



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE
PUEBLA

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICO MATEMÁTICAS

CARACTERIZACIÓN DE LAS PROPIEDADES ÓPTICAS
NO LINEALES DE TERCER ORDEN DE NANOCUBOS
DE PLATA EN SISTEMAS COLOIDALES.

PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRO EN CIENCIAS FÍSICA APLICADA

TESIS PRESENTADA AL POSGRADO
EN CIENCIAS FÍSICA APLICADA

P R E S E N T A :

LIC. LISANDRO GARCÍA LOZADA

A S E S O R A

DRA. EMMA VIANEY GARCÍA RAMÍREZ



CIUDAD UNIVERSITARIA, PUEBLA, JUNIO DE 2020

Dedicatoria ...

Este trabajo esta dedicado a mi familia, amigos y compañeros que con su apoyo hicieron posible este trabajo.

Un agradecimiento especial a mi asesora Dra. Emma V. García Ramírez por su orientación, paciencia y discusión critica para mejorar el trabajo, también quiero agradecer al encargado del laboratorio M.C. Antonio Morales por su ayuda en la realización del experimento

Resumen

En este trabajo se caracterizan las propiedades ópticas no lineales de tercer orden referentes a refracción y absorción no lineal para medios delgados. Se estudiaron tres sistemas coloidales conformados por nanocubos de plata suspendidos en agua desionizada, estos se caracterizan con la técnica de Z-scan para medio delgado en su configuración de abertura finita. El tamaño promedio de los nanocubos es de 56, 100 y 300 nm. Los sistemas coloidales fueron excitados con un láser de Ar^+ de onda continua con líneas de emisión 457, 488 y 514 nm. Los resultados obtenidos fueron reproducidos mediante un modelo numérico que caracteriza la respuesta no lineal no local refractiva y/o absorptiva; con este modelo es posible obtener los cambios de fase no lineales en refracción y absorción además de la no localidad de la respuesta no lineal. Los resultados mostraron contribuciones a la respuesta no lineal de tercer orden tanto en refracción como en absorción. La respuesta no lineal presenta dependencia con la longitud de onda incidente y el tamaño de la partícula.

Objetivos

Objetivo principal

Caracterizar el cambio en el índice de refracción y absorción no lineal de tercer orden de nanocubos de plata suspendidos en agua desionizada en función de su tamaño y longitud de onda incidente mediante la técnica de barrido en Z para la configuración de abertura finita, así como reproducir los resultados numéricamente mediante modelos numéricos ya reportados.

Objetivos específicos

1. Revisión bibliográfica necesaria para el desarrollo del proyecto.
2. Discutir los conceptos básicos en la parte teórica.
3. Implementar la técnica de barrido en Z, en su configuraciones abertura finita.
4. Obtener curvas experimentales de barrido en Z para los diferentes sistemas coloidales bajo estudio usando diferentes longitudes de onda incidente.
5. Reproducir numéricamente los resultados obtenidos.
6. Discusión de resultados obtenidos.
7. Hacer un comparativo con los modelos numéricos trabajados en el cuerpo académico CAOCyNL.
8. Implementar el modelo numérico de M. Sheik-Bahae [1]
9. Modelado numérico de curvas experimentales mediante algoritmos en Matlab.
10. Presentación de resultados en congresos nacionales.
11. Escritura y defensa de tesis.

Índice general

Resumen	II
Objetivos	III
Introducción	VIII
1. Conceptos básicos	1
1.1. Óptica Lineal	2
1.1.1. Ecuaciones de Maxwell	2
1.1.2. Ecuación de onda	3
1.2. Ecuación de Helmholtz	4
1.3. Ecuación paraxial de Helmholtz	5
1.3.1. El haz Gaussiano	5
1.4. Óptica no lineal	7
1.4.1. Polarización	7
1.4.2. Ecuación de onda no lineal	8
1.5. Procesos a tercer orden	9
1.5.1. Índice de refracción dependiente de la intensidad	10
1.5.2. Efectos de auto-acción: auto-enfocamiento y auto-desenfocamiento	11
1.6. La no localidad en fenómenos no lineales	12
1.7. Plasmónica	15
2. Desarrollos experimentales	18
2.1. Síntesis y caracterización lineal de los materiales	18
2.1.1. Síntesis	18
2.1.2. Caracterización lineal	26
2.2. Técnica de <i>Z</i> -scan	29
3. Desarrollos numéricos	35
3.1. Modelo numérico no local refractivo	35

3.2. Modelo numérico no local refractivo y absorptivo	40
4. Resultados	44
4.1. Curvas experimentales para $\lambda = 488$ nm	45
4.2. Curvas experimentales para $\lambda = 514$ nm	53
5. Conclusiones	57

Índice de figuras

1.1. Intensidad normalizada eje ($\rho = 0$) como función de la distancia de propagación z	7
1.2. Distorsión del frente de onda (a) auto-enfocamiento, (b) auto-desenfocamiento.	11
1.3. Diferentes grados de no localidad, debido al ancho de la función de la respuesta no local $R(x)$ y el perfil de intensidad del haz I para a) Respuesta local, b) No localidad débil, c) No localidad, d) No localidad fuerte.	13
1.4. Representación de un haz Gaussiano incidiendo en un medio no lineal autoinduciendo un perfil de cambio de fase que describe una respuesta local o no local.	14
1.5. Tipos de plasmones a) SPR en una interfase plana, b) LSPR en una partícula metálica [2]	15
1.6. (a) Nanopartícula cúbica y dos diferentes cubos truncados y nanoesfera, (b)Espectro como función de la longitud de onda de a luz incidente de para un nanocubo de plata, diferentes cubos truncados y nanoesfera, (a) y b) corresponden a las Figuras 3 y 5 de la referencia [3] 16	16
2.1. Microscopias SEM de los sistemas coloidales estudiados (a) S1, (b) S2 y (c) S3, con tamaño promedio de partícula de 56, 100 y 300 nm respectivamente.	20
2.2. Análisis de partículas utilizando el programa ImageJ.	21
2.3. Análisis de partículas.	22
2.4. Tabla de resultados.	22
2.5. Distribución normal.	23
2.6. Ajuste del histograma obtenido por el conteo de partículas a una distribución Gaussiana.	24
2.7. Histogramas correspondientes a las microscopias SEM, en ellos se muestra la distribución de tamaño de los nanocubos (a) S1 \approx 56 nm, (b) S2 \approx 100 nm y (c) S3 \approx 300 nm.	25

2.8. Espectros de absorción (a) 56 nm, (b) 100 nm y (c) 300 nm.	27
2.9. Esquema experimental para la técnica de Z-scan para abertura finita.	29
2.10. Transmitancia normalizada obtenida con la expresión (2.12) para $\Delta\Phi_0 = \pm 0.25$ rad	32
2.11. Arreglo experimental montado para la técnica de Z-scan.	33
3.1. Perfiles de cambio de fase obtenido de la expresión 3.4, para diferentes m.	37
3.2. Curvas de Z-scan para m=1 (azul), 2 (rojo), 4 (amarillo) con (a) $\Delta\Phi_0 = 0.1$ rad (b) $\Delta\Phi_0 = 0.07, 0.1$ y 0.2 rad.	38
3.3. Curvas para $\Delta\Phi_0 < 1.5$ rad para m=1 (azul), m=2 (rojo), m=4 (amarillo) (a) $\Delta z_{p-v}/z_0$, (b) ΔT_{p-v}	39
3.4. Curvas numéricas de Z-scan para m=2 y $\Delta\Phi_0 \geq \pi$	40
3.5. Curvas de Z-scan para $m = 2$, $\Delta\Phi_0 = -0.25$ rad y $\Delta\Psi_0 \approx 0$ (azul), -0.25 (rojo), 0.25 (amarillo).	43
4.1. Curvas de Z-scan para agua desionizada, para $\lambda=488$ nm y 514 nm con P= 20 mW.	45
4.2. Comparativo entre el modelo no local refractivo y abortivo (línea negra) y la ecuación (2.12) (en rojo).	46
4.3. Curvas de Z-scan para el sistema con tamaño de partícula 56 nm para $\lambda = 488nm$ (a) P=15 mW, (b) P=20 mW, (c) P=25 mW y (d) P=30 mW. Línea continua, ajuste con el modelo numérico no local refractivo y absoritivo.	47
4.4. Curvas de Z-scan para el sistema de tamaño de partícula 100 nm, $\lambda = 488nm$ (a) P=15 mW, (b) P=20 mW, (c) P=25 mW y (d) P=30 mW.	49
4.5. Curvas de Z-scan, para los sistemas de tamaños de partícula de 56 nm y 100 nm, con $\lambda=488$ nm y P= 30 mW.	50
4.6. Curva de Z-scan para el sistema con tamaño de partícula de 300 nm para $\lambda=488$ nm y P= 30 mW.	51
4.7. Curvas de Z-scan para el sistema de tamaño de partícula de 56 nm, $\lambda = 514$ nm (a) P=15 mW, (b) P=20 mW, (c) P=25 mW y (d) P=30 mW.	53
4.8. Curvas de Z-scan para el sistema con tamaño de partícula de 100 nm, $\lambda = 514$ nm (a) P=15 mW, (b) P=20 mW, (c) P=25 mW y (d) P=30 mW.	54
4.9. Curvas de Z-scan, para los sistemas con tamaño de partícula de 56 nm y 100 nm, para $\lambda=514$ nm y P= 30 mW.	55

Introducción

La óptica es la rama de la física que estudia el comportamiento de la luz y su interacción con la materia, antes de la invención del láser se consideraba que todos los medios ópticos eran lineales, esto significa que las propiedades ópticas de los medios como índice de refracción y coeficiente de absorción no se modifican por la interacción con la luz y la frecuencia de la luz no se ve afectada al propagarse por el medio, además se cumple el principio de superposición [4].

La invención del láser en los años sesenta dio pie al estudio de materiales bajo los efectos de luz intensa, dentro de los fenómenos observados se encuentra la generación de segundo armónico, suma y resta de frecuencias, generación de tercer armónico entre otros.

La observación de dichos fenómenos llevó a la deducción de que el índice de refracción y por consecuencia la velocidad de la onda cambiaba con la intensidad de la luz, la frecuencia se modificaba al propagarse por el medio, estos hechos dieron pie al desarrollo de la óptica no lineal que estudia los fenómenos que tienen origen en la modificación de las propiedades ópticas del material por la presencia de la luz de alta intensidad.

Los fenómenos no lineales reciben este nombre puesto que ocurren cuando la respuesta de un material a un campo aplicado es del orden de potencias mayores a uno de dicho campo; estos fenómenos pueden producirse en sólidos, líquidos, gases y plasmas.

De acuerdo a la modificación de las propiedades ópticas se tendrá un tipo de respuesta del material; si la respuesta es proporcional a un campo eléctrico elevado al cuadrado se tienen procesos a segundo orden como: generación de segundo armónico, suma de frecuencias, entre otros, que solo pueden ocurrir en materiales no centro-simétricos. Si la respuesta presenta un campo eléctrico elevado al cubo del campo incidente se tienen procesos a tercer orden: generación de tercer armónico,

efecto óptico Kerr, índice de refracción dependiente de la intensidad, entre otros. Este trabajo está enmarcado dentro de procesos de tercer orden.

El estudio de las propiedades no lineales de un material es útil en la búsqueda y caracterización de nuevos materiales ópticos, actualmente se están estudiando intensamente nanomateriales debido a su respuesta óptica no lineal y a sus posibles aplicaciones en electrónica y ciencia médica [5].

En este trabajo se estudiará la respuesta óptica no lineal de tercer orden de nanopartículas de plata; la plata ha mostrado propiedades ópticas no lineales interesantes a escala nanométrica, estas propiedades dependen fuertemente de la morfología y tamaño de las partículas.

Los sistemas coloidales que se estudiarán en este trabajo son nanocubos de plata en solución acuosa, estos han atraído la atención debido a que la agudeza de sus esquinas ofrece la ventaja de incrementar el plasmón superficial de resonancia localizado (LSPR). La presencia de plasmones de resonancia superficiales (SPR) puede observarse en el espectro de absorción. El número de LSPR mostrados por una nanoestructura está relacionado con la morfología y el tamaño de la partícula, por ejemplo, para las partículas esféricas su espectro de absorción tiene un pico (un plasmón), mientras que para las partículas cúbicas la absorción óptica muestra una estructura más abundante, que está vinculada a su simetría cúbica [6]

Para estudiar la respuesta óptica no lineal de las nanopartículas de plata, utilizaremos la técnica de *Z*-scan en su configuración de abertura finita para medios delgados; con esta técnica se pueden determinar el signo y magnitud del índice de refracción no lineal n_2 , y del coeficiente de absorción no lineal β . La técnica consiste en enfocar un haz Gaussiano y barrer una muestra delgada de grosor L , ($L \ll z_0$, con z_0 la distancia Rayleigh) alrededor de la cintura ω_0 , midiendo la transmitancia a campo lejano del haz después de haberse propagado por la muestra, como función de la posición z de la muestra.

Las partículas a caracterizar son de diferentes tamaños, con diferentes concentraciones y se analizarán a diferentes longitudes de onda y diferentes potencias para iluminación continua. Las muestras fueron sintetizadas con el método del polyol [7]. Los resultados experimentales obtenidos fueron reproducidos numéricamente con Matlab, usando un modelo numérico ya reportado que incluye la no localidad de la respuesta no lineal [6, 8, 9]. Dicho modelo consiste en considerar un haz Gaussiano propagándose en un medio no lineal delgado; se modifica el ancho del

perfil de cambio de fase no lineal a la salida del medio, para incluirlo en el campo de salida del medio, al cual se le aplica transformada de Fourier para obtener patrones de difracción a campo lejano. El modelo es adecuado para describir muestras no locales con magnitudes en el cambio de fase no lineal máximo sobre eje para todos los cambios de fase.

La estructura de este trabajo es la siguiente: el Capítulo 1 esta dedicado a conceptos básicos sobre óptica lineal y no lineal usados para desarrollo de la investigación. En el Capítulo 2 se abordan los desarrollos experimentales realizados, se describe la síntesis del material por el método del polyol, así como su caracterización lineal y no lineal, esta última mediante Z -scan para abertura finita que se describe en la sección 2.2. El Capítulo 3 presenta el modelo numérico utilizado para describir la respuesta no lineal de las muestras de los nanocubos mediante la reproducción de las curvas experimentales obtenidas, este modelo numérico fue desarrollado en el Cuerpo Académico de Óptica Cuántica y No Lineal [6]. En el Capítulo 4 se presentan los resultados experimentales obtenidos para las 3 muestras bajo estudio y su respectivo análisis mediante el modelo no local; por último presentamos las conclusiones de este trabajo.

Capítulo 1

Conceptos básicos

La óptica es la rama de la física que estudia la interacción luz materia; antes de la invención del láser se pensaba que los medios ópticos eran lineales por lo cual se estableció lo siguiente:

1. Las propiedades ópticas de los materiales son independientes de la intensidad de la luz, es decir el índice de refracción y el coeficiente de absorción no se modifican.
2. El principio de superposición se cumple, la frecuencia de la luz no podía ser alterada a su paso a través del medio.
3. La luz no puede interactuar con la luz, dos haces de luz en la misma región de un medio óptico lineal no puede tener efecto uno sobre el otro, así la luz no puede controlar luz.

Con la invención del láser en 1960 se alcanzaron intensidades altas que al interactuar con la materia dieron origen a nuevos fenómenos, dando pie al desarrollo de la óptica no lineal, ejemplo de estos fenómenos es la generación de segundo armónico observada por Franken (1961) [10] . La óptica no lineal estudia los fenómenos que ocurren como consecuencia de la modificación de las propiedades ópticas de un material debido a la presencia de luz de alta intensidad, tales intensidades se obtienen de las fuentes láser, de manera que de la óptica no lineal se tiene que:

1. El índice de refracción y la velocidad de la luz en un material óptico se modifican con la intensidad de la luz.
2. El principio de superposición es violado.
3. La luz puede alterar su frecuencia al pasar a través de un medio óptico no lineal.

La óptica no lineal estudia fenómenos producidos por altas intensidades del campo electromagnético. Los campos eléctricos asociados con rayos luminosos de

fuentes comunes tienen poca intensidad para que un comportamiento no lineal sea observado. La alta intensidad de la luz láser hace posible una amplia gama de nuevos e importantes fenómenos como la rectificación óptica, generación de armónicos, mezcla de frecuencias y autoenfocamiento [4].

1.1. Óptica Lineal

La óptica ondulatoria estudia el comportamiento ondulatorio de la luz y describe una serie de fenómenos ópticos como interferencia y difracción que quedan fuera de los límites de la óptica de rayos (óptica geométrica) [4]. Para la óptica ondulatoria la luz es descrita por una función escalar que es la función de onda, la cual satisface a la ecuación de onda que es una ecuación diferencial de segundo orden. De aquí que el comportamiento espacial y temporal de la onda electromagnética pueda describirse por una ecuación de onda, obtenida de las ecuaciones de Maxwell.

1.1.1. Ecuaciones de Maxwell

La luz en el dominio clásico es una onda electromagnética, por lo cual los campos eléctricos son generados tanto por cargas eléctricas como por campos magnéticos variables en el tiempo. De manera análoga, los campos magnéticos son generados por corrientes eléctricas y por campos eléctricos variables en el tiempo. Esta interdependencia de \vec{E} y \vec{B} es un punto clave en la descripción de la luz [11].

Las ecuaciones de Maxwell rigen el comportamiento de los campos eléctrico y magnético. Estas pueden escribirse en una forma diferencial que es más útil para deducir los aspectos ondulatorios del campo electromagnético; para medios en presencia de carga y corriente, estas ecuaciones tienen la siguiente forma

$$\nabla \cdot \vec{D} = \rho, \quad (1.1)$$

$$\nabla \cdot \vec{B} = 0, \quad (1.2)$$

$$\nabla \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}, \quad (1.3)$$

$$\nabla \times \vec{H} = \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} + \vec{J}. \quad (1.4)$$

La ecuación (1.1) es la ley de Gauss, que se deduce de la ley de Coulomb, la ecuación (1.2) representa generalmente el hecho de que no se han observado monopolos

magnéticos, la ecuación (1.3) es la ley de inducción electromagnética de Faraday y la ecuación (1.4) representa una extensión de la ley de Ampere.

En las ecuaciones (1.1)-(1.4), ρ representa la densidad de carga, \vec{J} la densidad de corriente, \vec{H} es la intensidad de campo magnético, \vec{D} el desplazamiento eléctrico y M la magnetización, de estos últimos se tienen las ecuaciones constitutivas (1.5) que varían de acuerdo a donde se dé la propagación.

$$\begin{aligned}\vec{D} &= \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P}, \\ \vec{H} &= \mu_0^{-1} \vec{B} - \vec{M}.\end{aligned}\tag{1.5}$$

1.1.2. Ecuación de onda

Una de las consecuencias más importantes de las ecuaciones de Maxwell es la deducción de las ecuaciones de propagación de ondas electromagnéticas en un medio lineal. En esta sección se presenta el desarrollo para obtener la ecuación de onda, partiendo de las ecuaciones de Maxwell, considerando medios isotrópicos no magnéticos, sin cargas ni corrientes; en este caso de las ecuaciones (1.5) se tiene que $\vec{B} = \mu_0 \vec{H}$, para un medio sin cargas ni corrientes $\vec{J} = 0$, la ecuación (1.4) se expresa como [11]

$$\nabla \times \vec{B} = \mu_0 \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} = \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} + \mu_0 \frac{\partial \vec{P}}{\partial t},\tag{1.6}$$

aplicamos el rotacional a la ecuación (1.3)

$$\nabla \times (\nabla \times \vec{E}) = -\nabla \times \frac{\partial \vec{B}}{\partial t},\tag{1.7}$$

haciendo uso de la identidad vectorial $\nabla \times (\nabla \times \vec{E}) = \nabla(\nabla \cdot \vec{E}) - \nabla^2 \vec{E}$, y de la ecuación (1.1), se tiene

$$\nabla^2 \vec{E} = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} + \mu_0 \frac{\partial^2 \vec{P}}{\partial t^2},\tag{1.8}$$

que es la ecuación diferencial de onda para el campo eléctrico \vec{E} con $c = 1/\sqrt{\epsilon_0 \mu_0}$.

1.2. Ecuación de Helmholtz

Una onda monocromática esta representada por una función de onda armónica que depende del tiempo [4]

$$u(\vec{r}, t) = a(\vec{r})\cos[2\pi\nu t + \phi(\vec{r})], \quad (1.9)$$

con $a(\vec{r})$ la amplitud, $\phi(\vec{r})$ la fase, y ν la frecuencia, la onda representada por la expresión (1.9) puede expresarse en términos de la función de onda compleja $U(\vec{r}, t)$:

$$U(\vec{r}, t) = a(\vec{r})\exp[i\phi(\vec{r})]\exp(i2\pi\nu t), \quad (1.10)$$

$$U(\vec{r}, t) = U(\vec{r})\exp(i2\pi\nu t), \quad (1.11)$$

con $U(\vec{r})$ la amplitud compleja de manera que

$$u(\vec{r}, t) = \text{Re}[U(\vec{r}, t)] = \frac{1}{2}[U(\vec{r}, t) + U^*(\vec{r}, t)], \quad (1.12)$$

la función $U(\vec{r}, t)$ describe la onda completamente y satisface la ecuación de onda (1.13):

$$\nabla^2 U(\vec{r}, t) - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 U(\vec{r}, t)}{\partial t^2} = 0, \quad (1.13)$$

La función de onda $u(\vec{r}, t)$ y la amplitud compleja $U(\vec{r})$ se relacionan mediante la siguiente expresión:

$$u(\vec{r}, t) = \text{Re}[U(\vec{r})\exp(i2\pi\nu t)] = \frac{1}{2}[U(\vec{r})\exp(i2\pi\nu t) + U^*(\vec{r})\exp(-i2\pi\nu t)], \quad (1.14)$$

La amplitud compleja a su vez satisface la ecuación de Helmholtz (1.15)

$$(\nabla^2 + k^2)U(\vec{r}) = 0, \quad (1.15)$$

con

$$k = \frac{2\pi\nu}{c} = \frac{\omega}{c}, \quad (1.16)$$

siendo k el número de onda. La ecuación de Helmholtz es válida para algunos tipos de onda (armónicos) que satisfacen la ecuación de onda. Las soluciones más sencillas a la ecuación (1.15) en un medio homogéneo son las ondas planas y esféricas, sin embargo, una onda paraxial también es solución.

1.3. Ecuación paraxial de Helmholtz

Se dice que una onda es paraxial si las normales a sus frentes de onda son rayos paraxiales, otra manera de expresar esto es definir a la onda paraxial como una onda plana cuya amplitud compleja esta dada por (1.17)

$$U(\vec{r}) = A(\vec{r})\exp(-ikz), \quad (1.17)$$

La onda (1.17) satisface la ecuación de Helmholtz (1.15); esta onda viaja a lo largo de una dirección z y es modulada por una envolvente compleja $A(\vec{r})$. La variación $A(\vec{r})$ debe ser lenta en una distancia de propagación de λ , tal que la onda mantiene su naturaleza de onda plana, como $A(\vec{r})$ varia lentamente en z usamos la aproximación de la envolvente lentamente variable lo que implica una variación lenta con la posición teniendo entonces $\Delta z \approx \lambda$ donde $\Delta A(\vec{r}) \ll A(\vec{r})$, esta aproximación tiene como consecuencia

$$\frac{\partial A}{\partial z} \ll kA, \quad (1.18)$$

$$\frac{\partial^2 A}{\partial z^2} \ll k^2 A, \quad (1.19)$$

aplicando (1.18) y (1.19) a la ecuacion de Helmholtz (1.15), se obtiene la ecuacion paraxial de Helmholtz

$$\nabla_T^2 A - i2k \frac{\partial A}{\partial z} = 0, \quad (1.20)$$

siendo $\nabla_T^2 = \partial^2/\partial x^2 + \partial^2/\partial y^2$, el operador Laplaciano transversal.

1.3.1. El haz Gaussiano

El haz Gaussiano se obtiene como solución paraxial de la ecuación de Helmholtz y se obtiene partiendo de la onda paraboloidal, dicho haz está definido por una distribución de intensidad transversal de tipo Gaussiano centrada alrededor del eje del haz.

La amplitud compleja para el haz Gaussiano esta dada por la expresión (1.21). En secciones anteriores la amplitud compleja fue representada por $U(\vec{r})$, de este punto en adelante usaremos $E(\vec{r})$ para referirnos a ella

$$E(\vec{r}) = E_0 \frac{\omega_0}{\omega(z)} \exp\left(\frac{-\rho^2}{\omega^2(z)}\right) \exp\left[-ikz - \frac{ik\rho^2}{2R(z)} + i\xi(z)\right], \quad (1.21)$$

donde

$$\omega(z) = \omega_0[1 + (z/z_0)^2]^{1/2}, \quad (1.22)$$

$$R(z) = z(1 + z_0^2/z^2), \quad (1.23)$$

$$\xi(z) = \tan^{-1}(z/z_0), \quad (1.24)$$

$$\omega_0 = (\lambda z_0/\pi)^{1/2}, \quad (1.25)$$

$$z_0 = \pi\omega_0^2/\lambda. \quad (1.26)$$

Las expresiones (1.22)-(1.25) representan el ancho del haz $\omega(z)$, el radio de curvatura de los frentes de onda $R(z)$, el efecto Guoy $\xi(z)$, la cintura mínima del haz ω_0 y la distancia de Rayleigh z_0 ; observemos que todos estos parámetros están relacionados con z_0 mostrada en la ecuación (1.26) que es un parámetro característico del haz Gaussiano.

La intensidad óptica del haz $I(\vec{r}) = |E(\vec{r})|^2$ mostrada en la ecuación (1.27) es función de la distancia radial $\rho = (x^2 + y^2)^{1/2}$ y la distancia z ; presenta un máximo en $\rho = 0$ y decrece monotónicamente con el aumento de ρ , ver figura 1.1, para $\rho = 0$ la intensidad toma la forma de la expresión (1.28). El ancho $\omega(z)$ de la distribución aumenta con la distancia z .

$$I(\rho, z) = I_0 \left(\frac{\omega_0}{\omega(z)} \right)^2 \exp\left(\frac{-2\rho^2}{\omega^2} \right), \quad (1.27)$$

$$I(0, z) = I_0 \left(\frac{\omega_0}{\omega(z)} \right)^2 = \frac{I_0}{1 + (z/z_0)^2}. \quad (1.28)$$

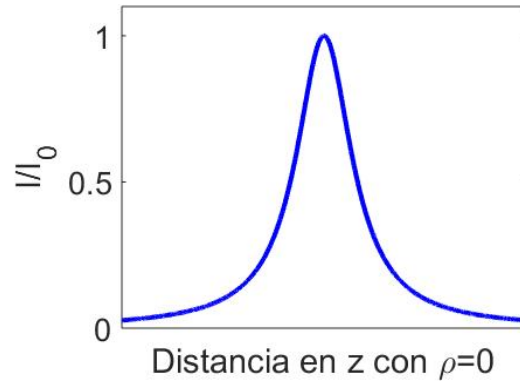


Figura 1.1: Intensidad normalizada eje ($\rho = 0$) como función de la distancia de propagación z .

1.4. Óptica no lineal

La óptica no lineal nació después de la invención del láser, haciendo posible el estudio de fenómenos en los que la interacción entre la luz y la materia es tan fuerte que las propiedades del material se modifican y afectan la propagación de la luz.

Para la óptica no lineal las intensidades de los campos juegan un papel importante. En la siguiente subsección se presenta la relación entre polarización y campo eléctrico, la polarización es de total relevancia en la descripción de fenómenos ópticos pues actúa como la fuente de nuevos componentes del campo electromagnético, en la subsección 1.4.2 se introduce la ecuación de onda no lineal en la cual esta explícita la polarización no lineal.

1.4.1. Polarización

Un medio dieléctrico lineal está caracterizado por una relación lineal entre la polarización y el campo eléctrico mediante la expresión (1.29)

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi \vec{E}, \quad (1.29)$$

donde χ es conocida como la susceptibilidad eléctrica del medio y ϵ_0 es la permitividad en el espacio libre. Un medio óptico no lineal está caracterizado por una relación no lineal entre \vec{P} y \vec{E} .

En la óptica no lineal, la respuesta óptica puede ser generalizada expresando la polarización en serie de Taylor de la siguiente forma:

$$\vec{P} = \epsilon_0[\chi^{(1)}\vec{E}(t) + \chi^{(2)}\vec{E}^2(t) + \chi^{(3)}\vec{E}^3(t) + \dots] \quad (1.30)$$

$$\equiv \vec{P}^{(1)}(t) + \vec{P}^{(2)}(t) + \vec{P}^{(3)}(t)\dots \quad (1.31)$$

Las cantidades $\chi^{(2)}$ y $\chi^{(3)}$ son conocidas como susceptibilidades de segundo y tercer orden, siendo $\vec{P}^{(2)}(t) = \epsilon_0\chi^{(2)}\vec{E}^2(t)$ y $\vec{P}^{(3)}(t) = \epsilon_0\chi^{(3)}\vec{E}^3(t)$ las polarizaciones no lineales a segundo y tercer orden respectivamente, estas respuestas y la simetría del medio definen el tipo de fenómeno a observar; los fenómenos a segundo orden se presentan en materiales no centrosimétricos, mientras que las interacciones ópticas no lineales de tercer orden pueden ocurrir para ambos materiales: centrosimétricos y no centrosimétricos [12].

1.4.2. Ecuación de onda no lineal

El proceso usual para describir los fenómenos ópticos no lineales en la expresión de la polarización \vec{P} en términos del campo eléctrico aplicado esta dada por la expresión (1.31), que puede expresarse como

$$\vec{P} = \vec{P}^L + P^{\vec{N}L}, \quad (1.32)$$

con \vec{P}^L y $P^{\vec{N}L}$ la polarización lineal y no lineal respectivamente, siendo $\vec{P}^L = \epsilon_0\chi\vec{E}$ y $P^{\vec{N}L} = \chi^{(2)}\vec{E}^2(t) + \chi^{(3)}\vec{E}^3(t) + \dots$ de acuerdo a la ecuación 1.31. Sustituyendo en la ecuación (1.8), se obtiene la ecuación de onda de un medio no lineal (1.35)

$$\nabla^2\vec{E} - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2\vec{E}}{\partial t^2} = \mu_0\frac{\partial^2}{\partial t^2}(\vec{P}^L + P^{\vec{N}L}), \quad (1.33)$$

$$\nabla^2\vec{E} - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2}{\partial t^2}(1 + \epsilon_0\mu_0)\vec{E} = \mu_0\frac{\partial^2 P^{\vec{N}L}}{\partial t^2}, \quad (1.34)$$

$$\nabla^2\vec{E} - \frac{\epsilon^{(1)}}{c^2}\frac{\partial^2\vec{E}}{\partial t^2} = \mu_0\frac{\partial^2 P^{\vec{N}L}}{\partial t^2}. \quad (1.35)$$

con $c = c_0/n$ y $\epsilon^{(1)} = (1 + \epsilon_0\mu_0)$

La ecuación (1.35) tiene como término fuente a la segunda derivada de la polarización no lineal que funciona como generadora de nuevos campos a diferentes

frecuencias dentro del medio; la expresión (1.35) tiene soluciones de acuerdo al orden de la no linealidad que quiera analizarse; \vec{P}^{NL} corresponde a algún término de la serie (1.31), se consideramos una no linealidad de tercer orden $\vec{P}^{NL} = \epsilon_0 \chi^{(3)} E^3$ y llevando la ecuación (1.35) a su forma escalar sobre eje (ecuación paraxial de Helmholtz) se obtiene la expresión (1.36)

$$\nabla_T^2 E - i2k \frac{\partial E}{\partial z} = -\frac{\omega}{2c} \chi^{(3)} |E|^2 E = 0, \quad (1.36)$$

Para el caso de una onda plana tenemos una onda plana $\nabla_T^2 E = 0$ se tiene

$$\frac{\partial E}{\partial z} = \frac{i\omega}{4n_0 c} \chi^{(3)} |E|^2 E = 0, \quad (1.37)$$

1.5. Procesos a tercer orden

En esta sección se examinan los procesos no lineales a tercer orden, de la ecuación (1.30) para estos procesos se tiene que

$$\vec{P}^{(3)}(t) = \epsilon_0 \chi^{(3)} \vec{E}^3(t), \quad (1.38)$$

donde los fenómenos asociados con $\chi^{(3)}$ pueden ser divididos en no linealidades rápidas y lentas, las primeras son debidas al movimiento electrónico; algunos fenómenos relacionados a ellas son la generación de tercer armónico y la absorción de dos fotones; mientras que las segundas están asociadas a los movimientos nucleares tales como vibraciones y rotaciones; el auto-enfocamiento y auto-atrapamiento son algunos de los fenómenos no lineales asociados a no linealidades lentas.

Para que se genere un fenómeno no lineal es necesario una variación en el índice de refracción lineal, este cambio se debe a las variaciones en la densidad del medio o a la polarizabilidad no lineal de los elementos del medio. Un cambio del primer tipo esta caracterizado por un tiempo de relajación $\tau > 10^{-9}$ s (no linealidades lentas) [13], un ejemplo es un mecanismo térmico que produce un cambio en la densidad del medio asociado a una variación en la temperatura. Para el segundo tipo, los mecanismos de esta no linealidad son electrónicos, electro-vibracionales (electrón-fonón, electrón-núcleo) y están relacionados con las componentes estructurales de los medios; las respuestas están caracterizadas por tiempos de relajación $\tau < 10^{-9}$ s (no linealidades rápidas).

1.5.1. Índice de refracción dependiente de la intensidad

El índice de refracción para no linealidades de tercer orden esta representado por la expresión

$$n = n_0 + n_2 I, \quad (1.39)$$

Este tipo de cambio en el índice es llamado efecto Kerr por analogía con el efecto electro-óptico Kerr [4]. Algunos de los mecanismos que pueden producir un cambio no lineal en el índice de refracción se enlistan en la tabla 1.1 donde se muestran las magnitudes del índice no lineal, susceptibilidad de tercer orden $\chi^{(3)}$ y tiempo de respuesta.

Valores típicos del índice de refracción no lineal			
Mecanismo	n_2 (cm^2/W)	$\chi^{(3)}$ (m^2/V)	Tiempo de respuesta (s)
Polarización electrónica	10^{-16}	10^{-14}	10^{-15}
Orientación Molecular	10^{-14}	10^{-12}	10^{-12}
Electrosticción	10^{-14}	10^{-12}	10^{-9}
Saturación de absorción	10^{-10}	10^{-8}	10^{-8}
Efectos térmicos	10^{-6}	10^{-4}	10^{-3}

Tabla 1.1: Procesos físicos que producen un cambio no lineal en el índice de refracción.

El cambio en el índice de refracción tiene como consecuencia diferentes efectos no lineales conocidos como efectos de auto acción. En la óptica convencional la estructura y propagación de un haz pueden controlarse por medio de diferentes elementos ópticos como lentes y prismas. En óptica no lineal el medio es equivalente a uno de estos elementos, la estructura espacial de un haz de luz intenso puede cambiar debido a las interacciones no lineales entre el medio y el haz [14]. El hecho de considerar al medio como un elemento óptico lleva a la conclusión que el índice de refracción del medio cambia debido al campo incidente, este cambio influye a su vez en el campo eléctrico modificando las características de la propagación del mismo; cuando esto ocurre se presentan los llamados fenómenos de auto acción.

1.5.2. Efectos de auto-acción: auto-enfocamiento y auto-desenfocamiento

Estos efectos ocurren cuando un haz de luz modifica su propia propagación por medio de una respuesta no lineal al atravesar un medio. Esto es resultado de la dependencia del índice de refracción con la intensidad [12, 15].

Dentro de los efectos de auto-acción se encuentran el auto-enfocamiento y auto-desenfocamiento. El auto-enfocamiento de la luz es el proceso en el cual un haz de luz modifica las propiedades ópticas de un material de tal manera que el haz provoque un enfoque, hemos asumido que n_2 es positivo, como resultado el haz láser induce una variación del índice de refracción dentro del material con un índice de refracción mayor en el centro del haz que en su periferia, como se muestra en la figura 1.2a. Por lo tanto el material actúa como si fuera una lente positiva [16].

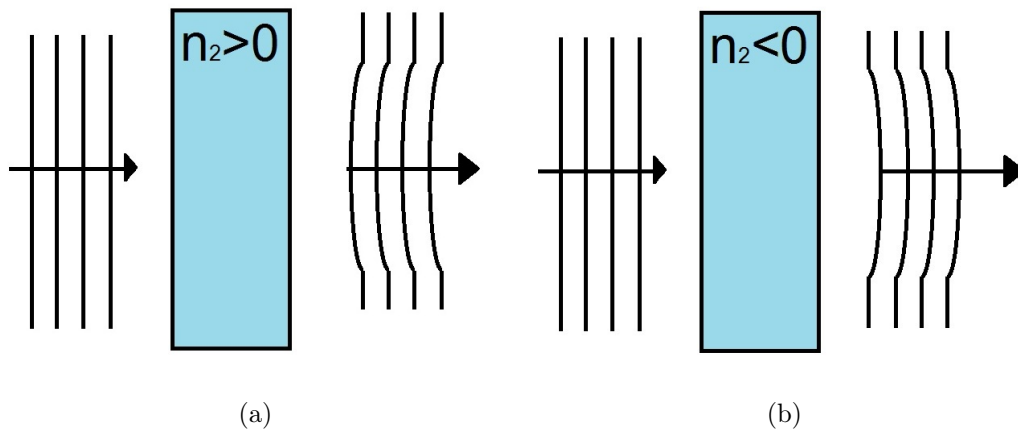


Figura 1.2: Distorsión del frente de onda (a) auto-enfocamiento, (b) auto-desenfocamiento.

Para el caso n_2 negativo, el índice de refracción es reducido en el centro del haz, en este caso el material actúa como una lente negativa y desenfoca el haz, por lo que se tiene el efecto de auto-desenfocamiento figura 1.2b.

1.6. La no localidad en fenómenos no lineales

La no localidad es una característica de un gran número de sistemas ópticos no lineales. En el contexto espacial significa que la respuesta de un medio en un punto en particular no está determinada solamente por la intensidad en ese punto como en el caso local sino que depende de la intensidad en la vecindad [17]. La naturaleza no local es característica de varios sistemas ópticos no lineales que implican transferencia de calor [18], deriva o cargas eléctricas [19], etc. La respuesta óptica no lineal no local de tercer orden ha sido previamente modelada, numérica y analíticamente, con una buena correspondencia con respecto a resultados experimentales [8, 9, 20].

Para que un material exhiba una respuesta no lineal es necesario que la luz incidente en el material sea lo suficientemente intensa para producir un cambio de índice de refracción en el medio, dicho cambio para un medio no local puede representarse por la expresión (1.3), que corresponde a un modelo fenomenológico para medios no locales [21]

$$\Delta n(I) = s \int R(\vec{\xi} - \vec{r}) I(\vec{\xi}, z) d\vec{\xi}, \quad (1.40)$$

donde la integral $\int d\vec{\xi}$ se realiza sobre todas las dimensiones transversales, $s = 1$ corresponde a un enfocamiento (no linealidad positiva) y $s = -1$ a un desenfocamiento (no linealidad negativa). La función de respuesta $R(\vec{r})$ se considera real, localizada y simétrica, por lo que satisface la condición de normalización $\int R(\vec{r}) d\vec{r} = 1$. El ancho de la función de respuesta R determina el grado de no localidad.

Para una respuesta local $R(r) = \delta(r)$, $\Delta n = sI(\vec{r}, z)$ lo que significa que el cambio en el índice de refracción en un punto está determinado por la intensidad de la luz en ese mismo punto, figura 1.3 a). Con el incremento del ancho de $R(r)$ la intensidad de la luz en la vecindad de un cierto punto contribuye al cambio en el índice de refracción, esto puede verse en la figura 1.3. La no localidad juega un papel importante en fenómenos relacionados con la propagación de haces ópticos en medios no lineales, ejemplo de esto son los solitones espaciales[17].

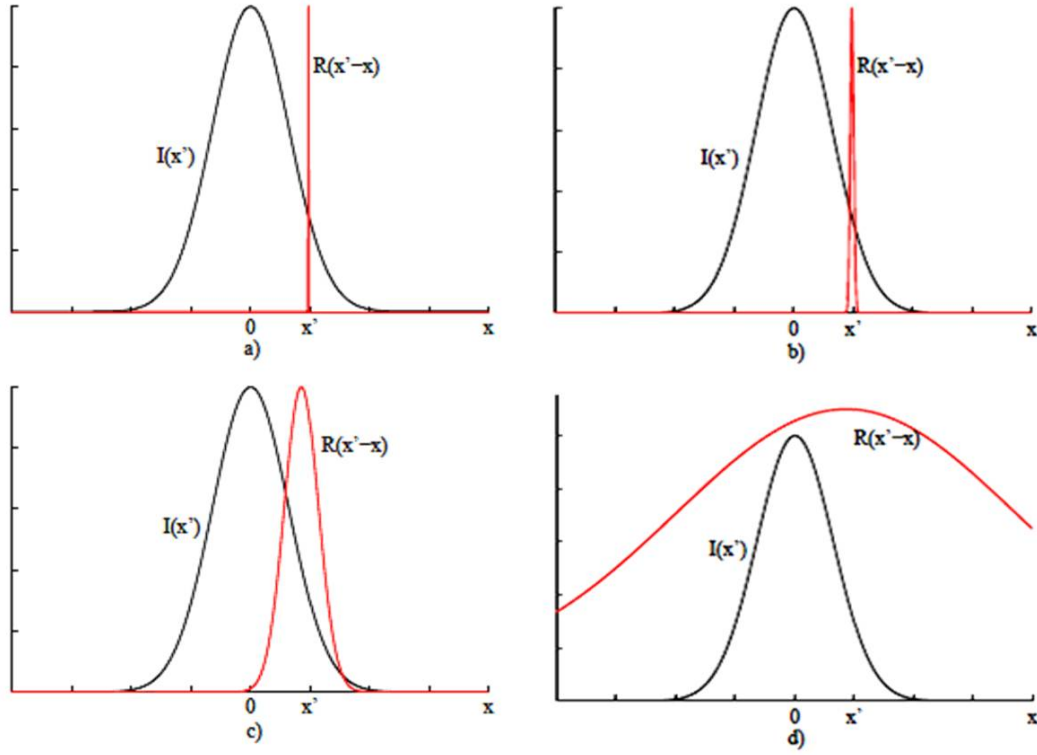


Figura 1.3: Diferentes grados de no localidad, debido al ancho de la función de la respuesta no local $R(x)$ y el perfil de intensidad del haz I para a) Respuesta local, b) No localidad débil, c) No localidad, d) No localidad fuerte.

En la referencia [1] se presenta una técnica para determinar no linealidades ópticas de tercer orden (refracción y absorción no lineales) con un solo haz Gaussiano en medios delgados, este método es aplicado para analizar una gran variedad de materiales y es conocido como Z-scan, del que se hablara con más detalle en la sección 2.2. Al considerar un medio delgado en la referencia [1] se considera que el campo eléctrico incidente en el medio se modifica solo por un pequeño cambio de fase $\Delta\phi$ en el plano de salida del medio de la forma.

$$\Delta\phi(r) \approx \Delta\phi_0(z) \exp(-2r^2/\omega^2(z)), \quad (1.41)$$

Para considerar la no localidad del medio en la referencia [8] se propone modificar la expresión (1.41) de la forma

$$\Delta\phi(r) \approx \Delta\phi_0(z, m) \exp(-mr^2/\omega^2(z)), \quad (1.42)$$

La ecuación (1.42) puede obtenerse considerando que el cambio de fase es directamente proporcional al cambio en el índice de refracción $\Delta n(I)$ dado en la

expresión (1.40).

En la referencia [1] se supone un ancho del perfil de cambio de fase fijo y de la misma dimensión que el ancho del perfil de intensidad, como se observa en la figura 1.4 (línea negra), en este caso se dice que la respuesta del material es local. Para un caso no local se considera que el perfil de cambio de fase tiene cambios en su ancho pudiendo ser más estrecho o más ancho que el ancho del perfil de intensidad incidente, dependiendo del material y el tipo de iluminación [8].

El cambio de fase no lineal descrito por la ecuación (1.42), representa una Gaussiana, se dice que la respuesta no lineal es local cuando $m = 2$ y no local si $m \neq 2$. Para el caso $m < 1$ la extensión espacial del perfil de cambio de fase es más grande que el área de iluminación, teniendo una no localidad fuerte, mientras que para el caso $m > 2$ la extensión espacial del perfil de cambio de fase es más pequeña que el área de iluminación, teniendo entonces una no localidad débil; Esto se representa gráficamente en la figura 1.4 donde se muestran los casos para la no localidad fuerte (curva azul), no localidad débil (línea verde) y caso local (línea negra)

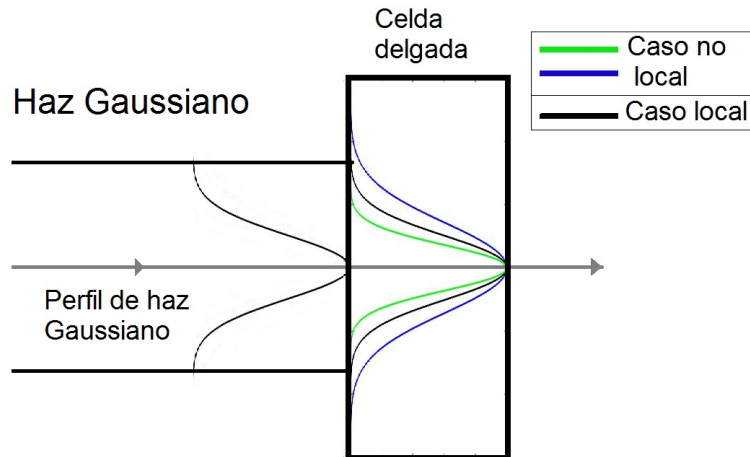


Figura 1.4: Representación de un haz Gaussiano incidiendo en un medio no lineal autoinduciendo un perfil de cambio de fase que describe una respuesta local o no local.

1.7. Plasmónica

Los plasmones de superficie son oscilaciones colectivas de los electrones en la interfaz entre un conductor y un dieléctrico y se describen por ondas electromagnéticas evanescentes que no necesariamente se encuentran en la interfaz [22]. Los plasmones de superficie aparecen en diferentes fenómenos entre ellos la respuesta óptica de materiales a diferentes escalas. El fuerte acoplamiento entre la luz y plasmones superficiales en nanoestructuras conduce a fenómenos novedosos como incremento en la fuerza de la respuesta óptica [23], localización y guía de los mismos [24], transporte y almacenamiento de energía [25], por mencionar algunos.

En general, hay dos tipos de plasmones de superficie: los que se propagan a lo largo de una interfaz plana dieléctrico-metal, que generalmente se llaman plasmones superficiales de resonancia (por sus siglas en inglés SPR) y aquellos localizados en nanopartículas (NPs) metálicas, que generalmente son llamados plasmones superficiales de resonancia localizados (LSPR).

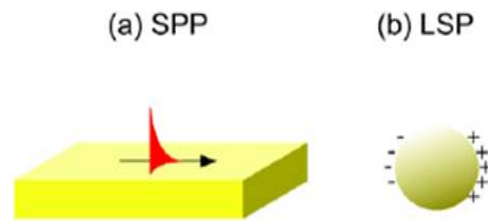


Figura 1.5: Tipos de plasmones a) SPR en una interfase plana, b) LSPR en una partícula metálica [2]

El entendimiento de los plasmones de superficie proporcionan información importante para el desarrollo de nanoestructuras con respuestas ópticas óptimas o de las cuales podamos predecir su comportamiento.

La respuesta óptica de una NP esta caracterizada por la función dieléctrica $\epsilon(\omega)$ que es obtenida resolviendo las ecuaciones de Maxwell en la materia. Mie en 1908 [26] encontró la solución exacta de las ecuaciones de Maxwell para la respuesta óptica de una esfera de tamaño arbitrario en un medio homogéneo, esto para una onda monocromática [22]. Sin embargo para geometrías más complejas, la obtención de la solución no es sencilla por lo que se requieren métodos numéricos avanzados. Diversas investigaciones han demostrado que los LSPR están relacionados con la forma de la partícula, tamaño, composición y medio en el que se encuentre la partícula [27, 28, 29]. También se ha demostrado que la posición de los LSPR es

altamente sintonizable y varía con el tamaño y forma de la partícula [27] y que los LSPR son debidos no solo a excitaciones dipolares sino también a excitaciones multipolares [30].

Para comprender la influencia de la morfología en los LSPR, nanopartículas poliédricas han sido estudiadas en la referencia [3], una de las morfología estudiadas en esta referencia es la cúbica, dónde se analiza la modificación de los LSPR pasando de una partícula cúbica a una esférica, esto truncando un cubo.

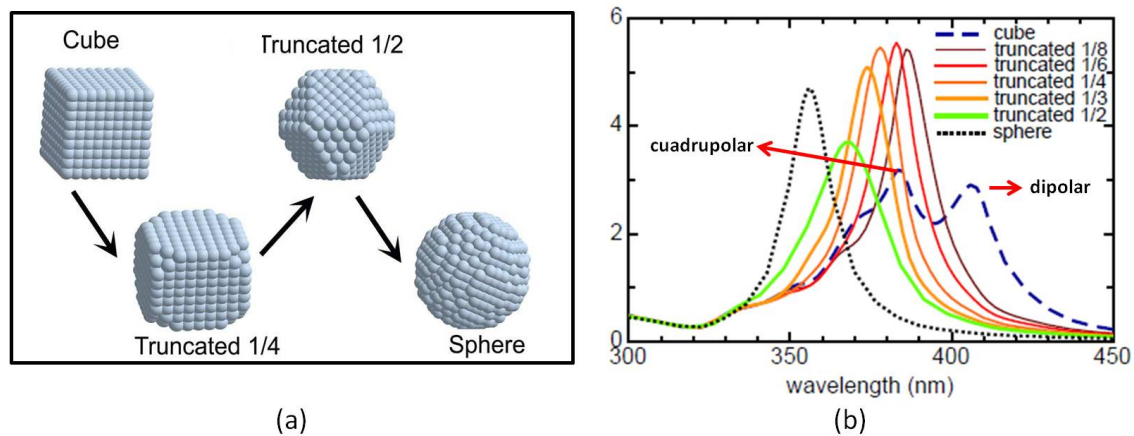


Figura 1.6: (a) Nanopartícula cúbica y dos diferentes cubos truncados y nanoesfera, (b) Espectro como función de la longitud de onda de la luz incidente para un nanocubo de plata, diferentes cubos truncados y nanoesfera, (a) y (b) corresponden a las Figuras 3 y 5 de la referencia [3]

En la figura 1.6b) se observa la modificación del espectro de acuerdo a la morfología; para una esfera se observa un solo pico de resonancia mientras que para el cubo el espectro muestra diferentes picos, estos se asocian a la geometría cúbica. En esta misma figura se indica cuales LSPR corresponden a las contribuciones dipolar y cuadrupolar.

Los cubos tienen mayor número de resonancias debido a que las cargas no se distribuyen de manera homogénea lo que resulta en muchas formas diferentes al lado de la distribución dipolar.

En [31] se obtienen seis picos de resonancia en el espectro de absorción para la estructura cúbica. En lo referente a la ubicación de los LSPR aquellos por debajo de 335 nm son independientes de la morfología pues a estas longitudes de onda la absorción se da por la componente intrabanda [3], para longitudes de onda mayores el espectro es sensible a la morfología, Los LSPR más intensos corresponden a las

distribuciones de carga dipolar y octopolar, los otros LSPR se encuentran a longitudes de onda más cortas ensanchando el espectro.

Capítulo 2

Desarrollos experimentales

En este capítulo se hablará sobre los desarrollos experimentales realizados en este trabajo, incluyendo la síntesis y la caracterización lineal y no lineal de las muestras estudiadas.

2.1. Síntesis y caracterización lineal de los materiales

2.1.1. Síntesis

Existen diferentes métodos para la síntesis de nanoestructuras [32, 33], para la síntesis de nanocubos de Ag se puede destacar el método del poliol para obtener sistemas coloidales [34].

La síntesis del poliol fue desarrollada originalmente por Fiévet y colaboradores como una “receta” simple y versátil para obtener partículas coloidales de metales y aleaciones como Ag, Au, Cu, Co, Ir, Ni, Pd, Pt, Ru, CoNi y FeNi [34, 35, 36].

Los polioles o polialcoholes son alcoholes polihídricos con varios grupos hidroxilo y pueden clasificarse en alditoles, inositoles, glicoles o polímeros de alcohol. La reacción primaria de este proceso implica la reducción de una sal inorgánica (el precursor) por poliol a una temperatura elevada. PVP (polivinilpirrolidona) se agrega comúnmente como un estabilizador para prevenir aglomeración de las partículas coloidales. Algunas de las razones de la popularidad y versatilidad de esta síntesis incluyen la capacidad de los polioles para disolver muchas sales precursoras, su reducción altamente dependiente de la temperatura y sus puntos de ebullición relativamente altos (para etilenglicol EG, se trata de 196°C) [37].

La síntesis por el proceso del poliol ocurre mediante la disolución progresiva o total del precursor. La formación de la nueva fase en la solución se debe a un proceso en dos pasos: la nucleación y el crecimiento de partícula. La nucleación se forma por adiciones individuales de los iones de la solución. Luego espontáneamente ocurre el proceso de crecimiento en la que los núcleos formados van creciendo hasta el tamaño crítico. Estos procesos definen las características de la partícula como la morfología, tamaño de la partícula grado de agregación, esto depende de la velocidad relativa de estos dos pasos [38].

Esto dependerá de varios parámetros asociados a los sistemas con que se trabaje por ejemplo la concentración del precursor, el pH de la solución, la velocidad de inyección de agente reductor; estos parámetros proporcionan un mejor control sobre la nucleación y el crecimiento. Además de otros parámetros como la velocidad de calentamiento, la temperatura final, el tipo de calentamiento convencional o por microondas y el tiempo de reacción.

Con este método de síntesis se tiene un buen control sobre el crecimiento de partícula además de control sobre el crecimiento por la adición de un surfactante, que se adhiere a la superficie de la nanopartícula (NP) e impide su crecimiento. Cuando el proceso de nucleación se produce de manera heterogénea, se puede obtener NPs con un rango amplio de distribución de tamaño de partícula. Para la formación de NPs de óxidos metálicos por el método del poliol, la relación molar de precursor respecto al contenido de agua juega un rol muy importante.

El método del poliol nos proporciona un proceso en que se puede obtener NPs con un determinado tamaño de partícula, morfología controlada y una baja dispersión de tamaño de partícula. Pero este proceso es lento, no aplicable a gran escala, aunque se puede mejorar la velocidad mediante el calentamiento vía microondas [39], en este trabajo se ha usado el calentamiento convencional.

El proceso de poliol que se ha usado en este trabajo es principalmente a base de EG, que sirve como un buen disolvente tanto para $AgNO_3$ como para PVP. Para la síntesis de los nanocubos de plata presentados en este trabajo 35 ml de EG fueron colocados en un matraz de fondo redondo de 250 ml y calentados bajo agitación magnética (400 rpm), durante 1 hora en un baño de aceite precalentado a 140°C-145°C en aire. Después de este paso, una solución de HCl (411 μ l) se añadió a la solución calentada. 5 minutos después, se añadió una solución de PVP (10 ml), después de otros 10 minutos, se añadió $AgNO_3$ (15 ml) a la mezcla dejándola reaccionar esta durante períodos de 24, 32 y 40 horas, para obtener nanocubos de

diferentes tamaños. Las muestras fueron etiquetadas como S1, S2, S3.

Luego se lavaron las diferentes muestras, primero con acetona y luego con una mezcla de etanol y acetona (1:9) y agua varias veces, para eliminar la mayor parte del EG y PVP por centrifugación. La concentración de plata es de 0.378, 0.831 y 0.715 mg/ml para S1, S2 y S3 respectivamente. La morfología de las muestras se estudió utilizando un microscopio de barrido electrónico (SEM) JEOL JSM-7200F (IFUNAM). La figura 2.1 muestra algunas de las microscopías obtenidas.

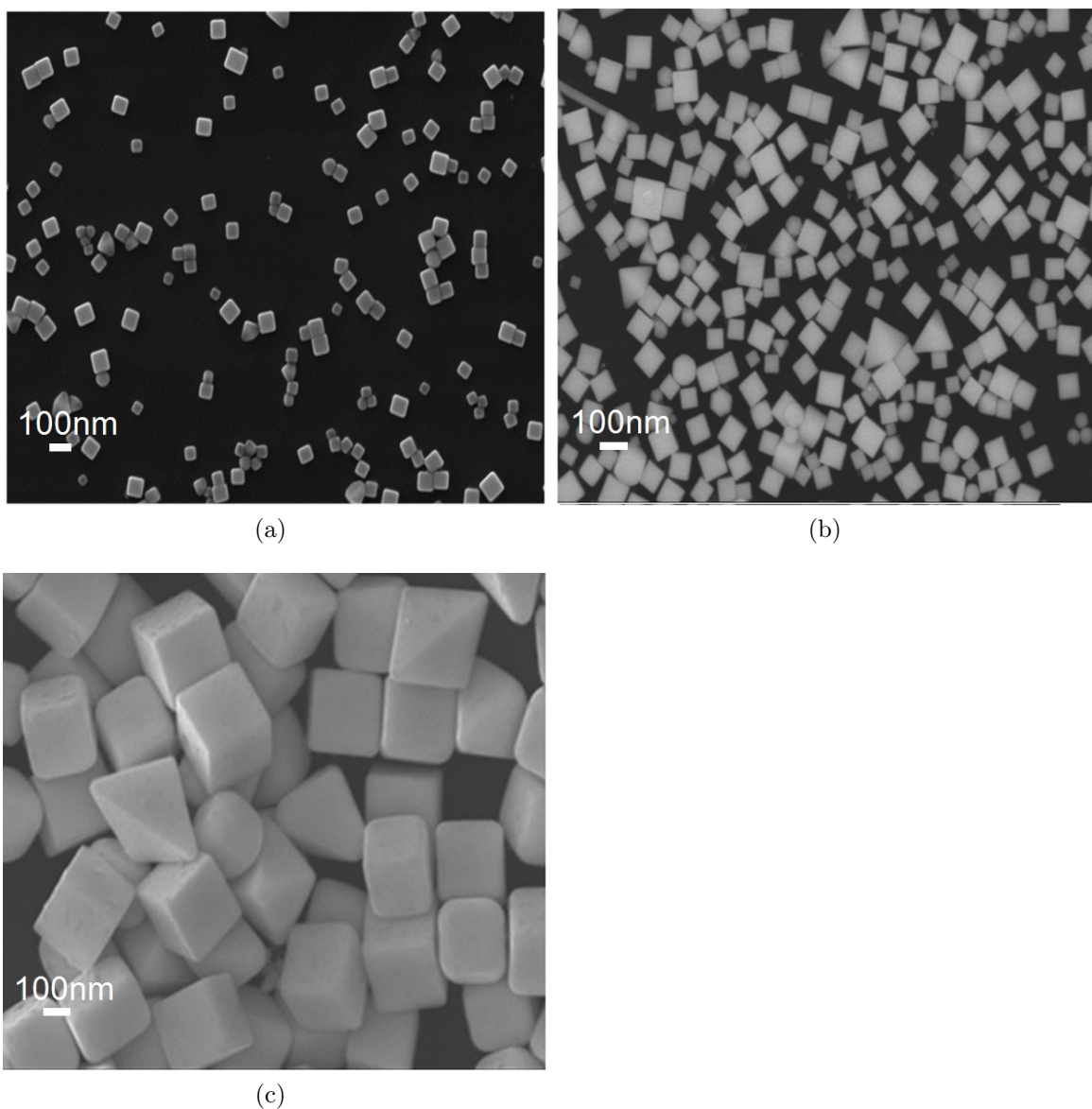


Figura 2.1: Microscopías SEM de los sistemas coloidales estudiados (a) S1, (b) S2 y (c) S3, con tamaño promedio de partícula de 56, 100 y 300 nm respectivamente.

La distribución de tamaño de las partículas fue obtenida mediante el análisis estadístico de al menos 150 partículas por sistema coloidal estudiado. Partiendo de las microscopías obtenidas y usando el programa ImageJ, fue posible obtener los histogramas mostrados en la figura 2.7 para determinar el tamaño del lado promedio de los nanocubos.

Para determinar el tamaño promedio de las NP seguimos estos pasos:

- Abrimos la microscopia con ImageJ, en el menú *Image* vamos a *Adjust* y seleccionamos *Threshold* para seleccionar las partículas a medir.

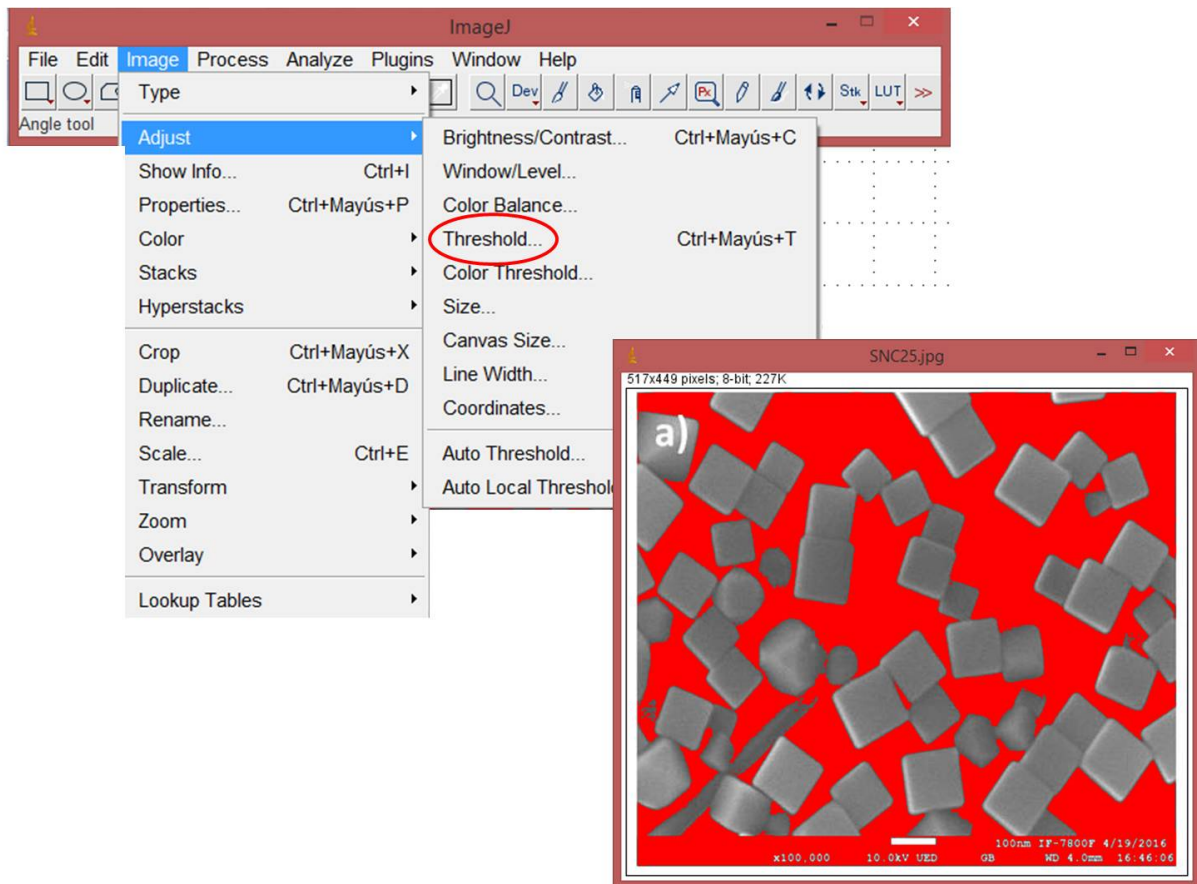


Figura 2.2: Análisis de partículas utilizando el programa ImageJ.

- Se establece la escala, en el menú *Analyze* seleccionamos *Tools* y después *Scale Bar*, en el mismo menú elegimos *Set Measurement* para establecer lo que queremos determinar de la partícula en este caso la longitud.

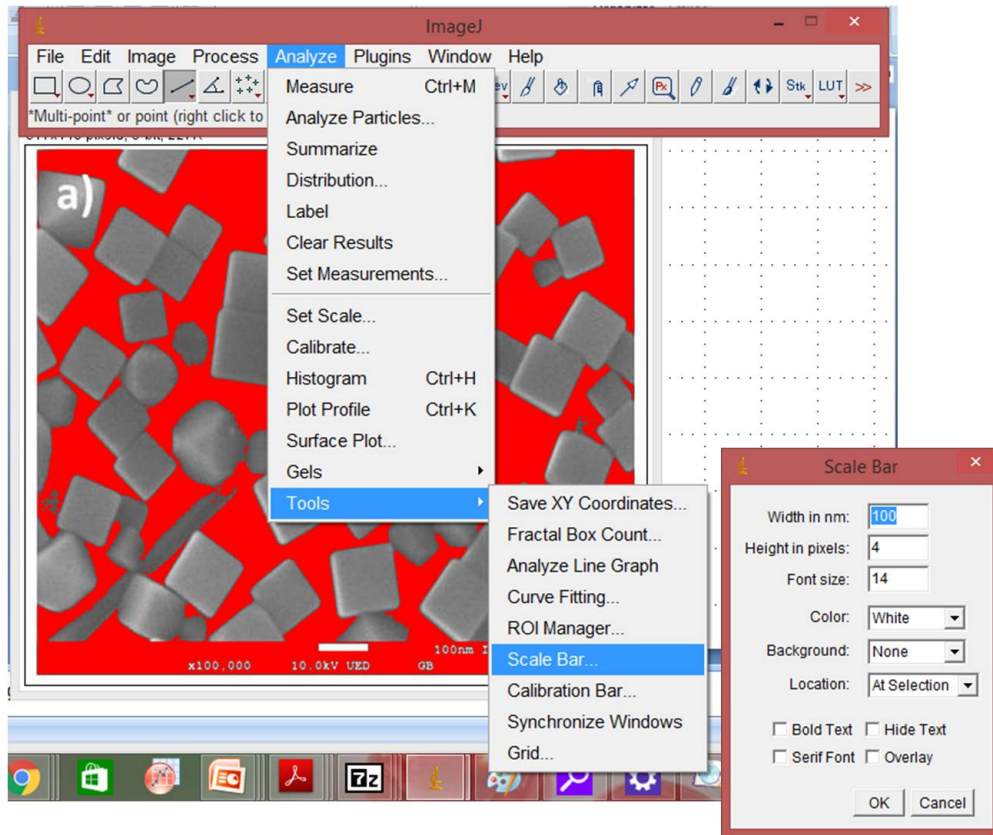


Figura 2.3: Análisis de partículas.

- Después vamos a la opción *Analyze Particles* obteniendo una tabla de resultados.

Perim.	Angle	Circ.	AR	Round	Solidity	Length
0	0	1.00	0.00	0.00	NaN	100
0	0	0.03	1.04	0.96	0.46	0
0	0	0.30	3.53	0.28	0.62	0
0	0	0.53	3.26	0.31	0.79	0
0	0	0.36	5.01	0.20	0.76	0
0	0	0.31	3.81	0.26	0.70	0
0	0	0.65	1.25	0.80	0.80	0

Figura 2.4: Tabla de resultados.

Esto se repite con cada una de las microscopias tomadas; los resultados obtenidos son usados para construir los histogramas de distribución de tamaño. El número de partículas contabilizadas fue de alrededor de 150.

Los histogramas obtenidos para la distribución de tamaños se muestran en la figura 2.7. El tamaño promedio del lado de los nanocubos fue determinado con Origin 9 ajustando a una distribución normal o distribución Gaussiana. La distribución normal es una distribución continua que se utiliza más comúnmente en estadística. Podemos usar la distribución normal como una herramienta para calcular probabilidades. La función de densidad de una distribución normal tiene forma Gaussiana, ver figura 2.5.

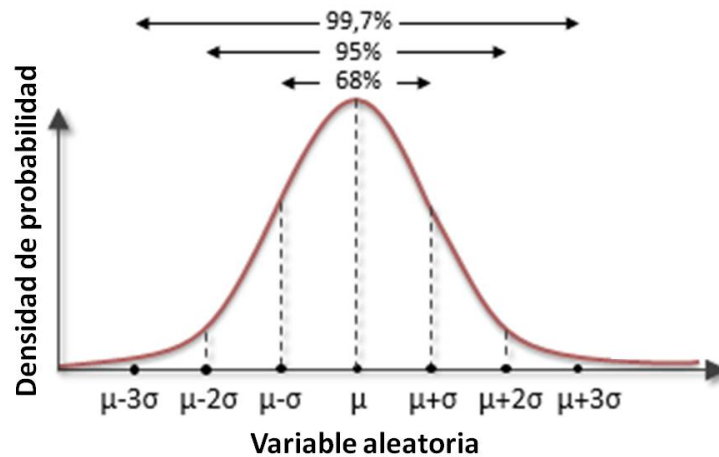


Figura 2.5: Distribución normal.

Algunas propiedades de la distribución normal son las siguientes:

- Es simétrica respecto de su media, μ .
- La moda y la mediana son ambas iguales a la media μ ; Los puntos de inflexión de la curva se dan en $\mu - \sigma$ y $\mu + \sigma$, con σ la desviación estándar y σ^2 la varianza.
- En el intervalo $[\mu - \sigma, \mu + \sigma]$ se encuentra comprendida, aproximadamente, el 68.26 % de la distribución; en el intervalo $[\mu - 2\sigma, \mu + 2\sigma]$ el 95.44 % mientras que en $[\mu - 3\sigma, \mu + 3\sigma]$ el 99.74 % de la distribución. Estas propiedades son de gran utilidad para el establecimiento de intervalos de confianza.

Los datos obtenidos del conteo de partículas fueron ajustados a una distribución Gaussiana de la siguiente forma:

$$y = y_0 + \frac{A}{\omega\sqrt{(\pi/2)}} \exp^{-2\frac{(x-x_c)^2}{2\omega^2}} \quad (2.1)$$

esto con Origin 9, en la figura 2.6 se muestra la captura de pantalla de este proceso, de este ajuste podemos determinar el tamaño del lado promedio y el ancho de la distribución de tamaños.

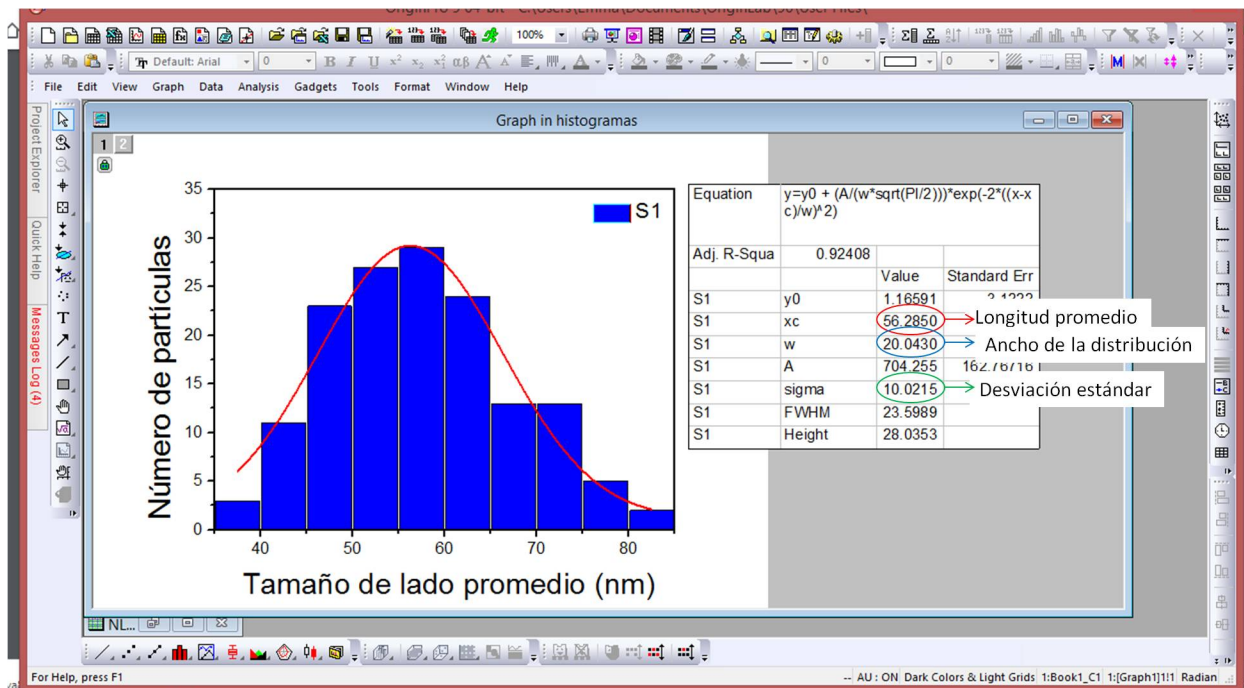


Figura 2.6: Ajuste del histograma obtenido por el conteo de partículas a una distribución Gaussiana.

Los histogramas obtenidos para los tres sistemas coloidales estudiados se presentan en la figura 2.7.

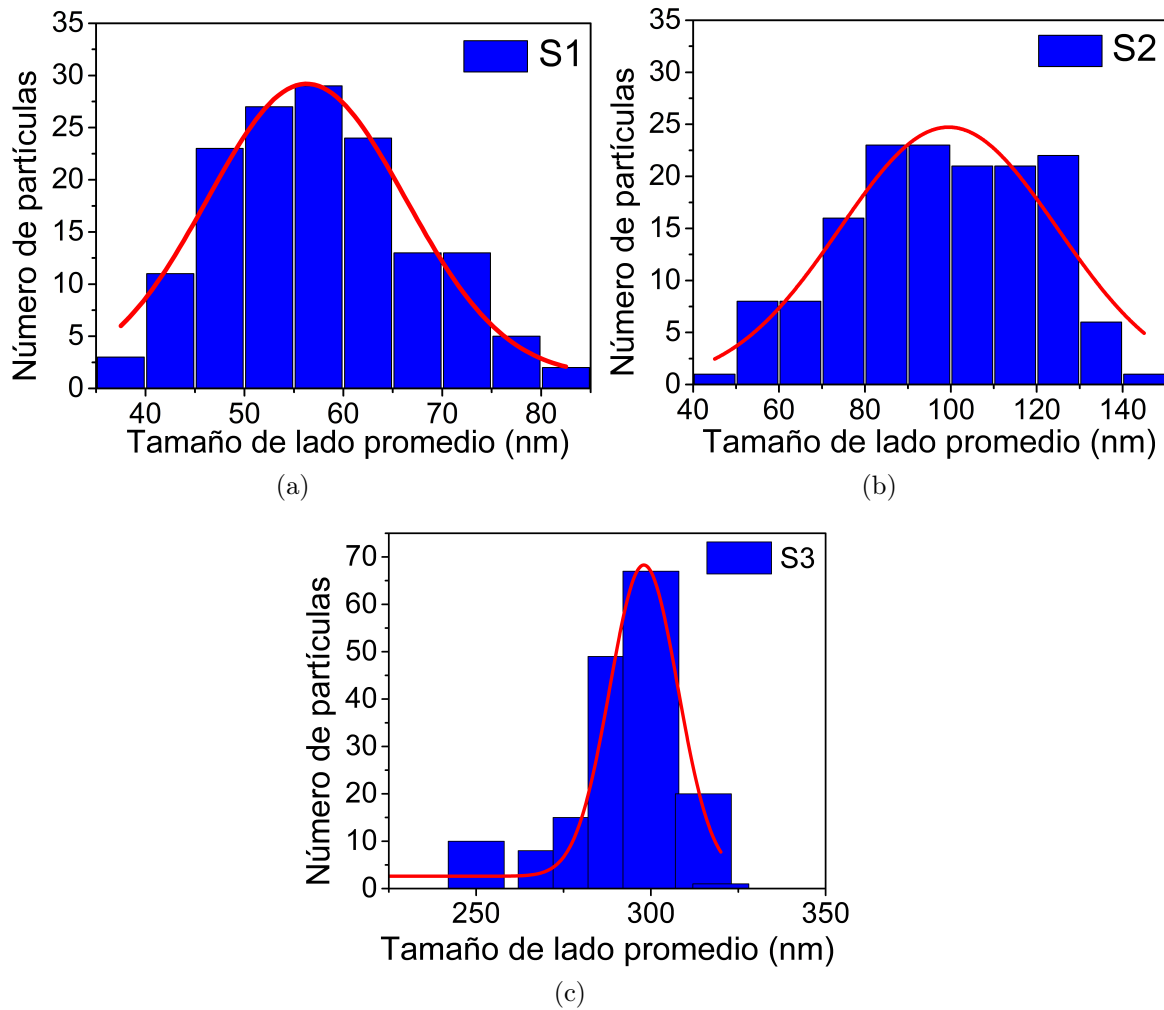


Figura 2.7: Histogramas correspondientes a las microscopias SEM, en ellos se muestra la distribución de tamaño de los nanocubos (a) S1 \approx 56 nm, (b) S2 \approx 100 nm y (c) S3 \approx 300 nm.

En la tabla 2.1 se reportan los valores de los parámetros de ajuste obtenidos. De acuerdo a los histogramas las longitudes de lado obtenidas fueron 56, 100 y 300 nm aproximadamente para las muestras S1, S2 y S3 respectivamente.

Muestra	Longitud promedio L (nm)	Ancho de la distribución ω	Desviación estándar σ	FWHM
S1	56.28	20.04	10.02	23.50
S2	99.48	50.69	25.34	59.69
S3	298.98	19.47	9.73	22.92

Tabla 2.1: Parámetros de ajuste obtenidos con Origin 9.

La síntesis y caracterización descritas en esta sección fueron realizadas por el Dr. Sergio A. Sabinas Hernández en el Laboratorio de Catálisis del IFUNAM.

2.1.2. Caracterización lineal

En general, el número de plasmones superficiales de resonancia localizados presentes en una nanoestructura están relacionados con la morfología de la partícula y el tamaño, por ejemplo, para las partículas esféricas su espectro de absorbancia tiene un pico (un plasmon), mientras que para las partículas cúbicas el espectro de absorbancia muestra una estructura más abundante, que está relacionada a su simetría cúbica [31, 22]. Se sabe que la ubicación de los plasmones es sensible al entorno dieléctrico en el que se encuentre la partícula, para medios con índice de refracción $n > 1$, el espectro se desplaza hacia el rojo con respecto a los que están en el vacío [22]. En nuestro caso el medio dieléctrico es el agua desionizada con índice de refracción $n \approx 1.33$ [40]. Por otro lado para los nanocubos, se ha observado que los vértices juegan un papel importante en la respuesta óptica, ya que su agudeza puede aumentar el número de resonancias [3].

Respecto a los sistemas estudiados, en la figura 2.8 se muestran sus espectros de absorbancia; podemos observar de los incisos (a) y (b) que para los sistemas con tamaño promedio de partícula de 56 y 100 nm se tienen tres plasmones de resonancia ubicados en 345 nm, 383 nm, 463 nm y 347nm, 403 nm y 479 nm respectivamente, mientras que para 300 nm los plasmones no se definen.

En la figura 2.8 se han incluido líneas verticales ubicadas en 457 nm, 488 nm y 514 nm para ilustrar las líneas de emisión del láser de Argón usado para el análisis de las muestras. Es posible observar para el caso de 56 nm que la línea de emisión de 457 nm es la más cercana a resonancia, por lo que se esperaba tener una respuesta no lineal a esta longitud de onda sin embargo la potencia del láser no fue lo suficientemente alta (máxima potencia de 8 mW) para excitar la no linealidad.

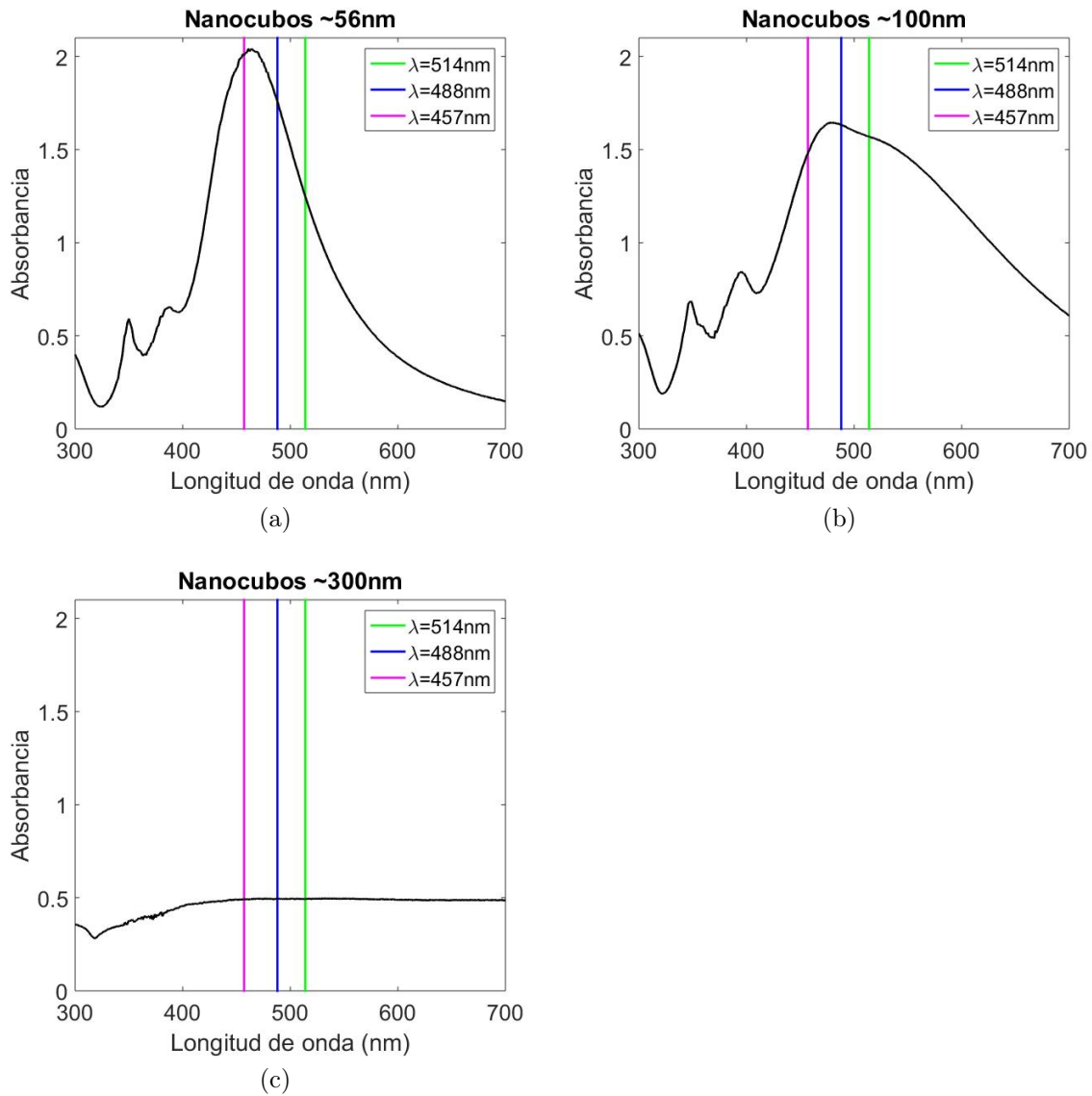


Figura 2.8: Espectros de absorción (a) 56 nm, (b) 100 nm y (c) 300 nm.

Para el caso de 100 nm, $\lambda = 488$ nm es la más cerca a resonancia, por lo que se esperaba una mayor respuesta no lineal en absorción, con respecto a las otras longitudes de onda, esto se mostrará en el capítulo 4.

En lo referente a los coeficientes de absorción lineal α estos fueron determinados de la ley de Bouguer (De Lamber)-Beer [41], que relaciona la absorción de radiación y la longitud de la trayectoria a través del medio absorbente,

$$\log \frac{I_0}{I} = \alpha l, \quad (2.2)$$

con I_0 e I son la energía radiante incidente y transmitida respectivamente, al término $\log(I_0/I)$ se le conoce como absorbancia y se le adjudica el símbolo A , l representa la longitud de trayectoria dentro de la muestra y por lo general se expresa en centímetros; los valores obtenidos para las tres muestras para las tres λ 's utilizadas en este trabajo se reportan en la tabla 2.2.

Coeficientes de absorción α (cm^{-1})			
	Lado de la muestra		
λ	56 nm	100 nm	300 nm
457 nm	8.58	11.60	4.63
488 nm	8.54	14.43	4.90
514 nm	5.95	13.94	4.84

Tabla 2.2: Coeficientes de absorción lineal.

2.2. Técnica de Z -scan

En esta sección se describe la técnica de Z -scan propuesta originalmente por Sheik-Bahae [1], esta puede ser aplicada para analizar una gran variedad de materiales, y poder caracterizar sus propiedades ópticas no lineales de tercer orden: índice de refracción no lineal y coeficiente de absorción no lineal.

La técnica de Z -scan usa un solo haz, y proporciona suficiente sensibilidad con relativa facilidad; por lo tanto, es ampliamente usada como una solución simple para la caracterización de materiales, a pesar de que el análisis de los resultados puede ser no del todo sencillo. Esta técnica está basada en la relación entre el cambio de fase no lineal y cambios de absorción producidos por la propagación no lineal del haz a través de un medio, que se observa cuando la irradiancia cambia en un detector colocado a campo lejano.

Los cambios de fase no lineales son debidos al desplazamiento de la muestra a lo largo del eje de propagación z de un haz Gaussiano enfocado. Hay dos configuraciones para esta técnica: con apertura finita y sin apertura. En la configuración sin apertura, la transmitancia de la muestra se mide directamente por un detector, con esta configuración se analiza la absorción no lineal, mientras que con la configuración con apertura finita, se determina el índice de refracción no lineal y en esta se coloca una apertura frente al detector ubicado a campo lejano, figura 2.9.

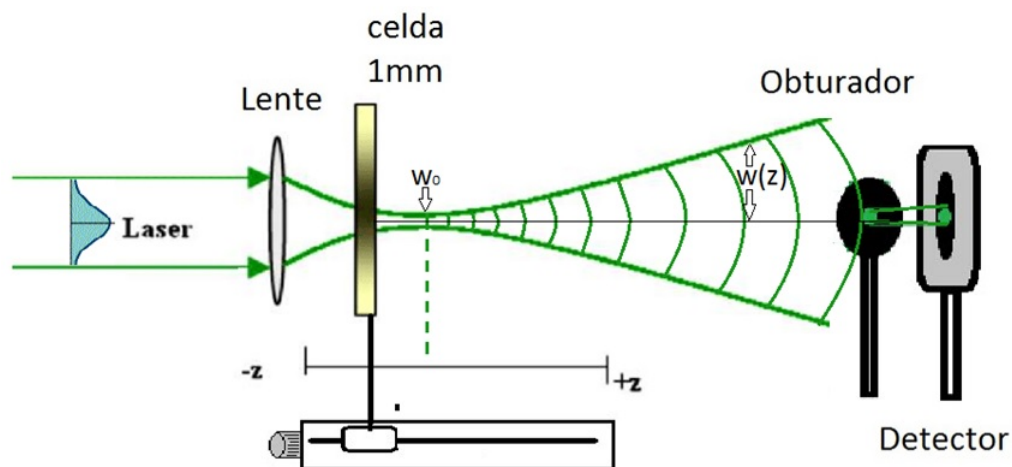


Figura 2.9: Esquema experimental para la técnica de Z -scan para apertura finita.

Esta técnica consiste en colocar una muestra dentro de una celda y hacer un barrido alrededor de cintura del haz Gaussiano que va de $-z$ a $+z$, para registrar la transmitancia a campo lejano sobre eje, en función de la posición de la muestra.

Para medios tipo Kerr, que presentan no linealidades cúbicas, el índice de refracción n se expresa como

$$n = n_0 + n_2 I, \quad (2.3)$$

donde n_0 es el índice de refracción lineal, I la intensidad y n_2 es el índice de refracción no lineal que tiene unidades inversas a la intensidad (cm^2/W) puesto que el índice de refracción es adimensional.

La técnica originalmente fue propuesta para un haz Gaussiano de modo que consideremos la amplitud compleja del campo eléctrico en el plano de entrada de la muestra

$$\vec{E}_{ent}(z, \rho) = E_0 \frac{\omega_0}{\omega(z)} \exp\left(\frac{-\rho^2}{\omega^2(z)}\right) \exp\left[-ikz - \frac{ik\rho^2}{2R(z)} + i\xi(z)\right], \quad (2.4)$$

Si la muestra bajo estudio cumple la condición de medio delgado $L \ll z_0$, con L el grosor de la muestra, se pueden ignorar los cambios en el diámetro del haz dentro de la muestra. Al considerar que la amplitud \sqrt{I} y la fase ϕ del campo eléctrico al propagarse dentro de la muestra obedecen la aproximación de envolvente lentamente variable (SVEA) se cumplen las siguiente ecuaciones:

$$\frac{d\Delta\phi}{dz'} = k\Delta n(I), \quad (2.5)$$

y

$$\frac{dI}{dz'} = -\alpha(I)I, \quad (2.6)$$

Donde z' es el grosor de la muestra donde se propaga el haz Gaussiano y $\alpha(I)$ es el coeficiente de absorción; z' no debe confundirse con la posición de la muestra z . La solución a la ecuación (2.5) lleva al cambio de fase no lineal a la salida del medio dado por la ecuación (2.7)

$$\Delta\phi(z, \rho) = \Delta\phi_0 \exp\left(-\frac{2\rho}{\omega^2(z)}\right), \quad (2.7)$$

con

$$\Delta\phi_0 = \frac{\Delta\Phi_0}{1 + z^2/z_0^2}, \quad (2.8)$$

$$\Delta\Phi_0 = k\Delta n_0 L_{eff}, \quad (2.9)$$

donde $\Delta\Phi_0$ es el cambio de fase máximo sobre eje, $\Delta n_0 = n_2 I_0$ es el cambio en el índice de refracción lineal y $L_{eff} = (1 - e^{-\alpha L})/\alpha$ es la longitud efectiva del medio.

Debido a la condición de medio delgado, se tiene que el campo a la salida del material es el campo de entrada (2.4) modificado por un pequeño cambio de fase $\Delta\phi$ y la componente de absorción lineal $e^{-\alpha L/2}$

$$\vec{E}_{sal.}(z, \rho) = \vec{E}_{ent.}(z, \rho) e^{-\alpha L/2} e^{-i\Delta\phi(z, \rho)}. \quad (2.10)$$

La expresión (2.10), fue desarrollada en [1] por el método de descomposición Gaussiana (GD) [42] con el objetivo de encontrar la transmitancia a campo lejano; este método consiste en descomponer el campo eléctrico en el plano de salida de la muestra en una suma de haces Gaussiano de radio decreciente, esto por medio de una expansión en serie de Taylor del término de cambio de fase $e^{-i\Delta\phi(z, \rho)}$. Cada haz Gaussiano se propaga al plano de la abertura donde se sumarán para reconstruir el haz.

El método GD es muy útil para pequeños cambios de fase detectados por la técnica de Z-scan pues solo pocos términos de la expansión en serie para el cambio de fase son necesarios [1]. Así la transmitancia normalizada $T(z)$ sobre eje, ecuación (2.11), lleva a obtener la expresión (2.12)

$$T(z) = \frac{|E_a(z, \rho, \Delta\phi_0)|^2}{|E_a(z, \rho, \Delta\phi_0 = 0)|^2}, \quad (2.11)$$

$$T(z) \approx 1 + \frac{4\Delta\Phi_0 x}{(x^2 + 9)(x^2 + 1)}, \quad (2.12)$$

con $x = z/z_0$.

La figura 2.10 muestra las curvas obtenidas con la expresión (2.12) para un cambio de fase $\Delta\Phi_0 = 0.25$ rad, puede observarse la presencia de un pico y un valle o viceversa dependiendo del signo del índice de refracción no lineal, el cual esta implícito en el cambio de fase.

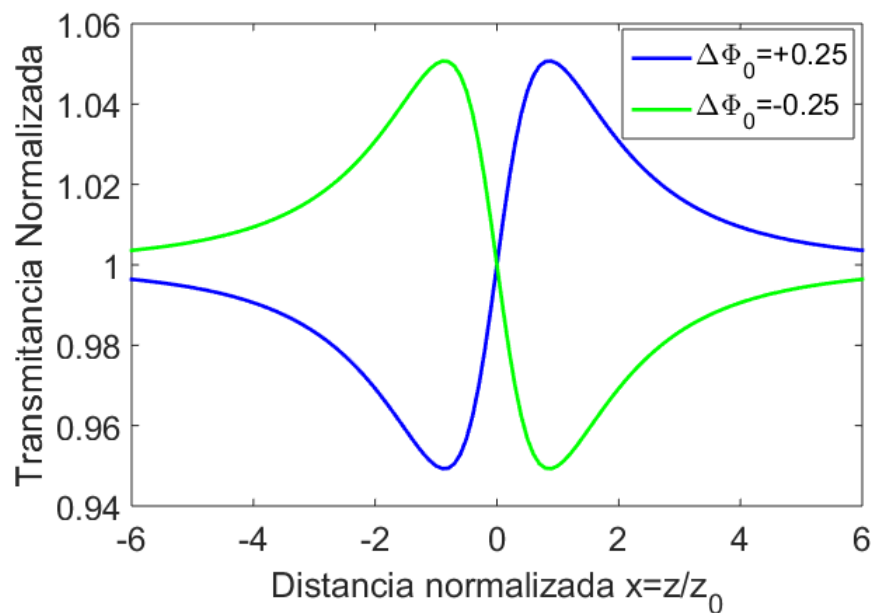


Figura 2.10: Transmítancia normalizada obtenida con la expresión (2.12) para $\Delta\Phi_0 = \pm 0.25$ rad

La expresión (2.12) fue obtenida bajo las consideraciones de un medio tipo Kerr e iluminación pulsada. Sin embargo muchos materiales no presentan este tipo de respuesta por lo que es necesario el uso de otras propuestas para la descripción de su respuesta no lineal. El modelo usado en este trabajo para dicho propósito se describe en el Capítulo 3.

En referencia al arreglo experimental implementado en este trabajo, una fotografía de este se muestra en la figura 2.11, pueden verse la fuente de excitación que es un láser de argón Ar^+ polarizado linealmente, de marca MODU-LASER, con tres líneas de emisión: 457, 488 y 514 nm, una lente convergente de distancia focal $f = 35$ mm, un obturador que tiene la función de abertura, el diámetro de abertura fue de 1.8 mm. Las muestras fueron colocadas en una celda de cuarzo de 1 mm de grosor satisfaciendo la condición de medio delgado, $L \ll z_0$, ver Tabla 2.3.

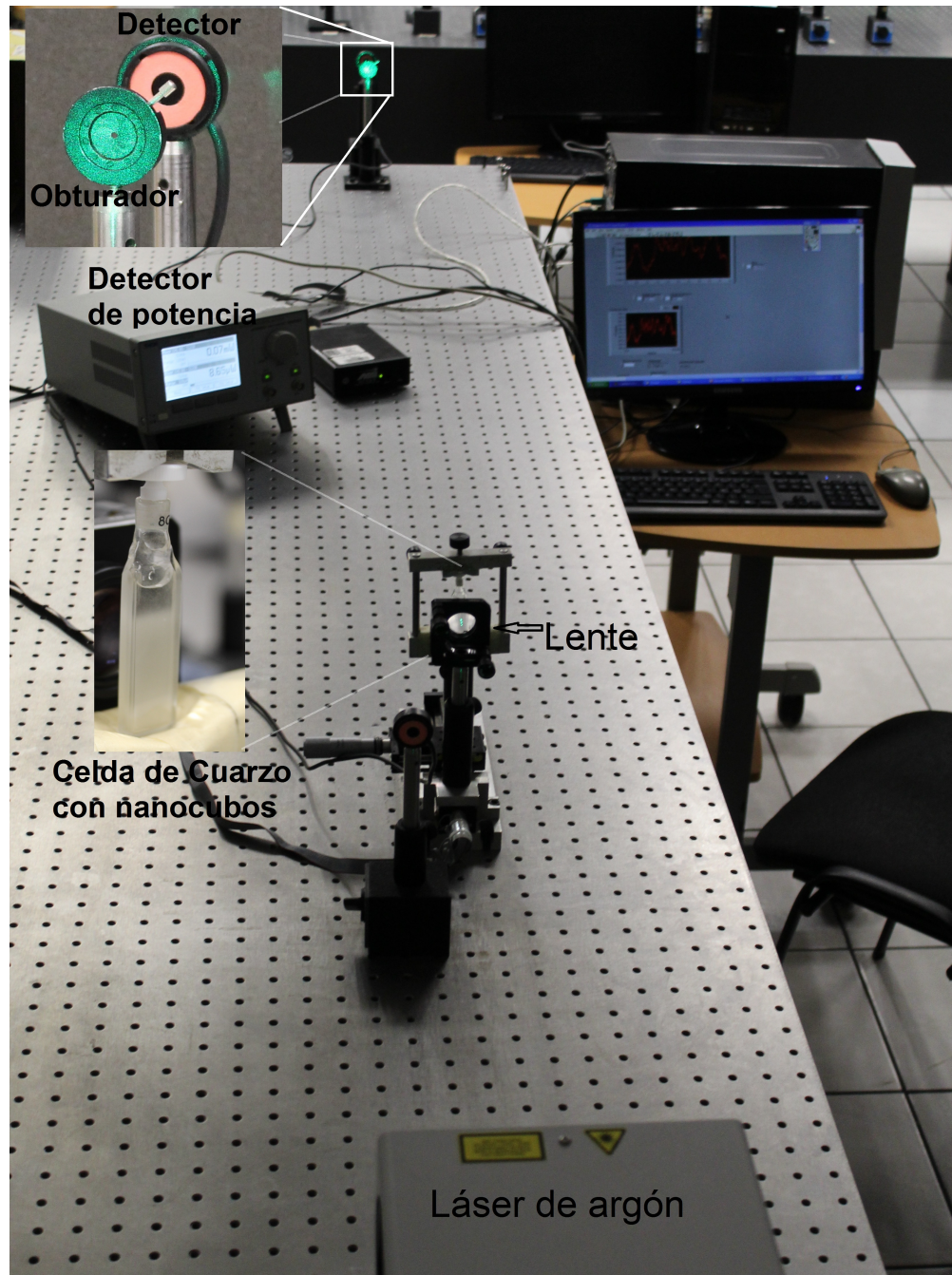


Figura 2.11: Arreglo experimental montado para la técnica de Z-scan.

La detección fue realizada con un medidor de potencia PM300 (THORLABS). El sistema para el barrido y detección está automatizado con LABVIEW y los datos obtenidos fueron analizados con Matlab.

Previo a la obtención de las curvas de barrido en Z, se determinó la cintura del haz ω_0 mediante la técnica de la navaja [43, 44], obteniendo $\omega_0 = 17\mu m$, con este

dato es posible obtener la distancia de Rayleigh z_0 para cada λ , ver tabla 2.3, donde se obtiene que $L=1$ mm es menor que z_0 .

Distancia de Rayleigh	
λ (nm)	z_0 (mm)
457	2.0
488	1.9
514	1.8

Tabla 2.3: Distancia de Rayleigh z_0 para cada longitud de onda.

Capítulo 3

Desarrollos numéricos

En este capítulo se describe un modelo numérico, que caracteriza la no localidad de la respuesta no lineal a tercer orden para refracción y absorción, con él fue posible reproducir las curvas obtenidas experimentalmente. Recordemos que en la sección 2.2, se describió a Z -scan, que permite determinar el índice de refracción no lineal y el coeficiente de absorción no lineal, con esta técnica se obtienen curvas de barrido para la configuración de abertura finita, del análisis del campo eléctrico para esta técnica se obtiene una expresión para la transmitancia a campo lejano sobre eje, esto para medios tipo Kerr con iluminación pulsada, sin embargo no todos los materiales presentan respuesta tipo Kerr por lo que su respuesta no lineal no puede reproducirse con dicha expresión (2.12) [1]; por lo que se opta por otros modelos numéricos para describir respuestas no lineales de otro tipo, en este trabajo se utiliza el modelo reportado en [8] y en [9] que fue desarrollado en el cuerpo académico CAOCyNL. Este modelo describe la respuesta no lineal no local refractiva y/o absorptiva para medios delgados.

3.1. Modelo numérico no local refractivo

En la presente sección se aborda el modelo numérico no lineal no local refractivo reportado en la referencia [8]. De manera general, en dicho modelo se considera que el ancho del perfil de cambio de fase no lineal $\Delta\phi$ puede o no coincidir en ancho con el perfil de intensidad del haz incidente que también es Gaussiano, lo cual es descrito en la sección 1.6.

Consideremos un haz Gaussiano de radio mínimo o cintura mínima ω_0 y longitud de onda λ , cuya amplitud compleja a la salida del medio esta dada por la ecuación (2.10):

$$\vec{E}_{sal.}(z, \rho) = \vec{E}_{ent.}(z, \rho)e^{-\alpha L/2}e^{-i\Delta\phi(z, \rho)}, \quad (3.1)$$

Recordemos que α es el coeficiente de absorción lineal característico del medio, el concepto de absorción se utiliza para referirse a la cantidad de luz absorbida por el medio. En el caso de que el coeficiente de absorción sea lineal, este afectará la intensidad de la luz a la salida del medio, más no la distribución de la misma, α como en el caso del índice de refracción puede presentar una contribución no lineal que depende de la intensidad, por lo que el coeficiente de absorción tendrá la forma $\alpha(I) = \alpha + \beta I$. En esta sección consideremos que el medio no presenta absorción.

El haz Gaussiano se propaga en dirección z a través de un medio no lineal delgado de longitud L colocado a una cierta distancia respecto de la cintura del haz ω_0 . De la condición de medio delgado $L \ll z_0$ se considera que el campo incidente no se verá afectado al propagarse por el medio más que por un pequeño cambio de fase $\Delta\phi$ [15] a la salida del medio. $\Delta\phi$ se obtiene de integrar el cambio en el índice de refracción Δn_0 a lo largo del grosor de la muestra z' ,

$$\Delta\phi = k_0 \int_{z'}^{z'+L} \Delta n_0(z, \rho) dz, \quad (3.2)$$

Se considera una dependencia del índice de refracción en intensidad de la forma $\Delta n_0(z, \rho) = n_2 I(z, \rho)$ de forma que la ecuación (3.2) puede expresarse como:

$$\Delta\phi = k_0 \int_{z'}^{z'+L} \Delta n_0(z, \rho) dz \approx \Delta\phi_0 \exp\left(-\frac{2\rho^2}{\omega^2(z)}\right), \quad (3.3)$$

De la expresión anterior podemos deducir que al iluminar un medio no lineal delgado con un perfil de intensidad Gaussiano se obtiene en el plano de salida del medio un perfil de cambio de fase $\Delta\phi$ también Gaussiano, que coincide en ancho con el perfil de intensidad incidente, esto representa una respuesta local del medio; sin embargo no todos los materiales presentan este tipo de respuesta, por lo que en [8] se propone incluir la no localidad del medio en la expresión para el cambio de fase (3.3) introduciendo el parámetro m en el argumento de la exponencial con esto se modifica el ancho de la función Gaussiana, m toma solo valores positivos, para que tenga sentido físico la modificación en el ancho del perfil de cambio de fase, de modo que (3.3) toma la forma:

$$\Delta\phi = \Delta\phi_0(z, m) \exp\left(-\frac{m\rho^2}{\omega^2(z)}\right), \quad (3.4)$$

donde

$$\Delta\phi_0 = \frac{\Delta\Phi_0}{(1 + (z/z_0)^2)^{m/2}}, \quad (3.5)$$

con $\Delta\Phi_0$ el cambio de fase máximo sobre eje. La figura 3.1 muestra el perfil de cambio de fase, obtenido de la ecuación (3.4) para diferentes valores del parámetro m . Se observa que la propuesta [8], modifica el ancho del perfil de cambio de fase.

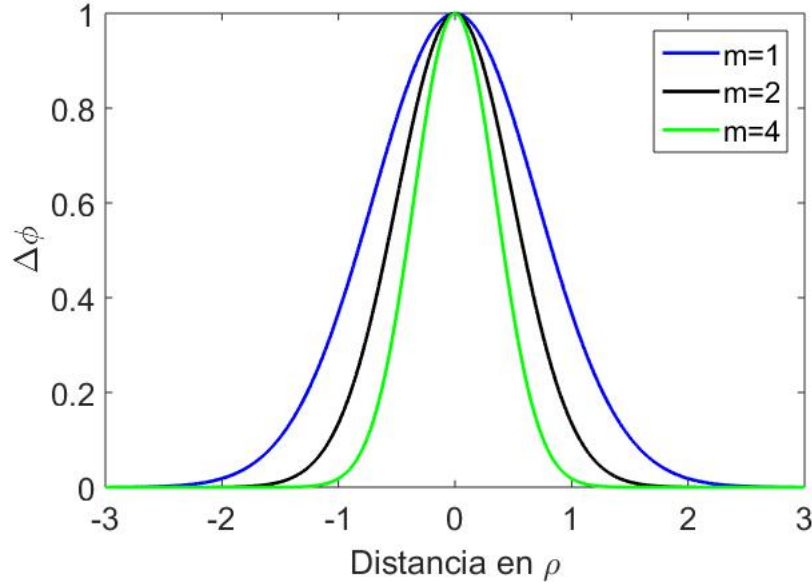


Figura 3.1: Perfiles de cambio de fase obtenido de la expresión 3.4, para diferentes m .

Para $m = 2$ el cambio de fase no lineal sigue la distribución de intensidad, es decir es igual que el ancho del perfil de intensidad incidente, teniendo una respuesta no lineal local, para $m \neq 2$ se considera como no local, para $m = 1$ el ancho incrementa respecto de $m = 2$ y para $m = 4$ disminuye, ver figura 3.1.

El modelo numérico no local para describir curvas de Z-scan [8] fue desarrollado en el grupo de trabajo CAOCyNL y consiste en considerar el campo a la salida de la muestra, tomando la expresión 3.4

$$E_{out} = E_{ent}(\rho, z) \exp(-i\Delta\phi), \quad (3.6)$$

que es similar a la ecuación (2.10), pero ignorando la absorción del material.

Una vez que se tiene la expresión para E_{out} , este se propaga a campo lejano usando la Transformada de Fourier (TF). Una vez obtenida la distribución de campo eléctrico a campo lejano se obtiene la distribución de intensidad, se toma el valor central que corresponde al valor sobre eje, así por cada posición de barrido de la muestra

tenemos una distribución de intensidad de la que se toma el valor central, para tener pares posición-intensidad con las que se obtienen las curvas numéricas de barrido en Z .

El algoritmo para obtener estas curvas fue desarrollado en Matlab y para probar su correcto funcionamiento se reprodujeron algunos resultados ya publicados en [8], para cambio de fase no lineales pequeños $\Delta\Phi_0 < \pi$, la figura 3.2a muestra curvas de Z -scan para $\Delta\Phi_0 = 0.1$ rad y diferentes m , donde se observa que para $m < 2$ la amplitud de la curva es mayor que la obtenida para el caso local ($m = 2$) y para $m > 2$ la amplitud de la curva es menor que la del caso local. En el caso de la figura 3.2b el valor de $\Delta\Phi_0$ varía para tener una diferencia de transmitancia pico-valle ΔT_{p-v} aproximadamente igual; esta diferencia de transmitancia es obtenida como la resta de la transmitancia máxima (obtenida en el pico) y la transmitancia mínima (obtenida en el valle).

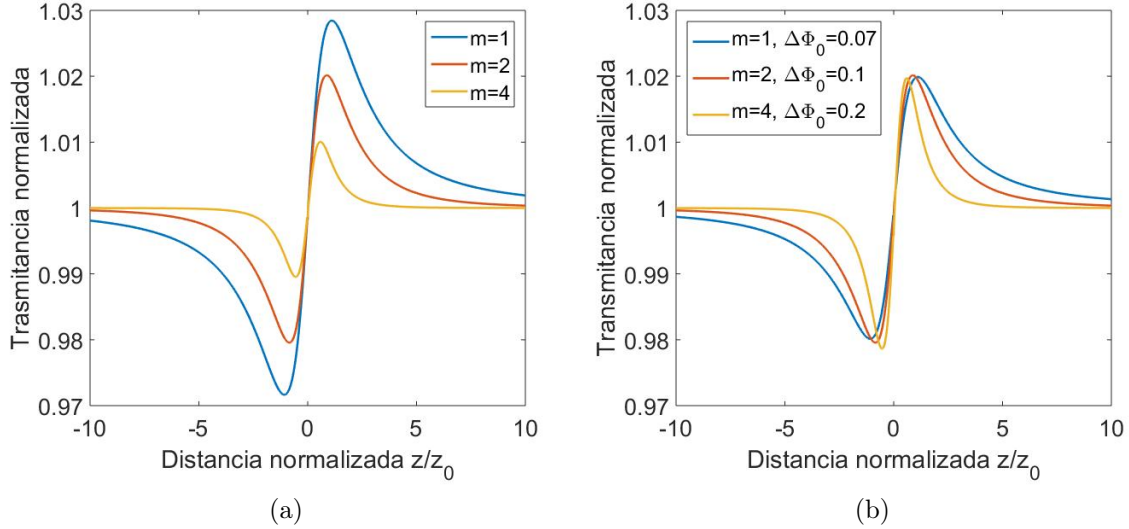


Figura 3.2: Curvas de Z -scan para $m=1$ (azul), 2 (rojo), 4 (amarillo) con (a) $\Delta\Phi_0 = 0.1$ rad (b) $\Delta\Phi_0 = 0.07, 0.1$ y 0.2 rad.

La diferencia de transmitancia ΔT_{p-v} y la diferencia de separación pico-valle Δz_{p-v} , que es la distancia entre la posición del pico y el valle, en función de $\Delta\Phi_0 < 1.5\pi$, se muestran en la figura 3.3, puede observarse que para $\Delta\Phi_0 > 1.5\pi$ rad, en el caso de $m = 1$ el valor de Δz_{p-v} permanece prácticamente constante con un valor de $2.2z_0$, esta distancia de separación es similar a la obtenida en [45] para colorantes bajo iluminación CW, para este mismo valor de m , ΔT_{p-v} presenta una tendencia lineal para $\Delta\Phi_0 < \pi/2$.

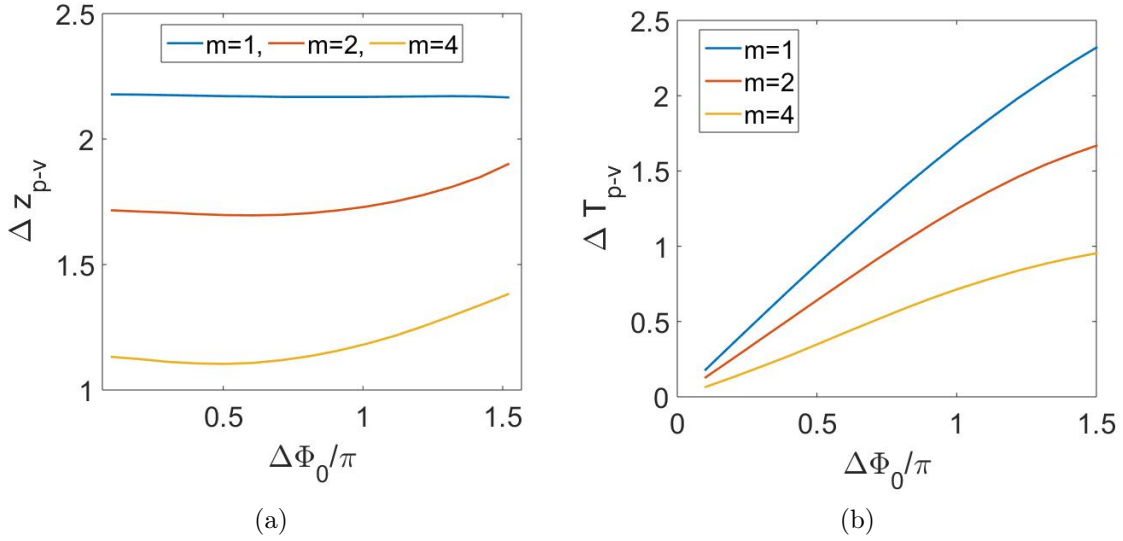


Figura 3.3: Curvas para $\Delta\Phi_0 < 1.5$ rad para $m=1$ (azul), $m=2$ (rojo), $m=4$ (amarillo) (a) $\Delta z_{p-v}/z_0$, (b) ΔT_{p-v} .

Para $m = 2$ que es el caso local, Δz_{p-v} presenta un comportamiento lineal de la forma $1.72z_0$ como lo reportado en [1], esto para cambios de fase pequeño, sin embargo esta separación pico-valor alcanza un mínimo en $\Delta\Phi_0 = 0.6\pi$ para después incrementar para valores de $\Delta\Phi_0 > \pi$.

Para $m = 4$ (líneas amarillas) donde el ancho del perfil de cambio de fase es menor que el ancho del perfil de intensidad incidente, para $\Delta\Phi_0 < \pi$, Δz_{p-v} toma el valor de $1.13z_0$ para cambio de fase pequeños, en este caso es más rápida la tendencia a alejarse de la linealidad, mientras que para la diferencia de transmitancia podemos observar un comportamiento lineal de la forma $\Delta T_{p-v} = 0.2|\Delta\Phi_0|$ para $\Delta\Phi_0 < 0.3\pi$, para valores mayores $\Delta\Phi_0$, la diferencia es mayor que la predicha por el comportamiento lineal.

En lo referente a cambios de fase grandes, presentamos las curvas obtenidas para el caso local $m = 2$, cuando $\Delta\Phi_0 > \pi$, las curvas de Z -scan comienzan a ser asimétricas y la separación pico valle aumenta como puede observarse de la figura 3.4.

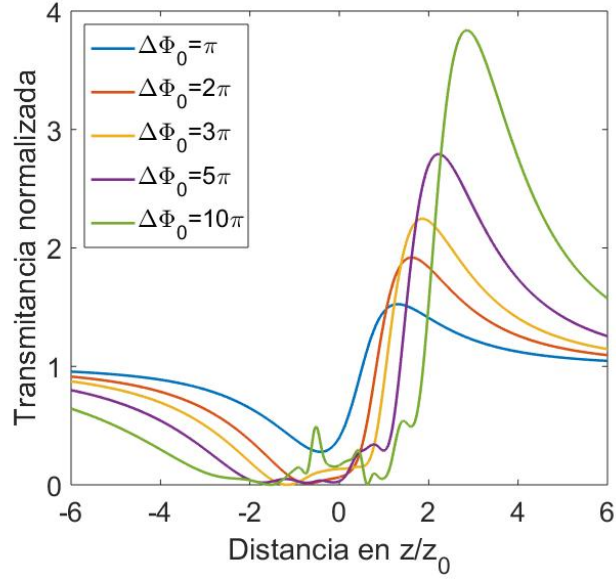


Figura 3.4: Curvas numéricas de Z-scan para $m=2$ y $\Delta\Phi_0 \geq \pi$.

De la figura 3.4 se observa que el pico se desplaza a valores positivos de una manera mas rápida que el valle a valores negativos, este último se va ampliando a medida que el cambio de fase es mayor, cuando $\Delta\Phi_0 > 2\pi$ rad se observan oscilaciones en el valle, lo que indicaría una variación de intensidad sobre eje, que correspondería a patrones de intensidad a campo lejano con centros oscuros o brillantes. Para $\Delta\Phi_0$ mayores a 2π se pueden presentar automodulación de fase teniendo patrones de intensidad constituidos de anillos concéntricos. El comportamiento de la distancia de separación y la diferencia de transmitancia $p - v$ fue obtenido y concuerda con lo reportado en la referencia [8].

Cabe mencionar que las curvas reportadas en la referencia [8] fueron reproducidas en su totalidad con el algoritmo desarrollado, sin embargo no se presentan puesto que el objetivo de obtenerlas fue comprobar el correcto funcionamiento del algoritmo programado.

3.2. Modelo numérico no local refractivo y absorptivo

En esta sección abordamos el estudio del modelo no local que incluye absorción no lineal para tener una descripción más completa de los medio no lineales delgados. En [9] el modelo no local descrito en la sección anterior se amplía para considerar materiales que presentan refracción y absorción no lineales, en [9] se considera un

material no lineal no local delgado, donde n y α presentan dependencia con la intensidad I :

$$n(I) = n_0 + n_2 I, \quad (3.7)$$

$$\alpha(I) = \alpha + \beta I, \quad (3.8)$$

Este medio se ilumina con un haz Gaussiano, propagándose a lo largo del eje z . Para obtener la expresión para el campo a la salida de la muestra E_{out} se resuelven las siguientes expresiones, usando ahora la expresión (3.8)

$$\frac{d\Delta\phi}{dz'} = k\Delta n(I), \quad (3.9)$$

$$\frac{dI}{dz'} = -\alpha(I)I, \quad (3.10)$$

Resolviendo primero (3.10), tenemos

$$I_{z'=L} = \frac{I_{in}e^{-\alpha L}}{1 + \beta I_{ent} \left(\frac{1 - e^{-\alpha L}}{\alpha} \right)}, \quad (3.11)$$

con

$$I_{ent} = E_0^2 \frac{\omega_0^2}{\omega^2} \exp\left(\frac{-2\rho^2}{\omega^2}\right), \quad (3.12)$$

y $L_{eff} = (1 - e^{-\alpha L})/\alpha$.

De manera que el campo en $z' = L$ es:

$$E_L = \frac{E_{ent}e^{-\alpha L/2}}{(1 + \beta I_{ent} L_{eff})^{1/2}}, \quad (3.13)$$

Usando la expresión (3.11) sin evaluar en la ecuación (3.9) obtenemos

$$\Delta\phi(\rho, z) = \frac{kn_2}{\beta} \ln(1 + \beta I_{ent} L_{eff}), \quad (3.14)$$

sea $q(z) = \beta I_{ent} L_{eff}$ entonces

$$\Delta\phi(\rho, z) = \frac{kn_2}{\beta} \ln(1 + q(z)), \quad (3.15)$$

Podemos escribir el campo en el plano de salida de la muestra es de la forma

$$E_{out}(\rho, z) = E_{ent} e^{-\alpha L/2} (1 + q(z))^{-i(kn_2/\beta + 1/2)}, \quad (3.16)$$

Si introducimos explícitamente la intensidad I_{ent} en $q(z)$ tenemos

$$q(\rho, z) = \beta E_0^2 L_{eff} \left(\frac{\exp(\frac{-2\rho^2}{\omega^2})}{1 + z^2/z_0^2} \right), \quad (3.17)$$

de aquí de acuerdo a la referencia [46] se define G_{loc}

$$G_{loc} = \frac{\exp(\frac{-2\rho^2}{\omega^2})}{1 + z^2/z_0^2}, \quad (3.18)$$

La no localidad se introduce mediante el parámetro m como

$$G_{loc}^{m/2} = \left(\frac{\exp(\frac{-2\rho^2}{\omega^2})}{1 + z^2/z_0^2} \right)^{m/2}, \quad (3.19)$$

entonces $q_m(\rho, z) = \beta I_0 G_{loc}^{m/2} L_{eff} = \Delta\Psi_0 G_{loc}^{m/2}$, con $\Delta\Psi_0 = \beta I_0 L_{eff}$, siendo $I_0 = E_0^2$ y $\Delta\Phi_0 = kn_2 I_0 L_{eff}$. $\Delta\Phi_0$ y $\Delta\Psi_0$ son los cambios no lineales en fase del haz incidente y en el coeficiente de absorción respectivamente [47].

Con lo anterior tenemos el campo a la salida del medio para un material que presenta respuesta absorptiva y refractiva no local

$$E_{out}(\rho, z) = E_{ent} e^{-\alpha L/2} (1 + q_m)^{-i(\Delta\Phi_0/\Delta\Psi_0) - 1/2}, \quad (3.20)$$

Ahora la expresión (3.20) es el campo de salida, el cual es propagado a campo lejano mediante TF, para después obtener su distribución de intensidad y tener curvas de barrido en Z para la configuración de abertura finita.

En la figura 3.5 se presentan curvas obtenidas utilizando la expresión (3.20), para el caso local $m = 2$ y $\Delta\Phi_0 = -0.25$ rad, con $\Delta\Psi_0 = 0, \pm 0.25$.

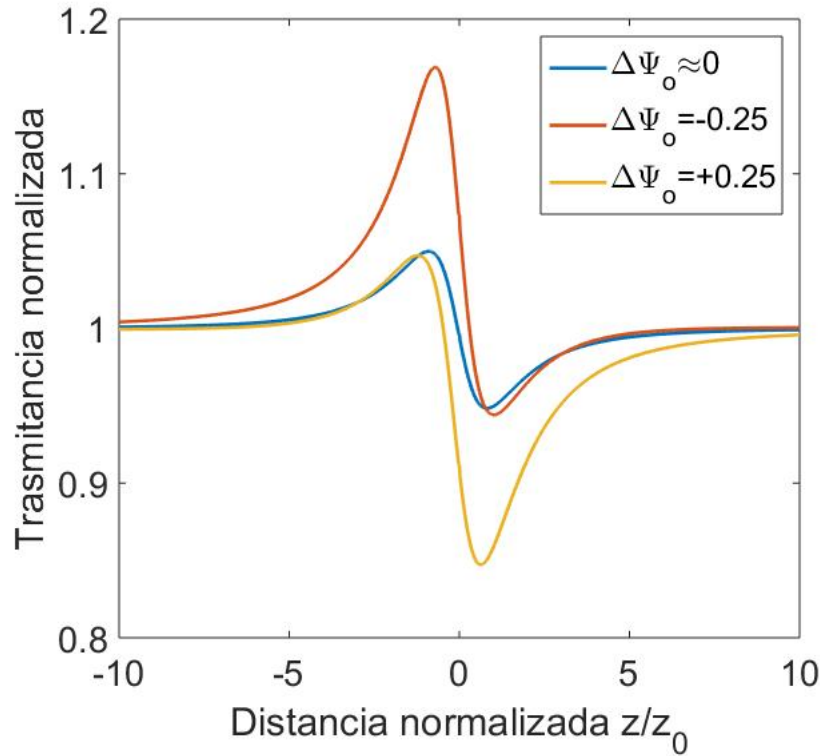


Figura 3.5: Curvas de Z-scan para $m = 2$, $\Delta\Phi_0 = -0.25$ rad y $\Delta\Psi_0 \approx 0$ (azul), -0.25 (rojo), 0.25 (amarillo).

Puede observarse de la figura 3.5 el incremento en la amplitud del valle cuando $\Delta\Psi_0$ es positivo, mientras que el pico aumenta para $\Delta\Psi_0$ negativo, esto sucede por la competencia de la absorción y refracción en el material.

Las curvas de barrido en Z se modifican, en el caso de que exista absorción y refracción no lineal para los casos local y no local. En la figura 3.5, la curva en azul corresponde a un material que presente solo refracción no lineal; como $\Delta\Phi_0$ y $\Delta\Psi_0$ tienen valores similares se observa la supresión del pico (curva amarilla) o del valle (curva roja). La apariencia de estas curvas dependerá del efecto dominante. Por ejemplo en el caso de un material donde la absorción sea el efecto dominante la transmitancia se presenta como una curva en la cual el pico/valle se ha suprimido mientras que el valle/pico se hace más amplio.

Capítulo 4

Resultados

En este capítulo se presentan los resultados experimentales obtenidos y su interpretación usando el modelo numérico no local refractivo y absorptivo descrito en el Capítulo 3. Tres sistemas coloidales conformados por nanocubos de plata suspendidos en agua desionizada con tamaño promedio de partículas de aproximadamente 56, 100 y 300 nm, fueron estudiados usando la técnica de Z -scan para abertura finita. Las longitudes de onda de excitación fueron $\lambda = 488$ nm y 514 nm para potencias de 15, 20, 25 y 30 mW.

Los sistemas con tamaño promedio de partículas de 56 nm y 100 nm, presentaron respuesta para ambas longitudes de onda, mientras que el sistema con partículas de tamaño de 300 nm solo presentó respuesta para 488 nm. La fuente de excitación usada fue un láser de Ar^+ de onda continua con tres líneas de emisión: 457, 488 y 514 nm, para la primera de estas longitudes de onda; se esperaba que el sistema con partículas de tamaño promedio de 56 nm presentará respuesta no lineal dada la cercanía de esta longitud de onda a la posición del LSPR, sin embargo el estudio se vio limitado por la baja potencia láser para esta λ que no fue suficiente para excitar la no linealidad del material.

Los resultados experimentales presentados en este capítulo fueron reproducidos numéricamente con el modelo no local refractivo y absorptivo mostrado en la sección 3.2; se presentan en principio las curvas obtenidas para el agua desionizada, que es el medio donde están suspendidos los nanocubos, posteriormente en las secciones 4.1 y 4.2 se presentan los resultados para las longitudes de onda de excitación $\lambda = 488$ nm y $\lambda = 514$ nm respectivamente.

Puesto que los nanocubos se encuentran suspendidos en agua desionizada, se realizó el barrido en Z del agua para descartar respuesta no lineal a las longitudes

de onda usadas. La figura 4.1 muestra las curvas obtenidas, en las que no se observa una respuesta pico/valle-valle/pico característica de la respuesta no lineal. También se analizó la celda vacía la cual no presentó respuesta no lineal.

Se ha reportado que el agua desionizada presenta respuesta no lineal para pulsos en el régimen de los ps con razones de repetición entre 1 y 10 Hz [48], mientras que para 532 nm presenta respuesta para irradiancias mayores que 66 GW/cm^2 , por lo que se esperaba que bajo CW y para irradiancias menores como es nuestro caso, el agua no presentará respuesta no lineal.

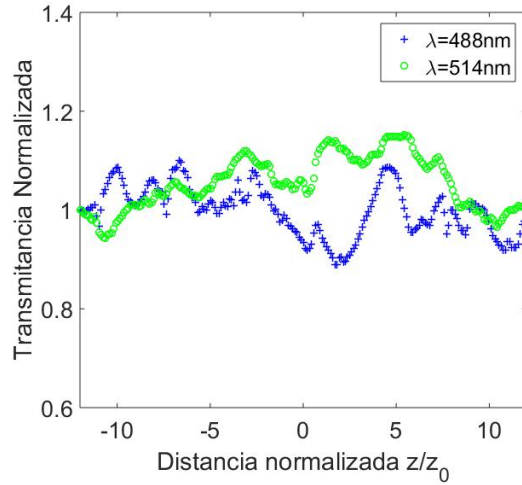


Figura 4.1: Curvas de Z -scan para agua desionizada, para $\lambda=488 \text{ nm}$ y 514 nm con $P=20 \text{ mW}$.

4.1. Curvas experimentales para $\lambda = 488 \text{ nm}$

En esta sección presentamos las curvas de Z -scan obtenidas para $\lambda = 488 \text{ nm}$ para potencias de 15 a 30 mW. Los datos experimentales obtenidos fueron normalizados en transmitancia al primer punto del barrido ya que este punto se considera en el régimen lineal, y para la posición se normalizó a la distancia de Rayleigh, ver Tabla 2.3.

Una vez obtenidas las curvas experimentales fue usada en primera instancia la expresión analítica (2.12) para reproducirlas, observando que dicha expresión no era adecuada para interpretarlas; de manera que se utilizó el modelo no local no lineal refractivo y absorbivo descrito en el Capítulo 3, sección 3.2. La figura 4.2, muestra el comparativo entre la expresión (2.12) y el modelo no local refractivo y absorbivo

para la reproducción de una curva de Z -scan para un tamaño de partícula de 56 nm para $P = 15$ mW, la línea en rojo corresponde a la expresión analítica (2.12), y la línea en negro al modelo no local; los datos experimentales están representados por círculos, observamos una mejor reproducción de los datos con el modelo no local, en este sentido al mencionar una mejor reproducción nos referimos a un mejor ajuste para la amplitud del pico y del valle, es decir la diferencia de transmitancia ΔT_{p-v} , además del ancho de la curva.

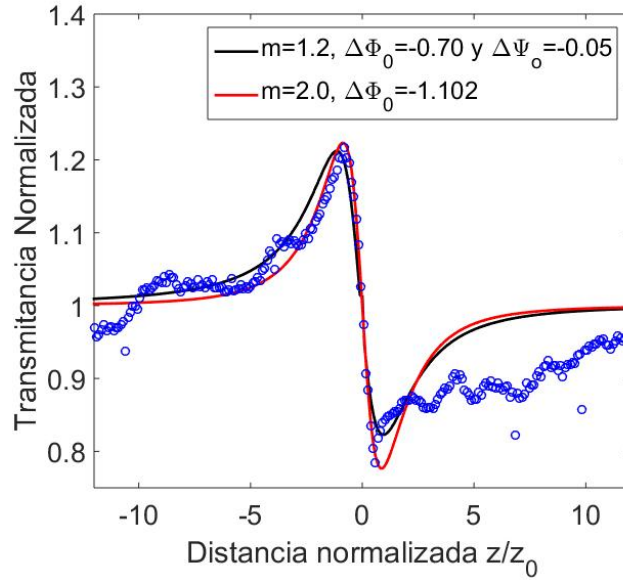


Figura 4.2: Comparativo entre el modelo no local refractivo y abortivo (línea negra) y la ecuación (2.12) (en rojo).

En la figura 4.3 se muestran las curvas de Z -scan obtenidas para los sistemas de tamaño de 56 nm para potencias $P= 15, 20, 25$ y 30 mW. Observamos que el valor del parámetro m obtenido es $m = 1.2$ que indicaría un ensanchamiento del perfil de cambio de fase respecto del perfil de intensidad incidente, que correspondería a una no linealidad de origen térmico, que era de esperarse dada la fuente de iluminación CW usada, además de que la respuesta no lineal presenta primero un pico y después el valle que es el comportamiento característico de una respuesta térmica. Los parámetros obtenidos del ajuste numérico $\Delta\Psi_0$ y $\Delta\Phi_0$ son mostrados dentro de las figuras.

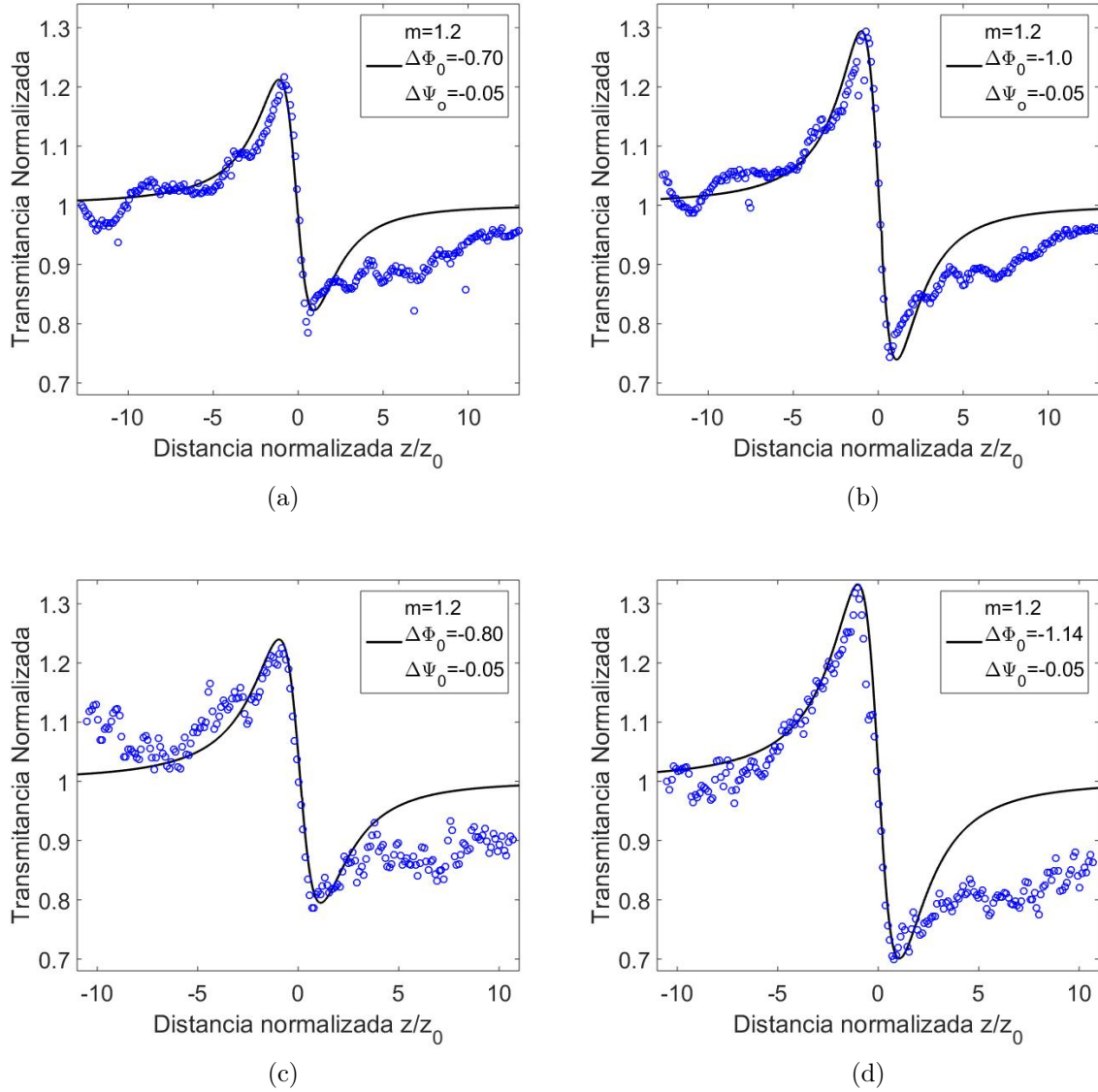


Figura 4.3: Curvas de Z-scan para el sistema con tamaño de partícula 56 nm para $\lambda = 488\text{nm}$ (a) $P=15$ mW, (b) $P=20$ mW, (c) $P=25$ mW y (d) $P=30$ mW. Línea continua, ajuste con el modelo numérico no local refractivo y absoritivo.

Para las cuatro curvas se observó un incremento en ΔT_{p-v} con el aumento de la potencia, esto se ve reflejado en el incremento de cambio de fase máximo sobre eje $\Delta\Phi_0$ con la potencia, que paso de 0.7 a 1.14 a excepción de la potencia $P=25$ mW. El cambio de fase referente a absorción $\Delta\Psi_0$ se mantiene constante. Los parámetros de ajuste $\Delta\Psi_0$, $\Delta\Phi_0$ y m se presentan en la tabla 4.1.

En principio los resultados experimentales fueron reproducidos con el modelo numérico no local solo para refracción, pero no fue posible reproducir las curvas experimentales, por esta razón se utilizó el modelo numérico no local refractivo y absorptivo, de manera que al tener contribución a la respuesta no lineal en absorción representada por $\Delta\Psi_0$, llevó a la implementación de la técnica de Z -scan en su configuración sin abertura par obtener la respuesta puramente absorptiva del material, sin embargo las condiciones experimentales no lo hicieron posible pues para esta configuración es necesario captar toda la luz procedente de la muestra en el fotodetector, esto no fue posible dada la distancia focal de la lente.

Los resultados para el sistema de 100 nm se presentan en la figura 4.4, donde se observó un incremento en ΔT_{p-v} debido a que la potencia va aumentando. En este caso los valores para $\Delta\Phi_0$ y $\Delta\Psi_0$ varían con la potencia, mientras que el valor de $m=1$ permanece constante.

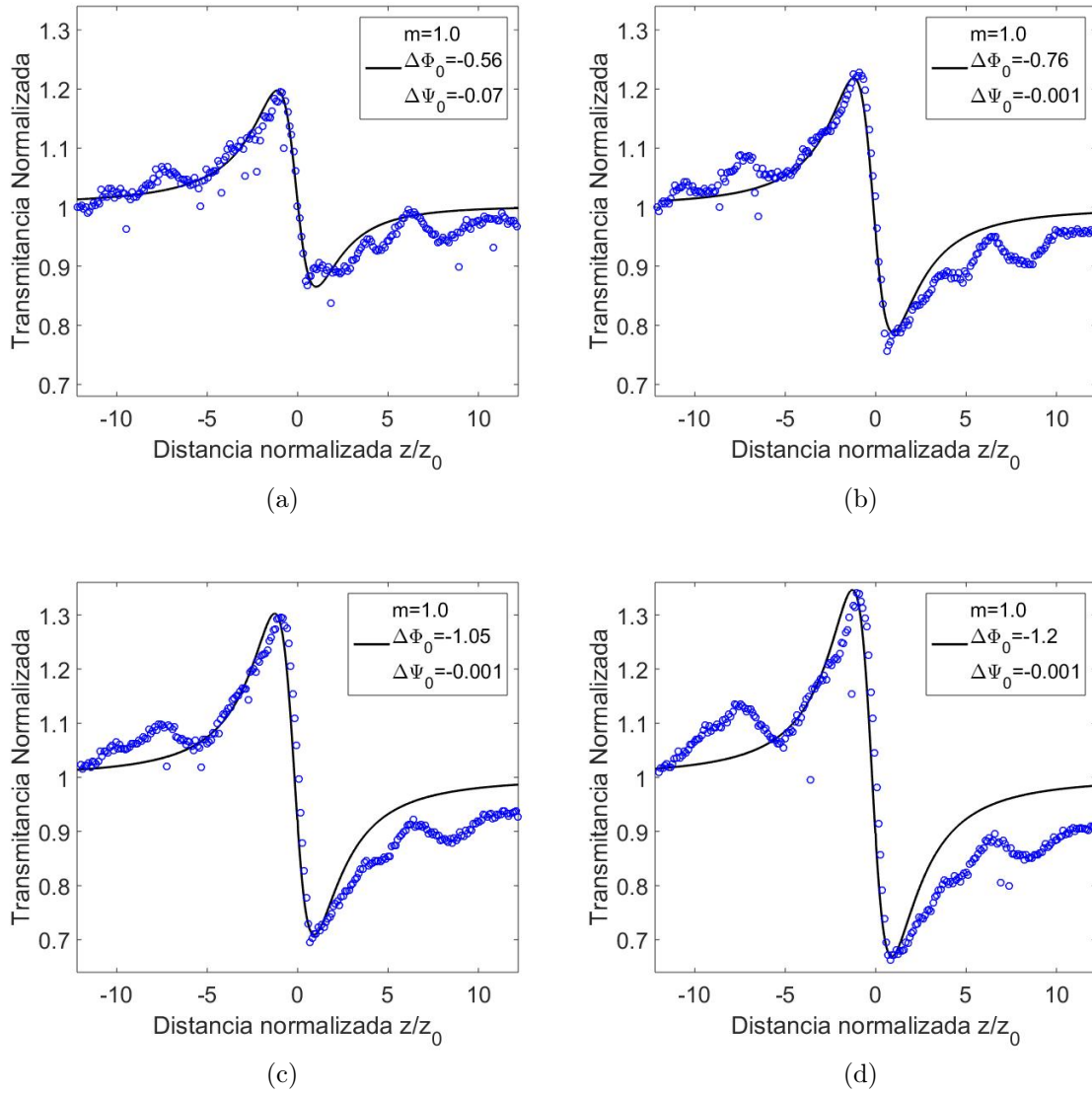


Figura 4.4: Curvas de Z -scan para el sistema de tamaño de partícula 100 nm, $\lambda = 488\text{nm}$ (a) $P=15$ mW, (b) $P=20$ mW, (c) $P=25$ mW y (d) $P=30$ mW.

De los valores obtenidos para $\Delta\Phi_0$ y $\Delta\Psi_0$, observamos un dominio de la refracción no lineal sobre la absorción, esto lo intuimos de la forma de la curva que no presenta una modificación significativa como sería la supresión o incremento del pico o valle. Se observa de las curvas que $\Delta\Phi_0$ aumenta con la potencia, sin embargo la parte final se aleja de los resultados experimentales, el modelo de lente térmica predice la tendencia de la parte final de la curva de Z -scan a no regresar al régimen lineal, (figura 1, referencia [49]). Observamos que de los parámetros de ajuste obtenidos, el valor para $\Delta\Psi_0$ es menor respecto de $\Delta\Phi_0$, sin embargo para determinar cual de las contribuciones es mayor o menor es necesario calcular el índice de refracción no lineal

n_2 y el coeficiente de absorción no lineal β .

El comparativo entre las curvas para las muestras de 56 y 100 nm con $P=30$ mW se presenta en la figura 4.5, donde puede verse de los datos experimentales que el valle es ligeramente más ancho para 100 nm.

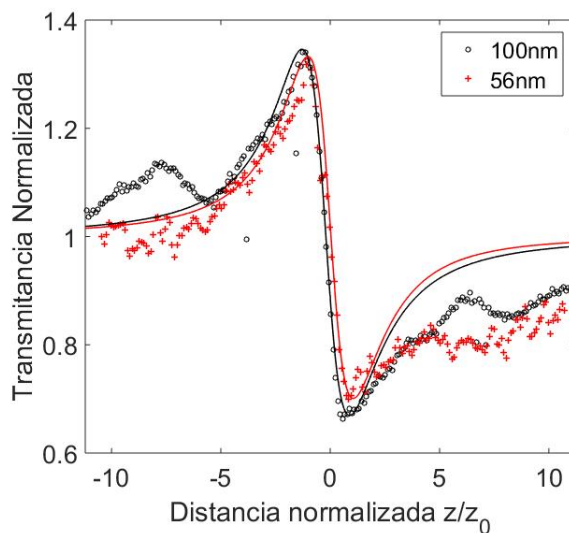


Figura 4.5: Curvas de Z-scan, para los sistemas de tamaños de partícula de 56 nm y 100 nm, con $\lambda=488$ nm y $P= 30$ mW.

La Tabla 4.1 muestra los valores arrojados por el modelo numérico no local para las muestras de 56 y 100 nm.

Parámetros de ajuste Modelo no local $\lambda = 488$ nm						
Tamaño de partícula						
	56 nm			100 nm		
$P(mW)$	m	$\Delta\Phi_0$	$\Delta\Psi_0$	m	$\Delta\Phi_0$	$\Delta\Psi_0$
15	1.2	-0.7	-0.05	1	-0.56	-0.07
20	1.2	-1.00	-0.05	1	-0.76	-0.001
25	1.2	-0.8	-0.05	1	-1.05	-0.001
30	1.2	-1.14	-0.05	1	-1.2	-0.001

Tabla 4.1: Parámetros obtenidos con el modelo no local para $\lambda= 488$ nm.

En la figura 4.6 se presenta el resultado obtenido para el sistema de 300 nm para $P=25$ mW. Para potencias menores el sistema no presentó respuesta, además de observarse una mayor dispersión de la luz respecto de las otras muestras, esto lo asociamos al tamaño de la partícula que es comparable con la longitud de onda,

asociamos esto a la dispersión de los puntos experimentales.

Cada experimento tuvo una duración aproximada de 20 minutos, para esta muestra durante un barrido se observó la rápida precipitación de las partículas lo que impidió la toma de resultados. Esta precipitación no fue tan evidente en los otros tamaños de partícula. Si bien después de algún tiempo las partículas se precipitan, el hecho de agitarlas para volver a resuspenderlas no modifica los resultados obtenidos pues estos fueron reproducidos varias veces, en intervalos de varios meses entre los primeros y últimos datos obtenidos.

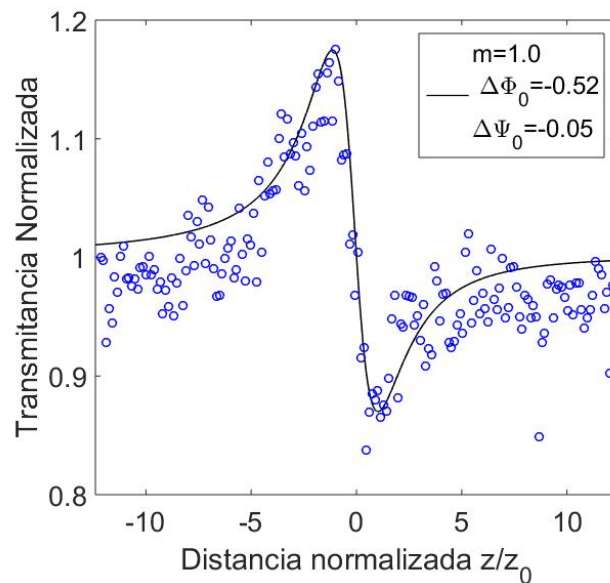


Figura 4.6: Curva de Z-scan para el sistema con tamaño de partícula de 300 nm para $\lambda = 488$ nm y $P = 30$ mW.

Para esta longitud de onda, se observó que el incremento en la potencia arrojaba curvas experimentales mejor definidas, sin embargo aumentar la potencia implicaba determinar el umbral de daño de las muestras, por lo que la potencia máxima empleada fue de 30 mW. En la literatura se ha reportado la irradiancia máxima a la que debe exponerse un material para no causar daños en él, por ejemplo en la referencia [50], se analizan sistemas coloidales de nanorods de oro en agua desionizada a baja y alta irradiancia, en esta referencia establecen una I_0 máxima de 3.811 GW/cm^2 , ellos establecen esta irradiancia basándose en la reproducibilidad de las curvas de Z-scan obtenidas, esto es, realizaron varios barridos para una misma irradiancia y no observaron cambios en la forma de la curva, al ir aumentando la irradiancia observaron que la curva experimental se modificaba, los

sistemas analizados fueron estudiados bajo microscopía SEM donde se observó una modificación en la estructura de las nanopartículas.

Cabe la posibilidad de que bajo las condiciones experimentales usadas en este trabajo no se induzca daño en los sistemas coloidales, para tener certeza de esto es necesario realizar experimentos adicionales que estarían fuera del contexto de este trabajo. Se observó además que el incremento de la potencia de excitación implicaba una mayor dispersión de la luz en los sistemas coloidales, lo que nos llevaría a analizar la posible modificación de las curvas de barrido en Z por la presencia de esta dispersión.

4.2. Curvas experimentales para $\lambda = 514$ nm

En esta sección presentamos los resultados obtenidos con $\lambda = 514$ nm para los sistemas de 56 nm y 100 nm. En la figura 4.7 se muestran las curvas experimentales obtenidas y su reproducción con el modelo numérico no local no lineal.

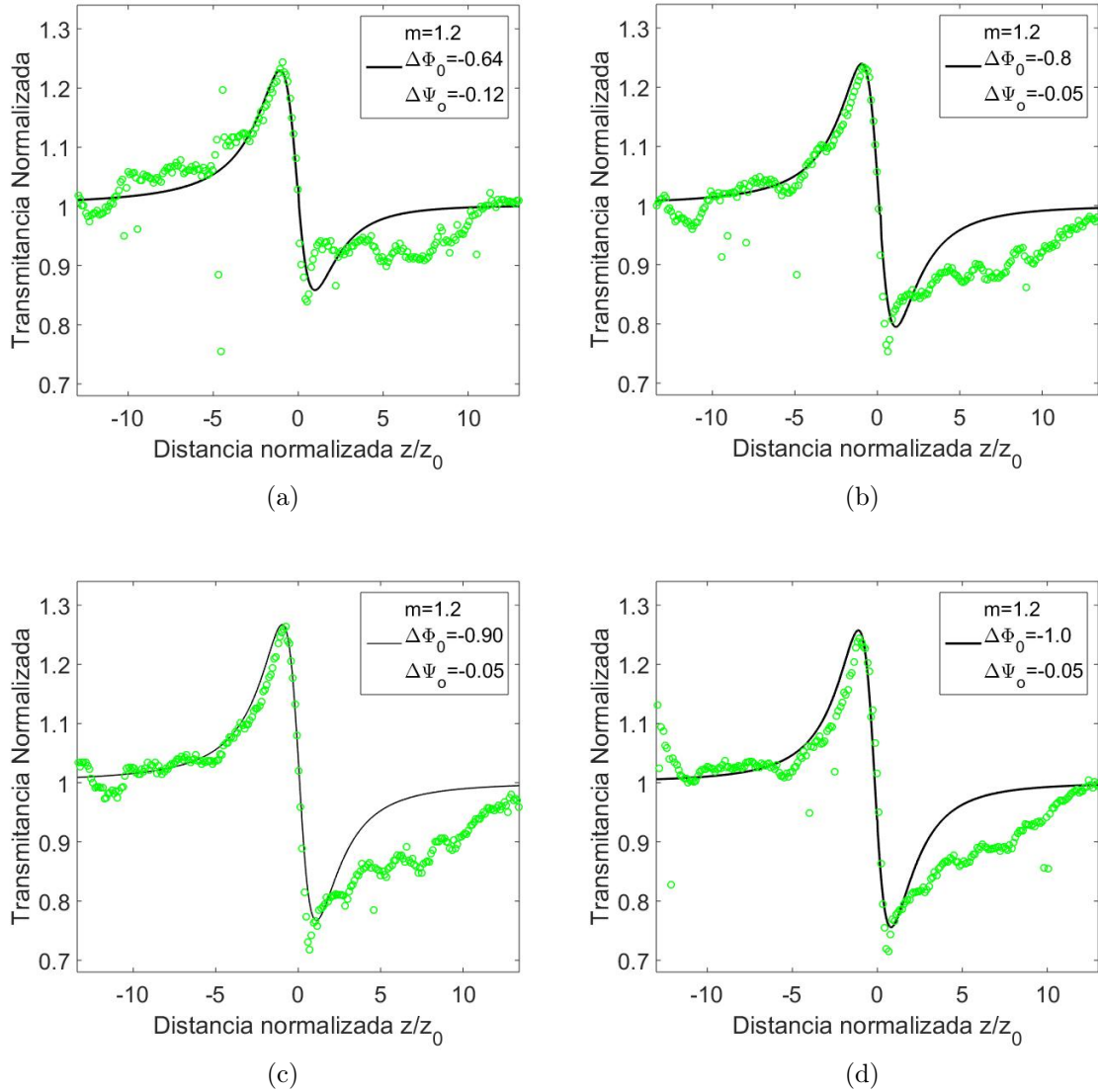


Figura 4.7: Curvas de Z -scan para el sistema de tamaño de partícula de 56 nm, $\lambda = 514$ nm (a) $P=15$ mW, (b) $P=20$ mW, (c) $P=25$ mW y (d) $P=30$ mW.

Observamos que $\Delta\Phi_0$ va incrementando con el aumento de la potencia y su valor es mayor con respecto al valor obtenido para $\Delta\Psi_0$. El valor de $\Delta\Psi_0$ para $P=15$ mW es -0.12 y para las potencias de 20, 25 y 30 mW tiene un valor de -0.05 .

Los resultados para la muestra de 100 nm se presentan en la figura 4.8.

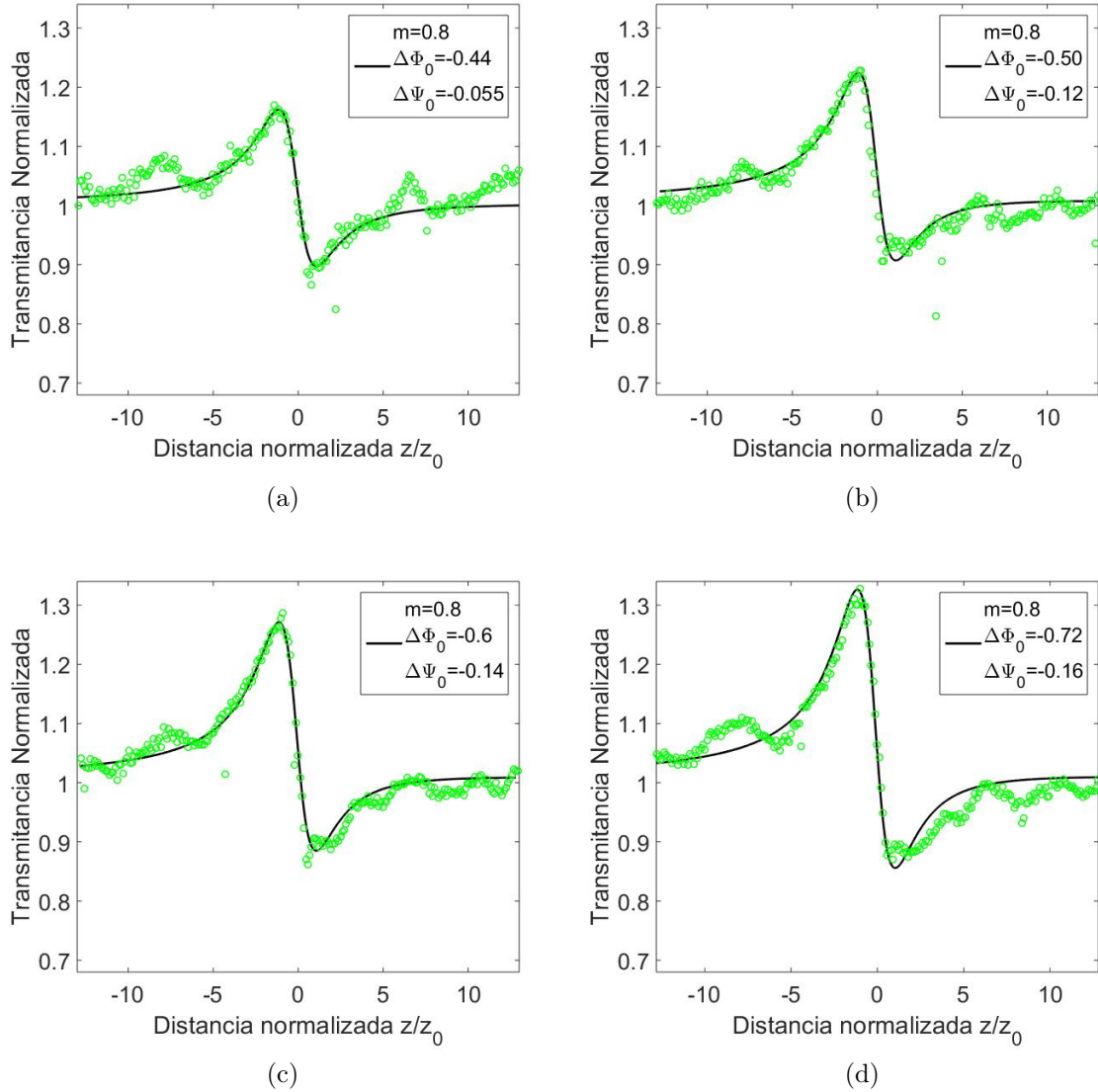


Figura 4.8: Curvas de Z-scan para el sistema con tamaño de partícula de 100 nm, $\lambda = 514$ nm (a) $P=15$ mW, (b) $P=20$ mW, (c) $P=25$ mW y (d) $P=30$ mW.

En estas gráficas se observa variación tanto en $\Delta\Psi_0$ como en $\Delta\Phi_0$, también se observa una mejor reproducción de nuestros resultados con el modelo no local puesto que la curva numérica se ajusta a la parte final de las curvas, esto no se observó para la muestra de 56 nm para esta misma longitud de onda, ver figura 4.7, ni para la longitud de onda de 488 nm, figuras 4.3 y 4.4.

Para esta muestra el parámetro $m = 0.8$, indica una respuesta de mayor extensión

que para los de 56 nm que presentó un valor $m = 1.2$, esto se aprecia en la figura 4.9 que presenta las curvas para $P=30$ mW para los sistemas de 56 y 100 nm; atribuimos este comportamiento a la temperatura puesto que para esta longitud de onda el coeficiente de absorción lineal es mayor para la muestra de nanocubos de 100 nm; otro aspecto a considerar es que la concentración de las muestras es diferente.

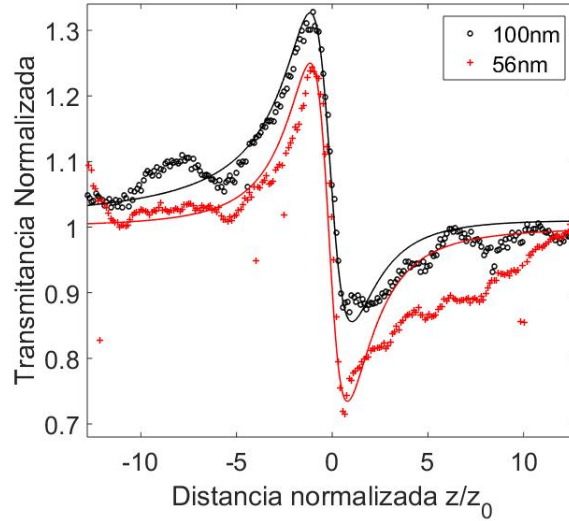


Figura 4.9: Curvas de Z -scan, para los sistemas con tamaño de partícula de 56 nm y 100 nm, para $\lambda=514$ nm y $P= 30$ mW.

Parámetros de ajuste Modelo no local $\lambda = 514$ nm						
Tamaño de partícula						
56 nm						
100 nm						
$P(mW)$	m	$\Delta\Phi_0$	$\Delta\Psi_0$	m	$\Delta\Phi_0$	$\Delta\Psi_0$
15	1.2	-0.64	-0.12	0.8	-0.44	-0.05
20	1.2	-0.80	-0.05	0.8	-0.50	-0.12
25	1.2	-0.9	-0.05	0.8	-0.60	-0.14
30	1.2	-1.0	-0.05	0.8	-0.72	-0.16

Tabla 4.2: Parámetros obtenidos con el modelo no local para $\lambda= 514$ nm.

Para este sistema, de los valores reportados en la Tabla 4.2, se tiene que $\Delta\Psi_0$ presenta una mayor contribución para 100 nm y aumenta con la potencia al igual que $\Delta\Phi_0$; mientras que $\Delta\Phi_0$ es mayor para la muestra de 56 nm, para este tamaño observamos también que al aumentar la potencia incrementa la refracción no lineal mientras que $\Delta\Psi_0$ permanece constante, para potencias a partir de 20

mW. Para potencias menores a 15 mW, los resultados no son claros debido a la baja transmitancia registrada. Un comparativo ideal para los sistemas estudiados sería analizarlos para las mismas concentraciones, pues esta influye en la respuesta no lineal. Se realizó este comparativo analizando los sistemas a una misma concentración de 0.2mg/ml sin embargo no se registro respuesta para ningún sistema, esta concentración fue la única con la que se contaba para los tres diferentes tamaños de partícula.

Capítulo 5

Conclusiones

Las conclusiones obtenidas de este estudio son las siguientes:

La expresión analítica (2.12) no es adecuada para la reproducción de las curvas de Z-scan obtenidas experimentalmente en este trabajo, ya que en la referencia 2.12 se considera una respuesta no lineal tipo Kerr que puede obtenerse con iluminación pulsada mientras que los resultados obtenidos fueron bajo CW teniendo entonces una no linealidad de otro tipo.

El modelo numérico no lineal no local refractivo y absorptivo, descrito en la sección 3.2 reproduce en mejor medida la respuesta no lineal de los materiales bajo estudio.

Los sistemas estudiados mostraron una respuesta no lineal no local refractiva y absorptiva para las longitudes de onda incidentes empleadas en este trabajo.

Variando el parámetro m es posible ajustar el ancho de la respuesta no lineal, modificando $\Delta\Phi_0$ podemos ver la amplitud de la curva estudiada y con $\Delta\Psi_0$ podemos ajustar la curva en caso de que se presente absorción no lineal, la presencia de esta que se verá reflejada en la amplitud ya sea en el pico o del valle.

El tamaño de los nanocubos influye en el comportamiento no lineal, pues los que son de menor tamaño presentan curvas experimentales mejor definidas, mientras que a mayor tamaño las curvas experimentales muestran puntos dispersos que asociamos a la dispersión de la luz por la partícula al ser cercanos el tamaño de partícula y la longitud de onda incidente, como en el caso del sistema coloidal que contiene nanocubos de lado promedio de 300 nm, cuyo tamaño es cercano a la longitud de onda 488nm.

Para el sistema coloidal con tamaño de lado de 56 nm, observamos que el efecto dominante es la refracción no lineal tanto para $\lambda=488$ nm como para $\lambda=514$ nm. El valor del parámetro m fue el mismo para ambas longitudes de onda incidentes. Como m tiene el mismo valor, el ancho del perfil de cambio de fase es el mismo para las 2 longitudes de onda. $\Delta\Phi_0$ presenta un incremento con la potencia mientras que $\Delta\Psi_0$ permanece prácticamente constante.

El sistema con tamaño promedio de partícula de 100 nm, presenta un LSPR ubicado en $\lambda = 479$ nm, que es más próximo a la longitud de onda incidente $\lambda = 488$ nm, que a $\lambda = 514$ nm, por lo que se esperaba un mayor valor de $\Delta\Psi_0$ para 488 nm, sin embargo el valor de $\Delta\Psi_0$ obtenido del modelo numérico es mayor para 514 nm. Para este mismo sistema la extensión espacial de la respuesta no lineal fue mayor para 514 nm ($m=0.8$) que para 488 nm ($m=1$).

Al hacer el comparativo entre los diferentes sistemas, se observa que los resultados para el sistema con nanocubos de tamaño promedio de 56 nm no pudieron ser reproducidos por el modelo no local en la parte final de la curva de Z -scan, mientras que para el sistema con nanocubos de 100 nm las curvas experimentales fueron reproducidas en mejor aproximación.

Bibliografía

- [1] M.Sheik-Bahae, A.A.Said, T.H.Wei, D.J.Hagan, and E.W.Van Stryland. Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam. *IEEE Journal of quantum electronics*, 26(4):760–769, 1990.
- [2] S. Collin. Nanostructure arrays in free-space: optical properties and applications. *Rep. Prog. Phys.*, 77(12):126402, 2014.
- [3] A. L. González and C. Noguez. Influence of morphology on the optical properties of metal nanoparticles. *J. Comp. Theor. Nanosci*, 4:231–238, 2007.
- [4] Bahaa E. A. Saleh, Malvin Carl Teich. *Fundamentals of Photonics*. John Wiley Sons, 1991.
- [5] Xiaohua Huang, Svetlana Neretina and mostafa A.El-Sayed*. Gold nanorods: From synthesis and properties to biological and biomedical applications. *Advanced Materials*, 21(4), 2009.
- [6] E.V. García Ramírez, S. A. Sabinas Hernández, D. Ramírez Martínez, G: Díaz, and J. A. Reyes Esqueda. Third order nonlinear optics in ag nanocubes: local and nonlocal optical responses as a function of excitation wavelength and particle size. *Optics Express*, 25(25):31064–31076, 2017.
- [7] P. Christopher, S. Linc. Shape-and size-specific chemistry of ag nanostructures in catalytic ethylene epoxidation. *ChemCatChem*, 2(1), 2010.
- [8] E. V. García Ramírez, M. L. Arroyo Carrasco, M.M Mendez Otero, E. Reynosa Lara, S. Chavez-Cerda and M. D.Iturbe Castillo. Z-scan and spatial self-phase modulation of a gaussian beam in a thin nonlocal nonlinear media. *Journal of optics*, 13:085203, 2011.
- [9] B. A. Martínez Irivás, M. L. Arroyo Carrasco, M. M. Mendez Otero, R. Ramos Garcia, And M.D. Iturbide Castillo. Far-field diffraction patterns by a thin nonlinear absorptive nonlocal media. *Optics Express*, 23(11):14036–14042, 2015.

- [10] P. A. Franken, A. E. Hill, C. W. Peters and G. Weinreich. Generation of optical harmonics. *Phys. Rev. Lett.*, 7(4):118–119, 1961.
- [11] Eugene Hecht. *Óptica*. Addison Wesley Iberoamericana, Madrid, 2000.
- [12] Robert W. Boyd. *Nonlinear Optics*. Accademic Press, 2008.
- [13] A. N. Azarenkov, G. B. Al'tshuler, N. R. Belashenkov, and S. A. Kozlov. Fast nonlinearity of the refractive index of solid-state dielectric active media. *Quantum Electron*, 23(8):633–638, 1993.
- [14] H. L. Song S. H. Guang. *Physics of nonlinear optics*. World Scientific, 1999.
- [15] Richard L. Sutherland. *Handbook of nonlinear optics*. 2003.
- [16] Mehrdad Mohebi. *Nonlinear Optics*.
- [17] W. Krolikowski , O. Bang, N. I. Nikolov, D. Neshev, J. Wyller, J. J. Rasmussen and D. Edmundson. Modulational instability, solitons and beam propagation in spatially nonlocal nonlinear media. *J. Opt. B: Quantum Semiclass. Opt.*, 6(5):5288–5294, 2004.
- [18] J. P. Gordon, R. C. C. Leite, R. S. Moore, S. P. Porto, J. R. Whinnery. Long-transient effects in lasers with inserted liquid samples. *J. Appl. Phys.*, 36(1), 1965.
- [19] S. Gatz and J. Hermann. Anisotropy, nonlocality, and space-charge field displacement in $(2+1)$ - dimensional self-trapping in biased photorefractive crystals. *Opt. Lett.*, 23(15):1176–1178, 1998.
- [20] D. Ramírez Martínez, E. Alvarado Méndez, M. Trejo Durán and M. A. Vázquez Guevara. Nonlocal nonlinear refraction in hibiscus sabdariffa with large phase shifts. *Opt. Exp.*, 22(21):25161–25170, 2014.
- [21] W. Krolikowski, O. Bang, N. I. Nikolov, D. Neshev, J. Wyller, J. J. Rasmussen, and D. Edmundson. Modulational instability, solitons and beam propagation in spatially nonlocal nonlinear media. *J. Opt. B Quantum Semiclass. Opt.*, 6(1):288–295, 2004.
- [22] C. Noguez. Surface plasmons on metal nanoparticles: The influence of shape and physical environment. *J. Phys. Chem. C*, 111(10):3806–3819, 2007.
- [23] H. Xu, M. Kll. Surface-plasmon-enhanced optical forces in silver nanoaggregates. *Phys. ReV. Lett.*, 89(24):246802, 2002.

- [24] S. A. Maier, H. A. Atwater. Plasmonics: Localization and guiding of electromagnetic energy in metal/ dielectric structures. *Appl. Phys.*, 98(011101), 2005.
- [25] E. Ozbay. Plasmonics: Merging photonics and electronics at nanoscale dimensions. *Science*, 311(5758):189–193, 2006.
- [26] G. Mie. Beiträge zur optik trüber medien, speziell kolloidaler metallösungen. *Ann. Phys.*, 25, 1908.
- [27] T. R. Jensen, M. D. Malinsky, C. L. Haynes and R. P. Van Duyne. Nanosphere lithography: tunable localized surface plasmon resonance spectra of silver nanoparticles. *J. Phys. Chem. B.*, 104(45):10549–10556, 2000.
- [28] C. Sönnichsen, S. Geier, N. E. Hecker, G. Von Plessen, J. Feldmann, H. Ditlbacher, B. Lamprecht, J. R. Krenn, F. R. Aussenegg, V. Z. Chan, J. P. Spatz, M. Möller. Spectroscopy of single metallic nanoparticles using total internal reflection microscopy. *Appl. Phys. Lett.*, 77(19):2949–2951, 2000.
- [29] A. Pinchuk, A. Hilger, G. Von Plessen and U. Kreibig. Substrate effect on the optical response of silver nanoparticles. *Nanotechnology*, 15, 2004.
- [30] R. Jin, Y. Cao, C. A. Mirkin, K. L. Kelly, G. C. Schatz, J. G. Zheng. Photoinduced conversion of silver nanospheres to nanoprisms. *Science*, 294(5548):1901–1903, 2001.
- [31] R. Fuch. Theory of the optical properties of ionic crystal cubes. *Phys. Rev. B.*, 11(4):1732–1739, 1975.
- [32] M. C. Daniel, D. Astruc. Gold nanoparticles: Assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related properties, and applications toward biology, catalysis and nanotechnology. *Chem. Rev.*, 104(1):293–346, 2004.
- [33] C. B. Murray, C. R. Kagan, M.G. Bawendy,. Synthesis and characterization of monodisperse nanocrystals and close packed nanocrystals assemblies. *Ann. Rev. Mater. Sci.*, 30, 2000.
- [34] F. Fievet, J. P. Lagier, B. Blin, B. Beaudoain and M. Fliglarz. Homogeneous and heterogeneous nucleations in the polyol process for the preparation of micron and submicron size metal particles. *Solid State Ion.*, 32(33):198–205, 1989.
- [35] G. Viau, F. Fiévet-Vicent, F. Fiévet. Nucleation and growth of bimetallic conical and spherical monodisperse particles prepared in polyols. *Sol. Stat. Ionics*, 84, 1996.

- [36] P. Toneguzzo, G. Viau, O. Acher, F. Fiévet-Vincent, F. Fiévet. Monodisperse ferromagnetic particles for microwave applications. *Adv. Mat.*, 10(13):1032–1035, 1999.
- [37] C. Ducamp-Sanguesa, R. Herrera-Urbina, M. Figlarz. Synthesis and characterization of fine and monodisperse silver particles of uniform shape. *J. Solid State Chem.*, 100(2):272–280, 1992.
- [38] M. Nchter, B. Ondruschka, W. Bonrath. Microwave assisted synthesis-a critical technology overview. *Green Chem.*, 6, 2004.
- [39] Joel Claudio Rengifo Maravi. *Síntesis y caracterización de nanopartículas de cobre por el proceso poliol asistido vía microondas*. 2016.
- [40] T. Wei, Y. Han, Y. Li, H. Tsai, . Temperature-insensitive miniaturized fiber inline fabry-perot interferometer for highly sensitive refractive index measurement. *Opt. Exp.*, 16(8):5764–5769, 2008.
- [41] Day, R. and Underwood, A. *Química Analítica Cuantitativa*. Pearson Prentice Hall, 1965.
- [42] Weaire D, Wherrett B S, Miller D A B and Smith S. D. Effect of low-power nonlinear refraction on laser-beam propagation in insb. *Opt. Lett.*, 4:331–3, 1979.
- [43] Yasuzi Suzaki and Atsushi Tachibana. Measurement of the μm sized radius of gaussian laser beam using the scanning knife-edge. *Applied optics.*, 14(12):2809–2810, 1975.
- [44] Marcos A. C. de Araujo, Rubens Silva, Emerson de Lima, Daniel P. Pereira and Paulo C. de Olivera . Measurement of gaussian laser beam radius using the knife-edge technique: improvement on data analysis. *Applied optics.*, 484(2):393–396, 2009.
- [45] M. D. Iturbe Castillo, J. J. Sánchez-Mondragón and S. I. Stepanov. Peculiarities of z-scan technique in liquids with nonlinearity (steady regime). *Optik*, 100, 1995.
- [46] A. B. Ortega, M. L. Carrasco, M. M. Otero, E. R. Lara, E. V. Ramírez, and M. D. Castillo. Analytical expressions for z-scan with arbitrary phase change in thin nonlocal nonlinear media. *Opt. Exp.*, 22(23):27932–27941, 2014.
- [47] X. Liu, S. Gou, H. Wang, L. Hou . Theoretical study on the closed-aperture z-scan curves in the materials with nonlinear refraction and strong nonlinear absorption. *Opt. Comm.*, 197(8):431–437, 2001.

- [48] G. Chatzikyriakos, K. Iliopoulos, A. Bakandritsos and S. Couris. Nonlinear optical properties of aqueous dispersions of ferromagnetic $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles. *Phys. Lett.*, 493(4):314–318, 2010.
- [49] F. L. Sant’Anna Cuppo, A. M. Figueiredo Neto, S. L. Gómez and P. Palfy-Muhoray. Thermal-lens model compared with the sheik-bahae formalism in interpreting z-scan experiments on lyotropic liquid crystals. *J. Opt. Soc. Am. B.*, 19(6):1342–1348, 2002.
- [50] E. V. García-Ramírez, S. Almaguer-Valenzuela, O. Sánchez-Dena, O. Baldovino-Pantaleón and J. A. Reyes-Esqueda. Third-order nonlinear optical properties of colloidal Au nanorods systems: saturable and reverse-saturable absorption. *Opt. Exp.*, 4(2):A154–A167, 2016.