano focal de la lente L0 hay una mayor difracción de luz e implica una menor energía capturada por el detector (valle), en el plano focal de L0 la luz pasa sobre el eje óptico de la lente inducida en el material sin provocar efecto de difracción, al estar por delante de la distancia focal se reduce la divergencia de la luz llegando más energía al detector (pico). Para el caso en que  $\Delta n < 0$  se obtiene una curva pico valle (ver figura 3b).



**Figura 3. Efecto de autoenfocamiento al haber un cambio en el índice de refracción  $\Delta n$  en ausencia de absorción no lineal. a)  $\Delta n > 0$  el material se comporta como una lente positiva, curva valle-pico. b)  $\Delta n < 0$  el material se comporta como una lente negativa, curva pico-valle.**

La ecuación para la transmitancia de Z-scan cerrado es:

$$T(z, \Delta\phi_0) = 1 - \frac{4\Delta\phi_0 x}{(x^2 + 9)(x^2 + 1)}, \quad (12)$$

donde  $x = z/z_0$ ,  $z_0$  longitud de difracción y  $\Delta\phi_0$  es la diferencia de fase de la luz, dada por

$$\Delta\phi_0 = kn_2 I_0 L_{eff}. \quad (13)$$

La curva de transmitancia de Z-scan cerrado define el valor de la diferencia entre la transmitancia pico ( $T_p$ ) y valle ( $T_v$ ), esto es  $\Delta T_{pv} = T_p - T_v$ . El cambio del índice de refracción no lineal debido al efecto Kerr se calcula por (Sheik-Bahae, M., *et al.*, 1990)

$$\Delta n = \frac{\Delta T_{pv}}{0.406(1 - S)^{0.25} k L_{eff}}, \quad (14)$$

donde  $L_{eff}$  está determinada por la ec. (11),  $S$  es la fracción de luz que pasa por el diafragma Di y toma valores de 0 a 1, típicamente se trabaja con  $S = 0.4$ . El signo de  $n_2$  se determina por el orden del pico o valle en la curva de transmitancia.

La posición  $z$  en la que se encuentran el pico y el valle se relacionan con el orden del proceso no lineal. Cuando se tiene una respuesta no lineal por el efecto Kerr, la distancia entre pico valle ( $\Delta z_{pv}$ ) tiene proporción

$$\Delta z_{pv} \approx 1.7z_0, \quad (15)$$

para valores pequeños de  $\Delta\phi_0$ . El pico y valle son equidistantes a  $z = 0$  ( $\approx \pm 0.856z_0$ ).

Generalmente la medición del índice de refracción no lineal está acompañada por la absorción no lineal, esto ha incentivado el desarrollado de modelos que permiten conocer mediante un ajuste a los datos experimentales qué proceso de absorción no lineal tiene lugar en las mediciones (Gu *et al.*, 2010). Una división entre las señales obtenidas de Z-scan cerrado/abierto da como resultado una curva que se aproxima al caso en que la absorción no lineal es nula ( $\beta = 0$ ) y se simplifica determinar  $n_2$ .

### 1.2.3 Efecto termo-óptico

El efecto termo-óptico es el cambio en el índice de refracción ( $\Delta n$ ) debido al cambio de temperatura ( $\tilde{T}_1$ ), donde

$$\Delta n = \left( \frac{dn}{dT} \right) \tilde{T}_1, \quad (16)$$

y  $(dn/dT)$  se conoce como coeficiente termo-óptico.

El cambio de temperatura  $\tilde{T}_1$  obedece la ecuación de transmisión de calor

$$(\rho_0 C) \frac{\partial \tilde{T}_1}{\partial t} - \kappa \nabla^2 \tilde{T}_1 = \alpha \tilde{I}(r), \quad (17)$$

con  $\rho_0$  densidad,  $C$  capacidad calorífica por unidad de masa,  $\kappa$  conductividad térmica,  $\alpha$  coeficiente de absorción e  $\tilde{I}(r)$  intensidad, en la tabla 2 se muestran estas propiedades para algunos materiales. Resolviendo las ecs. (16) y (17) se obtiene el valor del índice de refracción en cualquier punto de la zona de influencia de la luz, al tener una dependencia espacial se considera como un efecto no local.

Considerando un haz con perfil gaussiano de radio  $R$  e intensidad pico  $I_0$  (la potencia del haz es  $P = \pi R^2 I_0$ ) que atraviesa un material de longitud  $L$  y coeficiente de absorción  $\alpha$ , el cambio de temperatura induce la formación de una lente que puede ser positiva o negativa según el signo de  $dn/dT$ , figura 4.

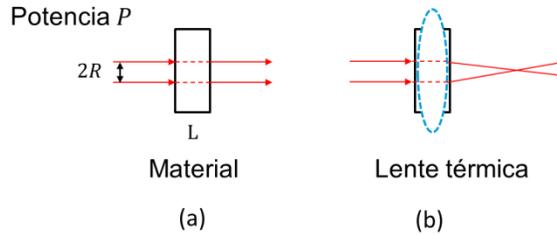


Figura 4. a) Geometría para la descripción del efecto no lineal térmico. b) Lente térmica inducida por el cambio de temperatura en el material.

La manifestación de los efectos térmicos es diferente para láseres emiten luz en continuo o que emiten pulsos.

Considerando el caso cuando  $\tilde{I}(r) = 0$  en la ec. (17), el tiempo  $\tau_c$  transcurrido hasta haberse establecido la temperatura  $T_1$  se estima haciendo las aproximaciones de  $\frac{\partial \tilde{T}_1}{\partial t} \rightarrow \frac{T_1}{\tau_c}$  y  $\nabla^2 \tilde{T}_1 \rightarrow \frac{T_1}{R^2}$  se obtiene que  $(\rho_0 C)T_1/\tau_c \approx \kappa T_1/R^2$  y por lo tanto

$$\tau_c \approx \frac{R^2}{D}, \quad (18)$$

donde  $D = \kappa/\rho_0 C$  se conoce como coeficiente de difusión. Los valores típicos de  $D$  van de  $(1 - 6) \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$  para líquidos y vidrios ópticos, considerando un haz enfocado con  $R = 40 \mu\text{m}$  y  $D = 6 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$  resulta  $\tau_c = 2.66 \text{ ms}$  que es el tiempo para establecer la temperatura  $T_1$ . Este tiempo es mucho más largo que la duración típica de un pulso producido por láseres.

Tabla 2. Propiedades térmicas y ópticas de líquidos<sup>1</sup>

Material	$\kappa$ [W/(mK)]	C [J/(gK)]	$\rho_0$ [g/cm <sup>3</sup> ]	$D * 10^{-7}$ [m <sup>2</sup> /s]	$n_0$	$\alpha_0$ [1/cm]	$dn/dT * 10^{-4}$ [1/K]	$v_s$ [m/s]
CS <sub>2</sub>	0.149	1	1.266	1.17	1.627	0.22	-8.09	1150
Agua	0.598	4.18	1	1.431	1.333	0.04	-0.91	1490
Alcohol	0.169	2.44	0.789	0.878	1.361	0.015	-4	1210
Acetona	0.161	2.17	0.79	0.937	1.359		-5.42	1190
Tolueno	0.131	1.71	0.867	0.886	1.496	0.003	-5.68	1170

<sup>1</sup> <http://ion.chem.usu.edu/~sbialkow/Research/Tablevalues.html>. Los valores de  $n_0$  y  $\alpha_0$  se tomaron de Kedenburg, S., *et. al.*, 2012.

Para el caso de láseres que emiten en continuo, cuando se ha alcanzado el estado estacionario  $\partial \tilde{T}_1 / \partial t \rightarrow 0$ , de la ec. (17) se obtiene

$$\nabla^2 \tilde{T}_1 = -\frac{\alpha \tilde{I}(r)}{\kappa}. \quad (19)$$

Tomando el caso en que  $\nabla^2 \tilde{T}_1 \rightarrow -T_1^{max}/R^2$  donde  $T_1^{max}$  es la temperatura máxima, sustituyendo en la ec. (19) se obtiene

$$T_1^{max} = \frac{\alpha R^2 I_0}{\kappa}, \quad (20)$$

donde  $I_0$  es la intensidad máxima en el centro del haz láser, sustituyendo ec. (20) en ec. (16) se obtiene

$$\Delta n = \frac{dn}{dT} \frac{\alpha R^2 I_0}{\kappa}, \quad (21)$$

considerando  $\Delta n = n_2^{ter} I_0$ , donde  $n_2^{ter}$  es el índice de refracción no lineal térmico

$$n_2^{ter} = \frac{dn}{dT} \frac{\alpha R^2}{\kappa}. \quad (22)$$

Los efectos térmicos generalmente son los dominantes para láseres que emiten en continuo.

En el caso de láseres que emiten pulsos  $\nabla^2 \tilde{T}_1 \rightarrow 0$ , de la ec. (17) se obtiene

$$\frac{\partial \tilde{T}_1}{\partial t} = \frac{\alpha \tilde{I}(r)}{\rho_0 C}, \quad (23)$$

y aproximando  $\partial \tilde{T}_1 / \partial t \rightarrow T_1^{max} / \tau_p$ , donde  $\tau_p$  es la duración del pulso

$$T_1^{max} = \frac{\alpha F^{max}}{\rho_0 C}, \quad (24)$$

donde  $F^{max} = \tau_p I_0$  que representa la fluencia máxima. Análogo a la obtención de la ec. (22), el índice de refracción no lineal inducido por un pulso del láser debido al efecto térmico es

$$n_2^{Te} = \frac{dn}{dT} \frac{\alpha \tau_p}{\rho_0 C}. \quad (25)$$

El tiempo para disipar el calor absorbido de un pulso se estima por

$$t_{dis} = \frac{R}{v_s}, \quad (26)$$

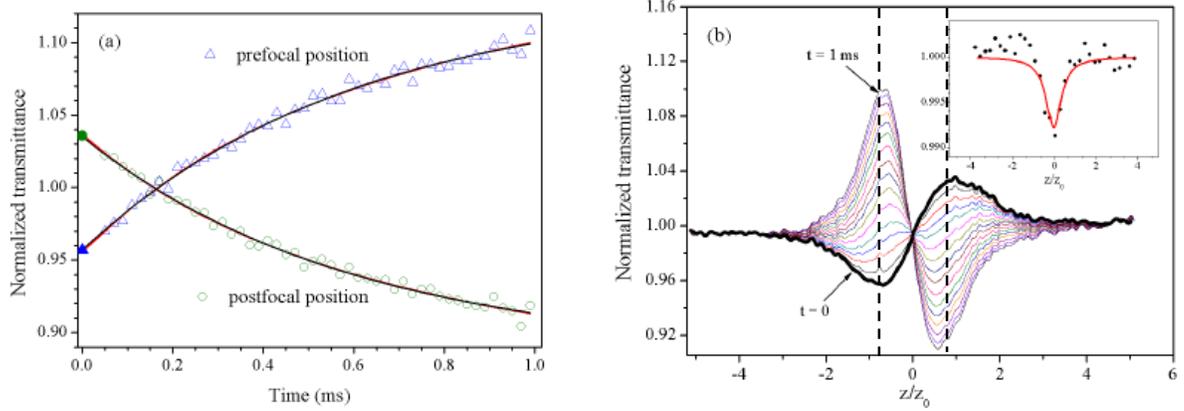
donde  $v_s$  es la velocidad del sonido. Por tanto cuando un material es irradiado con un láser pulsado donde el tiempo entre pulso y pulso es menor que  $t_{dis}$  el material acumula el efecto del calentamiento. (Boyd, R. W., 2008).

Por ejemplo, tomando los datos de la tabla 2 para el Etanol y considerando una intensidad pico  $I_0 = 884.9 \text{ GW/m}^2$ ,  $R = 40 \text{ }\mu\text{m}$  y  $\tau_p = 140 \text{ fs}$ . Calculando 1) el índice de refracción no lineal inducido por un láser que emite en continuo, de la ec. (22)  $n_2^{ter} = -5.68 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{W}$  y 2) el índice de refracción no lineal inducido por un pulso del láser que se debe al efecto térmico, de la ec. (25)  $n_2^{Te} = -4.435 \times 10^{-23} \text{ m}^2/\text{W}$  y de la ec. (26) el tiempo para disipar el calor  $t_{dis} = 34 \text{ ns}$ . Por lo tanto para un láser con frecuencia de repetición de los pulsos de  $f_r = 80 \text{ Mhz}$  que corresponde a un tiempo entre pulso y pulso de  $12.5 \text{ ns}$  tendrá lugar la acumulación del efecto de calentamiento.

#### 1.2.4 Efectos térmicos en Z-scan al emplear láseres con altas frecuencias de repetición

Experimentos de Z-scan empleando láseres con altas frecuencias de repetición (MHz), presentan efectos ópticos no lineales como el efecto Kerr y el efecto termo-óptico. El monitoreo de la evolución temporal de la señal de Z-scan mediante la modulación del tren de pulsos abre la posibilidad de estudiar la dinámica de las señales y distinguir las diferentes contribuciones a la no linealidad total de un material en función de su tiempo de respuesta como lo demuestra Gnoli, A., *et al.* (2005).

Según la literatura ha sido posible medir el índice de refracción no lineal y el coeficiente de absorción no lineal debido a efectos electrónicos ultrarrápidos, al usar láseres pulsados con altas frecuencias de repetición ( $f_r$ ) mediante la modulación mecánica del tren de pulsos en sustancias transparentes como el  $\text{CS}_2$  (Falconieri, M., Salvetti, G., 1999 y Gnoli, A., *et al.*, 2005). El comportamiento de la evolución temporal de la señal de Z-scan para el  $\text{CS}_2$  reportada por Gnoli, A., *et al.* (2005) se muestra en la figura 5, donde el  $\text{CS}_2$  tiene un cambio en el índice de refracción de  $\Delta n > 0$  (valle pico) para los primeros instantes y coincide con los registros en la literatura (ver apéndice 1), en tiempos posteriores  $\Delta n < 0$  que se debe a los efectos térmicos.



**Figura 5. (a) Valores de la transmitancia pico y valle normalizados, medidos en posiciones  $z$  prefocal y posfocal de la curva de transmitancia para  $\text{CS}_2$ . Los símbolos abiertos son los datos experimentales. Rojo y negro muestran las curvas de ajuste usando la ecuación. (27). (b) perfiles Z-scan en diferentes tiempos. En el recuadro, el perfil de Z-scan abierto (puntos) y su ajuste (línea roja). (Gnoli, A., *et al.*, 2005, p. 4).**

El modelo del efecto termo-óptico presentado por Falconieri, M., (1999) da una descripción de la dependencia temporal de Z-scan para el caso general de absorción multifotón. La intensidad de la señal normalizada que puede ser experimentalmente medida como una razón entre la señal de Z-scan cerrado/abierto calculada despreciando términos  $\vartheta^2$ , es

$$Z(x, t) = \frac{I(x, t)}{I(x, 0)} = 1 + \frac{\vartheta(q)}{q} \frac{1}{(1 + x^2)^{q-1}} \quad (27)$$

$$\times \tan^{-1} \left( \frac{2qx}{[(2q + 1)^2 + x^2] \frac{\tau_c(x)}{2qt} + 2q + 1 + x^2} \right),$$

donde  $x$  es la posición normalizada de la muestra  $x = z/z_0$ ,  $\tau_c$  es el tiempo característico  $\tau_c = \sqrt{1 + x^2}/4D$ , con  $D$  el coeficiente térmico de difusión el cual tiene valores de  $(1 - 6) \times 10^{-3} \text{cm}^2/\text{s}$  en líquidos y vidrios ópticos (ver tabla 2),  $q$  es el orden del proceso de absorción (1, 2, 3, etc.) y

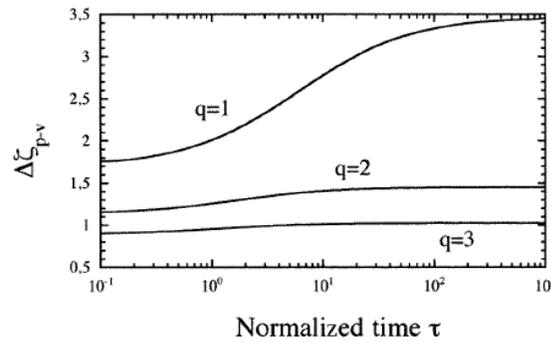
$$\vartheta(q) = kL \frac{qh\nu H(q) N \sigma f_r}{2\pi\kappa} \frac{dn}{dT} \left( \frac{2}{\pi w_0^2} \right)^{q-1}, \quad (28)$$

con  $\kappa$  conductividad térmica,  $h\nu$  energía por fotón ( $J$ ),  $N$  densidad de los centros de absorción ( $\text{cm}^{-3}$ ),  $\sigma$  sección eficaz de la absorción multifotón ( $\text{cm}^{2q} \text{s}^{q-1}$ ),  $f_r$  frecuencia de repetición del laser,  $k$  número de onda de la luz,  $L$  longitud de la muestra. El término  $N\sigma$  está relacionado con el coeficiente de absorción lineal  $\alpha_0 = N\sigma$  y de dos fotones  $\beta = 2N\sigma/h\nu$ . En la ec. (28)

$$H(q) = \int P_{ph}^q(t) dt, \quad (29)$$

con intervalo de integración sobre la duración del pulso.  $P_{ph}(t)$  ( $s^{-1}$ ) es la distribución temporal del flujo de fotones ( $s^{-1}$ ) de un pulso láser.  $P(t)$  es proporcional a la potencia del pulso.

La ec. (27) permite calcular numéricamente la diferencia de transmitancia pico valle ( $\Delta T_{pv}$ ) y la posición de la transmitancia mínima y máxima así como su dependencia en el tiempo donde el comportamiento depende del orden de  $q$  como se muestra en la figura 6.



**Figura 6. Dependencia temporal de la distancia entre pico y valle normalizada ( $\Delta\zeta_{p-v} \rightarrow \Delta z_{pv}/z_0$ ). Procesos de absorción lineal ( $q = 1$ ), dos fotones ( $q = 2$ ) y tres fotones ( $q = 3$ ). (Falconieri, M., 1999, p. 5).**

En el caso de absorción lineal ( $q = 1$ ), se muestra que en los primeros instantes la distancia entre pico y valle  $\Delta\zeta_{p-v}(\tau = 0) \rightarrow 1.7$  y para tiempos mayores  $\Delta\zeta_{p-v}$  crece. Se puede observar en la figura 5b que la separación entre pico y valle es  $\Delta\zeta_{p-v}(t = 0) \rightarrow 1.7$  y  $\Delta\zeta_{p-v}(t = 1 \text{ ms}) \rightarrow 1.5$ . En la sección 3.4.1.2 se explica esta teoría para el análisis de la señal de Z-scan dependiente del tiempo en nuestros resultados experimentales.

### 1.3 Nanorreactores basados en nanopáticas de Au

Los nanorreactores consisten en nanopáticas de metales encapsuladas en esferas dieléctricas huecas. Estas estructuras son de gran interés en química en el área de catálisis ya que conforman un espacio a nivel nanométrico (1 – 100 nm) donde el proceso catalítico tiene lugar siendo la nanopática el agente activo en el nanorreactor (Simakov, A., et al., 2013).

En óptica los materiales con nanopartículas metálicas se han estudiado extensamente debido a la alta respuesta de su susceptibilidad no lineal de tercer orden ( $\chi^{(3)}$ ) asociada a los efectos de la resonancia del plasmón localizado de superficie (SPR por sus siglas en inglés Surface Plasmon Resonance) que tienen lugar por la escala nanométrica.

### 1.3.1 Plasmón localizado de superficie

La interacción de un campo eléctrico con una superficie metálica produce una oscilación colectiva del gas de electrones, a este fenómeno se le conoce como plasmón. Cuando las dimensiones de una partícula metálica ( $a$ ) son mucho menores que la longitud de onda ( $\lambda$ ) de la luz con que interactúa, tiene lugar el efecto de los plasmones localizados de superficie que son excitaciones no propagantes de la oscilación colectiva de los electrones de conducción al entrar en resonancia con la frecuencia de oscilación de un campo eléctrico ( $E$ ), usualmente a frecuencias ópticas (Sönnichsen, C., 2001).

Cuando se cumple que  $a < b < \lambda$  donde  $b$  es la distancia entre nanopartículas, la descripción de las propiedades ópticas lineales del medio se puede hacer por la teoría de Maxwell-Garnett (Ung, T., *et al.*, 2001, Averitt, *et al.*, 1999, Muller, O., *et al.*, 2013). La SPR está en función del tamaño y forma de la nanopartícula así como del ambiente en que se encuentre. Las nanopartículas metálicas, particularmente de oro y plata presentan bandas de absorción en la región del visible  $530nm$  y  $440nm$  respectivamente (Muller, O., *et al.*, 2013, Ung, T., *et al.*, 2001, Mao, Z., *et al.*, 2009, Shahriari, *et al.*, 2010), las cuales son gobernadas por la resonancia del plasmón de superficie.

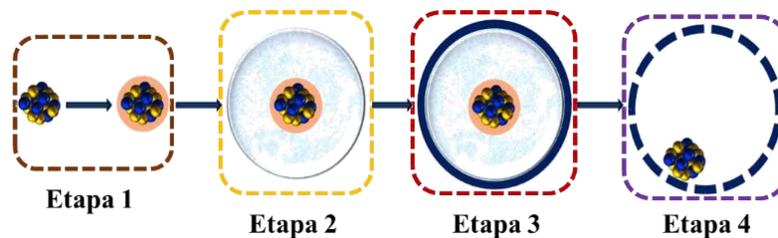
Desde el punto de vista de la óptica, un problema que se tiene al trabajar con suspensiones de nanopartículas es su inestabilidad al agruparse en cúmulos modificando sus características físicas como el tamaño y forma (Noguez, C., 2007) y en consecuencia se tiene una inestabilidad en sus propiedades ópticas. Las nanopartículas encapsuladas (ver figura 7) son buena opción para evitar su aglomeración y mantener sus propiedades ópticas brindando un mayor control en las características del material óptico. Por otro lado, suponemos que las nanopartículas encapsuladas no sufren cambios al ser expuestas a altas intensidades de luz necesarias en la técnica de Z-scan. En el presente trabajo de investigación se desarrollarán los experimentos de Z-scan con  $CS_2$ , nanopartículas de Au encapsuladas en  $SiO_2$  disueltas en alcohol con alta concentración y una solución de nanopartículas de oro.

## 2. Metodología

En este capítulo se presentan los pasos para la síntesis de las muestras de nanopartículas de Au encapsuladas en SiO<sub>2</sub> disueltas en alcohol (etiquetadas como C1D, C3 y C4). Así mismo se muestra el arreglo óptico que permite desarrollar experimentos de Z-scan con resolución temporal y la caracterización de pulsos de *fs*. Se incluyen instrucciones de los programas computacionales desarrollados para manipular el equipo automatizado en el arreglo óptico para la captura de datos.

### 2.1 Fabricación de las nanopartículas de oro encapsuladas

Las nanoestructuras empleadas en esta investigación corresponden a la etapa 2 de la síntesis de los nanorreactores (ver figura 7) y fueron fabricadas en el Centro de Nanociencia y Nanotecnología (CNyN, UNAM, Ensenada, México) por el grupo del Dr. Andrey Simakov.



**Figura 7. Pasos en el proceso de la síntesis de nanorreactores.** En la etapa 1 la nanopartícula tiene un tamaño de (12-15) nm y la capa de polímero es muy pequeña (~2 nm), se muestra con color rosa. En la etapa 2 la capsula de sílice tiene espesor de ~45 nm. En la etapa 4 el núcleo está libre en el interior, en la literatura se conoce como el *yolk-shell*.

La síntesis de los nanorreactores parte de la preparación de nanopartículas de oro y son recubiertas por un polímero con la finalidad de evitar su aglomeración (etapa1). Posteriormente, las nanopartículas son encapsuladas con un precursor de sílice a través del método Stober que provoca que el sílice tienda a formar esferas (etapa 2). La esfera sirve como plantilla para que un segundo precursor de óxido pueda adherirse en su superficie y obtener así una segunda capa de óxido (etapa3). Después, la muestra obtenida es calcinada con la finalidad de transformar a los precursores de los óxidos a óxidos metálicos y degradar el polímero, propiciándose la formación de poros. Finalmente, el sílice es removido por su

tratamiento en una base fuerte dando como resultado una estructura hueca que contiene en su interior a una nanopartícula libre (etapa 4), figura. 7.

La formación de las nanopartículas encapsuladas (etapa 2) se corroboró mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM por sus siglas en inglés) y han sido etiquetadas como C1D, C3 y C4.

La preparación de las muestras para los experimentos con Z-scan consistió en disolver las nanoestructuras (C1D, C3 y C4) en alcohol colocadas en una cubeta de cuarzo de  $L = 1 \text{ mm}$  de espesor a una transmitancia lineal del 50% para una longitud de onda de  $\lambda = 835 \text{ nm}$ .

La solución acuosa de nanopartículas de oro etiquetada como E1 fue proporcionada por el grupo de la Dra. Elena Tchaikina Kolesnikova del departamento de óptica de CICESE con una transmitancia del 86% para una longitud de onda de  $\lambda = 835 \text{ nm}$ .

La caracterización óptica de las muestras se hizo obteniendo su espectro de absorción lineal empleando un espectrógrafo (marca StellarNet Inc. modelo EPP2000). Las imágenes de TEM y los espectros de absorción de las muestras se presentan en la sección 3.1.

En base a la ley de Beer-Lambert el coeficiente de absorción lineal  $\alpha_0$  puede obtenerse por la ec. (30).

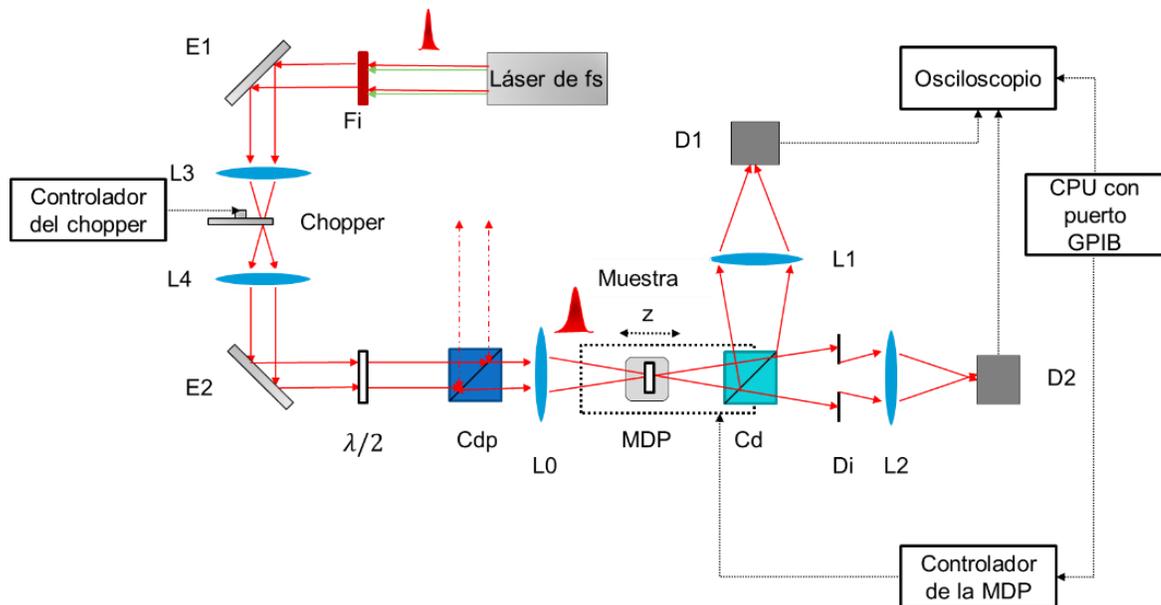
$$\alpha_0 = -\frac{1}{L} \ln \left( \frac{I_f}{I_i} \right) \quad (30)$$

donde  $I_f/I_i$  se define como la transmitancia con  $I_i$  intensidad incidente,  $I_f$  intensidad al recorrer la distancia  $L$ . De la ec. (30) se calculó el coeficiente de absorción lineal  $\alpha_0 = 6.93 \text{ cm}^{-1}$  para las muestras con C1D, C3 y C4. Para la muestra E1 se tiene  $\alpha_0 = 1.508 \text{ cm}^{-1}$ .

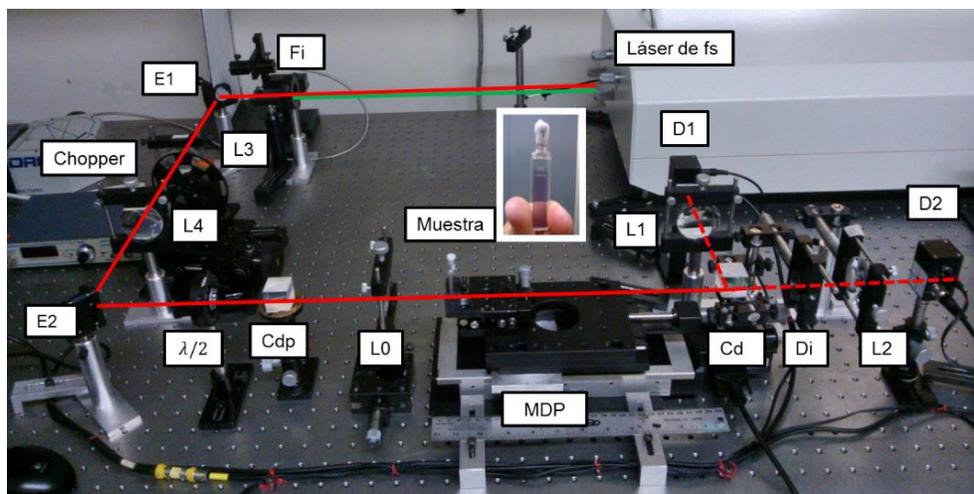
## 2.2 Arreglo óptico para estudiar la evolución temporal de Z-scan en escala de nanosegundos

El arreglo óptico desarrollado en el presente trabajo de tesis se presenta en la figura 8. En esta figura el filtro (Fi) a la salida del láser filtra el haz de bombeo ( $\lambda = 532 \text{ nm}$ ) que escapa de la cavidad del láser. A la salida del láser la duración de los pulsos es  $\tau_p < 100 \text{ fs}$ , el haz es direccionado hacia la lente (L0) de distancia focal  $f = 10 \text{ cm}$  pasando por el arreglo telescópico formado por L3-chopper-L4 cuya función es modular el haz de luz, la placa retardadora  $\lambda/2$  y el cubo divisor polarizado (Cdp) permiten variar la potencia del haz medida

con un promediador de potencia (marca OPHIR Laserstar) después de la lente L0. La muestra es movida por una montura desplazadora con motor de pasos (MDP, marca Newport modelo UTS150PP) controlada por un controlador de movimiento (marca Newport modelo ESP301) a través de una computadora personal (CPU). La luz transmitida es dividida por un cubo divisor 50/50 (Cd) y enfocada hacia los fotodetectores (D1 y D2) por las lentes (L1 y L2) de distancia focal  $f = 8\text{cm}$ . El intervalo  $z$  es barrido por el sistema de movimiento computarizado mientras el sistema de detección captura la señal de cada posición  $z$  que es almacenada en la memoria del osciloscopio.



(a)



(b)

Figura 8. a) Esquema del arreglo óptico para el desarrollo de Z-scan. b) Vista real del arreglo óptico. Fi filtro, E's espejos, L's lentes, placa retardadora  $\lambda/2$ , Cdp cubo divisor polarizado, MDP montura desplazadora con motor de pasos, Cd cubo divisor, Di diafragma, D1 y D2 fotodetectores para Z-scan abierto y cerrado, CPU computadora.

Para la adquisición de los datos experimentales y su procesamiento fue utilizado un osciloscopio digital (marca Lecroy modelo WaveRunner 6zi) con ancho de banda de hasta 4GHz. Como fotodetectores D1 y D2 fueron utilizados fotodiodos marca EOT modelo ET-2020 con tiempo de respuesta  $< 1.5ns$  y área activa de diámetro 2.55mm. El sistema de detección permitió medir la intensidad de cada pulso por separado, pero no permitió analizar su forma temporal (ver figura 22).

Como parte del control de los parámetros experimentales se caracterizaron los pulsos de femtosegundos ( $fs$ ) del láser que de acuerdo a la literatura se les ubica en el régimen de pulsos ultracortos. Se define a un “pulso” como un paquete de ondas electromagnéticas oscilando a una frecuencia y el calificativo de “ultracorto” parte de que la duración del pulso es muy pequeña en comparación a la escala de tiempos del fenómeno en estudio (Diels, J., & Rudolph, W., 2006).

### 2.2.1 Caracterización de pulsos láser de $fs$ por autocorrelación en interferencia

El láser empleado en el presente trabajo es uno de Ti:zafiro (marca Del Mar Photonics modelo Trestles 100) el cual opera bajo el régimen de mode-locking generando pulsos de  $fs$ . Las especificaciones del láser se muestran en la tabla 3.

Tabla 3. Especificaciones del láser Trestles 100

Láser	Ti: zafiro
Rango espectral de sintonización	$\lambda = 780 - 850nm$
Frecuencia de repetición	$f_r = 80 - 90MHz$
Duración del pulso	$\tau_p < 100fs$

Los pulsos de  $fs$  cambian notablemente su duración y forma al pasar por elementos ópticos como lentes, placas retardadoras y cubos divisores, debido a la dispersión cromática de los materiales ópticos de que están hechos. (Efimov, A. M., 1995). Por esta razón la caracterización de los pulsos en el plano donde se desarrolla el fenómeno en estudio resulta importante para el control de los parámetros experimentales.

Para este fin se utilizó el método de autocorrelación en interferencia, también conocido como autocorrelación de fase que permite conocer la duración de los pulsos  $\tau_p$ , la modulación de la frecuencia conocida en la literatura como chirp y su perfil temporal. Estos parámetros caracterizan a un pulso (French, P. M. W., 1995, Walmsley I. A., & Dorrer C., 2009 y Diels, J., & Rudolph, W., 2006).

La duración de los pulsos de  $fs$  es tan corta que sale del tiempo de respuesta de cualquier fotodetector actual, por lo que no es posible conocer sus características usando uno directamente. La caracterización de los pulsos en el plano de la muestra permite conocer el efecto de los elementos ópticos en el arreglo óptico (ver figura 9) y el efecto de agregar nuevos elementos ópticos. El sistema óptico para la autocorrelación desarrollado permite caracterizar de forma rápida y fiable los pulsos de femtosegundos, sin hacer cambios significativos en la parte principal del arreglo óptico de Z-scan.

Para controlar la estabilidad de los parámetros de los pulsos se hace uso de su espectro de tal manera que en caso de presentar cambios se reajusta el láser. Para controlar el espectro de la luz emitida por el láser se utilizó un espectrógrafo marca Oriel modelo 77400. A continuación se presenta la teoría de la autocorrelación en interferencia y el arreglo óptico para su desarrollo.

### 2.2.1.1 Autocorrelación en interferencia

La señal que se obtiene por el método de la autocorrelación en interferencia  $S(\tau)$  está dada por la ec. (31)

$$S(\tau) = \int_{-\infty}^{\infty} |\{E(t) + E(t - \tau)\}|^2 dt, \quad (31)$$

donde  $E(t)$  es la amplitud del campo eléctrico del pulso y  $\tau$  es un tiempo de retraso entre pulsos. Suponiendo que el pulso tiene un perfil temporal gaussiano para  $E(t)$  y un chirp lineal  $a$ , la amplitud del campo eléctrico del pulso es

$$E(t) = E_0 \exp \left[ -(1 + ia) \left( \frac{t^2}{\tau_G^2} \right) \right] \exp[i\omega t], \quad (32)$$

donde  $E_0$  es la amplitud pico del campo eléctrico,  $\omega$  la frecuencia central del pulso dada por  $\omega = 2\pi c/\lambda$  y  $\tau_G$  es un parámetro que se relaciona con la duración del pulso  $\tau_p$  el cual esta

definido por el criterio del ancho total a la mitad del máximo (FWHM, full width at half maximum) del perfil de intensidad  $|E(t)|$  por la expresión (Diels, J., & Rudolph, W., 2006).

$$\tau_p = \sqrt{2\ln 2}\tau_G. \quad (33)$$

Sustituyendo la ec. (32) y su variante para  $E(t - \tau)$  en la ec. (31) y resolviendo la integral se obtiene

$$S(\tau) = |E_0|^4 \left\{ 1 + 2\exp\left[-\left(\frac{\tau^2}{\tau_G^2}\right)\right] + \exp\left[(1 + a^2)\left(\frac{\tau^2}{\tau_G^2}\right)\right] \cos(2\omega\tau) \dots \right. \\ \left. + 4\exp\left[-\frac{a^2 + 3}{4}\left(\frac{\tau^2}{\tau_G^2}\right)\right] \cos\left[\frac{a}{2}\left(\frac{\tau^2}{\tau_G^2}\right)\right] \cos(\omega\tau) \right\}. \quad (34)$$

La ec. (34) representa la señal de autocorrelación en interferencia  $S(\tau)$  de un pulso con perfil temporal gaussiano y un chirp lineal. La figura 24b muestra una curva para  $S(\tau)$ . Tomando en cuenta que  $\omega = 2\pi\nu_p$ , el ancho de banda de frecuencias del pulso  $\Delta\nu_p$  al nivel FWHM afectado por el chirp lineal  $a$  se obtiene por la ecuación:

$$\Delta\nu_p = \frac{2\ln 2}{\pi\tau_p} \sqrt{1 + a^2}, \quad (35)$$

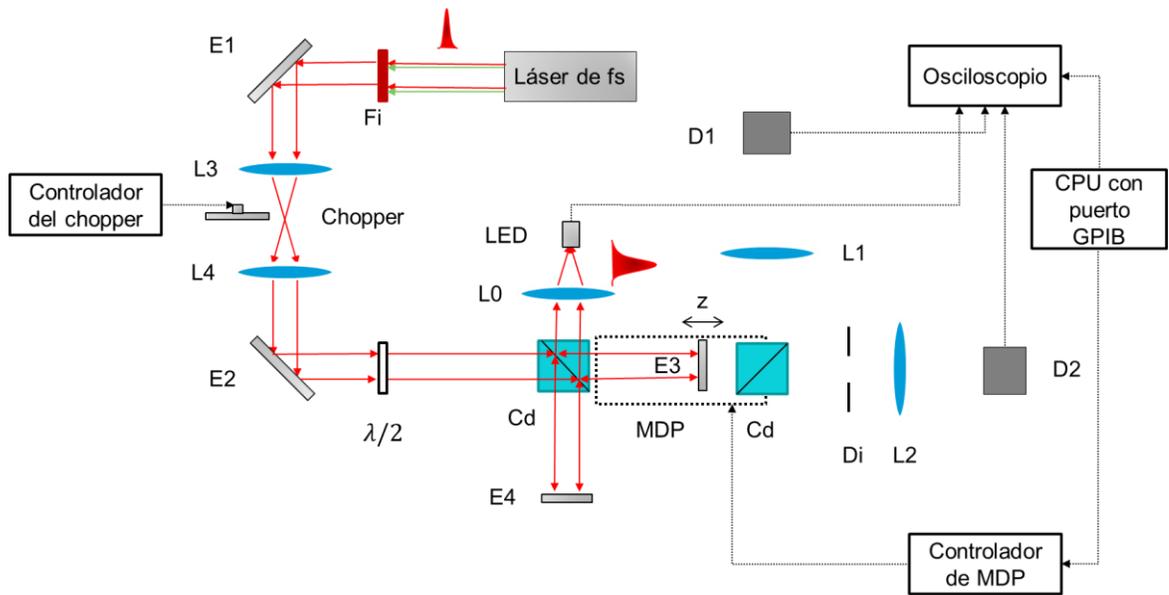
y el ancho espectral del pulso  $\Delta\lambda$  esta dado por

$$\Delta\lambda = \frac{\lambda^2\Delta\nu_p}{c}. \quad (36)$$

En la ec. (35) el efecto del chirp lineal  $a$  provoca un ensanchamiento del  $\Delta\nu_p$  respecto al caso límite cuando  $a = 0$  conocido como límite por la transformada de Fourier.

### 2.2.1.2 Arreglo óptico para la medición de la autocorrelación en interferencia

Para realizar la autocorrelación en interferencia se desarrolló un arreglo óptico midiendo de forma rápida y fiable  $\tau_p$  y  $a$  sin hacer cambios significativos en la parte principal del arreglo óptico de Z-scan. El arreglo óptico del autocorrelador se muestra en la figura 9.



**Figura 9.** Esquema del arreglo óptico para la autocorrelación en interferencia en base al arreglo óptico de Z-scan (ver figura 8). La posición del LED es el equivalente al plano de la muestra en los experimentos de Z-scan. Fi filtro, E's espejos, L's lentes, placa retardadora  $\lambda/2$ , Cd cubo divisor, MDP montura desplazadora con motor de pasos, Cd cubo divisor (50/50), Di diafragma, D1 y D2 fotodetectores para Z-scan abierto y cerrado, CPU computadora.

A la salida del láser se filtra el haz de bombeo ( $\lambda = 532 \text{ nm}$ ) que escapa de la cavidad con Fi. Eventualmente entre Fi y el láser se coloca un modulador electro-óptico (MEO, marca Quantum Technology, Inc. modelo 21-LA) y un polarizador de calcita (Pol) de 1.5cm de ancho para ver su influencia en el cambio de las características de los pulsos en el plano de la muestra (posición del LED). El cubo divisor Cd (50/50) genera dos réplicas del haz que recorren una longitud de camino óptico determinado por la posición de los espejos E3 y E4. La posición del E3 induce un retardo o adelanto del pulso  $\tau$ , esto implica que la posición  $z$  central del espejo corresponde a una distancia en que los caminos ópticos  $\overline{CdE4}$  y  $\overline{CdE3}$  son iguales. La lente L0 enfoca el patrón de interferencia en el área activa de un LED el cual está conectado al osciloscopio donde se observa la señal de autocorrelación en interferencia  $S(\tau)$ .

### 2.2.1.3 LED como fotodetector

Se ha propuesto el fenómeno de absorción de dos fotones en dispositivos semiconductores como medio para realizar el proceso de autocorrelación. Los dispositivos utilizados en este caso incluyen fotodetectores comerciales, diodos luminiscentes (LEDs) e incluso diodos láser, que son en general sumamente económicos y fáciles de usar en comparación con otros

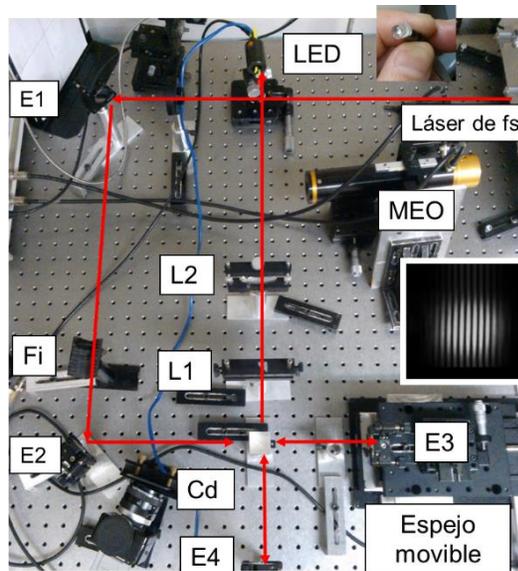
dispositivos no lineales (Reid, D.T., et al., 1997, Takagi, Y., *et al.*, 1992, García Arthur, *et al.*, 2003).

Básicamente un LED emite luz al aplicarle un campo eléctrico lo suficientemente grande para que los electrones puedan vencer el gap de su medio activo llevándolos a un estado excitado para después decaer y emitir fotones con energía  $E_g$ . Este proceso puede ocurrir a la inversa, es decir, al irradiar el medio activo con fotones de energía mayor que  $E_g$  se puede establecer un flujo de electrones y por tanto una señal eléctrica. En base a este principio el LED opera como un fotodiodo lineal. Si los fotones con que se irradia el medio activo del LED tienen una energía  $E_p < E_g$ , es necesaria la absorción de dos o más fotones para excitar un electrón. Para la absorción de dos fotones es necesario que

$$\frac{E_g}{2} < E_p < E_g. \quad (37)$$

El LED implementado en este trabajo emite en rojo  $\lambda = 630 \text{ nm}$ , para este tipo de LEDs el medio activo puede ser GaAsP que tiene un gap de  $E_g = 1.97 \text{ eV}$ . Al emitir el láser entre  $\lambda = 780 - 850 \text{ nm}$  la energía por fotón es  $E_p = 1.46 \text{ eV} - 1.59 \text{ eV}$ . Por lo tanto este LED satisface la condición de la ec. 37. Utilizar un LED como fotodetector da grandes ventajas, entre ellas su asequibilidad y el precio muy bajo.

Una vista del arreglo óptico real se presenta en la figura 10.



**Figura 10. Autocorrelador y franjas de interferencia al compensar los caminos ópticos. MEO modulador electro-óptico, Fi filtro, Cd cubo divisor (50/50), E's espejos, L's lentes.**

El nivel de precisión con que debe ser armado el autocorrelador de la figura 10, radica en que pulsos de unos  $100 \text{ fs}$  de duración espacialmente equivalen a unos  $30 \mu\text{m}$ , esto hace que en la práctica resulte complicado posicionar a E3 donde el intervalo  $z$  de movimiento permita observar la señal de autocorrelación  $S(\tau)$ . Para facilitar esta tarea se aprovecharon las características de la montura desplazadora y se desarrolló un software para el control de movimiento del espejo E3 con el fin de determinar el intervalo  $z$  de movimiento para obtener la señal de autocorrelación  $S(\tau)$ . A continuación se presentan sus detalles.

#### 2.2.1.4 Control de movimiento para la compensación del camino óptico

Un punto muy importante para el desarrollo de los experimentos de autocorrelación se centran en el control de movimiento para la compensación de los caminos ópticos (ver figura 10) lo cual fue posible aprovechando la montura desplazadora con que se realizan los experimentos de Z-scan, para ello se desarrolló un software que permite el control de movimiento del espejo E3.

El software escrito para Matlab 6.5 y versiones superiores establece comunicación entre el Osciloscopio-CPU-Controlador de la MDP mediante un puerto GPIB (General Purpose Interface Bus por sus siglas en inglés) usando una tarjeta de adquisición de datos marca NI modelo AT-GPIB/TNT (Plug and Play). En base al trabajo de Eneas Nicolas (2009), se desarrolló la interfaz que se presenta en la figura 11.

El software permite explorar y seleccionar el intervalo  $z$  donde la diferencia entre los caminos ópticos ( $\Delta L$ ) se compensa, en la práctica esto se constata cuando se observan franjas de interferencia en una pantalla colocada entre el L2 y LED (ver figura 10). Con este objetivo el software permite mover de forma versátil el espejo E3 asignando las posiciones “Inicial”, “Final” buscando observar la interferencia. El botón “Mover” inicia el recorrido de E3 a la “Velocidad” indicada que puede ser de  $0.003 - 20 \text{ mm/s}$ .

Al activar el botón “Capturar” el recorrido del espejo E3 inicia. El retardo o adelanto entre los pulsos que recorren los caminos  $\overline{CdE4}$  y  $\overline{CdE3}$  queda determinado por el tiempo  $\tau = \Delta L/c$ . Al ir compensándose la diferencia de camino óptico ( $\Delta L \rightarrow 0$ ) se logra obtener la señal de autocorrelación  $S(\tau)$  que es capturada en el osciloscopio.

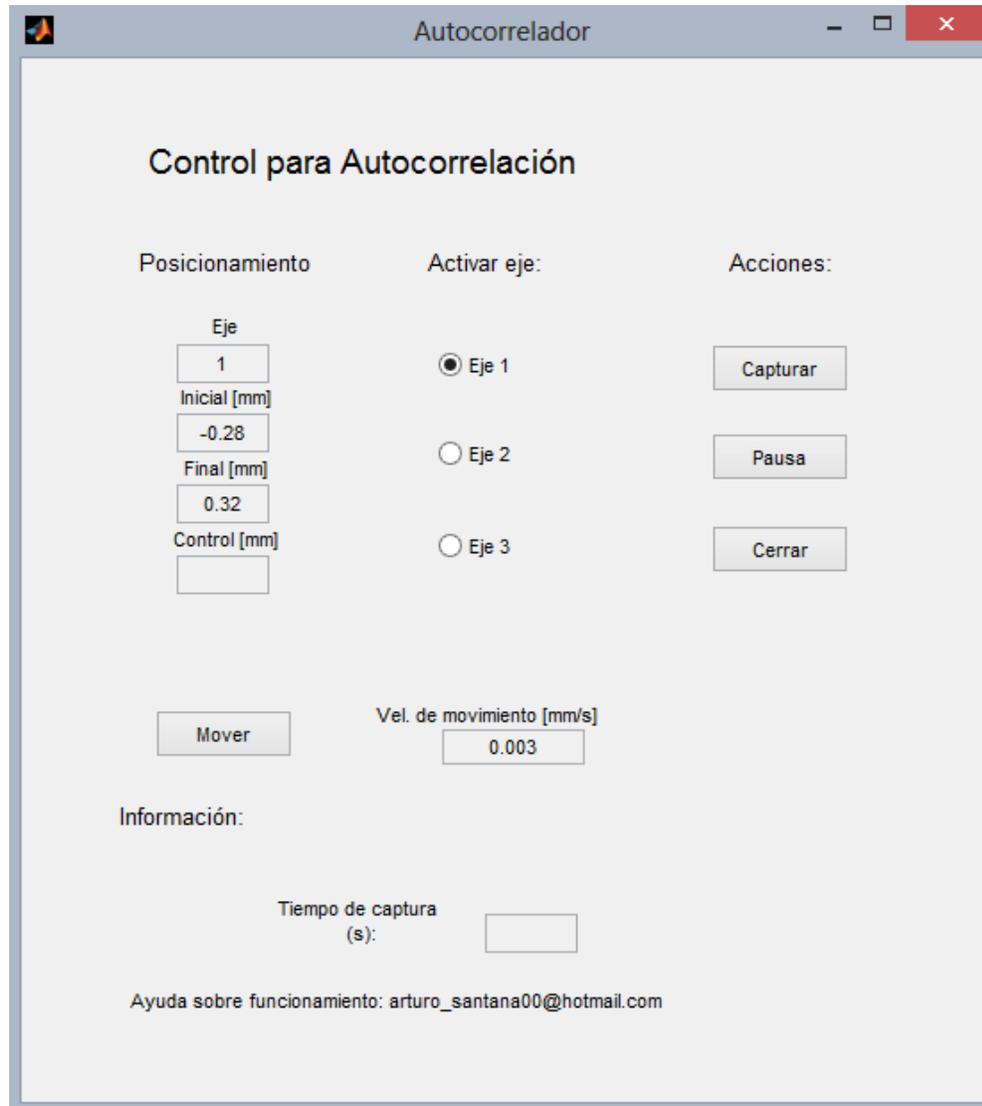


Figura 11. Interfaz del control de movimiento para la compensación de los caminos ópticos para el desarrollo de los experimentos de autocorrelación.

En la sección 3.2.1 se reporta que la duración de los pulsos es  $\tau_p = 141\text{fs}$ . Al usar el modulador electro-óptico y un polarizador de calcita la duración de los pulsos es  $\tau_p = 471\text{fs}$ . De acuerdo a la ec. (20), usar el modulador electro-óptico y el polarizador de calcita implica que la intensidad pico  $I_0$  en el punto focal de la lente L0 se reducirá un factor de aproximadamente de 3.3 respecto al caso de no usarlos, por lo que consideramos poco conveniente modular el tren de pulsos con el modulador electro-óptico y se decidió implementar la modulación mecánica del tren de pulsos mediante un chopper.

## 2.2.2 Modulación mecánica del tren de pulsos mediante un chopper

La modulación del tren de pulsos permite monitorear la evolución temporal de la señal de Z-scan con el fin de estudiar las propiedades ópticas no lineales separando las contribuciones a la no linealidad total del medio.

Un chopper consiste en un disco con una abertura que gira a frecuencia angular ( $\omega_{ch}$ ) definiendo un tiempo de irradiación ( $t_{irr}$ ) y relajación ( $t_{rel}$ ) del material, figura 12. El chopper utilizado en este trabajo es de la marca SRS modelo SR540.

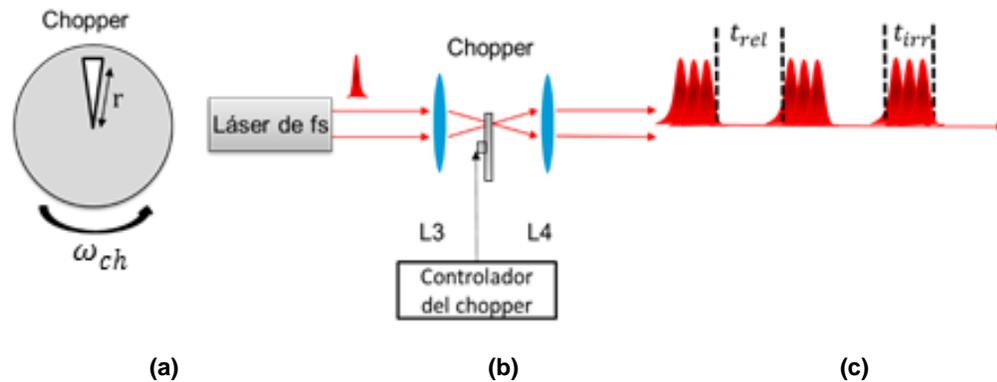


Figura 12. a) Chopper para modular el tren de pulsos. b) Chopper en el camino óptico de del tren de pulsos, L3 y L4 lentes. c) Modulación del tren de pulsos.

Bajo este mecanismo, la modulación del tren de pulsos no puede ser considerada como una tipo escalón ya que toma cierto tiempo para que el chopper permita que el haz láser pase totalmente ( $t_{ch}$ ). Se determinó como cero virtual cuando la amplitud de la señal ha alcanzado el 50% del voltaje promedio, figura 13.

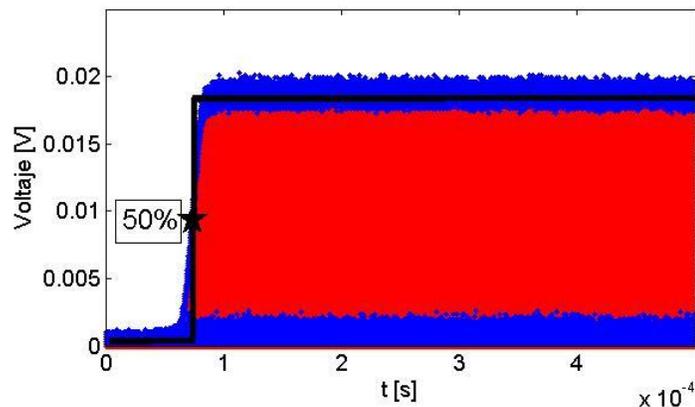


Figura 13. Función escalón ideal para la modulación del tren de pulsos (en negro). Oscilograma del tren de pulsos para medir el tiempo en que el haz láser pasa totalmente a través del chopper ( $t_{ch}$ ). En el caso mostrado  $t_{ch} \approx 20 \mu s$ .

La curva en azul (guiada por la función escalón) está formada por la amplitud máxima de cada pulso resuelto, el fondo rojo constituye puntos para la resolución de los pulsos (se presenta en detalle en la figura 22).

Otro parámetro importante en la parte del arreglo óptico es la cintura del haz que incide en la muestra.

### 2.2.3 Medición de la cintura del haz

Para la medición de la cintura del haz en el punto focal ( $f$ ) de la lente L0 (ver figura 8), se montó el chopper por detrás de L0, figura 14.

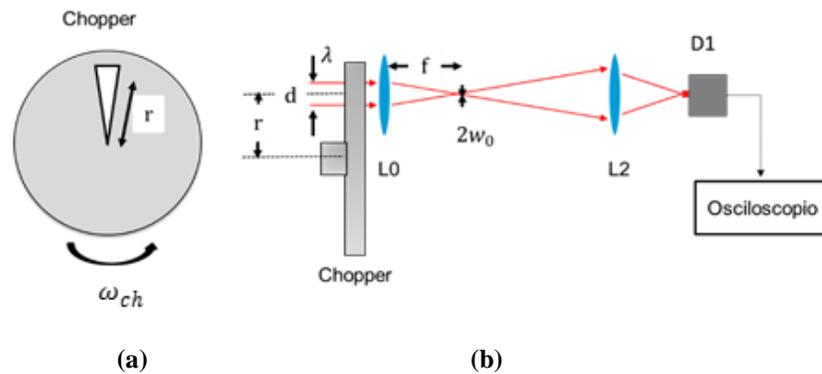


Figura 14. Arreglo óptico para medir la cintura del haz  $2w_0$ . El haz láser incide en L0 con un ancho  $d$ .

Al activar el chopper a una frecuencia angular  $\omega_{ch}$  el haz de luz es obstruido permitiendo detectar con el osciloscopio el tiempo que se tarda para obtener la señal máxima, figura 15.

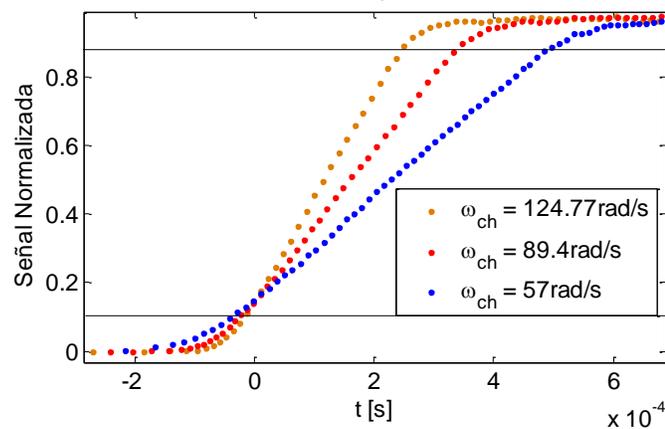


Figura 15. Resultados de la medición del perfil del haz con diferentes frecuencias angulares  $\omega_{ch}$  en el chopper. Tiempo que se tarda para obtener la señal máxima  $t_{ch} = 263.64 \mu s, 379.2 \mu s$  y  $527.6 \mu s$  en orden descendente para las  $\omega_{ch}$ .

La figura 15 implica que se ha recorrido una distancia  $d = vt_{ch}$  donde  $v$  es la velocidad tangencial del chopper, determinada por  $v = \omega_{ch}r$  y  $r$  es el radio del chopper (ver figura 14). Haciendo el promedio  $(\sum_{i=1}^3 \omega_{chi}t_{chi})/3$  con los datos de la figura 15 y  $r = 4.5 \text{ cm}$  se estima  $d = 1.5 \text{ cm}$ .

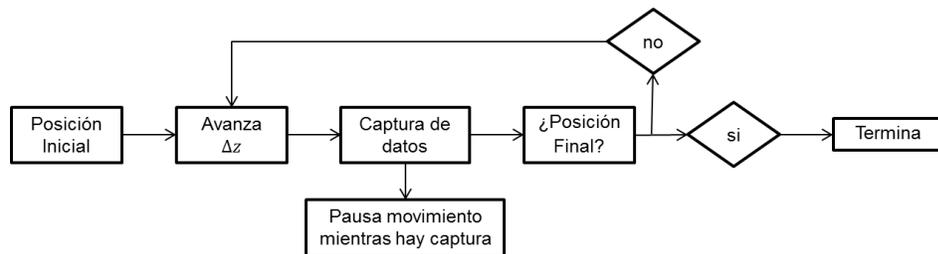
El ancho espacial ( $d$ ) del pulso detrás de la lente  $L_0$  permite obtener la cintura del haz  $2w_0$  por la ec. (38) (Saleh, B. E. A., & Teich, M.C., 1991).

$$w_0 = \frac{2 \lambda f}{\pi d}. \quad (38)$$

Para una lente con distancia focal  $f = 10 \text{ cm}$ ,  $\lambda = 835 \text{ nm}$  y  $d = 1.5 \text{ cm}$  se obtiene  $w_0 = 35 \mu\text{m}$ .

## 2.2.4 Control del movimiento de la muestra en experimentos de Z-scan

Para el control del movimiento de la muestra en experimentos de Z-scan, se desarrolló un software escrito para Matlab 6.5 y versiones superiores con información técnica expuesta en la sección 2.2.1.4. El diagrama de flujo del programa para el movimiento de la muestra y captura de datos se presenta en el figura 16.



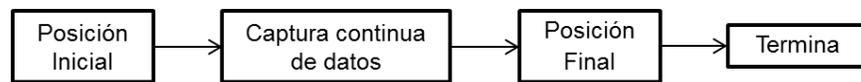
**Figura 16. Esquema del programa para el control de posición de la muestra y captura de datos en experimentos de Z-scan.**

La interfaz del software desarrollado para el movimiento de la muestra se presenta en la figura 17.

El software permite explorar y fijar el intervalo  $z$  óptimo para el recorrido de la muestra. Para esto se activa el botón “eje 1” y se asignan los valores de la posición “Inicial” y “Final” buscando observar una simetría de la señal alrededor del foco de  $L_0$ . En esta etapa el movimiento se hace usando el botón “Mover”. La velocidad de movimiento de la montura ha sido predeterminada en  $10 \text{ mm/s}$  con opción de ser modificada en el rango de  $[0.003 - 20] \text{ mm/s}$ .

Seleccionado el intervalo  $z$  definido por el valor de [“Final” – “Inicial”] se determina el “paso” ( $\Delta z$ ) bajo el cual se completara paulatinamente el recorrido de Z-scan. El intervalo máximo es de  $150mm$  y el paso mínimo es de  $0.5\mu m$ . El indicador “Control” da la posición en que se encuentra la montura respecto a la posición indicada en “Inicial”.

Para la adquisición de datos se tienen 2 opciones de recorrido etiquetadas como “ida” y “regreso” cuyo significado es relativo y depende de la forma en que fue montada la MDP. Por ejemplo “regreso” puede representar un recorrido en el sentido de L0-Cd que correspondería a la dirección en que tradicionalmente se hace Z-scan e “ida” sería Cd-L0 (ver figura 8). La opción “Automático” hace una captura de datos siguiendo la figura 16 donde la elección del tiempo de “Pausa” entre paso y paso determina la sincronización del equipo. La opción “Manual” hace una captura continua de datos tan rápido como el osciloscopio lo permita hasta finalizar el intervalo  $z$ , figura 18.



**Figura 17. Diagrama de flujo para la captura continúa de datos.**

Para este caso se determina el paso  $\Delta z$  por

$$\Delta z = \frac{\textit{intervalo } z}{\textit{No. de Puntos}}, \quad (39)$$

el número de puntos es la cantidad de datos adquiridos que conforman la curva de transmitancia de Z-scan. La leyenda “Programar Osciloscopio” hace referencia a fijar el modo para la captura de señales de Z-scan.

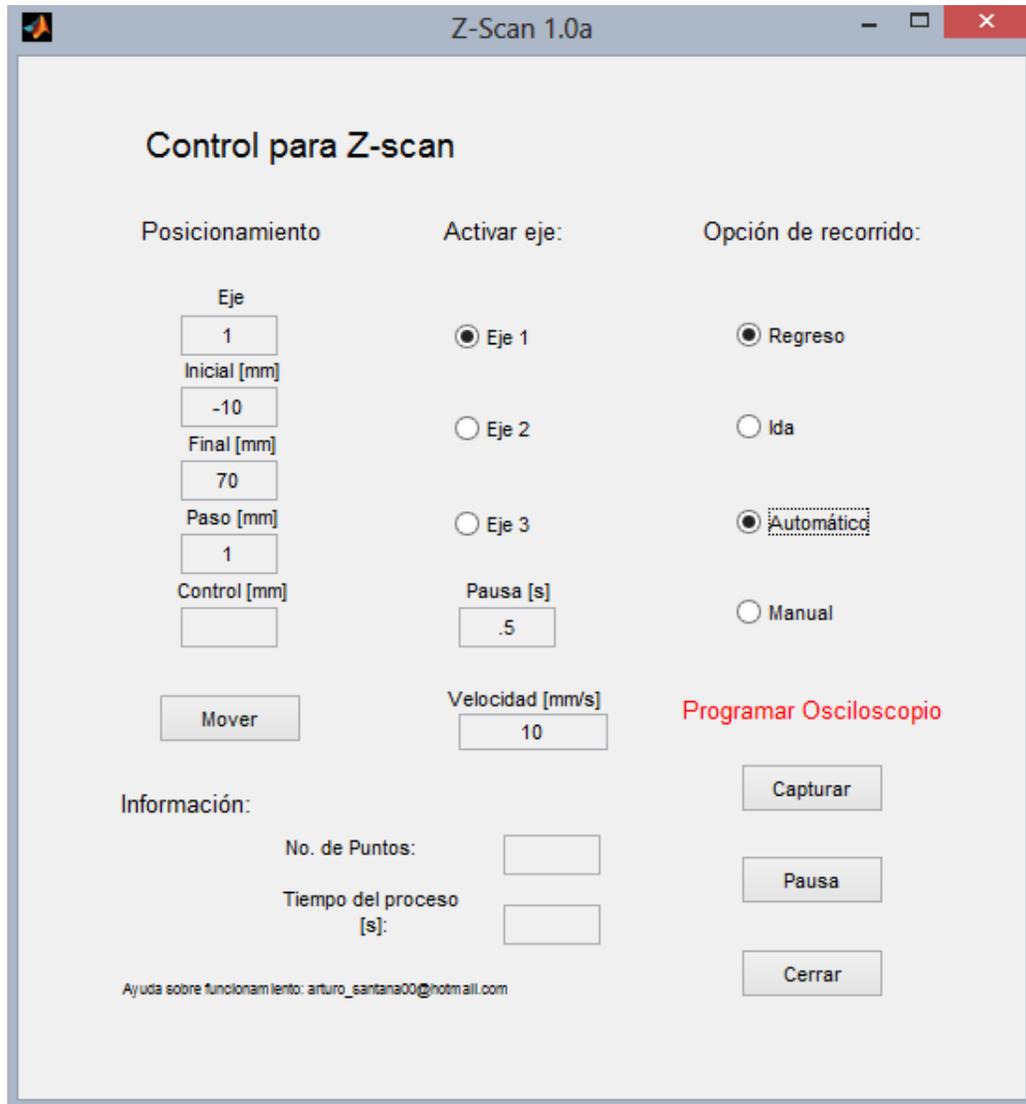


Figura 18. Interfaz para el control de movimiento de la muestra en experimentos de Z-scan.

### 2.3 Captura de señales de Z-scan sin modulación del tren de pulsos

Cuando no es modulado el tren de pulsos el efecto termo-óptico determina la señal de Z-scan como se analiza en la sección de resultados (sección 3.3). La figura 19 muestra una vista de la pantalla del osciloscopio donde se observa que el tren de pulsos del láser es resuelto, se muestran dos señales (rojo y azul) correspondientes a canales del osciloscopio que capturan el mismo tren de pulsos simultáneamente por los fotodetectores D1 y D2 en la figura 8.

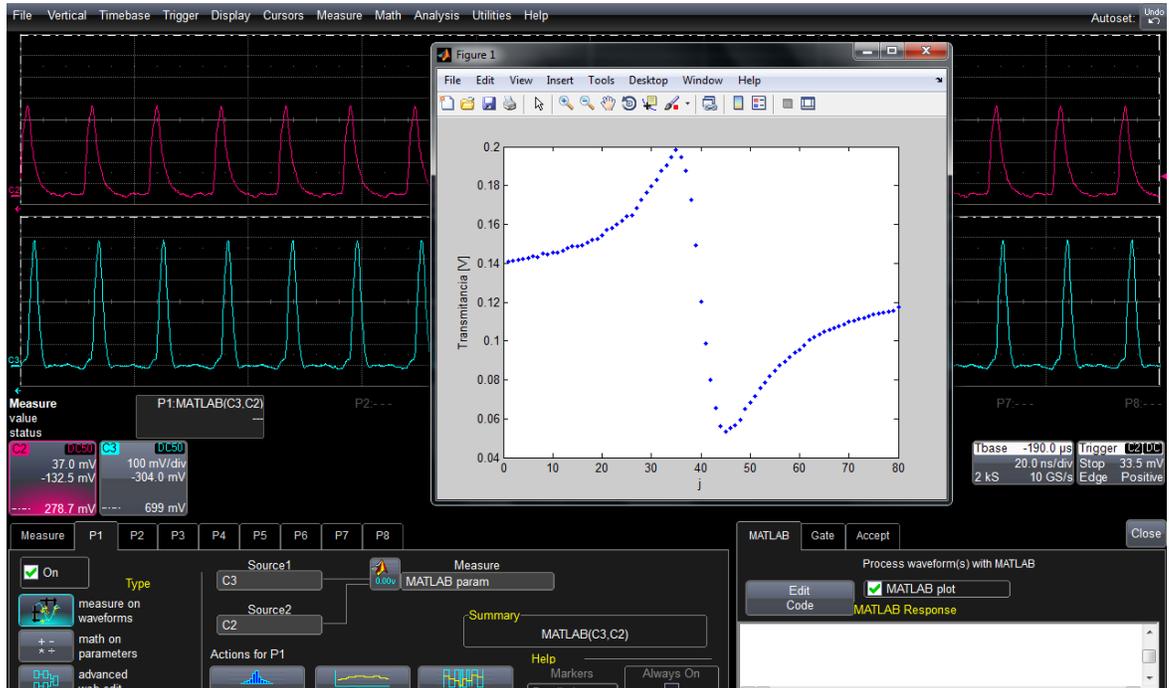


Figura 19. Señales del tren de pulsos del láser resuelto capturadas simultáneamente. Ruta para programación del osciloscopio Measure > Measure Setup > P1 > Measure > MATLAB param > Edit Code > load Code > Z\_ambos.m > ok.

Cada señal capturada (rojo o azul) proporciona los datos que resultan en la medición de Z-scan abierto o cerrado.

Del eje horizontal en la figura 19 se tiene que el tiempo entre máximos es  $\Delta t = 12 \text{ ns}$ , por lo tanto la frecuencia de repetición de los pulsos ( $f_r = 1/\Delta t$ ) es  $f_r = 83.3 \text{ MHz}$ . La función *Z\_ambos.m* (escrita en Matlab), busca el máximo de cada pulso y promedia sobre un número  $n$  de máximos que permite disminuir incertidumbre de medición. El resultado de este promedio define un punto en la señal de Z-scan para cada posición de la muestra como se observa en la figura 20. Cuando  $n < 100$  el valor predeterminado en “Pausa (0.5 s)” permite la correcta sincronización entre el movimiento de la muestra y la captura de datos.

El monitoreo de la captura de datos de Z-scan en tiempo real es a través de la curva de Z-scan cerrado visible en la pantalla del osciloscopio, figura 20.



**Figura 20.** Vista de la pantalla del osciloscopio al terminar Z-scan sin modulación del tren de pulsos. Cada punto (en azul) representa el promedio de los  $n$  de máximos visibles en la pantalla.

## 2.4 Captura de señales de Z-scan con modulación del tren de pulsos

Modular el tren de pulsos hace posible estudiar la evolución temporal de las señales que conforman una curva de Z-scan en escala de hasta nanosegundos. La figura 21 muestra una vista típica de la pantalla del osciloscopio con el tren de pulsos capturado simultáneamente (señal roja y azul) para una posición de la muestra mediante los fotodetectores. Para cada posición en  $z$  se guardan los datos de la evolución temporal de la señal de Z-scan abierto y cerrado que permiten reproducir la señal en el osciloscopio como se muestra en la figura 13. Haciendo un acercamiento en la señal de la figura 13 se muestra que el tren de pulsos es resuelto, figura 22.

En la figura 22 se observa que en 25 ns se resuelven 23 pulsos. Por ejemplo, al monitorear  $500 \mu\text{s}$  son aproximadamente 46000 pulsos y dado que cada pulso está conformado por unos 23 puntos implica que para una posición en  $z$  se genera un archivo que contiene alrededor de un millón de puntos.



Figura 21. Vista típica de la pantalla del osciloscopio con el tren de pulsos capturado simultáneamente (señal roja y azul) para una posición de la muestra. Ruta para seleccionar la frecuencia de muestreo; Timebase > Horizontal Setup > Maximum Sample Points. Ruta para guardar datos; File > Save Wavefront > Source > Trace Title Format > Subformat > Fill > Browse > Save Now.

Las señales presentadas en la figura 21 son procesadas y almacenadas en la memoria del osciloscopio por lo que se establece un tiempo de “Pausa” en que se suspende la traslación de la muestra, una vez procesados los datos se continua con la captura de datos.

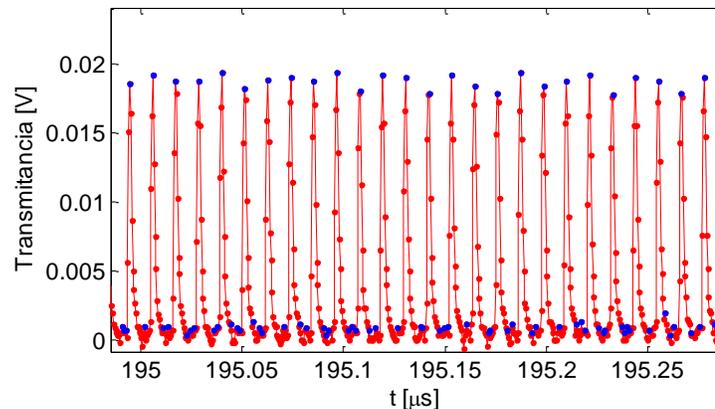


Figura 22. Pulsos resueltos en el osciloscopio con una frecuencia de muestreo de 2GS/s.

La dispersión en la amplitud de los máximos de la figura 22 (puntos superiores en azul) es consecuencia de factores como las fluctuaciones en la potencia del láser y el batimiento entre la frecuencia de muestreo y la frecuencia de los pulsos de la señal dando como resultado

un error de digitalización, este error es más evidente en la figura 13. Promediando sobre un número  $n$  de máximos los datos, se permite eliminar el efecto de batimiento y reducir los errores asociados con fluctuaciones de la potencia del láser en una proporción de  $1/\sqrt{n}$ . El valor de este promedio define un punto de la curva de transmitancia para una posición  $z$  en un determinado tiempo, figura 28.

El promediar por  $n$  máximos provoca que el estudio de la evolución temporal de Z-scan pase del régimen de los nanosegundos a escalas mayores. Por lo tanto, el valor del parámetro  $n$  debe ser determinado tomando en consideración la velocidad de la respuesta no lineal del medio. Los efectos térmicos tienen un tiempo característico del orden de milisegundos, lo que permite mejorar significativamente la relación señal/ruido promediando la señal capturada.

Desarrollando Z-scan con los valores en la figura 17 con “Pausa” de tres segundos el “Tiempo del proceso” ( $T_p$ ) determinado por la ecuación

$$T_p = \text{intervalo } z \left( \frac{\text{Pausa}}{\text{paso}} + \frac{1}{\text{Velocidad}} \right), \quad (40)$$

da como resultado 248 s. La forma de captura de datos presentada resulta en una optimización del tiempo de proceso para desarrollar una medición con Z-scan.

### 3. Resultados y discusión

En este capítulo se presentan las imágenes de las nanoestructuras obtenidas por microscopía electrónica de transmisión (TEM por sus siglas en inglés) y el espectro de absorción lineal que contribuyen a la caracterización de las muestras. La caracterización de los pulsos láser de  $fs$  se hizo en base al método de autocorrelación en interferencia y se presentan en conjunto los parámetros experimentales que determinan las condiciones bajo las cuales se desarrollaron los experimentos de Z-scan así como la discusión de los resultados.

#### 3.1 Caracterización de las muestras

Las imágenes obtenidas por microscopía electrónica de transmisión (TEM por sus siglas en inglés) demuestran la formación de nanopartículas de oro encapsuladas en sílice, se estima el tamaño de las nanopartículas entre (12 y 15)  $nm$ , figura 23.

Las capsulas de las nanopartículas etiquetadas como C1D (ver figura 23b) varían en su tamaño promedio aproximándose a los  $50nm$  y contienen entre una, dos o tres nanopartículas por capsula. Estas estructuras son parecidas a las reportadas por Arnal, M. P., *et al.* (2006) y Ung, T., *et al.* (2001). Las capsulas de C3 de la figura 23c muestran dimensiones similares a C1D, sin embargo hay un gran número de capsulas vacías y se observa que predominan capsulas con una nanopartícula. En la figura 23d vemos que C4 consiste en capsulas con una distribución de tamaños menos uniforme y más grandes, alrededor de los  $200nm$  y contiene nanopartículas distribuidas en forma de cadenas.

El espectro de absorción de las muestras (nanoestructuras disueltas en alcohol) se capturó en el rango de (400 – 900)  $nm$ . Las muestras de nanopartículas de oro encapsuladas en sílice muestran que el pico de absorción debido al plasmón localizado de superficie se encuentra en  $528nm$  para C3 y C4, y en  $534nm$  para C1D.

La solución acuosa de nanopartículas de oro E1, presenta picos de absorción en  $530nm$  y  $740nm$ . El primer pico de absorción puede asociarse a una simetría esférica de las nanopartículas y el segundo pico puede significar la presencia de nanopartículas con otra geometría.

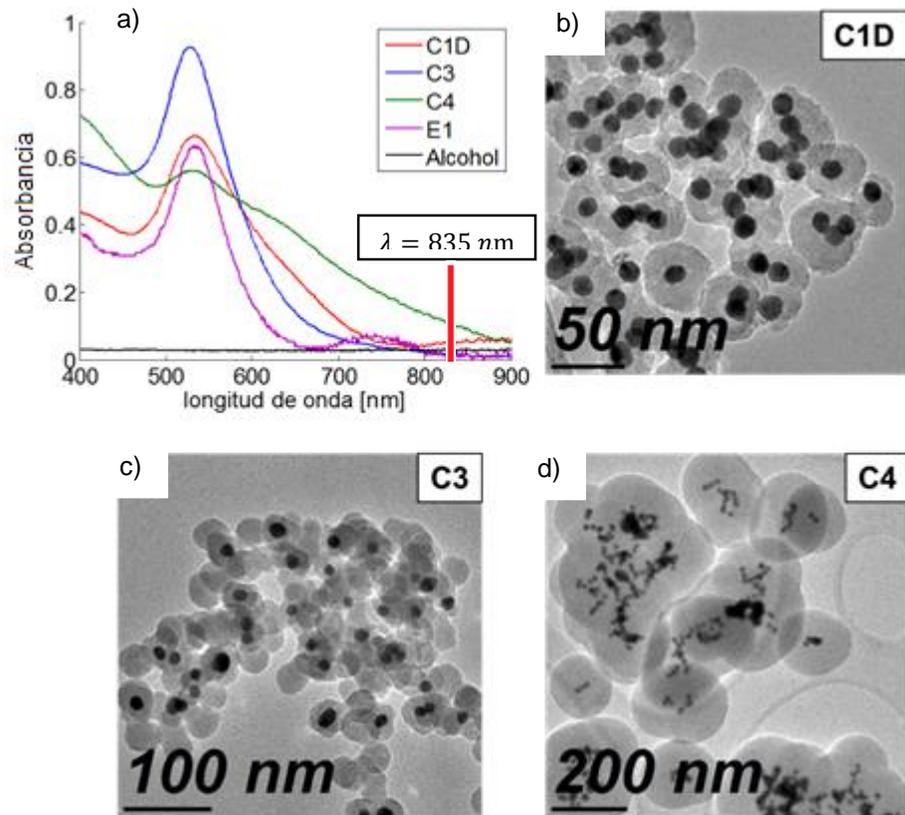


Figura 23. a) Espectro de absorción e imágenes de TEM de b), c) y d) nanopartículas de oro encapsuladas en sílice. Los picos de absorción lineal en corresponden a la resonancia del plasmón localizado de superficie.  $\lambda = 835 \text{ nm}$  es la longitud de onda en que se realizan los experimentos de esta tesis.

El alcohol no presenta absorción para el espectro entre  $400 \text{ nm}$  y  $900 \text{ nm}$  en comparación con las muestra. La longitud de onda en que se realizan los experimentos de esta tesis es  $\lambda = 835 \text{ nm}$  y está fuera de los picos de absorción debidos al SPR.

### 3.2 Arreglo óptico

Se desarrollarán los arreglos ópticos para realizar experimentos de Z-scan con resolución temporal (ver figura 8) y la caracterización de pulsos de femtosegundos ( $f_s$ ) por el método de autocorrelación en interferencia (ver figura 9).

Del arreglo óptico de la figura 8, al sacar del eje óptico los elementos Chopper, Cdp, L0 y Muestra, colocando por esta misma acción los elementos Cd, E3 y rotando L0 un ángulo de  $90^\circ$  se consigue armar el arreglo óptico para la caracterización de los pulsos (figura 9).

Se automatizaron los procesos de captura de datos desarrollando un software para controlar el funcionamiento de los componentes Osciloscopio-CPU-Controlador de la MDP escrito para Matlab 6.5 y versiones superiores. La interfaz de operación para el desarrollo de la caracterización de los pulsos se muestra en la figura 11 y para el desarrollo de Z-scan en la figura 17.

En comparación con resultados de otros trabajos respecto a la automatización de los componentes para desarrollar los experimentos de Z-scan donde se emplean láseres con frecuencias de repetición del orden de Hz como los reportados por Ganeev, R. A., *et al.* (2002), Andrade-Lucio, J. A., *et al.* (2004) y López-Mora, C. C., *et al.* (2011), nuestro trabajo permite desarrollar experimentos de Z-scan con resolución temporal mediante la modulación mecánica del tren de pulsos usando un chopper al emplear láseres con altas frecuencias de repetición. Esta capacidad se logró por 2 factores; el equipo de laboratorio empleado y la optimización del proceso que permite una rápida y gran capacidad de adquisición de datos. Presentamos sus análisis en las secciones 3.3 y 3.4.

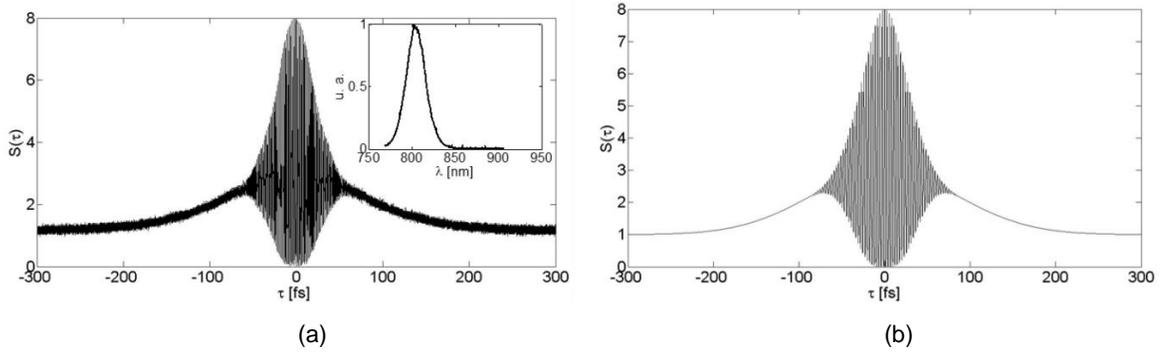
Por otro lado, en la caracterización de pulsos de  $fs$  se implementó un sistema para la compensación de camino óptico alternativo al presentado en el trabajo de García Arthur, *et al.* (2003) y bajo la metodología en nuestro trabajo (sección 2.2.1) los resultados de la caracterización de pulsos presentan una mejora notable como se muestra en la sección 3.2.1.

### 3.2.1 Caracterización de pulsos de $fs$

Se desarrolló la caracterización de los pulsos de  $fs$  mediante el método de autocorrelación en interferencia (sección 2.2.1) con la configuración del arreglo óptico de la figura 10.

El espectro del láser fue sintonizado en una longitud de onda centrada en  $\lambda = 805 \text{ nm}$  (ver parte superior de la figura 24a), este representa un espectro típico para el control de los parámetros de los pulsos considerando la longitud de onda central  $\lambda$  y ancho del espectro  $\Delta\lambda$ .

En la interfaz de operación para el desarrollo de la caracterización de los pulsos (ver figura 11) se ajustó un intervalo  $z$  de  $600 \mu\text{m}$  y una velocidad de movimiento del espejo E3 de  $3 \mu\text{m/s}$ . La señal de autocorrelación obtenida se muestra en la figura 24a.



**Figura 24. a) Curva experimental de autocorrelación en interferencia y espectro de emisión del láser con longitud de onda centrada en  $\lambda = 805 \text{ nm}$ . b) Curva teórica de autocorrelación en interferencia obtenida por la ec. (34) con  $\tau_G = 120 \text{ fs}$ ,  $a = 5.5$  y  $\lambda = 805 \text{ nm}$ .**

El ajuste de los datos experimentales se hizo mediante la ec. (34) con los parámetros  $\tau_G = 120 \text{ fs}$ ,  $a = 5.5$  y  $\omega$  correspondiente a  $\lambda = 805 \text{ nm}$ , usando el método de mínimos cuadrados. Aplicando las ecs. (33) y (35-36) se obtiene que la duración de los pulsos es  $\tau_p = 141 \text{ fs}$ , el ancho de banda es  $\Delta\nu_p = 0.175 \times 10^{14} \text{ Hz}$  y el ancho espectral es  $\Delta\lambda = 37 \text{ nm}$ .

El ancho del espectro en la figura 24a corresponde al orden de la estimación teórica. Para  $a = 0$  se tiene  $\Delta\nu_p = 0.031 \times 10^{14} \text{ Hz}$  y  $\Delta\lambda = 6.7 \text{ nm}$ , este ancho de espectro no se observa experimentalmente y por lo tanto se corrobora la presencia del chirp en los pulsos.

Reproduciendo las condiciones para obtener la figura 24a y colocando un modulador electro-óptico de la marca QT modelo 21-LA y un polarizador de calcita de  $1.5 \text{ cm}$  de ancho entre el láser y el espejo E1 (ver figura 10), se obtuvo la señal de autocorrelación mostrada en la figura 25a.

Aplicando las ecs. (33) y (35-36) se obtiene que la duración de los pulsos es  $\tau_p = 471 \text{ fs}$ , el ancho de banda es  $\Delta\nu_p = 0.188 \times 10^{14} \text{ Hz}$  y el ancho espectral  $\Delta\lambda = 40.5 \text{ nm}$ .

Las figuras 24 y 25 muestran una gran coincidencia entre los resultados experimentales y teóricos, esto demuestra la gran precisión del método para la medición rápida y fiable de  $\tau_p$  y  $a$ . La caracterización de los pulsos por la metodología desarrollada en el presente trabajo de investigación resulta eficaz, sencilla y económica.

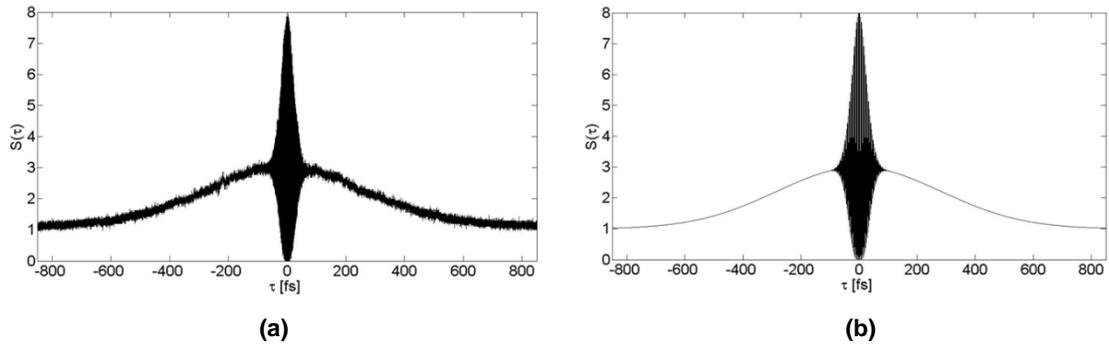


Figura 25. a) Curva experimental de autocorrelación, usando un modulador electro-óptico y un polarizador de calcita (ver figura 10). b) Curva teórica de autocorrelación en interferencia obtenida por la ec. (34) con  $\tau_c = 400\text{fs}$ ,  $a = 20$  y  $\lambda = 805\text{nm}$ .

La caracterización de los pulsos dio como resultado que al usar el modulador electro-óptico y un polarizador de calcita, la duración de los pulsos sea  $\tau_p = 471\text{fs}$ , sin estos elementos es  $\tau_p = 141\text{fs}$ .

Dado que la intensidad pico  $I_0$  es inversamente proporcional a la duración del pulso  $\tau_p$  (ver ec. (20)), el resultado de usar el modulador electro-óptico y el polarizador de calcita implica que la intensidad pico  $I_0$  en el punto focal de la lente L0 se reducirá un factor aproximadamente de 3.3 veces respecto al caso de no usarlos, por lo que consideramos poco conveniente modular el tren de pulsos con el modulador electro-óptico y se decidió implementar la modulación mecánica del tren de pulsos mediante un chopper.

El LED implementado en este trabajo satisface la condición de  $\frac{E_g}{2} < E_p < E_g$  para estimular el mecanismo de la absorción de dos fotones con cualquier valor del rango espectral de sintonización del láser.

### 3.2.2 Parámetros experimentales para el desarrollo de Z-scan

El espectro del láser capturado para el control de los parámetros de los pulsos con que se desarrollaron los experimentos de Z-scan se muestra en la figura 26.

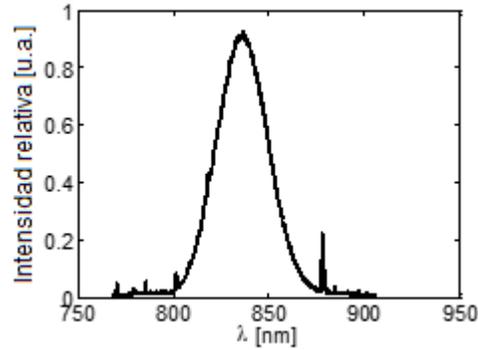


Figura 26. Espectro de emisión del láser con longitud de onda está centrada en  $\lambda = 835\text{nm}$ .

Comparando la figura 26 con el espectro insertado en la figura 24a se observa que son muy parecidos por lo que asumimos que la duración de los pulsos es de  $\tau_p \approx 141\text{ fs}$  con la longitud de onda centrada en  $\lambda = 835\text{ nm}$ .

El coeficiente de absorción lineal para las suspensiones de las nanopartículas C1D, C3 y C4 se calculó en  $\alpha_0 = 6.39\text{ cm}^{-1}$  por la ec. (30), de forma análoga la muestra E1 tiene un  $\alpha_0 = 1.508\text{ cm}^{-1}$  (ver sección 2.1). La medición de la cintura del haz dio como resultado que  $w_0 = 35\text{ }\mu\text{m}$  (ver sección 2.2.3).

La tabla 4 recopila los parámetros experimentales fijos para los experimentos de Z-scan bajo los cuales se desarrollarán los experimentos de Z-scan en las modalidades:

- a) Experimentos de Z-scan sin modulación del tren de pulsos
- b) Experimentos de Z-scan con modulación del tren de pulsos

Tabla 4. Parámetros experimentales de control.

Muestra	$L$ [mm]	$S$	$\lambda$ [nm]	$f_r$ [MHz]	$\tau_p$ [fs]	$w_0$ [ $\mu\text{m}$ ]	$z_0$ [mm]	$\alpha_0$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]
CS <sub>2</sub>	1	0.4	835	88.3	141	35	4.6	0.22
Alcohol	1	0.4	835	88.3	141	35	4.6	0.015
C1D, C3 y C4	1	0.4	835	88.3	141	35	4.6	6.39
E1	1	0.4	835	88.3	141	35	4.6	1.508

### 3.3 Experimentos de Z-scan sin modulación del tren de pulsos

En estos experimentos no se coloca el chopper dentro del arreglo óptico. La captura de señales en esta modalidad se describe en la sección 2.3. Las curvas de Z-scan abierto y cerrado para diferentes muestras están presentadas en la figura 27.

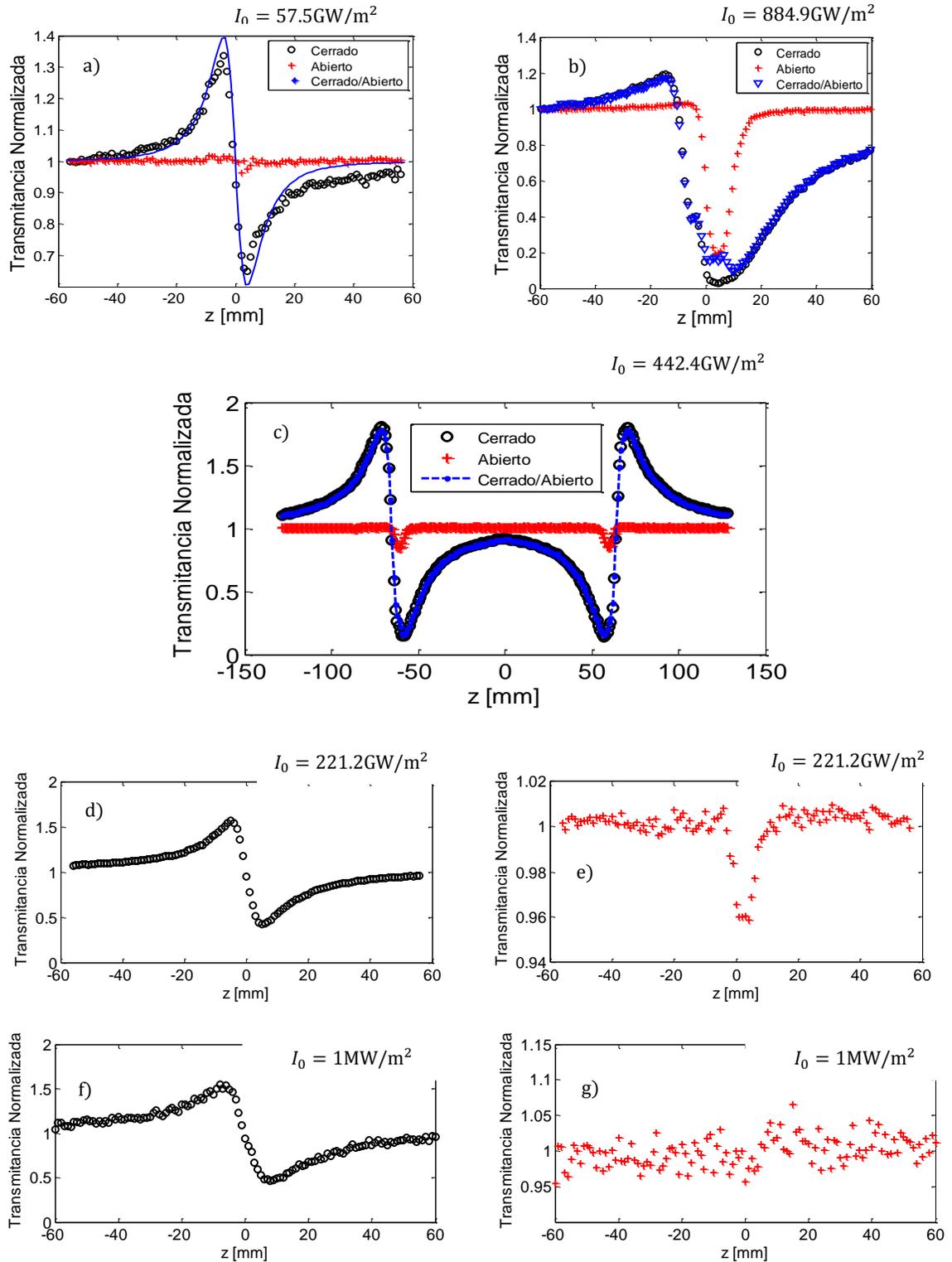


Figura 27. a) Curvas de Z-scan abierto y cerrado para la muestra C4 y curva de ajuste obtenida con la ec. (23). b) Curvas de Z-scan abierto y cerrado para la muestra C4. c) Curvas de Z-scan abierto y cerrado para la muestra C4, aplicando una intensidad pico  $I_0 = 442.4\text{GW/m}^2$ . Para  $z = [-120, 0]\text{mm}$  se tiene Z-scan con un barrido tradicional y para  $z = [0, 120]\text{mm}$  corresponde a Z-scan en sentido inverso. d) Z-scan cerrado y e) Z-scan abierto para la muestra C3. Todas las anteriores con láser emitiendo en régimen pulsado. f) Z-scan cerrado y g) Z-scan abierto para la muestra C3 con láser emitiendo en régimen continuo.

La curva de Z-scan cerrado para la muestra C4 se obtuvo aplicando una intensidad pico de  $I_0 = 57.5 \text{ GW/m}^2$ , figura 27a. Presenta un perfil muy simétrico y un comportamiento pico- valle que corresponde a un cambio en el índice de refracción negativo ( $\Delta n < 0$ ). Se obtuvo un valor de la diferencia pico valle de  $\Delta T_{pv} = 0.697$ , por la ec. (25) se obtiene un cambio en el índice de refracción de  $\Delta n = -3.5 \times 10^{-4}$  y de la ec. (4) un índice de refracción no lineal de  $n_2 = -6.08 \times 10^{-15} \text{ m}^2/\text{W}$ .

El estudio desarrollado por Alencar, M. A. R. C., *et al.*, 2010 con nanopartículas de Au de aproximadamente  $10.1 \text{ nm}$  de diámetro disueltas en un líquido iónico (BMI.PF6) mediante la técnica de Z-scan empleando un láser de  $\lambda = 820 \text{ nm}$ ,  $f_r = 1 \text{ kHz}$  y  $\tau_p = 200 \text{ fs}$  reporta un valor de  $n_2 = -9.2 \times 10^{-19} \text{ m}^2/\text{W}$ . El signo negativo del índice de refracción concuerda con nuestro estudio, sin embargo hay una diferencia en la magnitud de  $n_2$  de más que cuatro órdenes de magnitud. Respecto a las frecuencias de repetición, en la teoría se plantea que para una  $f_r = 1 \text{ kHz}$  los efectos térmicos acumulativos son minúsculos. Trabajar con una frecuencia de repetición del orden de  $f_r = 80 \text{ MHz}$  implica que de los resultados experimentales de Z-scan son producto de los efectos térmicos acumulativos.

Analizando la distancia entre pico y valle ( $\Delta z_{pv}$ ) en la figura 27a, se obtiene que  $\Delta z_{pv} = 8 \text{ mm}$  y es un valor muy aproximado al teórico asociado a una no linealidad debida al efecto Kerr determinado por  $\Delta z_{pv} = 1.7z_0 = 7.8 \text{ mm}$  con  $z_0 = 4.6 \text{ mm}$ . Basándose en este criterio y la curva de ajuste empleando la ec. (23) que presenta una buena correspondencia con los datos experimentales, el fenómeno se puede asociar al efecto Kerr.

Para la señal de Z-scan abierto se detectó un valle en la transmitancia de  $\Delta T_{v1} = 0.05$  alrededor de  $z = 0$  y un comportamiento constante en el resto de la señal.

Como parte del proceso experimental, se aumentó la intensidad pico con que se irradia la muestra C4 a  $I_0 = 884.9 \text{ GW/m}^2$  (ver figura 27b), detectando una gran asimetría de la señal de Z-scan cerrado y gran absorción en la curva de Z-scan abierto con un valle en la transmitancia de  $\Delta T_{v2} = 0.8$ . La razón entre los valles en la transmitancia de las figuras 27a y 27b es  $\Delta T_{v2}/\Delta T_{v1} = 16$  que es muy aproximado a la razón entre las intensidades pico  $I_{02}/I_{01} = 15.4$ . La señal de Z-scan cerrado no obedece esta proporción y se observa que el valor de transmitancia en los extremos no tiene la misma amplitud. Para descartar que este efecto no se debe a daños en la muestra, se realizó Z-scan en sentido inverso y no se observó histéresis en el proceso. Esta prueba indica que el material no sufre algún daño irreversible y

en paralelo este comportamiento es una restricción en las intensidades pico aplicables para desarrollar experimentos de Z-scan utilizando la teoría presentada para el análisis de los resultados.

En la figura 27c se muestra una curva de Z-scan para la muestra C4 aplicando una intensidad pico  $I_0 = 442.4 \text{ GW/m}^2$  desarrollando el recorrido de la muestra en ambos sentidos. Se observa que la curva es simétrica. Para la curva de Z-scan cerrado se tiene una diferencia pico valle  $\Delta T_{pv} = 1.66$  que corresponde a un  $\Delta n = -8.35 \times 10^{-4}$  y  $n_2 = -1.88 \times 10^{-15} \text{ m}^2/\text{W}$ . La distancia entre pico valle es  $\Delta z_{pv} = 13 \text{ mm}$  que corresponde a una proporción de  $2.82z_0$ . La curva de Z-scan abierto presenta un valle en la transmitancia de  $\Delta T_v = 0.15$  alrededor de  $z = 0$ . La razón entre los valles en la transmitancia de las figuras 27a y 27c es  $\Delta T_{v3}/\Delta T_{v1} = 3$  que no obedece a la razón entre las intensidades pico  $I_{03}/I_{01} = 7.7$ .

En la figura 27d se presenta la curva de Z-scan cerrado para la muestra C3 aplicando una intensidad pico de  $I_0 = 221.2 \text{ GW/m}^2$ . La diferencia pico valle  $\Delta T_{pv} = 1.15$  que resulta en un  $\Delta n = -5.78 \times 10^{-4}$  y  $n_2 = -2.61 \times 10^{-15} \text{ m}^2/\text{W}$ . La distancia ente pico valle es  $\Delta z_{pv} = 10 \text{ mm}$ . Para el caso de Z-scan abierto presentado en la figura 27e hay un valle con un valor de  $\Delta T_v = 0.045$ . Asimismo, se realizó Z-scan para la muestra C3 con el láser operando en el régimen continuo aplicando una  $I_0 = 1.29 \text{ MW/m}^2$ , el resultado se presenta en la figura 27f donde se observa una diferencia pico valle de  $\Delta T_{pv} = 1.08$  que resulta en un  $\Delta n = -5.43 \times 10^{-4}$ ,  $n_2 = -4.2 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{W}$  y  $\Delta z_{pv} = 16 \text{ mm}$ . En la figura 27g se presenta la curva de Z-scan abierto, no se observa un valle en la transmitancia como en los experimentos anteriores donde el láser operaba en el régimen pulsado. Los resultados anteriores se resumen en la tabla 5.

Tabla 5. Resultados de los experimentos de Z-scan usando láser de femtosegundos con alta frecuencia de repetición

Muestra	$I_0 [\text{GW/m}^2]$	$\Delta T_{pv}$	$\Delta n (\times 10^{-4})$	$n_2 [\text{m}^2/\text{W}]$	$\Delta z_{pv} [\text{mm}]$	$\Delta T_v$
C4	57.5	0.697	-3.5	$-6.08 \times 10^{-15}$	8	0.05
C4	884.9					0.8
C4	442.4	1.66	-8.35	$-1.8 \times 10^{-15}$	13	0.15
C3	221.2	1.15	-5.78	$-2.61 \times 10^{-15}$	10	0.045
C3	0.00129	1.08	-5.43	$-4.2 \times 10^{-10}$	16	

Los experimentos de Z-scan cerrado en esta sección presentan un cambio en el índice de refracción negativo ( $\Delta n < 0$ ) usual para líquidos cuando los efectos térmicos predominan

como se da el caso al utilizar láseres con alta frecuencia de repetición. La distancia entre pico y valle  $\Delta z_{pv}$  en los experimentos varía al igual que el valle en la transmitancia de la señal de Z-scan abierto. Esto puede deberse a la interacción particular que existe entre las nanoestructuras y el medio que las rodea. En la señal de Z-scan abierto al emplear el láser en régimen continuo no se observa un valle en la transmitancia por lo que los mecanismos de absorción son distintos al irradiar con pulsos de luz.

En cuanto al funcionamiento del láser, se observó que es más propenso a fluctuaciones de potencia al trabajar en el régimen continuo.

Por tanto realizar los experimentos de Z-scan sin la modulación del tren de pulsos no permite conocer el valor de  $n_2$  asociado a los efectos ultrarrápidos, sin embargo para fines prácticos es posible evaluar la alineación del arreglo óptico. Esta práctica se realizó inicialmente empleando la sustancia de referencia  $CS_2$  cuya señal de Z-scan cerrado da un cambio en el índice de refracción negativo similar al reportado por (Sánchez Esquivel, H., 2013) que se debe a procesos térmicos. La alineación del arreglo óptico se logra al observar las señales de Z-scan abierto y cerrado de forma simétrica y las señales con inicio y término en un mismo nivel (1 para la señal normalizada).

### 3.4 Experimentos de Z-scan con modulación del tren de pulsos

Esta sección corresponde a la captura de señales con una modulación mecánica del tren de pulsos descrita en la sección 2.4.

Al modular el tren de pulsos con los parámetros en la tabla 6, donde  $t_{ch}$  es el tiempo en que el haz láser pasa totalmente a través del chopper,  $t_{irr}$  y  $t_{rel}$  es el tiempo de irradiación y relajación del material. Seleccionando los primeros  $400\mu s$  del tiempo de irradiación como intervalo de monitoreo (ver figura 13) y promediando con un número de máximos  $n = 100$  se obtiene una señal promediada, figura 28.

Tabla 6. Parámetros de modulación por el chopper<sup>2</sup>.

Muestra	$t_{ch}$ [ $\mu s$ ]	$t_{irr}$ [ $ms$ ]	$t_{rel}$ [ $ms$ ]
C4+	25	5.5	55

<sup>2</sup> El signo + se coloca para distinguir los resultados al cambiar los parámetros de modulación del chopper

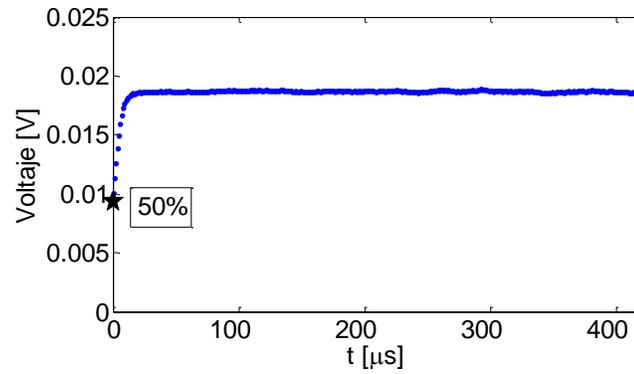


Figura 28. Señal de los primeros  $400\mu\text{s}$  del tiempo de irradiación, cada punto representa el promedio de 100 máximos de la figura 13.

Graficando el conjunto de señales que conforman Z-scan se obtiene un perfil temporal de la señal de Z-scan, figura 29.

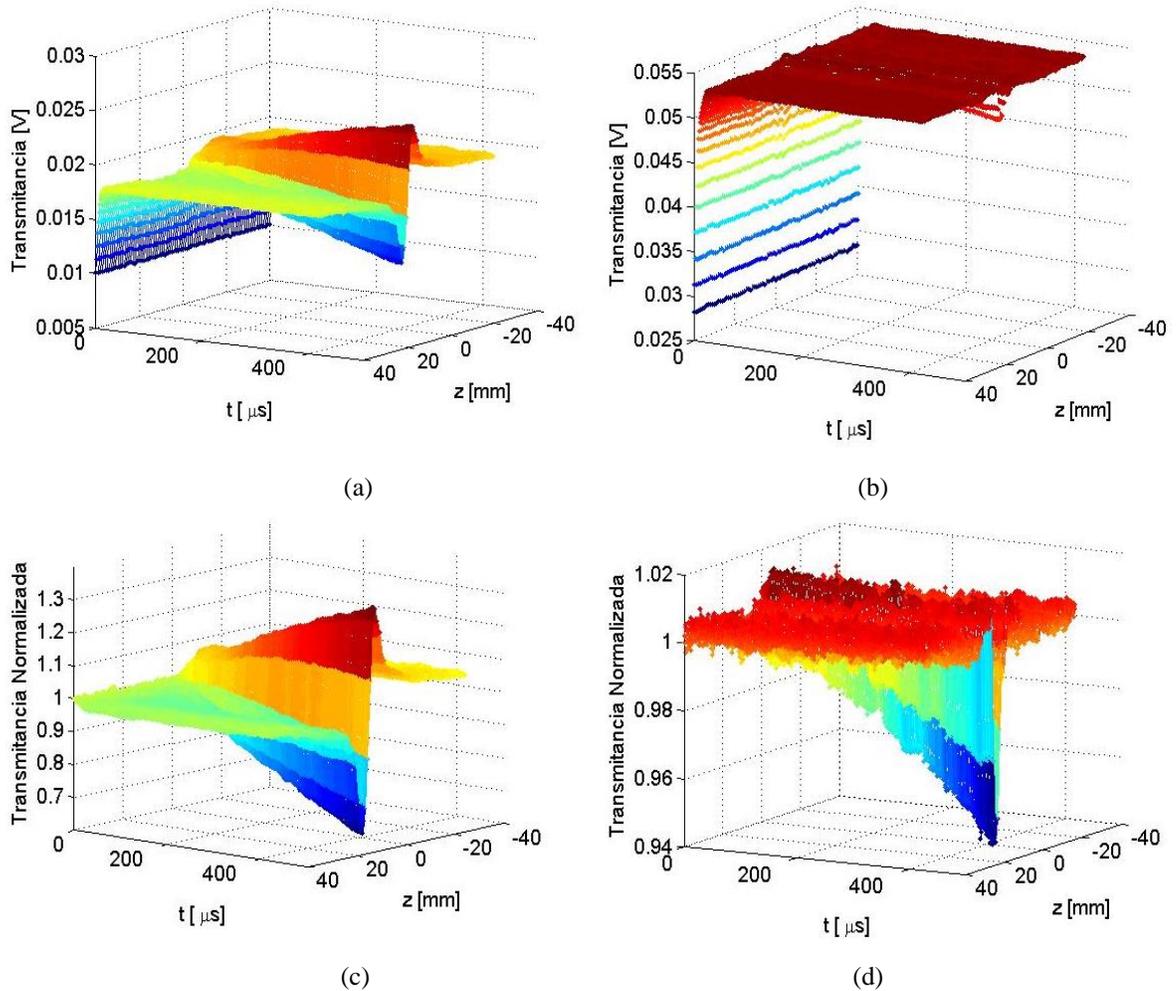
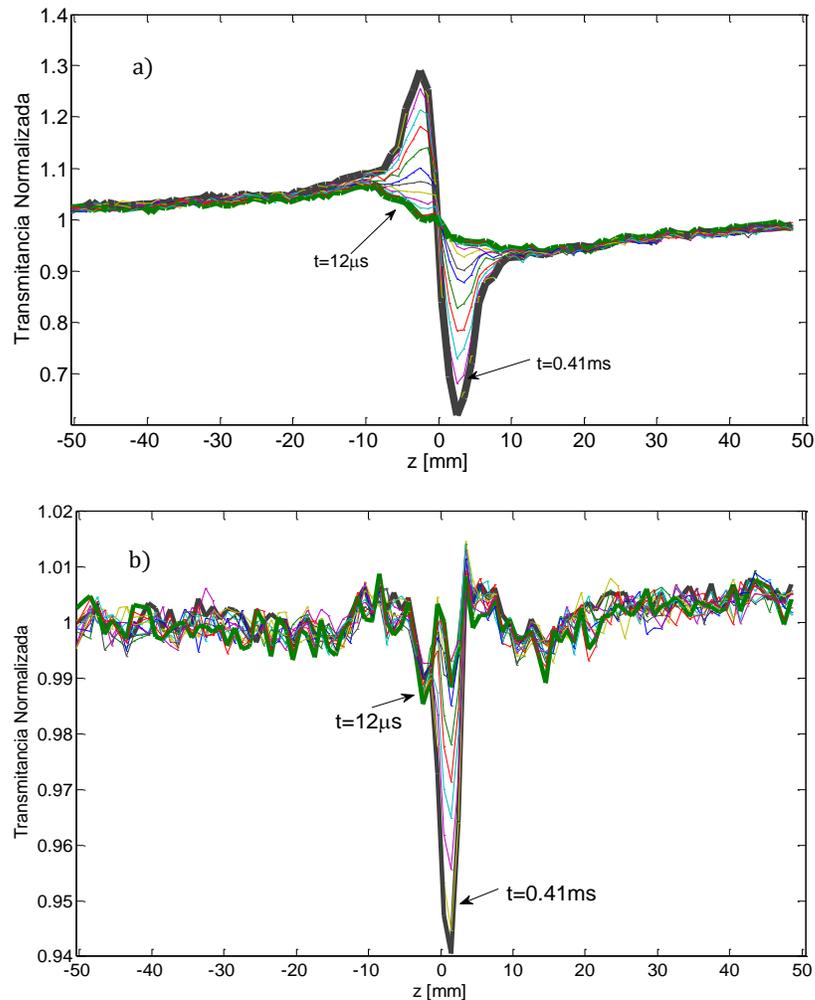


Figura 29. Muestra C4+. a) y b), evolución temporal de Z-scan abierto y cerrado respectivamente. c) y d) curvas normalizadas. Intensidad pico de  $I_0 = 884.9\text{GW}/\text{m}^2$ .

Las figuras 29a y b representan la evolución temporal de Z-scan abierto y cerrado donde se aplica el criterio del 50% a las señales capturadas. Puede notarse que en los primeros instantes no se observa ningún perfil de las señales en el plano ( $z$ , *Voltaje*). Las figuras 29c y d se obtienen al normalizar las señales respecto al valor del voltaje promedio de los puntos en ese plano.

Analizando perfiles de Z-scan cerrado para tiempos específicos de las figuras 29c y d se observa que en los primeros instantes se tiene un perfil típico de Z-scan cerrado, figura 30.



**Figura 30. Muestra C4+. a) Cortes de Z-scan cerrado y b) Z-scan abierto a diferentes tiempos.**

De la figura 30a se observa que desde los primeros instantes se tiene una curva con perfil pico-vals. Se muestra que existe un perfil de Z-scan cerrado en el momento en que la ventana de irradiación es abierta completamente en el instante  $t = 12 \mu s$ , la diferencia pico valle

$\Delta T_{pv} = 0.12$  y la distancia entre pico y valle  $\Delta z_{pv} = 17 \text{ mm}$  (línea en verde). Este perfil se mantiene hasta un tiempo de  $80 \mu\text{s}$  aproximadamente.

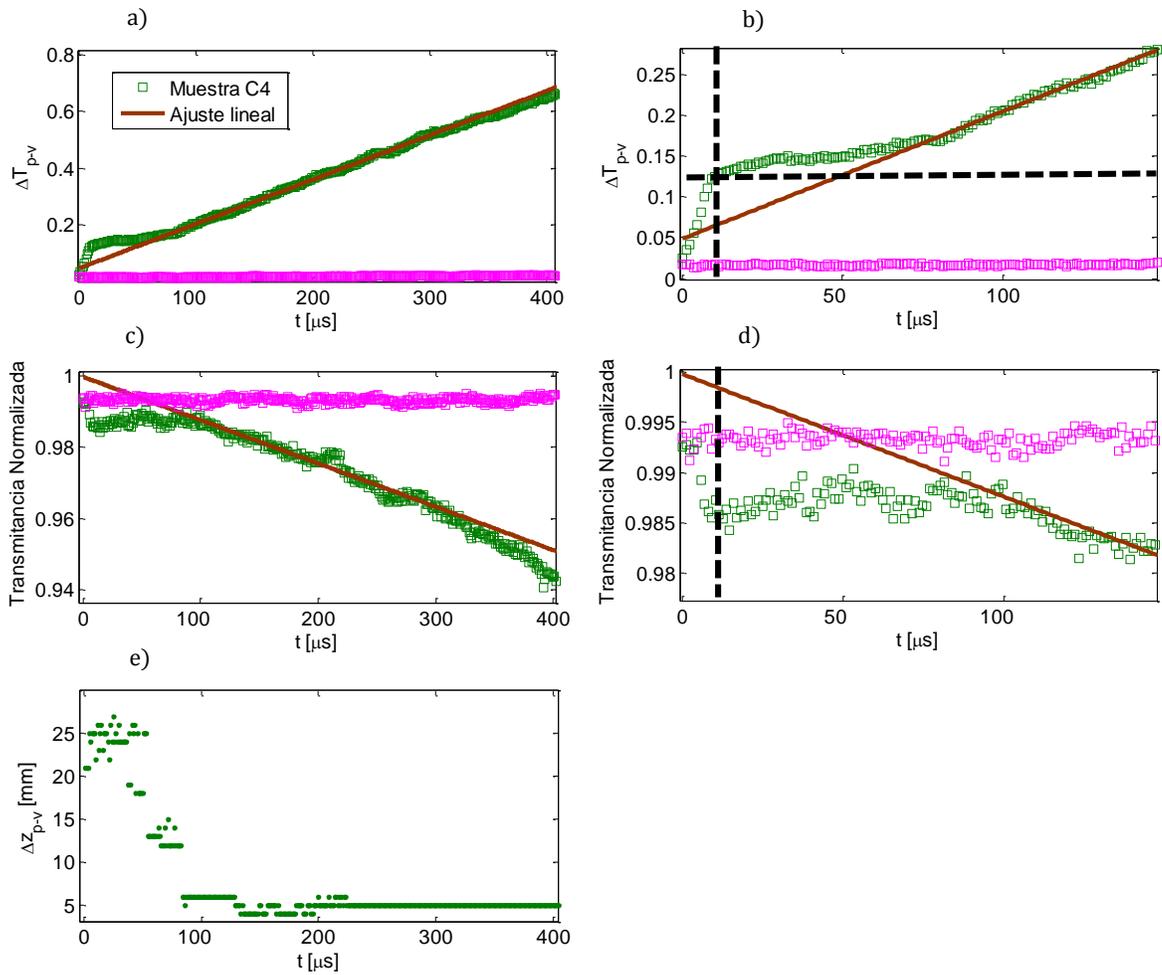
Posteriormente comienzan a aparecer unos picos secundarios que tienden a determinar la diferencia pico-valle. Al tiempo  $t = 0.41 \text{ ms}$  la diferencia pico valle es  $\Delta T_{pv} = 0.66$  y la distancia entre pico y valle  $\Delta z_{pv} = 5 \text{ mm}$ . Para tiempos superiores a los microsegundos se observó que la transmitancia presenta una tendencia como en la figura 27b para cuando los efectos térmicos dominan.

En la figura 30b y 29d en los primeros instantes no se registra un valle en la transmitancia y posteriormente se observa que crece linealmente con el tiempo.

Se analiza en detalle la diferencia pico-valle  $\Delta T_{pv}$  (ver figura 31a y b), la distancia entre pico y valle  $\Delta z_{pv}$  (ver figura 31e) y el valle en la transmitancia para la curva de Z-scan abierto (ver figura 31c y d).

La figura 31a y b muestra el efecto que tiene la presencia de las nanopartículas en la solución respecto a la señal obtenida con el alcohol. De la figura 31b, se puede notar más fácilmente que para los tiempos  $0 < t < 12 \mu\text{s}$  se observa un aumento acelerado de  $\Delta T_{pv}$  debido al tiempo que tarda en abrirse la ventana de irradiación por completo ( $t' = 12 \mu\text{s}$ ). Para estos tiempos no hay una definición de la curva de Z-scan cerrado al igual que la posición  $z$  del pico y valle debido a que no se ha excitado suficientemente a la muestra para generar una respuesta que supere los niveles del ruido en la señal que puede llegar a ser de hasta 4% dependiendo de la estabilidad de la luz láser, ver figura 31e. Para los tiempos  $12 \mu\text{s} < t < 80 \mu\text{s}$  se tienen valores de  $\Delta T_{pv}$  entre 0.13 y 0.17. La figura 30a muestra que estos valores corresponden a una diferencia pico valle de un perfil típico de Z-scan. Las figuras 31c y d de Z-scan abierto muestran que para los tiempos  $0\text{s} < t < 80 \mu\text{s}$  hay una transmitancia normalizada constante de 0.015 unidades menor que 1 que está dentro del valor de ruido por lo que no corresponde a un efecto de absorción. Por lo tanto en el rango de tiempos  $12 \mu\text{s} < t < 80 \mu\text{s}$  la señal de Z-scan cerrado está libre de efectos de absorción.

En tiempos  $80 \mu\text{s} < t < 300 \mu\text{s}$  la diferencia pico valle tiene una tendencia a crecer linealmente y el valle de absorción decrece linealmente (ver figuras 31a y c).



**Figura 31. Muestra C4+. a) y b) la diferencia pico-valle  $\Delta T_{pv}$ , c) y d) magnitud del valle en la transmitancia de Z-scan abierto y e) la distancia entre pico y valle  $\Delta z_{pv}$  de Z-scan cerrado. Intensidad pico de  $I_0 = 884.9 \text{ GW/m}^2$ . En color rosa señal capturada para el alcohol. La línea punteada indica el tiempo en que la ventana de irradiación se abre por completo ( $t' = 12 \mu\text{s}$ )**

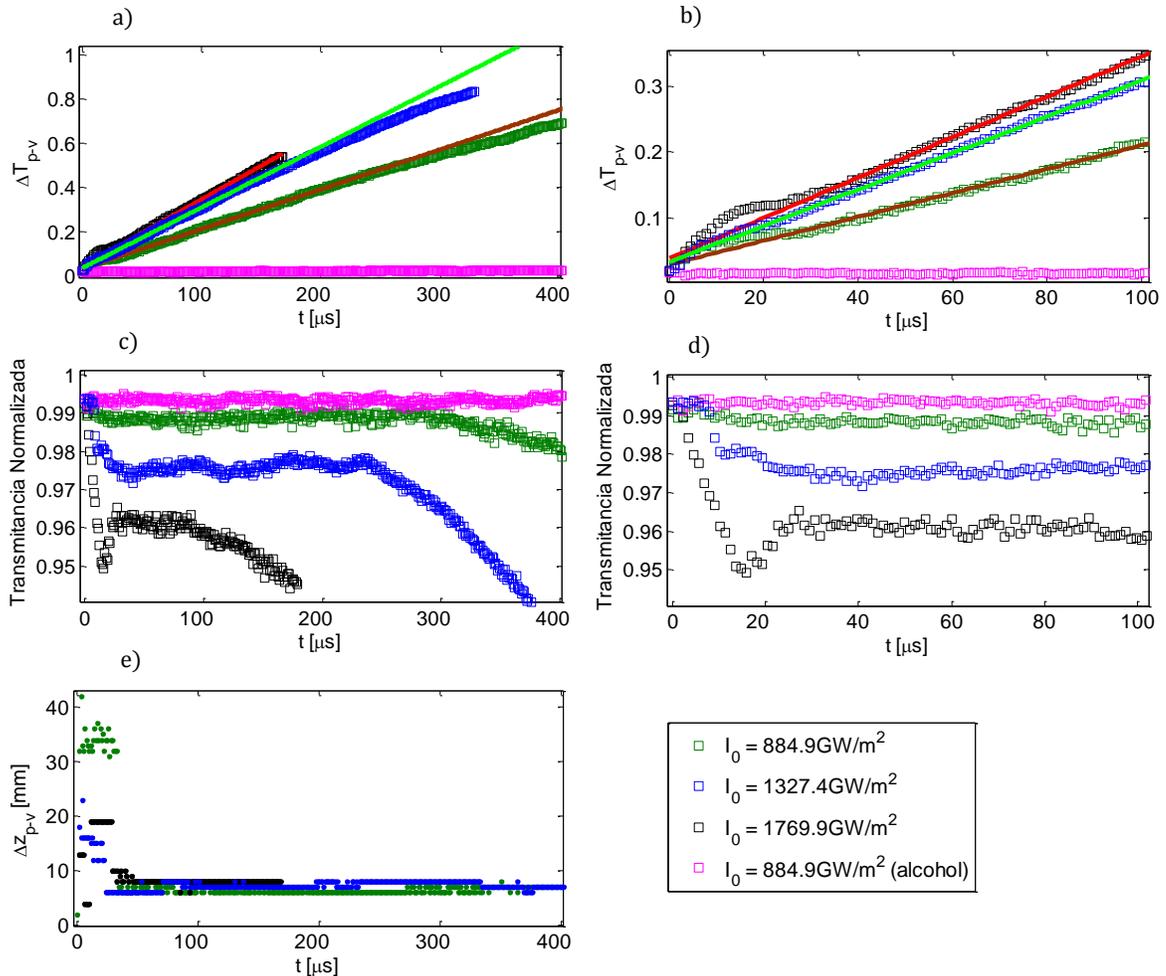
Cambiando los parámetros del chopper se observaron cambios en el comportamiento de la respuesta de la muestra. El menor tiempo de irradiación ( $t_{irr}$ ) permite minimizar los efectos térmicos en la muestra. Aplicando los parámetros del chopper de la tabla 7, se obtienen las figura 32-37.

Tabla 7. Parámetros de modulación por el chopper para eliminar el efecto de la lente térmica.

Muestra	$t_{ch}$ [ $\mu\text{s}$ ]	$t_{irr}$ [ms]	$t_{rel}$ [ms]
C4, C1D y C3	20	0.75	44

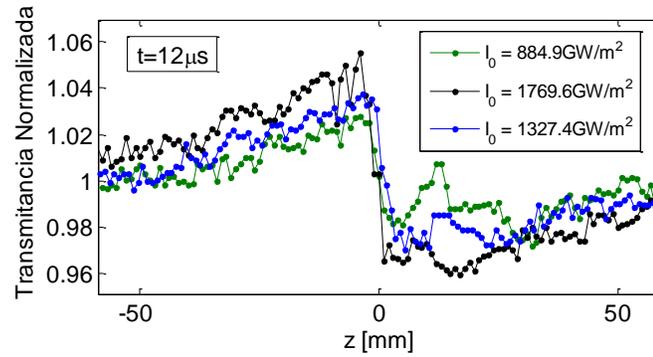
En las figuras 32, 34-37 se observa un comportamiento muy similar al de la figura 31, la diferencia principal está entre los 12 y 80  $\mu\text{s}$  donde desaparece la meseta en la figura 31a y b

que se debe a que el tiempo de relajación de la muestra no es suficiente para permitir que regrese a su estado inicial debido a que el efecto de la lente térmica permanece estacionario manteniendo una diferencia pico valle en el proceso experimental.



**Figura 32. Muestra C4. a) y b) la diferencia pico-valle  $\Delta T_{pv}$ , c) y d) magnitud del valle en la transmitancia de Z-scan abierto y e) la distancia entre pico y valle  $\Delta z_{pv}$  de Z-scan cerrado.**

Al analizar la figura 32b, al tiempo  $t = 12 \mu s$  se muestra en la figura 33 que el pico y valle no están bien definidos, esto explica los valores dispersos de  $\Delta z_{pv}$  en la figura 32e, sin embargo se tiene un perfil de Z-scan cerrado. Para los valores de  $\Delta z_{pv}(t > 40 \mu s)$  la distancia entre pico y valle es estable y en consecuencia los valores de  $\Delta T_{pv}(t > 40 \mu s)$  están bien definidos.



**Figura 33. Muestra C4. Curvas de Z-scan en el tiempo  $t = 12\mu s$  para las intensidades pico  $I_0$ .**

Para el caso de Z-scan abierto (figura 32c y d) en tiempos avanzados ( $t > 100 \mu s$ ) se observa una disminución de la transmitancia que depende linealmente del tiempo e intensidad ( $I_0$ ). Este comportamiento podría relacionarse con presencia de absorción multifotón como lo es la absorción de 1 y 2 fotones simultáneamente lo cual hace muy interesante esta observación. El efecto de disminuir o limitar la transmisión de luz en este caso de pulsos de  $fs$  y muy intensa, es un fenómeno que se aprovecha para el desarrollo de limitadores ópticos que son empleados para proteger diferentes tipos de sensores y/o los ojos de luz altamente intensa que los pueda dañar y se ha reportado que las nanopartículas presentan buenos resultados para su uso en limitadores ópticos. (Muller, O., *et al.*, 2013).

Para los propósitos de esta tesis suficiente analizar la reacción de las muestras en el rango de  $0s < t < 100 \mu s$  donde la señal de Z-scan cerrado esta libre de la influencia de efectos de absorción.

Los resultados para las muestras C1D, C3 y E1 se presentan en las figuras 34-37 respectivamente. En general se observa un aumento más pronunciado de  $\Delta T_{pv}$  al aumentar  $I_0$  que depende linealmente del tiempo.

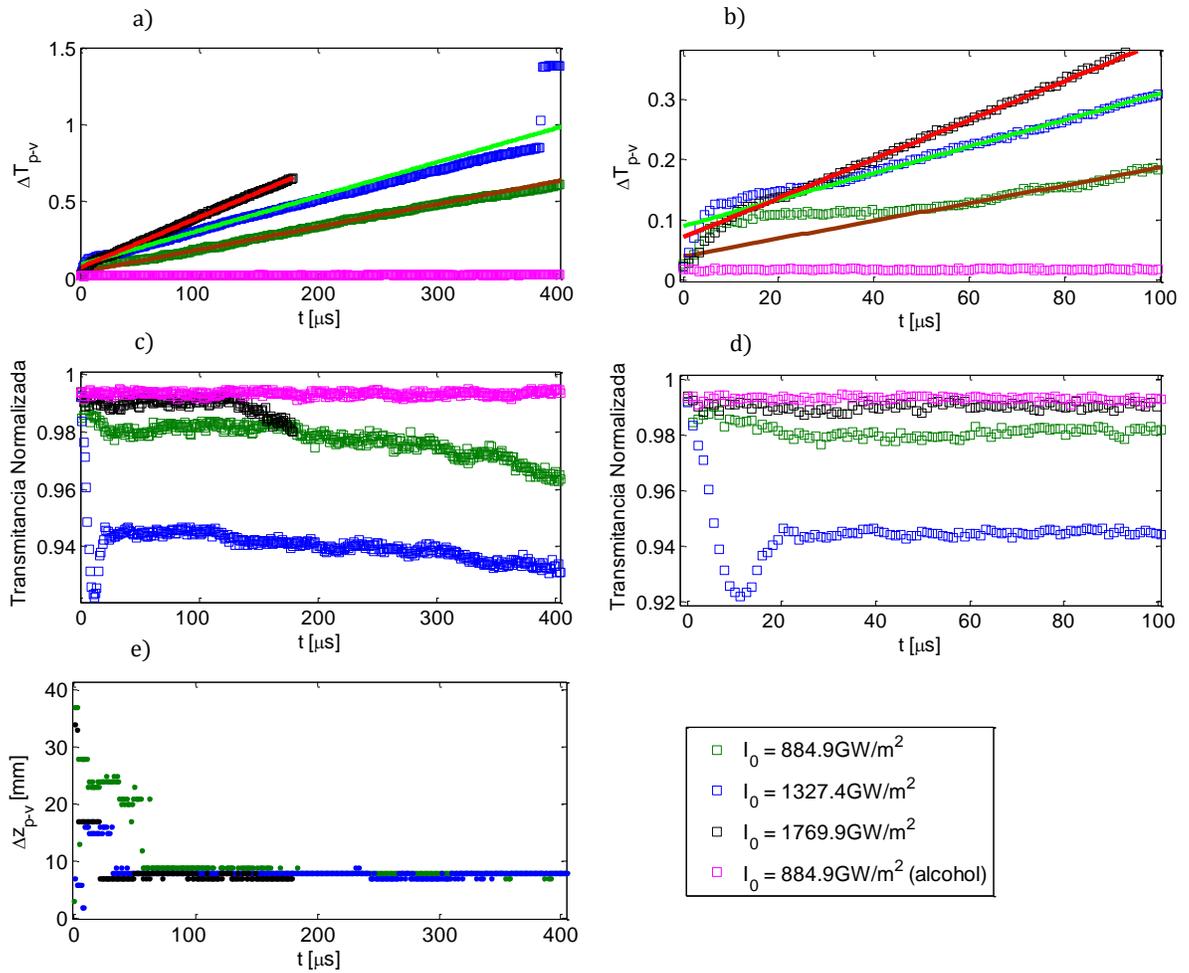


Figura 34. Muestra C1D. a) y b) la diferencia pico-valor  $\Delta T_{pv}$ , c) y d) magnitud del valle en la transmitancia de Z-scan abierto y e) la distancia entre pico y valle  $\Delta z_{pv}$  de Z-scan cerrado.

Puede observarse en las figuras 32, 34-35 c y d que cerca de  $t = 12 \mu s$  que corresponde al tiempo en que se abre físicamente el chopper, se tiene una transmitancia mínima, este efecto se debe al procesamiento de los datos en la parte de la normalización el cual experimentalmente es provocado por fluctuaciones en el láser.

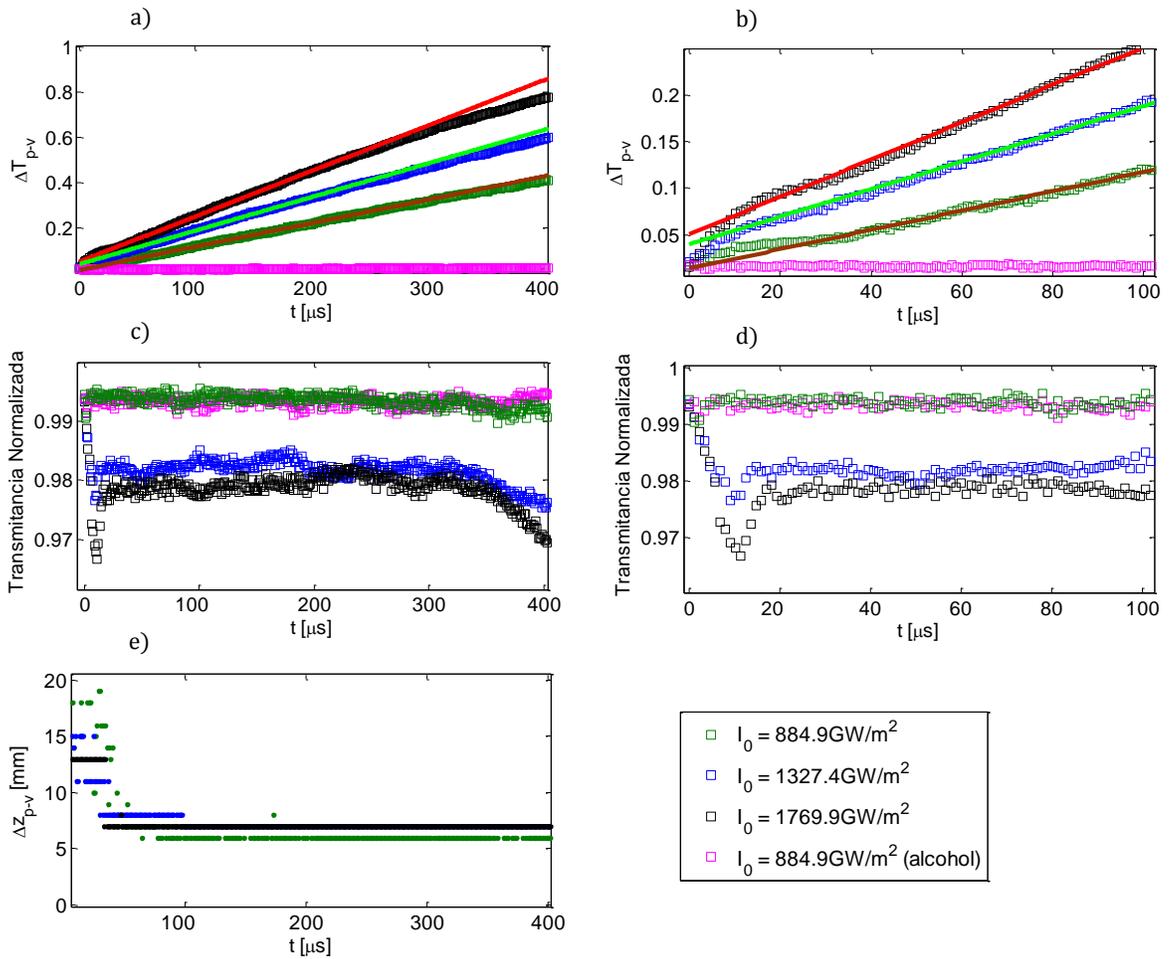


Figura 35. Muestra C3. a) y b) la diferencia pico-valor  $\Delta T_{pv}$ , c) y d) magnitud del valle en la transmitancia de Z-scan abierto e) la distancia entre pico y valle  $\Delta z_{pv}$  de Z-scan cerrado.

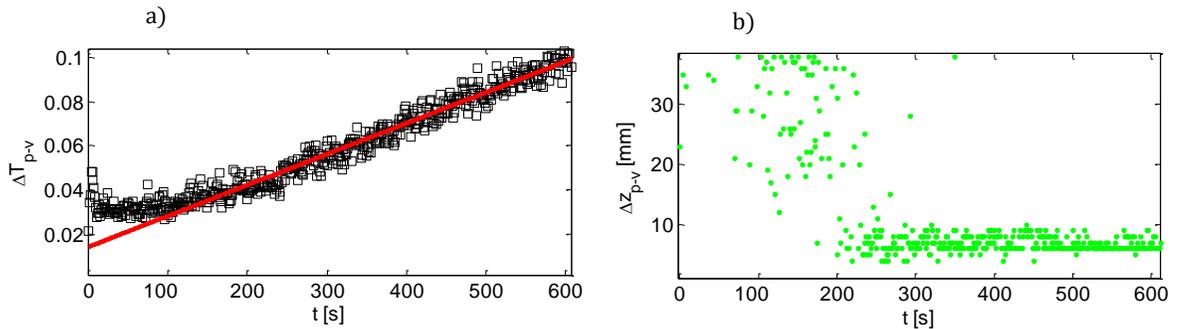
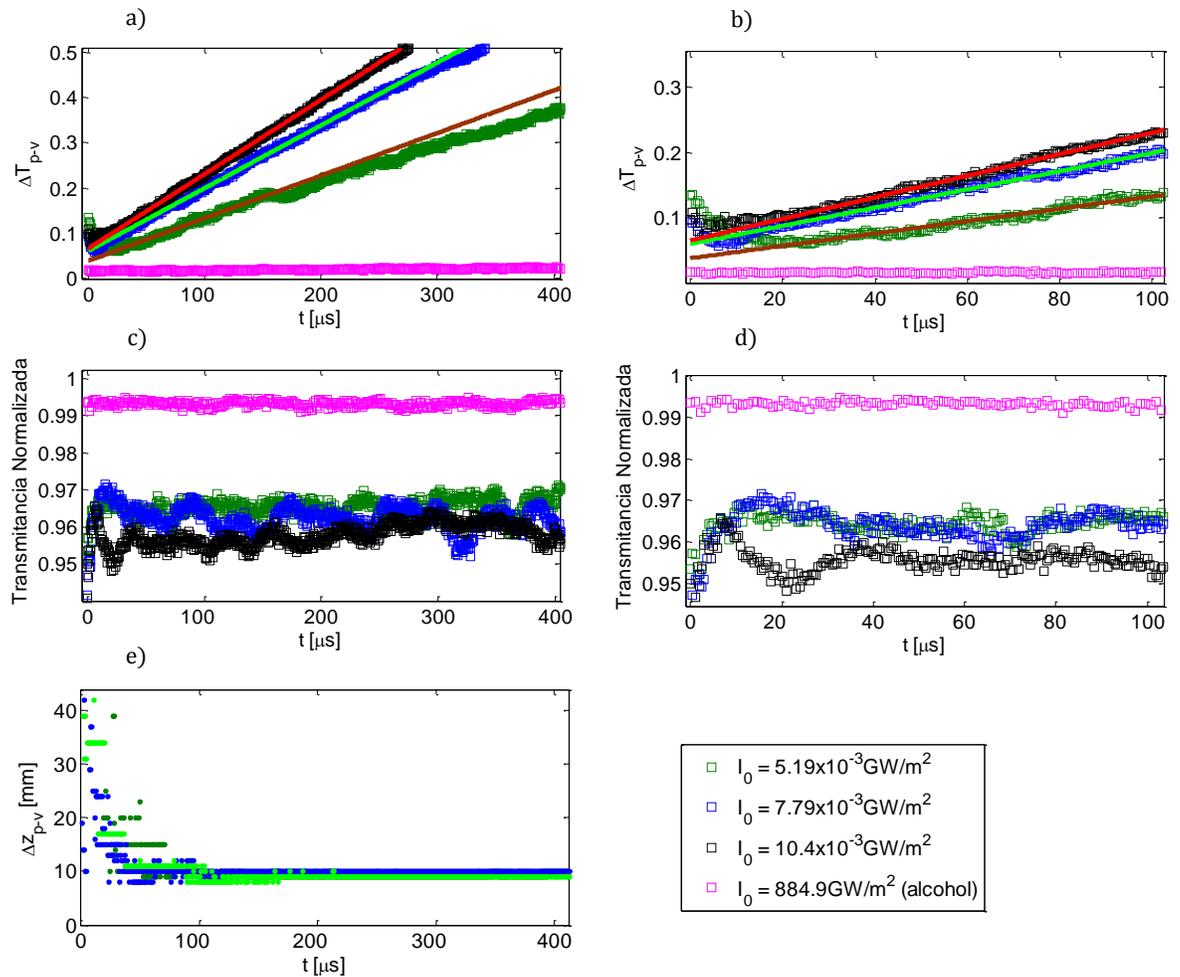


Figura 36. Muestra E1. Evolución en el tiempo de a) diferencia pico valle  $\Delta T_{pv}$ , el ajuste lineal está dado por la ec. (41). b) distancia entre pico y valle  $\Delta z_{pv}$  de Z-scan cerrado. La intensidad pico  $I_0 = 7964.4 \text{ GW/m}^2$ .

Se realizaron experimentos de Z-scan operando el láser en continuo con la muestra C3 con lo que la intensidad cae varios ordenes de magnitud. Los resultados se presentan en la figura 37.



**Figura 37. Muestra C3 realizando los experimentos de z-scan operando el láser en continuo. a) y b) la diferencia pico-valle  $\Delta T_{pv}$ , c) y d) magnitud del valle en la transmitancia de Z-scan abierto y e) la distancia entre pico y valle  $\Delta z_{pv}$  de Z-scan cerrado.**

En la figura 37a y b se observa que la diferencia pico valle  $\Delta T_{pv}$  tiene una amplitud mayor en los primeros instantes en comparación con la figura 35a y b y la dependencia con el tiempo de las curvas es más diferente, esto se debe a que al operar el láser en el régimen continuo la influencia de los efectos térmicos tiene mayor magnitud que para cuando el láser opera en el régimen pulsado como se demuestra en las figuras anteriores. En la figura 37c y d no se observa una disminución de la transmitancia dependiente del tiempo como la que se observa en las figuras 32, 34-36c y d. Este hecho corrobora que los fenómenos observados al trabajar con el láser en el régimen pulsado y continuo son diferentes.

Se presenta a continuación el análisis de la señal de Z-scan cerrado que depende linealmente del tiempo.

### 3.4.1 Señal de Z-scan que depende linealmente del tiempo

Las figuras 31-37 muestran que hay un comportamiento lineal en la evolución de la diferencia pico valle de la señal de Z-scan cerrado lo cual permite hacer un ajuste lineal. Sea la función de ajuste

$$\Delta T_{pv}^{teo}(t) = C_T t + \Delta T_{pv0}^{teo}, \quad (41)$$

donde  $\Delta T_{pv}^{teo}$  es la diferencia pico valle dependiente del tiempo,  $\Delta T_{pv0}^{teo}$  la diferencia pico valle inicial y  $C_T$  [1/s] es un coeficiente que depende de las propiedades térmicas y ópticas de la muestra.

En la tabla 8 se presentan valores de  $\Delta T_{pv}$  experimentales y los dados por el ajuste lineal  $\Delta T_{pv}^{teo}$  de la ec. (41).

#### 3.4.1.1 Análisis de la señal de Z-scan cerrado al tiempo cero

Ya que la teoría de Z-scan clásica, está formulada para un haz con perfil gaussiano, esta condición se cumple en el tiempo  $t'$  cuando se ha abierto totalmente la ventana de irradiación. Consideramos a este momento como tiempo cero.

Los valores del ajuste lineal ( $\Delta T_{pv}^{teo}$ ) corresponden a la contribución de los efectos lentos acumulativos por lo que en principio la diferencia

$$\Delta T'_{pv} = \Delta T_{pv}(t') - \Delta T_{pv}^{teo}(t'), \quad (42)$$

puede estar asociada a efectos instantáneos. En base a la ec. (25) el cambio del índice de refracción no lineal por el efecto Kerr se calcula por

$$\Delta n_{Kerr} = \left| \frac{\Delta T'_{pv}}{0.406(1-S)^{0.25} k L_{eff}} \right|. \quad (43)$$

En la tabla 8 se presentan los valores de  $\Delta n_{Kerr}$  al tiempo  $t' = 12\mu s$ .

Tabla 8. Resultados de la diferencia pico valle teórica ( $\Delta T_{pv}^{teo}$ ) y experimental ( $\Delta T_{pv}$ ), cambio en el índice de refracción por efectos ultrarrápidos ( $\Delta n_{Kerr}$ ) y coeficiente de las propiedades intrínsecas del material  $M_T$ .<sup>3</sup>

Muestra	P [W] $\times 10^{-3}$	$I_0$ [GW/m <sup>2</sup> ]	$C_T$ [1/s]	$\Delta T_{pv}^{teo}$ (12 $\mu$ s)	$\Delta T_{pv}$ (12 $\mu$ s)	$\Delta T'_{pv}$	$\Delta n_{Kerr}$ $\times 10^{-4}$	$M_T$ [m <sup>2</sup> /J] $\times 10^{-7}$	
1	C4+	20	884.9	1559.1	0.068	0.13	0.062	0.312	1.374
2	C4	20	884.9	1803.5	0.048	0.063	0.015	0.075	1.59
3	C4	30	1327.4	2748	0.061	0.066	0.005	0.025	1.615
4	C4	40	1769.9	3057.7	0.07	0.092	0.022	0.11	1.348
5	C1D	20	884.9	1478.1	0.057	0.094	0.037	0.186	1.303
6	C1D	30	1327.4	2218.3	0.116	0.136	0.02	0.1	1.304
7	C1D	40	1769.9	3267.3	0.11	0.11	0	0	1.44
8	C3	20	884.9	1029.7	0.027	0.038	0.011	0.055	0.907
9	C3	30	1327.4	1474.3	0.058	0.058	0	0	0.866
10	C3	40	1769.9	1994.6	0.075	0.078	0.003	0.015	0.879
11	E1	180	7964.4	140	0.015	0.03	0.015	0.06	0.0137
12	C3*	20	5.19x10 <sup>-3</sup>	943.7	0.049	0.068	0.019	0.095	0.832
13	C3*	30	7.79 x10 <sup>-3</sup>	1390.8	0.076	0.074	0.002	0.01	0.817
14	C3*	40	10.4 x10 <sup>-3</sup>	1647.1	0.085	0.098	0.013	0.065	0.726

Ya que la magnitud de  $\Delta T'_{pv} \sim 0.02$  cae dentro de los niveles de la señal a ruido, el valor de  $\Delta n_{Kerr}$  calculado con la ec. (43) no puede asociarse con certeza al efecto Kerr y por tanto estimar la magnitud de  $n_2$ .

En la literatura, para determinar la magnitud de  $n_2$  generalmente se considera una diferencia pico valle  $\Delta T_{pv} > 0.08$ . Por lo tanto, bajo el esquema de nuestro estudio, se debe buscar que esta condición se cumpla al tiempo  $t'$ .

En conclusión, en los experimentos realizados no se obtuvieron resultados contundentes que permitan afirmar la estimulación del efecto Kerr bajo los parámetros experimentales e intensidades empleadas.

<sup>3</sup> El signo + denota que los experimentos se realizaron utilizando los parámetros de modulación del tren de pulsos de la tabla 6. El símbolo \* señala que los experimentos de Z-scan se realizaron operando el láser en continuo.

### 3.4.1.2 Análisis de la señal de Z-scan cerrado dependiente del tiempo

Para analizar la dependencia temporal observada en las figuras 31-37 se hace una simplificación de la ec. (27) presentada en la sección 1.2.4. Primero, expresando el parámetro  $H(q)$  en términos de la potencia promedio  $P$  ( $W$ ), la cual es medida experimentalmente. Asumiendo que  $P_{ph}^q(t)$  es un flujo de fotones gaussiano (Falconieri, M., 1999)

$$P_{ph}^q(t) = P_{0ph} \exp\left(-\frac{t^2}{\tau_p^2}\right), \quad (44)$$

donde  $P_{0ph}$  es el pico del flujo de fotones y  $\tau_p$  es la duración de un pulso. Considerando que

$$\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{t^2}{\tau_p^2}\right) dt = \sqrt{\pi} \tau_p, \quad (45)$$

se obtiene

$$H(q) = \sqrt{\frac{\pi}{q}} P_{0ph} \tau_p. \quad (46)$$

Cuando  $q = 1$ , el parámetro  $H(q)$  es igual al número total de fotones por un pulso láser.

Por lo tanto, la potencia promedio del láser es  $P = \sqrt{\pi} h\nu f_r P_{0ph}$ , donde  $f_r$  es la frecuencia de repetición del láser y las ecs. (28 y 46) pueden escribirse como

$$H(q) = \frac{P}{\sqrt{q} h\nu f_r}. \quad (47)$$

$$\vartheta(q) = kL \frac{\sqrt{q} P N \sigma}{2\pi\kappa} \frac{dn}{dT} \left(\frac{2}{\pi w_0^2}\right)^{q-1}, \quad (48)$$

De acuerdo a la ec. (27), la diferencia entre la transmitancia pico-valle  $\Delta T_{pv}(t)$  crece linealmente con el tiempo cuando  $t \ll t_c = w_0^2/4D$ , donde  $t_c$  es el tiempo característico térmico (Falconieri, M., Salvetti, G. (1999), Falconieri, M. (1999), A. Gnoli, L. Razzari, and M. Righini (2005)).

En nuestros experimentos se demuestra claramente la dependencia lineal de  $\Delta T_{pv}(t)$  que permite formular una expresión para  $\Delta T_{pv}(t)$  en una aproximación lineal para el análisis de los datos experimentales. Esto es fácil de hacer conociendo la posición  $z$  del máximo y

mínimo cuando  $t < t_c$ . Por ejemplo, en el caso de absorción lineal cuando  $q = 1$ ,  $x = \pm 0.89$ , como es el caso para el efecto Kerr y para la absorción de dos fotones  $q = 2$ ,  $x = \pm 0.58$ . Sustituyendo la ec. (48) y estos valores en la ec. (27) y manteniendo solo el término lineal en la expansión en serie de Taylor, obtenemos para  $q = 1$

$$\Delta T_{pv}(t) = 2.32 \frac{LP\alpha_0 Dt}{\kappa w_0^2 \lambda} \left| \frac{dn}{dT} \right|, \quad (49)$$

y para  $q = 2$

$$\Delta T_{pv}(t) = 0.17 \frac{hvLP\beta Dt}{\kappa w_0^2 \lambda} \left| \frac{dn}{dT} \right| \left( \frac{2}{\pi w_0^2} \right), \quad (50)$$

En los experimentos la absorción lineal es dominante e incluso la absorción de segundo orden se ha detectado. Para el análisis de los datos experimentales hacemos uso de la ec. (49). Comparando la ec. (49) y (41) se obtiene que el coeficiente

$$C_T = 2.32 \frac{LP\alpha_0 D}{\kappa w_0^2 \lambda} \left| \frac{dn}{dT} \right|, \quad (51)$$

en la ec. (51)  $C_T$  crece al aumentar la potencia promedio  $P$  como se observa en las figuras 31-37 y se muestra en la tabla 8. La muestra C3 se aproxima más a un comportamiento proporcional a  $P$ . Separando las variables de la ec. (51), las propiedades intrínsecas del material  $M_T$  están dadas por

$$M_T = \frac{\alpha_0}{\rho_0 C} \left| \frac{dn}{dT} \right| = \frac{C_T w_0^2 \lambda}{2.32 LP}, \quad (52)$$

considerando que  $D = \frac{\kappa}{\rho_0 C}$  con  $\rho_0$  la densidad y  $C$  capacidad calorífica por unidad de masa. Se presentan los valores de  $M_T$  [ $\text{m}^2/\text{J}$ ] en la tabla 8. El coeficiente  $M_T$  para agua con los datos de la tabla 2 es  $M_T = -8.708 \times 10^{-11} \text{m}^2/\text{J}$  y para el alcohol  $M_T = 3.11 \times 10^{-11} \text{m}^2/\text{J}$ .

Experimentalmente se conoce el valor del coeficiente de absorción lineal  $\alpha_0$  (ver tabla 4) por lo que se puede conocer la magnitud de las propiedades termo-ópticas en el factor  $\frac{1}{\rho_0 C} \left| \frac{dn}{dT} \right|$  a partir de la ec. (52). (Brochard P., *et al.*, 1997). Esto permite estudiar los efectos termo-ópticos de nanopartículas inmersas en una sustancia. Resulta interesante el comportamiento observado en las figuras 31c, 32c, 34c y 35c que corresponden a experimentos con Z-scan abierto el cual da información sobre la absorción en el material. Se observa en los primeros instantes la absorción es constante para después incrementar dependiendo linealmente con el

tiempo lo cual provoca una disminución en la transmitancia. La figura 37c que corresponde a experimentos con el láser operando en el régimen continuo no presenta este comportamiento. Por lo tanto esto demuestra que la naturaleza de los fenómenos es distinta donde el coeficiente de absorción va incrementándose con el tiempo al realizar los experimentos empleando el láser en el régimen pulsado.

## 4. Conclusiones y trabajo a futuro

### Conclusión general

Se desarrolló una metodología y arreglo óptico totalmente automatizado que permite monitorear la evolución temporal de la señal de Z-scan mediante la modulación del tren de pulsos de un láser de Ti:zafiro, esto permitió estudiar las propiedades ópticas no lineales en suspensiones de nanopartículas con diferentes estructuras logrando separar las contribuciones de los efectos lentos acumulativos y los efectos no lineales ultrarrápidos.

### Conclusiones particulares

Las conclusiones de esta tesis comprenden dos partes a) referente al arreglo óptico desarrollado y b) referente a los experimentos implementando la técnica de Z-scan.

#### a) Arreglo óptico

- La metodología aplicada y el arreglo óptico desarrollado permite monitorear la evolución temporal de la señal de Z-scan en una escala mínima de nanosegundos lo cual significa que se puede medir la intensidad de cada pulso de luz por separado.
- Al hacer cambios mínimos en la parte principal del arreglo óptico de Z-scan se obtiene un autocorrelador cuya función es caracterizar los pulsos de luz que emite el láser de Ti:zafiro, sus parámetros fueron  $\lambda = 805nm$ , duración de los pulsos  $\tau_p = 141fs$  y chirp lineal  $a = 5.5$ .
- Al implementar un modulador electro-óptico en el arreglo óptico la duración de los pulsos de luz se ensancha a  $\tau_p = 471fs$  y  $a = 20$  limitando el intervalo de las intensidades pico que pueden obtenerse. Por lo tanto decidimos modular el tren de pulsos con un chopper ya que este no ensancha la duración del pulso.
- El espectro de los pulsos de luz se utilizó como referencia para reproducir sus características, con esto logramos tener un mejor control al operar el láser de Ti:zafiro.

## b) Experimentos de Z-scan

El estudio de las propiedades ópticas no lineales implementando la técnica de Z-scan a suspensiones de nanopartículas con diferentes estructuras se desarrollaron con modulación y sin modulación del tren de pulsos, se concluye que:

- Sin la modulación del tren de pulsos es posible estudiar el efecto termo-óptico cuando se ha establecido un gradiente de temperatura en el material. Las curvas de Z-scan en esta modalidad son útiles para evaluar la alineación del arreglo óptico.
- Con modulación del tren de pulsos existe un comportamiento pico valle ( $\Delta n < 0$ ). Detectamos que la magnitud de la diferencia pico valle  $\Delta T_{pv}(t)$  tiene una dependencia lineal con el tiempo en los primeros instantes de irradiar de las muestras. Utilizando la teoría de Falconieri, M. (1999) se obtuvo el modelo teórico que describe la dependencia temporal de la magnitud de  $\Delta T_{pv}(t)$  para el caso en que el medio óptico presenta los mecanismos absorción lineal y absorción de dos fotones. Comparando los resultados teóricos y experimentales se obtiene el valor del factor  $M_T$  que contiene información de las propiedades termo-ópticas del material.
- Las intensidades pico utilizadas permiten detectar una diferencia pico valle  $\Delta T_{pv}(0) \sim 0.02$ . Este valor no es suficiente para hacer una aproximación certera de la magnitud de  $n_2$ . Típicamente la magnitud se calcula considerando una diferencia pico valle  $\Delta T_{pv} > 0.08$ . Por lo tanto, bajo el esquema de nuestro estudio se debe buscar cumplir esta condición lo cual es posible al usar intensidades pico más altas dando la posibilidad de detectar y estimar la magnitud del índice de refracción no lineal  $n_2$  asociado al efecto Kerr en las muestras. Técnicamente es posible obtener intensidades pico considerablemente mayores ya que se trabajó por debajo de la potencia máxima del láser y para el mismo propósito se puede sustituir la lente principal del arreglo de Z-scan por alguna con menor distancia focal.
- Las señales detectadas para el caso de Z-scan abierto muestran un valle en la curva de transmitancia que significa una absorción por el material. El comportamiento típico observado se describe en dos etapas: 1) en los primeros instantes de ser irradiada la muestra donde la absorción es constante hasta cierto tiempo, 2) posteriormente la absorción crece linealmente con el tiempo. En primera instancia este comportamiento

de la absorción no lo asociamos con algún efecto de la resonancia del plasmón localizado de superficie ya que la longitud de onda ( $\lambda = 835nm$ ) con que se realizaron los experimentos no corresponde a la de resonancia del plasmón. El comportamiento observado nos hace suponer que el proceso de absorción se debe a mecanismos de absorción multifotón.

- Cuando el láser opera en el régimen continuo para las señales de Z-scan abierto no se detecta absorción que depende linealmente del tiempo. Deducimos que los fenómenos observados al trabajar con el láser en el régimen pulsado y continuo son diferentes.

Finalmente, la metodología y el arreglo óptico desarrollado en el presente trabajo de tesis da una base para futuros estudios sobre las propiedades ópticas no lineales de tercer orden en suspensiones de nanopartículas y muestras sólidas y permite la búsqueda de materiales no lineales para diversas aplicaciones.

## Referencias bibliográficas

Alencar, M. A. R. C., Santos, C. E. A., Oliveira, L. F., Scheeren, C. W., Dupont, J. & Hickmann, J. M., (2010). Nonlinear Optical Properties of Au and Ag Nanoparticles Dispersed in Ionic Liquids. Recuperado 21 de octubre de 2013 de: <http://www.opticsinfobase.org/abstract.cfm?uri=NP-2010-NME65>

Andrade-Lucio, J. A., Vite-Chávez, O., Olivera-Reyna, R., Olivera-Reyna, R., Ibarra-Manzano, O. G., Alvarado-Méndez, E., Rojas-Laguna, R., Estudillo-Ayala, J. M., Trejo-Durán M., & Gutiérrez-Martín, H. (2004). Automatic Instrumentation with a PC-based Data Acquisition System for Experiments in Optical Characterization of Materials. *Acta Universitaria*, 14(1) 14-18.

Arnal, P. M., Comotti, M., & Schüth, F. (2006). High-Temperature-Stable Catalysts by Hollow Sphere Encapsulation. *Angewandte Chemie*, 118(48), 8404-8407.

Averitt, R. D., Westcott, S. L., & Halas, N. J. (1999). Linear optical properties of gold nanoshells. *J. Opt. Soc. Am. B* 16, 1824-1832.

Bloembergen, N. (2011). The birth of nonlinear optics. Recuperado 11 de febrero de 2014 de: <http://www.opticsinfobase.org/abstract.cfm?uri=NLO-2011-NWA2>.

Boyd, R. W. (2008). *Nonlinear Optics*. 5<sup>th</sup> Ed., Academic Press.

Brochard, P., Grolier-Mazza, V., & Cabanel, R. (1997). Thermal nonlinear refraction in dye solutions: a study of the transient regime. *JOSA B*, 14(2), 405-414.

Danckwerts, M., & Novotny, L. (2007). Optical frequency mixing at coupled gold nanoparticles. *Physical review letters*, 98(2), 026104.

Debrus, S., Lafait, J., May, M., Pinçon, N., Prot, D., Sella, C., & Venturini, J. (2000). Z-scan determination of the third-order optical nonlinearity of gold: silica nanocomposites. *Journal of Applied Physics*, 88(8), 4469-4475.

Del mar photonics. Femtosecond Titanium:Sapphire oscillator Trestles 100. User's Manual. Recuperado de: [http://www.dmp Photonics.com/Trestles100-DPSS5-TiSapphire-DPSS5-FDA/Trestles\\_100\\_F4\\_240708\\_DelMarPhotonics-femtosecond-TiSapphire-laser-Manual.pdf](http://www.dmp Photonics.com/Trestles100-DPSS5-TiSapphire-DPSS5-FDA/Trestles_100_F4_240708_DelMarPhotonics-femtosecond-TiSapphire-laser-Manual.pdf)

Diels, J., & Rudolph, W. (2006). *Ultrashort Laser Pulse Phenomena*. 2<sup>th</sup> Ed., Academic Press.

Efimov, A. M. (1995). *Optical Constants of Inorganic Glasses* (Vol. 9). CRC Press.

Eneas Nicolas (2009). GPIB control for driver ESP300. Recuperado 15 de octubre de 2012 de: [www.mathworks.com/matlabcentral/fileexchange/23948-gpib-for-esp300-newport/content/GPIB1.m](http://www.mathworks.com/matlabcentral/fileexchange/23948-gpib-for-esp300-newport/content/GPIB1.m)

Falconieri, M. (1999). Thermo-optical effects in Z-scan measurements using high-repetition-rate lasers. *Journal of Optics A: Pure and Applied Optics*, 1(6), 662.

Falconieri, M., & Salvetti, G. (1999). Simultaneous measurement of pure-optical and thermo-optical nonlinearities induced by high-repetition-rate, femtosecond laserpulses: application to CS<sub>2</sub>. *Applied physics B*, 69(2), 133-136.

Fowles G. R. (1989). *Introduction to Modern Optics*. 2nd Ed., Dover Publications.

French, P. M. W. (1995). The generation of ultrashort laser pulses. *Reports on Progress in Physics*, 58, 169-267.

Ganeev, R. A., Kamalov, Sh. R., Kulagin, I. A., Zinov'ev, A. V., Redkorechev, V. I., Ryasnyansky, A. I., Tugushev, R. I. & Usmanov, T., (2002). An Automated Setup for Investigating Nonlinear Optical Characteristics of Various Materials by the Z-scan Method. *Instruments and Experimental Techniques*, 45(6), 810-815.

García Arthur., M. A., Rangel Rojo, R., Jamasbi, N., y Mohebi, M. (2003). Diseño y construcción de un autocorrelador de pulsos de femtosegundos usando absorción de dos fotones en un diodo luminiscente. *Revista Mexicana de Física*, 49 (3), 258-263.

Gnoli, A., Razzari, L., & Righini, M. (2005). Z-scan measurements using high repetition rate lasers: how to manage thermal effects. *Optics Express*, 13(20), 7976-7981.

Graciano Armenta, G. A. (2011). Control de polarización en mezclado de cuatro ondas en cristales semiconductores con efecto Kerr óptico. (Tesis de Maestría). Centro de Investigación y de Educación Superior de Ensenada, Baja California., Ensenada, México.

Hecht E., & Zajac, A. (2003). *Optics*. 4th Ed., Addison Wesley.

Hecht, J. (2010). Short history of laser development. *Optical Engineering*, 49(9), 091002.

Kedenburg, S., Vieweg, M., Gissibl, T., & Giessen, H. (2012). Linear refractive index and absorption measurements of nonlinear optical liquids in the visible and near-infrared spectral region. *Optical Materials Express*, 2(11), 1588-1611.

López-Mora, C. C., Trejo-Duran, M., Alvarado-Méndez, E., Rojas-Laguna, R., Vargas-Rodríguez, E., Estudillo-Ayala, J. M., ... & Andrade-Lucio, J. A. (2011, January). PC-Based systems for experiments in optical characterization of materials. In *Journal of Physics: Conference Series* (Vol. 274, No. 1, p. 012059). IOP Publishing.

Maier, S. A. (2007). *Plasmonics: Fundamentals and applications*. 1st Ed. Springer.

Mao, Z., Qiao, L., He, F., Liao, Y., Wang, C., & Cheng, Y. (2009). Thermal-induced nonlinear optical characteristics of ethanol solution doped with silver nanoparticles. *Chinese optics letters*, 7(10), 949-952.

Muller, O., Dengler, S., Ritt, G., & Eberle, B. (2013). Size and shape effects on the nonlinear optical behavior of silver nanoparticles for power limiters. *Applied optics*, 52(2), 139-149.

Noguez, C. (2007). Surface plasmons on metal nanoparticles: the influence of shape and physical environment. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(10), 3806-3819.

Parameters for common solvents used in photothermal and photoacoustic spectrometry. <http://ion.chem.usu.edu/~sbialkow/Research/Tablevalues.html>

Parker, S. P. (1994). *McGraw-Hill concise encyclopedia of science & technology*. McGraw-Hill.

Ryasnyanskiy, A. I., Palpant, B., Debrus, S., Pal, U., & Stepanov, A. (2007). Third-order nonlinear-optical parameters of gold nanoparticles in different matrices. *Journal of luminescence*, 127(1), 181-185.

Reid, D. T., Padgett, M., McGowan, C., Sleat, W. E., & Sibbett, W. (1997). Light-emitting diodes as measurement devices for femtosecond laser pulses. *Optics letters*, 22(4), 233-235.

Rp-photonics encyclopedia. [http://www.rp-photonics.com/light\\_emitting\\_diodes.html](http://www.rp-photonics.com/light_emitting_diodes.html)

Saleh, B. E. A., & Teich, M. C. (1991). *Fundamentals of photonics*. Canada, Wiley Interscience.

Sánchez Esquivel, H. (2013). Estudio de propiedades no lineales de materiales nanoestructurados. (Tesis de Maestría.). Centro de Investigación y de Educación Superior de Ensenada, Baja California., Ensenada, México.

Shahriari, E., Yunus, W., & Saion, E. (2010). Effect of particle size on nonlinear refractive index of Au nanoparticle in PVA solution. *Brazilian Journal of Physics*, 40(2), 256-260.

Sheik-Bahae, M., Said, A. A., Wei, T. H., Hagan, D. J., & Van Stryland, E. W. (1990). Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam. *Quantum Electronics, IEEE Journal of*, 26(4), 760-769.

Simakov, A., Evangelista, V., & Acosta, B. J. (2013). Nanoreactors in catalysis. *2nd International Symposium on Nanoscience and Nanomaterials* (pp. 21-22). Ensenada: CNyN-UNAM.

Sönnichsen, C. (2001). *Plasmons in metal nanostructures* (Doctoral dissertation, lmu). Photonics and Optoelectronics group at the University of Munich.

Sutherland, R. L. (2003). *Handbook of Nonlinear Optics*. CRC press.

Takagi, Y., Imamura, S., Kobayashi, T., & Yoshihara, K. (1992). Multiple-and single-shot autocorrelator based on two-photon conductivity in semiconductors. *Optics letters*, 17(9), 658-660.

Ung, T., Liz-Marzan, L. M., & Mulvaney, P. (2001). Optical properties of thin films of Au@ SiO<sub>2</sub> particles. *The Journal of Physical Chemistry B*, 105(17), 3441-3452.

Van Stryland, E. W., & Sheik-Bahae, M. (1998). Z-scan measurements of optical nonlinearities. *Characterization Techniques and Tabulations for Organic Nonlinear Materials*, 655-692.

Walmsley, I. A., & Dorrer, C. (2009). Characterization of ultrashort electromagnetic pulses. *Advances in Optics and Photonics*, 1(2), 308-437.

Zakery, A., & Elliott, S. R. (2003). Optical properties and applications of chalcogenide glasses: a review. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 330(1) 1–12.

**Apéndice: Propiedades ópticas no lineales de materiales nanoestructurados  
estudiados mediante z-scan**

Material	Tamaño de partículas	Estado físico	$\lambda$ (nm)	$\tau_p$	$f_r$	$n_2$ [cm <sup>2</sup> /W]	$\beta$ [cm/W]	Referencia
CS <sub>2</sub>		Líquido	770	120 fs	76 MHz	2.1x10 <sup>-15</sup>	1.6x10 <sup>-17</sup>	Gnoli, A., <i>et al.</i> (2005)
Tolueno		Líquido	770	120 fs	76 MHz	0.98x10 <sup>-15</sup>	1.6x10 <sup>-17</sup>	Gnoli, A., <i>et al.</i> (2005)
Au	10 nm y variables con el tiempo de 40 a 100 nm	Suspensión coloidal	1064	35 ps	2 Hz		1x10 <sup>-9</sup>	Ganeev, R. A. (2006)
Au		Suspensión coloidal	532	35 ps	2 Hz		9.4x10 <sup>-9</sup>	Ganeev, R. A. (2006)
Ag		Suspensión coloidal		35 ps	2 Hz	-9x10 <sup>-10</sup>		Ganeev, R. A. (2006)
Pt	10 a 60nm	Solución coloidal	354.6	35 ps	2 Hz			Ganeev, R. A. (2006)
Au:SiO <sub>2</sub>	2 nm	Película delgada	532	7 ns	10 Hz		-(1.1±0.2)x10 <sup>-2</sup>	Debrus, S., <i>et al.</i> (2000)
Au:Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.1 nm	Película delgada	532	7 ns	10 Hz	7.62x10 <sup>-9</sup>	-1.31x10 <sup>-3</sup>	Ryasnyanskiy, A. I., <i>et al.</i> (2007)
Au:SiO <sub>2</sub>	3.1 nm	Película delgada	532	7 ns	10 Hz	2.971x10 <sup>-9</sup>	-0.12x10 <sup>-3</sup>	Ryasnyanskiy, A. I., <i>et al.</i> (2007)
Ag:EG	10 nm	Solución	532	8 ns	1 Hz			Ganeev, R. A. (2006)
Ag:H <sub>2</sub> O	10 nm	Solución	397.5	8 ns	1 Hz		3x10 <sup>-9</sup>	Ganeev, R. A. (2006)
Ag:H <sub>2</sub> O	10 nm	Solución	795	800 fs			8x10 <sup>-9</sup>	Ganeev, R. A. (2006)
Ag:EG	10 nm	Solución	795	100 fs	80 MHz	-8x10 <sup>-12</sup>		Ganeev, R. A. (2006)
Au-PVA	13 nm	Suspensión	532		CW	-3.34x10 <sup>-8</sup>		Shahriari, E., <i>et al.</i> (2010)
Au-BMI.PF <sub>6</sub>	10.1 nm	Solución	820	200 fs	1 kHz	-6.4x10 <sup>-15</sup>		Alencar, M.A.R.C., <i>et al.</i> (2010)
Ag-BMI.PF <sub>4</sub>	2.8 nm	Solución	820	200 fs	1 kHz	-9.2x10 <sup>-15</sup>		Alencar, M.A.R.C., <i>et al.</i> (2010)