

Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas

**“Expresiones analíticas para curvas de z-scan
con cambio de fase arbitrario para medios
locales y no locales”**

Tesis presentada al

Colegio de Física

como requisito parcial para la obtención del grado de

Doctor en Física Aplicada

por

M.C Argelia Balbuena Ortega

asesorado por

Dr. Maximino Luis Arroyo Carrasco

Puebla, Pue.

28 de enero de 2015

Índice general

1. Introducción	1
2. Teoría	5
2.1. Óptica No Lineal	5
2.1.1. Absorción no lineal	8
2.2. Técnica de Z-scan	9
2.3. Modelos locales y no locales	12
2.3.1. Modelo de Sheik Bahae	13
2.3.2. Modelos de lentes térmicas	14
2.3.3. Modelo no local	16
3. Modelo no local con absorción no lineal	20
3.1. Descomposición Gaussiana	22
4. Resultados Experimentales	33
4.1. Sistema Z-scan	33
4.2. Caracterización de nanopartículas metálicas	37
4.2.1. Muestras con absorción no lineal	56
5. Conclusiones	61

Índice de figuras

2.1. Arreglo Experimental de Z-scan: (L) lente, (M) Muestra, (A) Abertura, (FD) Fotodetector.	9
2.2. Curvas características de z-scan	10
2.3. Arreglo experimental de z-scan para medir absorción no lineal.	11
2.4. Curva de z-scan sin abertura para una muestra que presenta absorción no lineal negativa.	12
2.5. Modelos locales y no locales. Modelo de: Sheik- Bahe con $\Delta\Phi_0 = 0.1$ rad (línea solida gris), Lente térmica con $\theta_{lt} = 0.2$ rad (línea punteada), Lente térmica aberrante con $\theta_{lta} = 0.4$ rad (línea discontinua)	16
2.6. Curvas de z-scan obtenidas con el modelo teórico con $\Delta\Phi_0 = 0.1\pi$. La línea roja corresponde a un valor de $m = 1$, la azul $m = 2$ y la negra a $m = 4$	18
2.7. Curvas de z-scan obtenidas con el modelo teórico con $\Delta\Phi_0 = 1\pi$. La línea roja corresponde a un valor de $m = 1$, la azul $m = 2$ y la negra a $m = 4$	19
3.1. Curvas de z-scan obtenidas con la expresión de transmitancia normalizada 3.19, la línea solida corresponde a a la expresión 3.19 y la línea punteada a la propagación entera del campo con transformada de Fourier (TF). La línea roja corresponde a un valor de $m = 1$, la azul $m = 2$ y la negra a $m = 4$	24
3.2. Curvas de z-scan obtenidas con la expresión de transmitancia normalizada de segundo orden. La línea roja corresponde al método DG y la línea azul a la propagación entera del campo (TF), $\Delta\Phi_0 = 0.1$ rad (línea solida), $\Delta\Phi_0 = 0.5$ rad (línea punteada) y $\Delta\Phi_0 = 1$ rad (línea discontinua).	25
3.3. Variación de ΔT_{pv} con relación a m para distintos cambios de fase $\Delta\Phi_0$: 0.1rad (línea continua) y 1 rad (línea discontinua). Las líneas negras son obtenidas con la expresión (3.21), las líneas rojas con la propagación entera del campo (TF).	26

3.4. Variación de ΔZ_{pv} con relación a m para distintos cambios de fase $\Delta\Phi_0$: 0.1 rad (línea continua) y 1 rad (línea discontinua). Las líneas negras son obtenidas con la expresión (3.21), las líneas rojas con la propagación entera del campo (TF).	26
3.5. Dependencia del número N: N=3 (línea roja), N=5 (línea azul) y N=10 (línea negra). La línea solida negra fue obtenida con transformada de Fourier, con $m=2$ y $\Delta\Phi_0 = \pi$	27
3.6. Variación de ΔT_{pv} con relación a m , para distintos cambios de fase $\Delta\Phi_0$: 0.1π rad (línea negra), π rad (línea azul) y 4π rad (línea roja). Las líneas continuas son obtenidas con la expresión (3.22), las líneas discontinuas con la propagación entera del campo (TF).	28
3.7. Variación de ΔZ_{pv} con relación a m , para distintos cambios de fase $\Delta\Phi_0$: 0.1π rad (línea negra), π rad (línea azul) y 4π rad (línea roja). Las líneas continuas son obtenidas con la expresión (3.22), las líneas discontinuas con la propagación entera del campo (TF).	29
3.8. Curvas de z-scan cuando se presenta refracción y absorción simultaneamente con $\Delta\Phi_0 = -0.1$ rad y $\Delta\Psi_0 = -0.03$ rad para $m=1$ (línea roja), $m=2$ (línea azul) y $m=4$ (línea negra)	30
3.9. Curvas de z-scan cuando se presentan: (a) absorción y (b) refracción no lineal no local.	30
3.10. Curvas de z-scan numéricas para absorción negativa con $\Delta\Psi_0 = 0.003$ rad para $m=1$ (línea roja), $m=2$ (línea azul) y $m=4$ (línea negra)	32
3.11. Curvas de z-scan numéricas para absorción positiva con $\Delta\Psi_0 = 0.003$ rad para $m=1$ (línea roja), $m=2$ (línea azul) y $m=4$ (línea negra)	32
4.1. Arreglo experimental de z-scan: L(lente), M(muestra), FD (fotodetector), CM (control del motor), PC.	33
4.2. Diagrama de Flujo para el programa de z-scan	35
4.3. Panel Frontal del programa	36
4.4. Curvas de UV-vis para las diferentes muestras con diferentes concentraciones de CTAC	39
4.5. Imágenes SEM para las muestras de 100μ y 1000μ de concentración de CTAC	39
4.6. Curvas z -scan experimentales (o) para la muestra de $1000\mu l$ con una potencia del láser incidente de : 2,5 mW (negro), 8 mW (rojo), 16 mW (azul) y 40 mW (magenta).	40

4.7. Curva experimental (o) y curvas numéricas z-scan para la muestra de $1000\mu l$ con potencia incidente de 2,5 mW. Ajustes con el: Modelo de Sheik-Bahae (línea gris), el modelo de lente térmica (línea punteada), el modelo de lente térmica aberrante (línea discontinua) y el modelo no local (línea negra).	41
4.8. Curva experimental (símbolo) y curvas numéricas z-scan para la muestra de $1000\mu l$ con potencia incidente de 40mW. Ajustes con el: modelo de lente térmica (línea punteada), el modelo de lente térmica aberrante (línea discontinua) y el modelo no local (línea negra).	42
4.9. Curvas experimentales (símbolo) y curvas numéricas z-scan para la muestra de $1000\mu l$. Las líneas solidas fueron obtenidas con $\Delta\Phi_0$ de: -0.18π rad for 2.5mW (negro), -0.55π rad for 8mW (rojo), -1.25π rad for 16mW (azul), y -2.9π rad for 40mW (magenta)	43
4.10. Curvas experimentales de z-scan (o) para nanopartículas de oro con diferentes concentraciones de surfactante (CTAC). La línea solida es la reproducción con el modelo tórico. Las gráficas corresponden a $100\mu l$ (en negro), $400\mu l$ (rojo), $600\mu l$ (azul), $800\mu l$ (magenta) y $1000\mu l$ (verde).	44
4.11. Variación en a) ΔT_{pv} y b) ΔZ_{pv} en relación con la concentración de CTAC	45
4.12. Índice de refracción no lineal con respecto a la concentración de CTAC	46
4.13. Curvas de UV-vis para las diferentes muestras con diferentes pH. a)oro y b)plata	47
4.14. Curvas experimentales de z-scan (símbolo) para nanopartículas de plata sintetizadas por medio de levadura con diferente pH (o). La línea solida es la reproducción con el modelo teórico con $m = 1.1$ y $\Delta\Phi_0$: $-0.63\pi rad$ pH3 (negro), $-0.8\pi rad$ pH4 (azul), $-1.08\pi rad$ pH3 (rojo) y $-1.12\pi rad$ pH3 (magenta).	48
4.15. Curvas experimentales de z-scan (símbolo) para nanopartículas de oro sintetizadas por medio de levadura con diferente pH. La línea solida es la reproducción con el modelo tórico con $m = 0.4$ y $\Delta\Phi_0$: -0.15π rad pH3 (negro), -0.45π rad pH4 (azul), -0.65π rad pH3 (rojo) y -0.8π rad pH3 (magenta).	48
4.16. Curvas de UV-vis para muestras con diferentes concentraciones de jatropa. Los datos experimentales corresponden a un 0.1 %, (línea negra) 0.25 % (línea azul) 0.5 % (línea roja) 0.75 % (línea magenta) de concentración de látex de jatropa a 60° C. a) $100\mu l$, b) $200\mu l$ y c) $400\mu l$ de látex de jatropa	49

4.17. Curvas experimentales de z-scan (o) para nanopartículas sintetizadas con jatrofa relación $100\mu l - 900\mu l$. La línea solida es la reproducción con el modelo teórico con $m = 0.3$ y $\Delta\Phi_0$: -0.6π rad 0.1 % (negro), -0.8π rad 0.25 % (azul), -1.5π rad 0.5 % (rojo) y -1.8π rad 0.75 % (magenta). 51

4.18. Curvas experimentales de z-scan (o) para nanopartículas sintetizadas con jatrofa relación $200\mu l - 800\mu l$. La línea solida es la reproducción con el modelo teórico con $m = 0.3$ y $\Delta\Phi_0$: -0.8π rad 0.1 % (negro), -1.2π rad 0.25 % (azul), -1.4π rad 0.5 % (rojo) y -2.55π rad 0.75 % (magenta). 51

4.19. Curvas experimentales de z-scan (o) para nanopartículas sintetizadas con jatrofa relación $400\mu l - 600\mu l$. La línea solida es la reproducción con el modelo teórico con $m = 0.3$ y $\Delta\Phi_0$: -1π rad 0.1 % (negro), -1.5π rad 0.25 % (azul), -1.9π rad 0.5 % (rojo) y -3.2π rad 0.75 % (magenta). 52

4.20. Curvas experimentales de z-scan (símbolo) de las nanopartículas coloides con HPMC 600ul utilizando una potencia del láser de: 10mW (negro), 15 mW (azul) y 20 mW (roja). La línea continua representa la reproducción con el modelo no local. El valor utilizado de $m = 0.5$ y $\Delta\Phi_0$: -0.23π rad, -0.45π rad y -0.6π rad respectivamente. 54

4.21. Curvas experimentales de z-scan (símbolo) de las nanopartículas de oro en película con diferentes concentraciones de HPMC: $100 \mu l$ (negro), $200 \mu l$ (azul) y $600\mu l$ (rojo). 55

4.22. Curvas experimentales de z-scan (símbolo) de las nanopartículas de oro en película con $600\mu l$ de concentración de HPMC y diferentes concentraciones de sorbitol: $95\mu l$ (negro), $90\mu l$ (azul) y $85\mu l$ (rojo) La línea continua representa la reproducción con el modelo no local 56

4.23. Curvas de z-scan con (a) y sin (b) abertura, muestra de verde brillante. 57

4.24. Curvas de z-scan con (a) y sin (b) abertura, muestra nanopartículas de plata . 58

4.25. Curvas de z-scan con (a) y sin (b) abertura, muestra nanopartículas de plata. Ajuste con la propagación entera del campo (TF), con $m = 0.9$ y un $\Delta\Phi_0$ de -0.36π rad (10mW), -0.84π rad (20mW) y -1.8π rad (30mW). Para las curvas sin abertura se utilizó un $m = 0.5$ $\Delta\Psi_0$ de 0.075 rad para la potencia de 10mW 0.09rad para la de 20mW y 0.105 rad para la de 30mW. 59

4.26. Curvas de z-scan con (a) y sin (b) abertura, muestra de verde brillante. Ajuste con la propagación entera del campo (TF), con $m = 1$ y un $\Delta\Phi_0$ de -0.11π rad (1mW) -0.43π (3mW) y -0.7π rad (5mW). Para las curvas sin abertura se utilizó un $m = 0.4$ y un $\Delta\Psi_0$ de 0.048 rad (1mW) 0.058rad (3mW) y 0.068 rad (5mW). 60

Resumen

En este trabajo de tesis se llevo a cabo la extension de un modelo fenomenológico, para describir curvas de barrido en z (z-scan), que considera la respuesta optica no lineal de un material no local. Dicha extension consiste en considerar el efecto de absorción no lineal. El método de descomposición gaussiana se utilizó para obtener fórmulas analíticas que consideran cualquier magnitud de los cambios no lineales. Casos particulares no locales fueron comparados con el caso local. Resultados experimentales obtenidos para diferentes muestras, particularmente nanopartículas, fueron reproducidos (ajustados) con las expresiones encontradas.

Capítulo 1

Introducción

El estudio y descripción de las propiedades ópticas no lineales de los materiales, son importantes por sus aplicaciones tecnológicas y científicas, ya que muchos dispositivos fotónicos basan su funcionamiento en elementos ópticos no lineales. Por ejemplo, los medios que presentan un índice de refracción dependiente de la intensidad son utilizados en dispositivos en sistemas de comunicaciones ópticas [1–3].

Entre los efectos ópticos no lineales identificados se encuentran la automodulación espacial de fase [4], el autoenfocamiento y autodesenfocamiento [5], los cuales han sido ampliamente estudiados en materiales que presentan una respuesta de tipo local y son la base conceptual de varias técnicas de caracterización de propiedades ópticas no lineales además siguen estando entre los temas de investigación actual. Uno de los métodos más usados para la caracterización de la respuesta óptica no lineal de los materiales que presentan un índice de refracción dependiente de la intensidad, es la técnica de barrido en z (z -scan), propuesta por Sheik-Bahae y colaboradores [6–8]. En esta técnica una muestra del material a caracterizar es desplazada a lo largo del eje óptico (dirección z) de un haz proveniente de un haz láser enfocado. Si la intensidad del campo electromagnético es suficiente para inducir en la muestra un comportamiento óptico no lineal, se produce una divergencia o convergencia a campo lejano del haz, depende de la posición relativa de la muestra al foco

del haz y del signo de la no linealidad. Esta técnica se ha hecho muy popular debido a su simplicidad experimental y a que directamente de las curvas obtenidas se puede determinar la magnitud y el signo de la no linealidad. Diversas modificaciones a esta técnica se han propuesto con el fin de mejorar su sensibilidad [9, 10], de utilizarla con diferentes perfiles de haz [11, 12] y con el de ampliar su rango de validez a cambios de fase inducidos en la luz mayores a 2π [13]. En cuanto a la descripción teórica del fenómeno se han abordado diferentes enfoques: usando el método de descomposición Gaussiana [6–10, 13], el principio de Huygens-Fresnel [14], la teoría de difracción [15], el cambio de la longitud focal de la lente fotoinducida en el material [16], etc. La mayor parte de estos modelos consideran que la muestra presenta respuesta local; es decir, consideran que el perfil de distribución del cambio de fase fotoinducido en el medio sigue el perfil de distribución de intensidad.

Los antecedentes de la técnica de z-scan se encuentran en los experimentos de lente térmica (LT). En 1965 Gordon et al [17], fueron los primeros en reportar el efecto de LT. El efecto de lente térmica se produce cuando la energía de un haz láser que pasa a través de una muestra es absorbida, causando calentamiento de la muestra a lo largo de la trayectoria del haz. La lente se crea a través de la dependencia del índice de refracción de la muestra con la temperatura. La lente por lo general tiene una longitud focal negativa ya que el índice de refracción es proporcional a la densidad del medio. A diferencia de una respuesta local, el cambio de fase que sufre un haz al salir de un medio con una respuesta no lineal térmica es más ancho con respecto al perfil de intensidad del haz incidente. Desde el estudio de Gordon se han sugerido diferentes esquemas experimentales para su observación y modelos teóricos que lo explican. En los primeros arreglos experimentales, las muestras a ser analizadas se colocaban dentro del resonador de un tubo láser, detectándose los cambios en el perfil de intensidad del haz de salida. Debido a su complejidad, los resultados experimentales no eran fáciles de reproducir. Posteriormente, Hu y Whinnery [18], presentaron un modelo extracavidad al enfocar el haz de

salida del láser con una lente convergente proporcionando una mayor versatilidad al arreglo experimental de LT. Sheldon et al [19], propusieron un nuevo modelo de la respuesta térmica tomando en cuenta la naturaleza aberrante de la lente. Aunque estos modelos cubren una gama de efectos no locales, no pueden explicar por ejemplo lo que pasa con la respuesta óptica no lineal de un cristal líquido donde la respuesta no local no es causada por el calentamiento de la muestra sino que esta asociada a la reorientación de las moléculas [20].

En el 2012, E. García y colaboradores propusieron un modelo fenomenológico [21], que sirve para describir el efecto de automodulación de fase. Después en [22], los mismos autores emplearon este modelo para obtener curvas de barrido en z . En este modelo se considera una gama de efectos no locales que no solo incluyen el ensanchamiento del perfil de distribución de cambio de fase sino también el estrechamiento del mismo y considera cualquier valor de cambio de fase no lineal. En [22], se ajustaron curvas experimentales, encontrando una gran concordancia entre la distribución numérica y el experimento. Sin embargo, dichas reproducciones se llevaron a cabo al propagar el campo desde la salida de la muestra hasta campo lejano usando transformada de Fourier, sin hacer uso de una expresión analítica.

El método de descomposición Gaussiana, propuesto por Weaire y colaboradores [23], es una herramienta matemática que permite hacer el análisis del experimento de z -scan. En este método se asume que un haz Gaussiano puede descomponerse en una serie infinita de haces Gaussianos, que se sumarán en la abertura y reconstruirán al propio haz. En este trabajo de tesis se propone una extensión al modelo [22], la cual consiste en considerar el efecto de absorción no lineal. Haciendo uso del método de descomposición Gaussiana se obtuvieron fórmulas analíticas permitiendo ajustar resultados experimentales, tanto para la refracción como para la absorción no lineal, considerando cualquier cambio de fase.

El trabajo de tesis se divide de la siguiente manera: en el capítulo dos se dará una breve introducción de los conceptos básicos de la óptica no lineal,

particularmente se explicará en que consiste la técnica de z-scan y diferentes modelos con los cuales se pueden reproducir datos experimentales. En el capítulo tres se muestra como fueron obtenidos el modelo extendido y las expresiones analíticas. En el capítulo cuatro se describe como fue automatizado el sistema de z-scan, también se presentan resultados experimentales de nanopartículas metálicas sintetizadas con diferentes métodos. Dichos resultados experimentales son ajustados con las expresiones obtenidas en el capítulo dos. Finalmente en el capítulo cinco las conclusiones principales del trabajo son puntualizadas.

Capítulo 2

Teoría

2.1. Óptica No Lineal

La óptica no lineal es el estudio de los fenómenos que ocurren como consecuencia de las modificaciones de las propiedades ópticas de un material en presencia de la luz. Típicamente solo la luz de un haz láser es suficientemente intensa para modificar las propiedades de un material. Para poder describir lo que es la óptica no lineal consideremos como el momento dipolar por unidad de volumen o polarización $\mathbf{P}(t)$ de un material depende de la magnitud del campo eléctrico aplicado $\mathbf{E}(t)$. En el caso de la óptica lineal, la polarización inducida depende linealmente del campo eléctrico y típicamente se puede describir como:

$$\mathbf{P}(t) = \varepsilon_0 \chi \mathbf{E}(t), \quad (2.1)$$

donde la constante de proporcionalidad χ es conocida como la susceptibilidad y ε_0 es la permitividad eléctrica en el espacio libre. En óptica no lineal, la respuesta óptica puede ser descrita por generalizando la ecuación 2.1 expresando la polarización $\mathbf{P}(t)$ como una serie de potencias del campo eléctrico $\mathbf{E}(t)$ como:

$$\mathbf{P}(t) = \varepsilon_0[\chi^{(1)}\mathbf{E}(t) + \chi^{(2)}\mathbf{E}^2(t) + \chi^{(3)}\mathbf{E}^3(t) + \dots]. \quad (2.2)$$

Las cantidades $\chi^{(2)}$ y $\chi^{(3)}$ son conocidas como las susceptibilidades de segundo y tercer orden respectivamente. En las ecuaciones 2.1 y 2.2 se ha considerado a la polarización y al campo eléctrico como escalares sin embargo al considerar su carácter vectorial $\chi^{(2)}$ y $\chi^{(3)}$ se convierten en tensores de tercer y cuarto rango. También en estas expresiones se supone que la polarización en el tiempo t depende sólo del valor instantáneo del campo eléctrico. La suposición de que el medio responde instantáneamente también implica que el medio debe ser sin pérdidas y dispersion. En general, las susceptibilidades no lineales dependen de las frecuencias de los campos aplicados, pero bajo la hipótesis de respuesta instantánea, en las ecuaciones 2.1 y 2.2 se toman como constantes. A los términos $\mathbf{P}^{(2)}(t) = \varepsilon_0\chi^{(2)}\mathbf{E}(t)^2$ y $\mathbf{P}^{(3)}(t) = \varepsilon_0\chi^{(3)}\mathbf{E}(t)^3$ se les conoce como términos de polarización no lineal de segundo y tercer orden, respectivamente. Los procesos que ocurren como resultado de la polarización de segundo y tercer orden son distintos, de hecho las interacciones ópticas no lineales de segundo orden solo ocurren en medios no-centrosimétricos, por otro lado las de tercer orden pueden ocurrir para ambos medios (centrosimétricos y no-centrosimétricos). Enfoquémonos en el caso de la polarización no lineal de tercer orden, la cual está descrita por

$$\mathbf{P}^{(3)}(t) = \varepsilon_0\chi^{(3)}\mathbf{E}(t)^3. \quad (2.3)$$

Para el caso general el campo $E^3(t)$ está compuesto por diferentes componentes de frecuencia y la expresión para la polarización es muy complicada, por esta razón consideremos un campo monocromático de frecuencia ω aplicado dado por $E(t) = E \cos(\omega t)$. Utilizando una identidad trigonométrica la polarización no lineal se puede expresar como:

$$P^3(t) = 1/4\varepsilon_0\chi^{(3)}E^3 \cos(3\omega t) + 3/4\varepsilon_0\chi^{(3)}E^3 \cos(\omega t). \quad (2.4)$$

La presencia de la componente a la frecuencia 3ω indica la generación del tercer

armónico. La componente ω corresponde a un cambio en la susceptibilidad dada por:

$$\varepsilon_0 \Delta\chi = \frac{P^3(t)}{E(\omega)} = \frac{3}{4} \varepsilon_0 \chi^{(3)} |E(\omega)|^2 = \frac{3}{2} \varepsilon_0 \chi^{(3)} I \eta, \quad (2.5)$$

donde $I = \frac{|E(\omega)|^2}{2\eta}$ es la intensidad de la onda inicial y η es el inverso de la permitividad relativa $\eta = \varepsilon_0 \varepsilon$. Como $n^2 = \frac{\varepsilon_0}{\varepsilon} = 1 + \chi$ esto es equivalente a un incremento en el índice de refracción [4], $\Delta n = \frac{\Delta\chi}{2n}$, de tal manera que

$$\Delta n = \frac{3\eta}{2\varepsilon_0 n} \chi^{(3)} I = n_2 I. \quad (2.6)$$

Esta variación puede ser tanto negativa como positiva. El índice de refracción es una función lineal de la intensidad I:

$$n(I) = n_0 + n_2 I, \quad (2.7)$$

con $n_2 = \frac{3\eta}{2\varepsilon_0 n} \chi^{(3)}$, a n_0 entonces se le conoce como índice de refracción lineal y a n_2 como índice de refracción no lineal. Esta dependencia es conocida como efecto Kerr óptico; éste es un efecto auto-inducido en el que la velocidad de fase de la onda en el material depende de su intensidad. Como resultado del efecto Kerr óptico una onda que viaja en un medio no lineal de tercer orden sufre automodulación de fase. La auto-modulación espacial de fase de un haz Gaussiano emerge como un tipo de distorsión del frente de onda [24]. Normalmente, un patrón de anillos puede ser observado en campo lejano cuando un haz láser ilumina una muestra delgada del material no lineal. El cambio de fase provocado por un haz Gaussiano cuya potencia es P y de sección transversal A, que viaja una distancia L en un medio delgado es $\varphi = \frac{2\pi n(I)L}{\lambda_0} = 2\pi(n_0 + n_2 P/A) \frac{L}{\lambda_0}$, y el cambio de fase $\Delta\varphi$ asociado es:

$$\Delta\varphi = 2\pi n_2 \frac{L}{A\lambda_0} P. \quad (2.8)$$

Un efecto asociado con la automodulación de fase es el autoenfocamiento. Cuando un haz intenso es transmitido a través de un material no lineal que

presenta el efecto Kerr óptico, el cambio de índice de refracción estará sujeto al patrón de intensidad en el plano transversal, por ejemplo, si el haz tiene la mayor intensidad en el centro, el mayor cambio en el índice de refracción se dará también en el centro y el material actuará como un medio con índice de refracción graduado lo que proporcionará un cambio de fase no uniforme a la onda causando la curvatura del frente de onda; así, este tipo de medio se comportará como una lente delgada con una distancia focal dependiente del mecanismo físico responsable de la no linealidad [16].

2.1.1. Absorción no lineal

En la óptica lineal, la atenuación de un haz propagándose en un medio con absorción puede ser descrita por [4]

$$\frac{dI}{dz} = -\alpha I, \quad (2.9)$$

donde I es la intensidad del haz y el coeficiente de atenuación es una constante $\alpha = \alpha_0$ que se refiere a la absorción lineal del medio. Por otro lado, si al medio se le hace incidir un haz muy intenso es posible inducir un cambio considerable en sus propiedades de absorción por lo que el coeficiente de atenuación se vuelve una variable dependiente de la intensidad $\alpha(I)$; a este fenómeno se le denomina absorción no lineal y se puede clasificar en dos tipos:

1. La transmitancia se reduce con el aumento de la intensidad óptica; este tipo incluye absorción de dos fotones, absorción multifotónica y absorción saturable inversa. En este caso la ecuación 2.9 toma la forma general

$$\frac{dI}{dz} = -\alpha(I)I = -\alpha_0 I - \beta I^2 - \zeta I^3, \quad (2.10)$$

con β el coeficiente de absorción de primer orden, ζ el de segundo y así sucesivamente.

2. La transmitancia aumenta con el incremento de la intensidad; este caso corresponde a la absorción saturable (SA) y la atenuación queda gobernada

por:

$$\frac{dI}{dz} = \frac{-\alpha_0}{1 + I/I_s} I, \quad (2.11)$$

donde I_s es conocida como la Intensidad de saturación.

2.2. Técnica de Z-scan

La técnica de barrido en z (z-scan) es un método popular para la medición de el índice de refracción complejo no lineal, particularmente la refracción y absorción no lineal. Se ha usado para medir el índice de refracción no lineal de semiconductores [25], dieléctricos [26], moléculas orgánicas [27] y cristales líquidos [28].

Esta técnica ha sido ampliamente utilizada debido a su simplicidad experimental. Antes del surgimiento de esta técnica, la refracción no lineal era medida utilizando distintos métodos entre los que se encuentran: la interferometría no lineal [29], la mezcla de ondas [30] y la distorsión del haz [31]. Sin embargo todas estas técnicas aunque sensibles requieren un arreglo o análisis muy detallado.

El arreglo experimental típico para la técnica de barrido en z se muestra en la Figura 2.1.

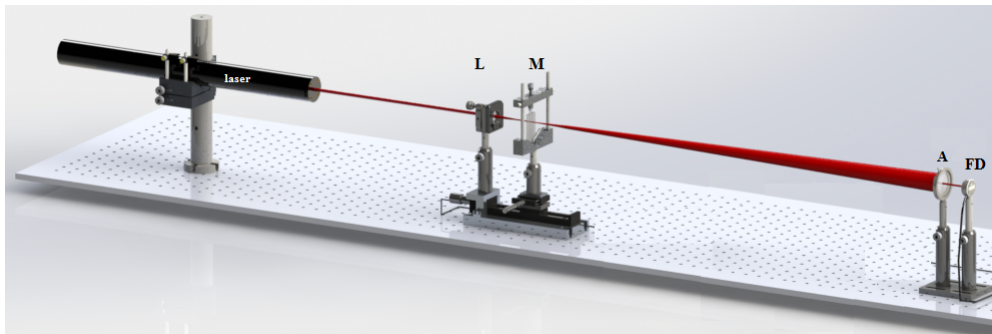


Figura 2.1: Arreglo Experimental de Z-scan: (L) lente, (M) Muestra, (A) Abertura, (FD) Fotodetector.

La técnica consiste en desplazar una muestra a lo largo del eje óptico (dirección z) de un haz láser Gaussiano enfocado. La intensidad del campo electromagnético en esta región induce en la muestra un comportamiento óptico no lineal, que produce una divergencia o convergencia refractiva del haz. En la versión conocida como de abertura estrecha, básicamente lo que se mide es la variación de intensidad en eje que pasa a través de una abertura finita colocada en frente de el detector en el campo lejano en relación a la posición de la muestra [6–8]. En una curva de z-scan un máximo de transmitancia prefocal (un pico) seguido de un mínimo de transmitancia posfocal (un valle), indica que la muestra tiene un índice de refracción no lineal negativo, mientras que la forma opuesta (valle-pico) indica que la muestra tiene un índice de refracción no lineal positivo. Este es un rasgo sumamente útil de la técnica de barrido en z ya que el signo de la no-linealidad es directamente extraído de la curva en z . Una curva de una muestra caracterizada por esta técnica, que presenta una no linealidad puramente refractiva, tiene de manera general una forma como la que se muestra en la figura 2.2.

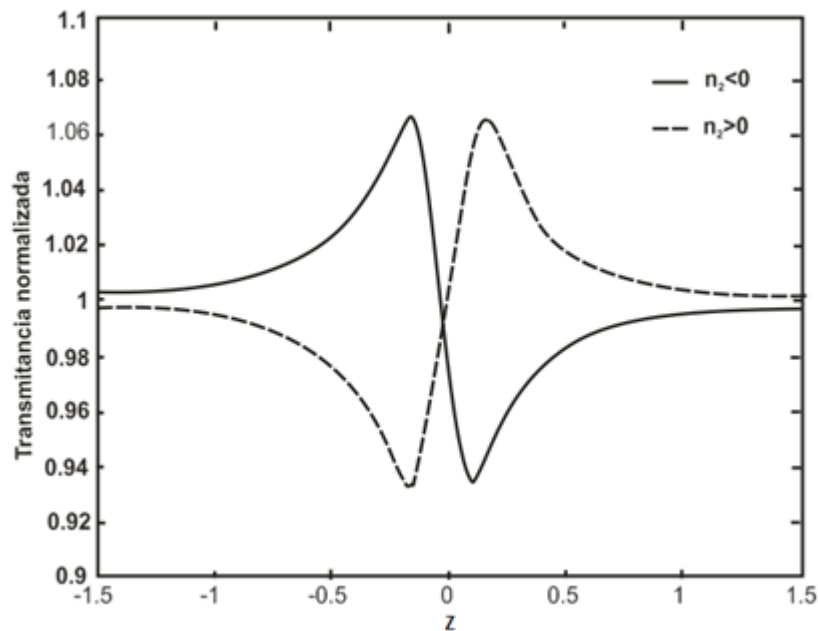


Figura 2.2: Curvas características de z-scan

Una no linealidad se considera puramente refractiva cuando no hay absorción no lineal. Cualitativamente, la absorción multifotónica elimina el pico y ensancha el valle mientras que la saturación produce el efecto opuesto. La sensibilidad a la refracción no lineal en la técnica de barrido en z, se debe enteramente a la abertura y su eliminación anula completamente dicho efecto. Para medir el coeficiente de absorción no lineal mediante esta técnica, la abertura debe ser removida para que el detector capte toda la energía, figura 2.3. Una curva de z-scan sin abertura para un medio delgado que presenta absorción no lineal se muestra en la figura 2.4

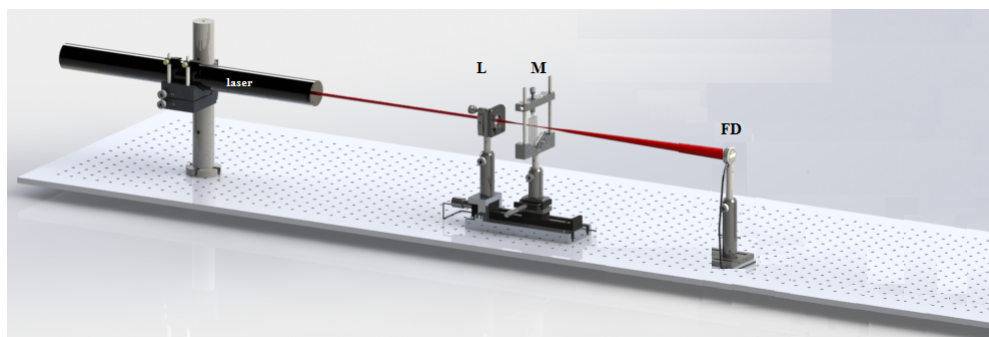


Figura 2.3: Arreglo experimental de z-scan para medir absorción no lineal.

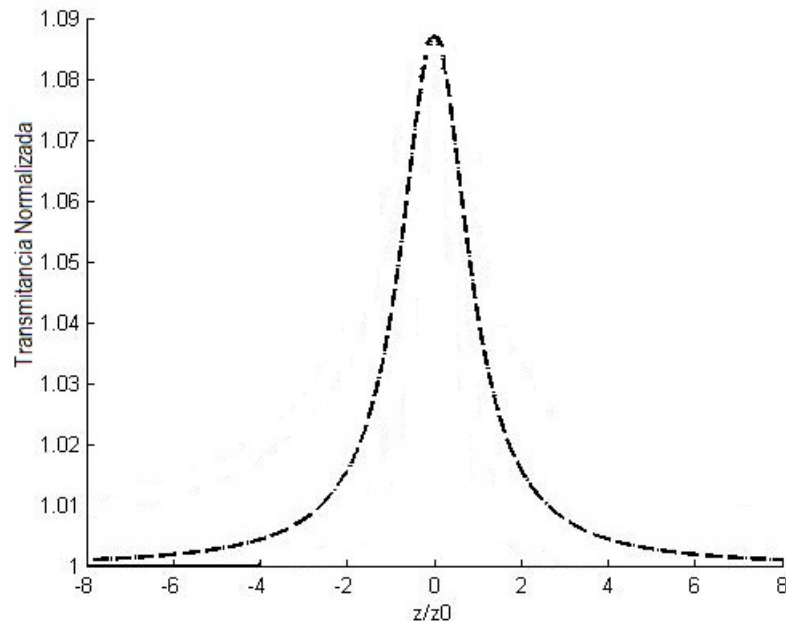


Figura 2.4: Curva de z-scan sin abertura para una muestra que presenta absorción no lineal negativa.

Desde el punto de vista teórico la técnica de z-scan ha sido abordada desde diferentes enfoques, para calcular la intensidad en eje a campo lejano se ha utilizado la descomposición Gaussiana [6–13], el principio de Fresnel [14], la teoría de difracción [15] etc. En la sección de modelos locales y no locales se explicarán los modelos de lente térmica y el modelo de Sheik Bahe.

2.3. Modelos locales y no locales

En general, existe una variedad de mecanismos físicos que pueden contribuir a que un medio exhiba un índice de refracción dependiente de la intensidad, algunos de estos mecanismos pueden ser locales y no locales. La respuesta de un medio se considera como local cuando el cambio de índice de refracción copia la distribución de la intensidad. Cuando el perfil de refracción, es más ancho o más angosto que el perfil de intensidad, la respuesta del medio se considera como no local. Una respuesta no local puede ser generada por diferentes me-

canismos que dependen de los medios y las propiedades del haz de luz. En este trabajo se describirá el modelo local propuesto por Sheik-Bahe para describir las curvas de z-scan, también describiremos los modelos de lentes térmicas que se pueden considerar como modelos no locales.

2.3.1. Modelo de Sheik Bahae

Consideremos un medio centrosimétrico iluminado por un haz láser Gaussiano monocromático, con el campo eléctrico E y la frecuencia ω . El índice de refracción no lineal n_2 , y el coeficiente de absorción no lineal β , en un sistema cuya respuesta es local en el espacio y el tiempo, se define como:

$$n = n_0 + \frac{1}{2}n_2E^2 = n_0 + \gamma I, \quad (2.12)$$

$$\alpha = \alpha_0 + \alpha_2E^2 = \alpha_0 + \beta I. \quad (2.13)$$

Para una muestra donde la absorción no lineal es insignificante, la transmitancia en eje normalizada T_{FSB} , en función de la posición de la muestra viene dado aproximadamente por [6]:

$$T_{FSB} = 1 + \frac{4\Delta\Phi_0x}{(x^2 + 9)(x^2 + 1)}, \quad (2.14)$$

donde $\Delta\Phi_0$ es el cambio de fase no lineal en eje en el foco, x es la posición de la muestra $x = z/z_0$, y $z_0 = \pi w_0^2/\lambda$ conocido como distancia de Rayleigh del haz Gaussiano. La posición de la muestra se mide desde $z = 0$, siendo esta la posición de la cintura del haz. El cambio de fase no lineal está dada por:

$$\Delta\Phi_0 = \frac{2\pi\Delta n d}{\lambda} = \frac{2\pi\gamma I_0 d}{\lambda} = \frac{2\pi d n_2}{\lambda} \varepsilon_0 c n_0 I \quad (2.15)$$

donde ε_0 es la permitividad del espacio libre, λ es la longitud de onda, I_0 es la intensidad en el eje en el foco Δn es el cambio del índice de refracción dependiente de la intensidad, y d es el espesor de la muestra. El cambio máximo de fase no lineal se puede determinar a partir de la diferencia entre el

pico y el valle de transmitancia; la diferencia pico-valle ΔT_{pv}^{FSB} es simplemente $\Delta T_{pv}^{SBF} = 0.406\Delta\Phi_0$. La principal ventaja del método de Z-scan (FSB) es que permite la determinación directa de la magnitud y el signo del cambio de fase no lineal $\Delta\Phi_0$ de la diferencia pico-valle en la curva de z-scan. La separación ΔZ_{pv}^{SBF} del pico de transmitancia y valle en z es $|\Delta Z_{pv}^{SBF}| = 1.717z_0$.

2.3.2. Modelos de lentes térmicas

Los efectos del calentamiento local debido a la absorción de la luz en la propagación de un haz de Gauss fueron estudiados por Gordon et al. [17] en 1964; este estudio es la base del modelo de lente térmica (MTL). En este modelo, ya que el haz Gaussiano se propaga a través de una muestra débilmente absorbente, la luz es absorbida e inmediatamente da lugar a un calentamiento local. La difusión de calor tendrá lugar en la dirección radial (perpendicular a la dirección de z), dando lugar a un campo de temperatura espacialmente variable que no es proporcional a la intensidad de la luz local. El índice de refracción se supone que depende linealmente de la temperatura, y la no linealidad es debida a esta dependencia no local del índice de refracción con respecto a la intensidad de la luz. Carter y Harris [32] resumen los resultados anteriores al describir los efectos de calentamiento por láser con un haz Gaussiano en su intensidad de campo lejano. El análisis se basa en una aproximación parabólica para el campo de temperatura y en la aproximación de los efectos ópticos debidos a esta y su relación con los mismos que las de una lente sencilla. El formalismo desarrollado por Hu y Whinnery [18], utilizando una aproximación parabólica para la distribución de la temperatura, reduce una complicada descripción teórica en fórmulas útiles. En el caso del modelo de lente térmica la expresión para la transmitancia es la siguiente:

$$T_{lt} = \frac{1}{1 + \left(\frac{\theta}{1+t_c/2t}\right) \frac{2x}{1+x^2} + \left(\frac{\theta}{1+t_c/2t}\right)^2 \frac{1}{1+x^2}}, \quad (2.16)$$

donde t_c es conocido como el tiempo de difusión térmica $t_c = w^2(z)/D$, siendo la difusión térmica $D = \kappa/C_p$. C_p es el calentamiento por unidad de volumen

y κ la conductividad térmica. El cambio máximo en fase esta dado por:

$$\theta_{lt} = \frac{\alpha_0 P d}{\lambda \kappa} \frac{\partial n}{\partial T}, \quad (2.17)$$

donde α_0 es conocido como el coeficiente de absorción no lineal, P es la potencia y T la temperatura. Si se assume un cambio de fase muy pequeño $\theta_{lt} \ll 1$ y $t \gg t_c$ (estado estacionario), la transmitancia se puede escribir como:

$$T_{lt} = \left[1 + \frac{2\theta_{lt}}{1+x^2} + \frac{\theta_{lt}^2}{1+x^2} \right]^{-1}. \quad (2.18)$$

El pico y el valle en una curva graficada con la ecuación anterior se producen en $x \pm 1$, donde $T_{lt} = 1/(1 \pm \theta) \cong 1 \pm \theta$. Por consiguiente, el desplazamiento de fase no lineal se puede determinar a partir de la diferencia entre el pico y el valle en transmitancia; la diferencia pico-valle ΔT_{pv} es simplemente $\Delta T_{pv} \approx 2|\theta|$. ΔZ_{pv} en este modelo es $\Delta Z_{pv} \approx 2z_0$.

Otro modelo para el efecto de lente térmica fue propuesta por Sheldon et al. [19], donde se incluyó la naturaleza aberrante de la lente. Los resultados difieren significativamente de los obtenidos por Hu y Whinnery. En lugar de escribir una expresión para la longitud focal de la lente térmica, la teoría de la difracción es utilizada para encontrar la intensidad en el centro del haz después de que ha pasado a través de la muestra y propagado a el campo lejano. La evaluación de la integral de difracción, conduce a una expresión para el cambio relativo en la intensidad del centro del haz. Mientras que la variación del índice de refracción radial no es aproximada, el cambio de fase inducida θ_{lta} se supone que es pequeño, lo que permite que la integral de difracción sea evaluada. La posición de la muestra para la respuesta máxima se prevé que sea a una distancia $\sqrt{3}z_0$ después de la cintura del haz en lugar de z_0 , como se predijo por el modelo de lente parabólica. La transmitancia en este modelo se puede escribir como [19]:

$$T_{lta} = \left[1 + \frac{\theta_{lta}}{2} \tan^{-1}\left(\frac{2x}{3+x^2}\right) + \left[\frac{\theta_{lta}}{4} \ln\left(\frac{1+x^2}{9+x^2}\right)\right]^2 \right]. \quad (2.19)$$

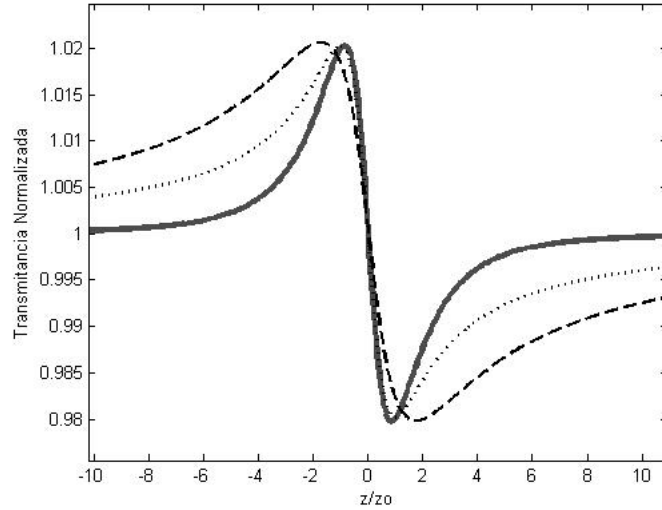


Figura 2.5: Modelos locales y no locales. Modelo de: Sheik- Bahe con $\Delta\Phi_0 = 0.1$ rad (línea solida gris), Lente térmica con $\theta_{lt} = 0.2$ rad (línea punteada), Lente térmica aberrante con $\theta_{lta} = 0.4$ rad (línea discontinua)

2.3.3. Modelo no local

El modelo teórico, al que llamaremos modelo no local (MNL) bajo estudio es el de la referencia [21], este modelo ha sido ampliado para poder reproducir curvas de z-scan [22] dicho modelo toma en cuenta la localidad o no localidad del medio en su respuesta óptica no lineal y básicamente consiste en lo siguiente: considérese un haz Gaussiano de cintura W_0 y longitud de onda λ , propagándose en la dirección z , que tiene la siguiente amplitud de campo

$$E(r, z) = A_0 \frac{W_0}{W(z)} \exp\left[\frac{-r^2}{W^2(z)}\right] \exp\left[-ikz - ik\frac{r^2}{2R(z)} + i\zeta(z)\right], \quad (2.20)$$

Donde

$$W(z) = W_0 \left[1 + \frac{z^2}{z_0^2}\right]^{1/2}, \quad (2.21)$$

$$R(z) = z \left[1 + \frac{z_0^2}{z^2}\right], \quad (2.22)$$

$$\zeta(z) = \tan^{-1}\left[\frac{z}{z_0}\right]. \quad (2.23)$$

Siendo A_0 constante, $W(z)$ y $R(z)$ son el radio y la curvatura del haz respectivamente y ζ el retardo de fase relativo de la onda. A una cierta distancia z este haz ilumina una muestra delgada $d \ll z_0$ no lineal, entonces el campo a la salida del medio puede escribirse como [21]:

$$E_s = E(r, z) \exp[-i\Delta\phi], \quad (2.24)$$

donde $E(r, z)$ es el campo a la entrada del medio y $\Delta\phi$ es el cambio de fase no lineal, este cambio de fase no lineal es propuesto como

$$\Delta\phi = \Delta\phi_0 \exp\left(\frac{-mr^2}{W^2(z)}\right), \quad (2.25)$$

$$\Delta\phi_0 = \frac{\Delta\Phi_0}{(1 + (z/z_0)^2)^{m/2}}, \quad (2.26)$$

donde m es un número real positivo y $\Delta\Phi_0$ es el máximo corrimiento de fase fotoinducido en el haz a la salida de la muestra. Es importante señalar que la localidad o no localidad del medio está implícita en este valor de m , para un valor distinto de 2 el medio se considera no local.

Entonces si una curva es reproducida con este modelo experimental se puede obtener de los parámetros de reproducción el máximo corrimiento de fase que sufre el haz al pasar por la muestra además de que si el medio es local o no. Para poder llevar a cabo la reproducción de curvas es necesario calcular la integral de Franhofer de la ecuación (2.24) como campo de entrada, dado que los experimentos de automodulación de fase y de z-scan son a campo lejano, numéricamente se puede calcular la intensidad en eje a través de la transformada de Fourier. Una comparación entre una respuesta local y no local se muestra en la Figura (2.6), en este caso se ha considerado un mismo cambio de fase máximo 0.1π . Para $m = 2$, la curva obtenida es muy similar a la dada por la ecuación 2.14. Sin embargo, cuando $m = 1$ la amplitud de la curva es más grande que la obtenida para el caso local y para $m = 4$ la amplitud de la curva es más pequeña que para el caso local. También se puede

observar una variación en la forma de la curva dependiente del valor de m , como por ejemplo la separación entre los extremos (las alas de la curva).

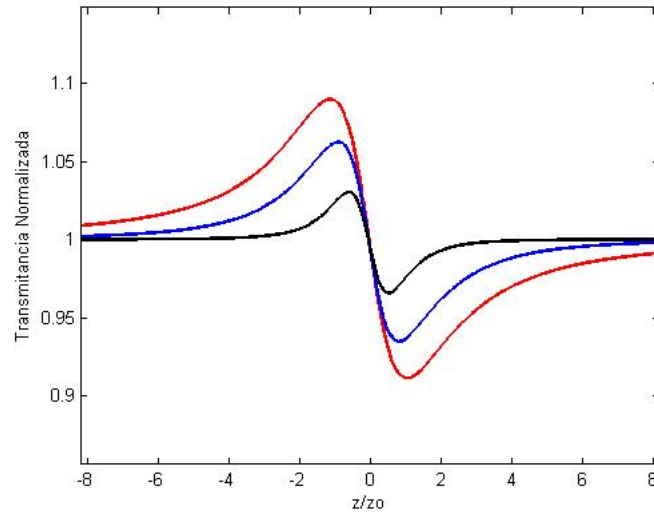


Figura 2.6: Curvas de z-scan obtenidas con el modelo teórico con $\Delta\Phi_0 = 0.1\pi$. La línea roja corresponde a un valor de $m = 1$, la azul $m = 2$ y la negra a $m = 4$.

En la Figura (2.7), se muestra una familia de curvas con un cambio de fase máximo de 1π . A diferencia de las curvas mostradas en Figura (2.6), se puede notar la pérdida de simetría. Para $m = 4$ se puede notar como el valle se hace más profundo, mientras que para $m = 1$ el pico se hace más grande. Esta flexibilidad de cambio de forma y pérdida de simetría que ofrece este modelo no local es muy útil, ya que experimentalmente pocas veces se obtienen curvas totalmente simétricas.

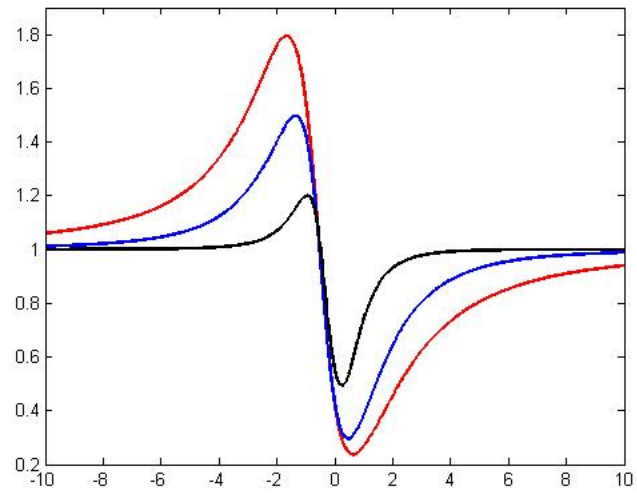


Figura 2.7: Curvas de z-scan obtenidas con el modelo teórico con $\Delta\Phi_0 = 1\pi$. La línea roja corresponde a un valor de $m = 1$, la azul $m = 2$ y la negra a $m = 4$.

Capítulo 3

Modelo no local con absorción no lineal

El modelo presentado en la sección 2.3.3, aunque considera el comportamiento de una interacción no local no lineal, está limitado sólo al caso refractivo, es decir; no toma en cuenta el efecto de absorción no lineal y como este modifica el perfil de cambio de fase a la salida de la muestra. En esta sección se propone una extensión de este modelo. En la presencia de absorción no lineal, y suponiendo que la muestra es lo suficientemente delgada ($L \ll z_0$) donde el radio del haz y el radio de curvatura se mantienen sin cambios, el cambio de fase y la intensidad dentro de la muestra se describe como:

$$\frac{dI}{dz'} = -(\alpha_0 + \beta I)I, \quad (3.1)$$

$$\frac{d(\Delta\phi)}{dz'} = -k\gamma I, \quad (3.2)$$

donde z' es la distancia medida a lo largo del eje óptico para el plano de entrada de la muestra, α y β son los coeficientes de absorción lineales y no lineales, respectivamente. La intensidad dentro de la muestra se puede obtener mediante la resolución de (3.1) entonces la intensidad del haz al salir de la muestra con una anchura L es:

$$I_0(z, r) = \frac{I(z, r) \exp(-\alpha_0 L)}{1 + q(z, r)}. \quad (3.3)$$

Aquí $I(z, r)$ es la intensidad en el plano de entrada, con $q(z, r) = I(z, r)\beta K L_{efe}$ y $L_{efe} = (1 - \exp(-\alpha_0 L))/\alpha_0$. Ahora, todo el cambio de fase inducido, debido a los efectos autoinducidos después de salir de la muestra se puede obtener al sustituir (3.3) en la ecuación (3.2), resolviendo tenemos:

$$\Delta\phi = \frac{k\gamma}{\beta} \ln[1 + q(z, r)]. \quad (3.4)$$

Entonces el campo descrito en (2.24) puede reescribirse como:

$$Es = E(r, z) \exp(-\alpha L/2) [1 + q]^{(\frac{ik\gamma}{\beta} - \frac{1}{2})}. \quad (3.5)$$

Básicamente lo que se propone en el artículo de E. Ramírez y colaboradores es que una respuesta no lineal no local da como resultado un cambio en el ancho efectivo del perfil de intensidad, que se expresa en el plano de salida de la muestra como:

$$I_m(r, z) = I_0 G_l^{m/2}, \quad (3.6)$$

donde $G_l = \frac{\exp(\frac{-2r^2}{W^2(z)})}{1+(z/z_0)^2}$. De tal manera que el cambio de fase foto inducido sigue la misma distribución, ecuación(2.25), la cual se puede reescribir como:

$$\Delta\phi_m(r, z) = \Delta\Phi_0 G_l^{m/2}, \quad (3.7)$$

con $\Delta\Phi_0 = k\gamma I_0 L_{efe}$. Si asumimos que existen absorción y refracción no lineal, las dos seguirán en este perfil [33] de tal forma que:

$$q_m(z, r) = \Delta\Psi_0 G_l^{m/2}, \quad (3.8)$$

donde $\Delta\Psi_0 = \beta_0 I_0 L_{efe}/2$, se puede ver que $\Delta\phi_m(r, z)$ y $q_m(z, r)$ están relacionados por $q_m(z, r) = (\beta/k\gamma)\Delta\phi_m(r, z)$, entonces el campo a la salida del medio considerando absorción se puede reescribir como:

$$E_s = E(r, z) \exp(-\alpha L/2) [1 + \Delta\Psi_0 G_l^{m/2}]^{\left(\frac{i\Delta\Phi_0}{\Delta\Phi_0} - \frac{1}{2}\right)}. \quad (3.9)$$

3.1. Descomposición Gaussiana

Un tratamiento conveniente y aplicable a un haz con una distribución Gaussiana es el método de descomposición de Gauss o Gaussiana (DG) propuesto por Weaire et al [23] que se ha utilizado con éxito para reproducir las mediciones de z-scan para un medio no lineal delgado. De acuerdo con el método DG, el campo eléctrico complejo a la salida de una muestra, que presenta un comportamiento no lineal, puede ser descompuesto en una serie de haces Gaussianos con cinturas diferentes a través de una expansión de Taylor. Cada haz gaussiano es propagado a campo lejano del plano de abertura, donde todos esos haces se suman para así reconstruir al haz original.

La serie binomial del campo 3.9 a la salida es:

$$E_s = E(r, z) \sum_{l=0}^{\infty} \left[\frac{[i\Delta\phi_0]^l}{l!} \times \prod_{l'}^l \left(1 - i(2l' - 1) \frac{\Delta\Psi_0}{\Delta\Phi_0} \right) \right] \exp\left[\frac{mlr^2}{W^2}\right] \quad (3.10)$$

Así entonces el campo eléctrico complejo en el plano de apertura, donde el haz Gaussiano será reconstruido, se puede escribir como

$$E_a = E(r, z) \sum_{l=0}^{\infty} \left[\frac{[i\Delta\phi_0]^l}{l!} \times \prod_{l'}^l \left(1 - i(2l' - 1) \frac{\Delta\Psi_0}{\Delta\Phi_0} \right) \right] \frac{W_{l0}}{W_l} \exp\left[\frac{-r^2}{W_l^2} - \frac{ikr^2}{2R} + i\zeta_l\right] \quad (3.11)$$

Consideremos que no existe absorción no lineal en la respuesta, $\Delta\Psi_0 = 0$, el campo en la abertura se puede escribir como:

$$E_a = E(r, z) \sum_{l=0}^{\infty} \frac{[i\Delta\phi_0]^l}{l!} \exp\left[\frac{-mr^2}{W(z)^2}\right] \frac{W_{l0}}{W_l} \exp\left[\frac{-r^2}{W_l^2} - \frac{ikr^2}{2R} + i\zeta_l\right] \quad (3.12)$$

Considerando la distancia de propagación desde la salida de la muestra a la abertura d y definiendo $g = 1 + d/R(z)$. Los parámetros de cada haz Gaussiano se pueden escribir como:

$$W_{l0}^2 = \frac{W(z)^2}{ml + 1} \quad (3.13)$$

$$d_l = \frac{kW_{l0}^2}{2} \quad (3.14)$$

$$W_l^2 = W_{l0}^2 \left[g^2 + \frac{d^2}{d_l^2} \right] \quad (3.15)$$

$$R(z) = d \left[1 - \frac{g}{g^2 + \frac{d^2}{d_l^2}} \right]^{-1} \quad (3.16)$$

$$\zeta(z) = \tan^{-1} \left[\frac{d^2}{d_l} \right] \quad (3.17)$$

Para poder calcular la Transmitancia Normalizada, ecuación (3.18), el campo eléctrico en eje es obtenido considerando $r = 0$ en la ecuación 3.12. Usando sólo los primeros dos términos de la sumatoria (primer orden de $\Delta\phi_0$) se obtiene:

$$T = \frac{|E(r = 0, z, \Delta\phi_0)|}{|E(r = 0, z, \Delta\phi_0 = 0)|} = \frac{|(g + id/d_0)^{-1} + i\Delta\phi_0(g + id/d_1)^{-1}|^2}{|(g + id/d_0)^{-1}|^2} \quad (3.18)$$

Después de hacer las operaciones algebraicas necesarias y considerando la aproximación de campo lejano $d \gg z_0$ es posible obtener la siguiente expresión:

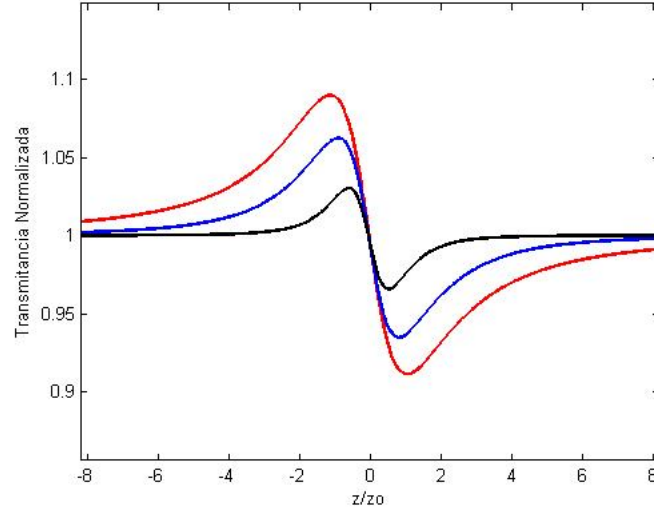


Figura 3.1: Curvas de z-scan obtenidas con la expresión de transmitancia normalizada 3.19, la línea solida corresponde a a la expresión 3.19 y la línea punteada a la propagación entera del campo con transformada de Fourier (TF). La línea roja corresponde a un valor de $m = 1$, la azul $m = 2$ y la negra a $m = 4$.

$$T_m = 1 + \frac{2m\Delta\Phi_0}{(x^2 + (m + 1)^2)(x^2 + 1)^{m/2}} \quad (3.19)$$

Donde $x = z/z_0$. Si en la expresión anterior sustituimos $m = 2$, se obtiene la ecuación (2.14). En la Figura 3.1 se puede observar como la forma y amplitud de la curva se ve modificada dependiendo de m . No obstante, está expresión sólo sirve para cambios de fase pequeños $\Delta\Phi_0 \ll 1$.

Como se puede observar de la figura 3.1 las curvas de z-scan, tanto para la propagación entera del campo y para la expresión 3.19 para un cambio de fase de $\Delta\Phi_0 = 0.1$ rad son las mismas, de hecho no se pueden distinguir. Sin embargo, se puede observar en la figura (3.2) que si aumentamos el cambio de fase a $\Delta\Phi_0 = 0.5$ rad se encuentran notables diferencias entre ambas curvas

En las mediciones experimentales, el incremento de fase no lineal no siempre es pequeño. En este punto la teoría z-scan basada en el método DG es limitada. Al aumentar el número de términos (el orden de $\Delta\Phi_0$), ecuación

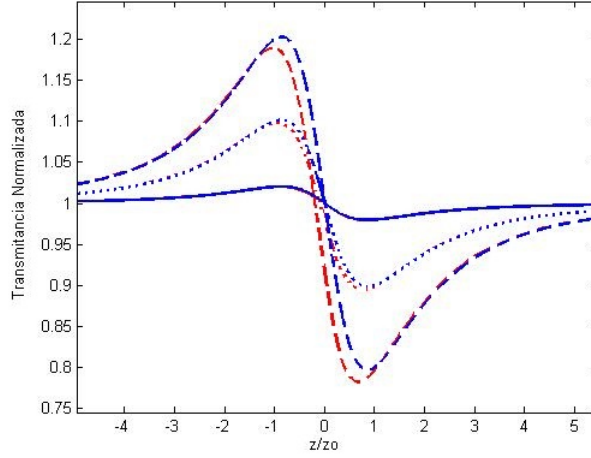


Figura 3.2: Curvas de z-scan obtenidas con la expresión de transmitancia normalizada de segundo orden. La línea roja corresponde al método DG y la línea azul a la propagación entera del campo (TF), $\Delta\Phi_0 = 0.1$ rad (línea sólida), $\Delta\Phi_0 = 0.5$ rad (línea punteada) y $\Delta\Phi_0 = 1$ rad (línea discontinua).

(3.12), los cambios de fase que se pueden alcanzar son mayores. Tomemos hasta el segundo orden:

$$T = \frac{|(g + id/d_0)^{-1} + i\Delta\phi_0(g + id/d_1)^{-1} - \Delta\phi_0^2(g + id/d_2)^{-1}|^2}{|(g + id/d_0)^{-1}|^2}. \quad (3.20)$$

Lo cual nos lleva a la siguiente expresión para la transmitancia normalizada:

$$T_m = 1 + \frac{2m\Delta\Phi_0}{(x^2 + (m+1)^2)(x^2 + 1)^{m/2}} + \frac{m^3(3x^2 - (2m+1))\Delta\Phi_0^2}{(x^2 + (2m+1)^2)(x^2 + 1)^m}. \quad (3.21)$$

No obstante, se puede observar de las figuras 3.3 y 3.4 como al aumentar la fase los valores que ΔZ_{pv} que se pueden alcanzar utilizando esta expresión 3.21 son cada vez más pequeños en comparación con los obtenidos con la propagación entera del campo.

Entonces si se requieren cambios de fase mayores una expresión general es conveniente. Por medio de la inducción matemática y un tratamiento algebraico muy complejo se puede obtener de forma general la transmitancia normalizada como:

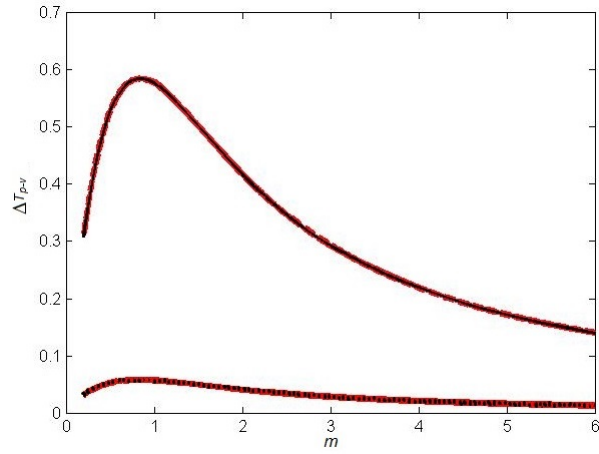


Figura 3.3: Variación de ΔT_{pv} con relación a m para distintos cambios de fase $\Delta\Phi_0$: 0.1 rad (línea continua) y 1 rad (línea discontinua). Las líneas negras son obtenidas con la expresión (3.21), las líneas rojas con la propagación entera del campo (TF).

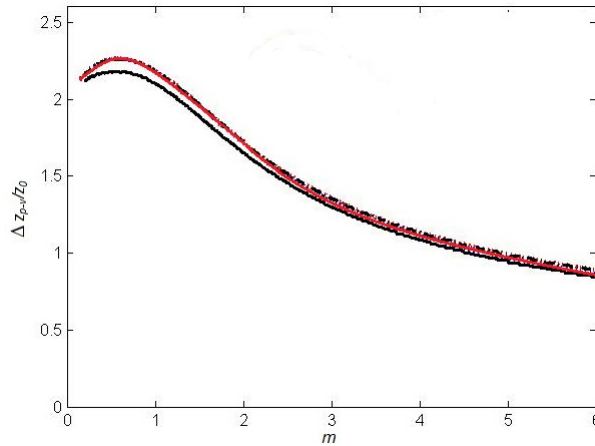


Figura 3.4: Variación de ΔZ_{pv} con relación a m para distintos cambios de fase $\Delta\Phi_0$: 0.1 rad (línea continua) y 1 rad (línea discontinua). Las líneas negras son obtenidas con la expresión (3.21), las líneas rojas con la propagación entera del campo (TF).

$$T_m = \left| \sum_{n=0}^N \frac{1}{n!} \left[\frac{\Delta\Phi_0}{(1+x^2)^{m/2}} \right]^n \frac{i^n(x+i)}{x+i(mn+1)} \right|^2 \quad (3.22)$$

En la ecuación anterior N determina el grado de cambio de fase máximo en eje $\Delta\Phi_0$, como en el modelo original m es un número positivo y real, que puede ser entero o no. El número de términos N considerados en la expresión (3.22) permite una mayor o menor aproximación, con respecto a hacer la propagación entera del campo usando transformada de Fourier, en la Figura (??) se pueden observar las diferencias obtenidas dependiendo del número N. Cabe señalar que no solo existe una dependencia con N y el cambio de fase, también se debe de considerar el valor de m . Para utilizar un cambio de fase de π y cualquier m al menos $N=20$.

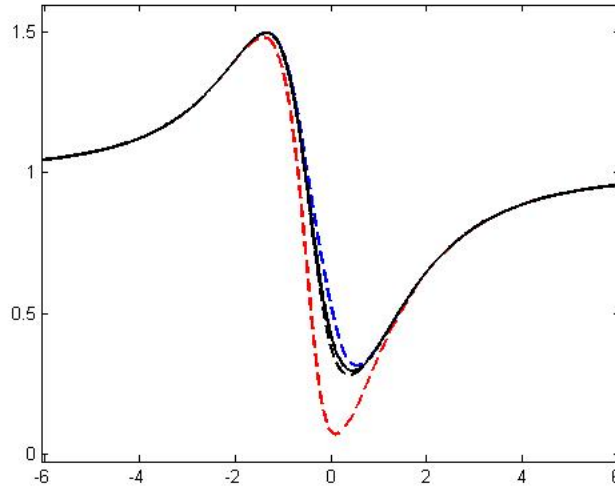


Figura 3.5: Dependencia del número N: N=3 (línea roja), N=5 (línea azul) y N=10 (línea negra). La línea sólida negra fue obtenida con transformada de Fourier, con $m=2$ y $\Delta\Phi_0 = \pi$.

En la figura 3.6 y 3.7 se muestran la separación entre el pico-valle (ΔZ_{pv}) y la diferencia de transmitancia de pico-valle (ΔT_{pv}) como funciones del parámetro m para 0.1π rad, 1π rad y 4π rad. Podemos observar que, $\Delta\Phi_0 = .1\pi$ rad, la distancia de separación de pico-valle sigue el comportamiento obtenido para

pequeños cambios de fase no lineal en el eje. Sin embargo, para $\Delta\Phi_0 = 4\pi$ rad la variación de ΔZ_{pv} presenta cambios bruscos de valores, para $m > 2.2$ la separación disminuye suavemente. La diferencia de transmitancia (ΔT_{pv}) sigue un comportamiento similar al obtenido para un pequeño desplazamiento de fase. Para $\Delta\Phi_0 = 4\pi$ rad hay un máximo de 5.9 en $m = 0.5$ y la diferencia de transmitancia decae de una manera exponencial para valores mayores de m . Para obtener estas curvas se utilizó un $N=50$. Todos los resultados numéricos son consistentes con los mostrados en [22].

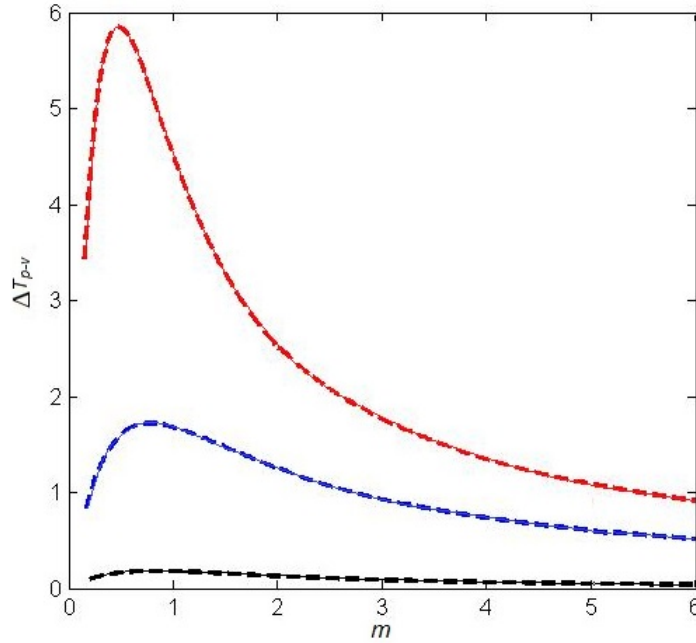


Figura 3.6: Variación de ΔT_{pv} con relación a m , para distintos cambios de fase $\Delta\Phi_0$: 0.1π rad (línea negra), π rad (línea azul) y 4π rad (línea roja). Las líneas continuas son obtenidas con la expresión (3.22), las líneas discontinuas con la propagación entera del campo (TF).

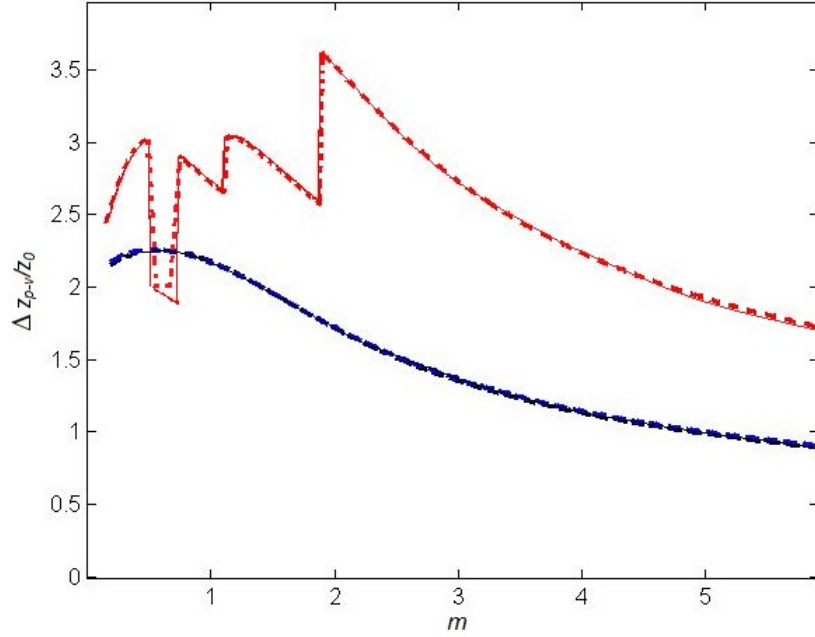


Figura 3.7: Variación de ΔZ_{pv} con relación a m , para distintos cambios de fase $\Delta\Phi_0$: 0.1π rad (línea negra), π rad (línea azul) y 4π rad (línea roja). Las líneas continuas son obtenidas con la expresión (3.22), las líneas discontinuas con la propagación entera del campo (TF).

En este punto sólo la parte refractiva de la respuesta no lineal ha sido tomada en cuenta. Si se quiere considerar la respuesta absorptiva es necesario tomar todo el campo a la salida del medio tal y como esta descrito en 3.10. De la misma manera que en el caso refractivo (3.18) se puede calcular la transmitancia en eje normalizada. Considerando que $\Delta\Phi_0 \ll 1$ y $\Delta\Psi_0 \ll 1$, la expresión cuando tanto la refracción y la respuesta de absorción están presentes, en la respuesta no lineal es

$$T_m(z, \Delta\Phi_0, \Delta\Psi_0) = 1 + \frac{2m\Delta\Phi_0 - \Delta\Psi_0(x^2 + (m+1))}{(x^2 + (m+1)^2)(x^2 + 1)}. \quad (3.23)$$

La figura (3.8) muestra la dependencia en m al igual que en el caso refractivo las curvas de z-scan se modifican con dicho valor. Analicemos la Figura (3.9). Ambas curvas de z-scan son numéricas y fueron obtenidas con $m = 2$, $\Delta\Phi_0 = -0.2$ rad, $\Delta\Psi_0 = -0.2$ rad para la curva(3.9.a) y con $m = 4$,

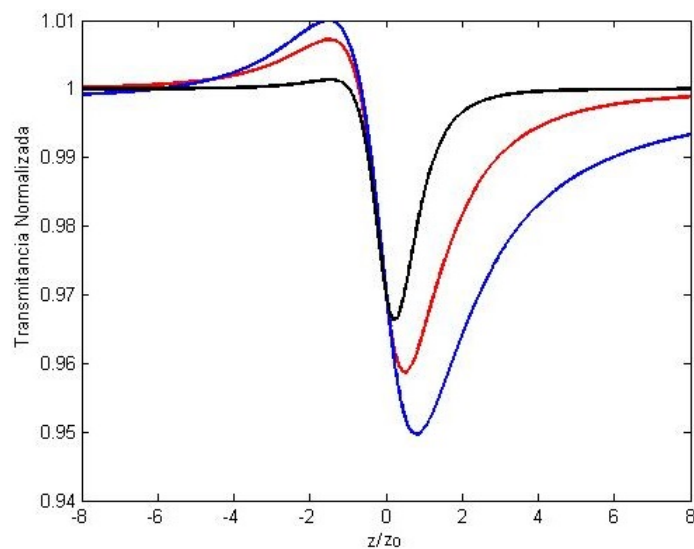


Figura 3.8: Curvas de z-scan cuando se presenta refracción y absorción simultáneamente con $\Delta\Phi_0 = -0.1$ rad y $\Delta\Psi_0 = -0.03$ rad para $m=1$ (línea roja), $m=2$ (línea azul) y $m=4$ (línea negra)

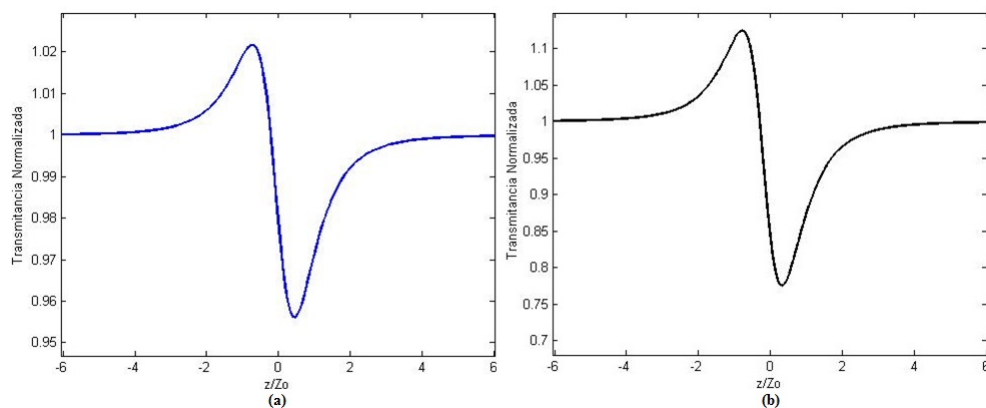


Figura 3.9: Curvas de z-scan cuando se presentan: (a) absorción y (b) refracción no lineal no local.

$\Delta\Phi_0 = -0.5\Phi$ rad, $\Delta\Psi_0 = 0$ para la curva (3.9.a). Ambas curvas tienen una forma y ΔZ_{pv} similar, no obstante sólo la curva de la figura (3.9.a) es la única con absorción no lineal. Entonces una forma más apropiada de la medida del coeficiente de absorción no lineal es a través del experimento sin abertura. La expresión para el experimento sin abertura se puede conseguir haciendo la integral completa de la ecuación (3.3) sin tener que incluir el proceso de propagación en el espacio libre. Para calcular la transmitancia normalizada, primero se obtiene la potencia a la salida de la muestra:

$$P_s = \int_0^\infty \frac{\exp(-\alpha_0 z') \exp(-r^2/w^2(z))}{1 + \frac{\Delta\Psi_0}{1+x^2} \exp(-mr^2/w^2(z))} dz' \quad (3.24)$$

Si se considera que $q \ll 1$ entonces se obtiene que:

$$T_m(z, \Delta\Psi_0) \approx \frac{1}{1 + q_0(z)} \quad (3.25)$$

siendo $q_0 = \frac{\Delta\Psi_0}{(1+x^2)^{m/2}}$. Las figuras (3.10 y 3.11) muestran como se modifican las curvas de absorción no lineal dependiendo del valor de m , y como es su forma dependiendo si el coeficiente de absorción es positivo o negativo. Haciendo uso de estas expresiones analíticas es posible ajustar curvas experimentales y encontrar el valor del índice de refracción no lineal, el coeficiente de absorción no lineal y el grado de no localidad en la respuesta del material.

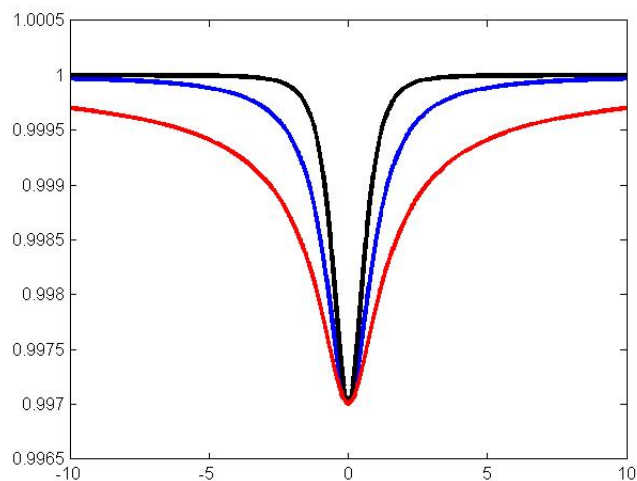


Figura 3.10: Curvas de z-scan numéricas para absorción negativa con $\Delta\Psi_0 = 0.003$ rad para $m=1$ (línea roja), $m=2$ (línea azul) y $m=4$ (línea negra)

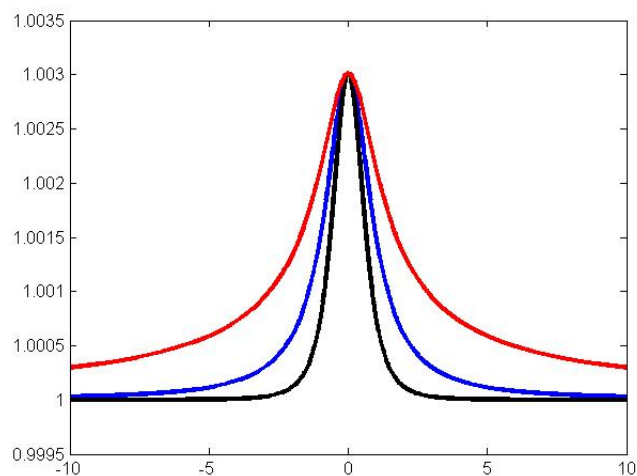


Figura 3.11: Curvas de z-scan numéricas para absorción positiva con $\Delta\Psi_0 = 0.003$ rad para $m=1$ (línea roja), $m=2$ (línea azul) y $m=4$ (línea negra)

Capítulo 4

Resultados Experimentales

4.1. Sistema Z-scan

Para poder implementar el sistema z-scan automatizado se utilizó una plataforma comercial que emplea un servomotor con un controlador MCDC 3003/06S (controlador de movimiento externo) y un medidor de potencia Thorlabs 300B, el arreglo experimental utilizado es el mostrado en la Figura 4.1, en esta sección describiremos el papel que desempeña cada uno de los elementos.

La lente reduce el radio del haz y concentra la intensidad en una región en la cual la muestra es desplazada, la salida del fotodetector es conectada a uno de los puertos USB de la computadora. La posición de la muestra es controlada por el servomotor de la plataforma de desplazamiento mediante el

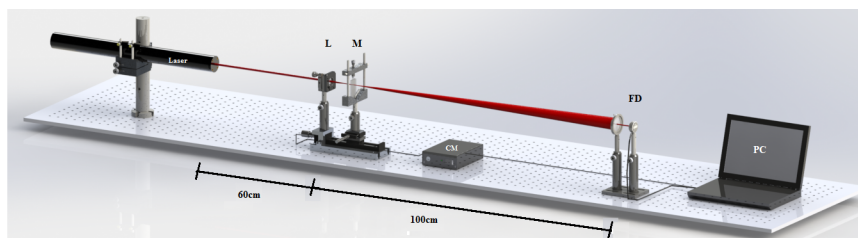


Figura 4.1: Arreglo experimental de z-scan: L(lente), M(muestra), FD (fotodetector), CM (control del motor), PC.

uso del controlador. Se lleva acabo un barrido de la muestra alrededor del foco de la lente, midiendo la cantidad de energía que pasa por el pin-hole para cada posición de la muestra. Todo el proceso de automatización de la técnica que en este trabajo se implementó, está controlada por un software programado en Labview, el cual se encarga del control del servomotor y de la adquisición de los datos proporcionados por el medidor de potencia.

Una de las principales características de Labview es la plataforma visual que utiliza, ya que es muy completa y garantiza que el software creado tenga una interfaz amigable fácil de usar. La visualización de cualquier programa creado en este ambiente muestra una pantalla entera conocida como panel frontal llena de campos llamados controles e indicadores. Los controles permiten la adquisición de datos mientras que los indicadores muestran el resultado de una operación dada, ambos son utilizados como variables dentro de la programación.

Para poder llevar acabo mediciones de z-scan con el programa desarrollado sólo es necesario introducir los valores deseados para el barrido y los nombres de los archivos en los cuales los datos del arreglo producido por el programa serán guardados. La función del programa es la siguiente: adquiere una cierta cantidad de valores de potencia obtenidos (P_m), estos se promedian y dan un único valor de potencia que forma parte del arreglo final de datos, después mueve la plataforma (hacia la izquierda o derecha) la distancia requerida por medición (D_m) y repite ambas operaciones hasta que se haya barrido la distancia seleccionada (D_b), por último despliega en pantalla el arreglo de las mediciones en una gráfica. La figura 4.2 muestra del diagrama de flujo.

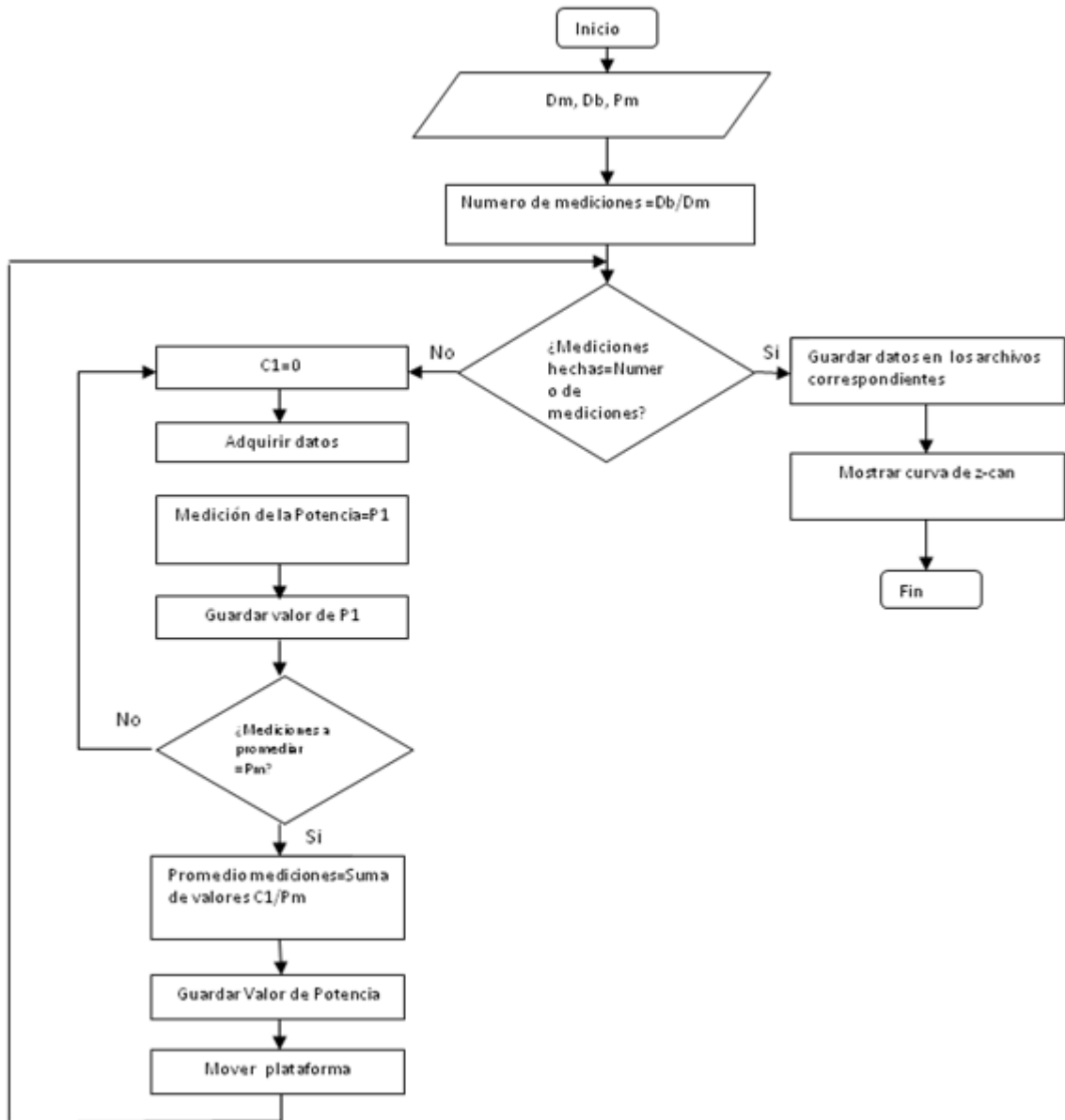


Figura 4.2: Diagrama de Flujo para el programa de z-scan

CAPÍTULO 4. RESULTADOS EXPERIMENTALES

4.1. SISTEMA Z-SCAN

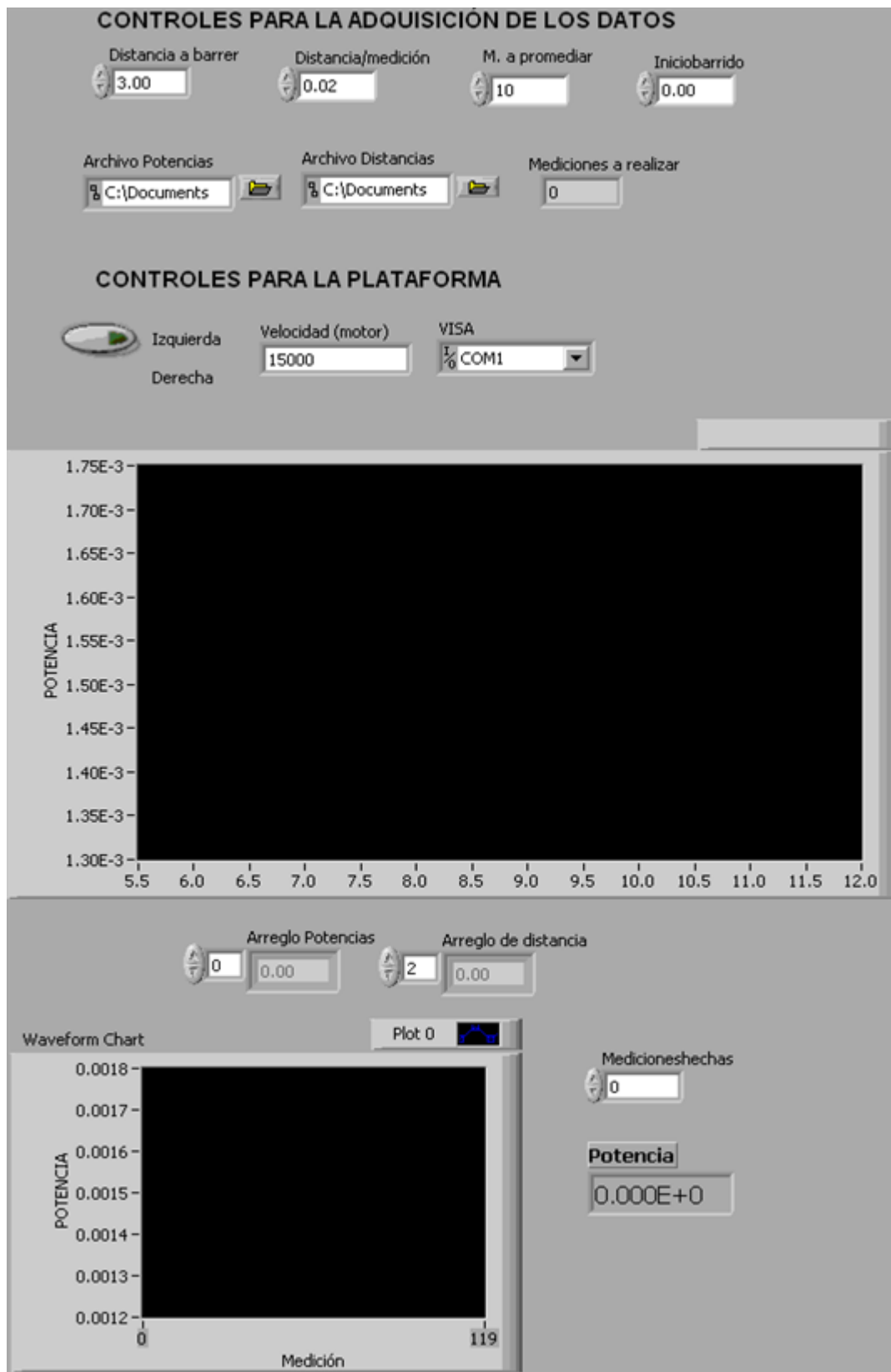


Figura 4.3: Panel Frontal del programa

En la Figura 4.3 se presenta el panel frontal de dicho programa. El panel de control se divide en dos partes: los controles para la adquisición de los datos con los cuales se configura como se quieren llevar a cabo las mediciones es decir, la distancia que se desea desplazar la muestra, el número de promediaciones por punto, en donde se desea guardar los datos etc. También están los controles para el movimiento de la plataforma, los cuales son usados para configurar la plataforma.

4.2. Caracterización de nanopartículas metálicas

El arreglo experimental es el que se muestra en la Figura 4.1, se usó un láser de iones de Argón el cual tiene una longitud de onda de 514nm, con una cintura W_0 medida después de la lente de $15\mu m$ y cuya potencia máxima es de 40mW, la lente tiene una longitud focal de 3.5cm. La distancia de la salida del láser a la lente (d_1) de 60cm, mientras que la distancia de la lente al fotodetector (d_2) es de 100cm. Las muestras que se caracterizaron en esta sección son de nanopartículas de oro en soluciones coloidales.

En los últimos años el estudio y caracterización de nanopartículas metálicas ha crecido debido a sus propiedades y posibles aplicaciones [34, 35]. Las nanopartículas de metal y clusters en una solución coloidal han atraído la atención debido a sus propiedades especiales en comparación con los de su representante en bulto. De hecho las nanopartículas son intermedios entre los átomos (o moléculas) y un sistema en bulto, el tamaño pequeño de las partículas origina propiedades químicas y físicas específicas [36, 37]. Las propiedades físicas resultantes no son ni los de metal ni las de los compuestos moleculares y dependen en gran medida del tamaño de partícula, la distancia entre partículas, su forma y el dieléctrico en el que se encuentran [38]. Así entonces, las propiedades no lineales de las nanopartículas dependen en gran medida de la síntesis ya que está produce cambios en las mismas.

Muchos métodos se han desarrollado para sintetizar nanopartículas metáli-

cas. Algunos de estos métodos incluyen fotorreducción [39], la reducción con diversos agentes reductores en asociación con polímeros protectores o tensioactivos [40], etc. Se llevaron a cabo mediciones de z-scan para nanopartículas de oro en soluciones coloidales con formas de sintetización química y biológica. En este trabajo de tesis se midió la respuesta óptica no lineal de nanopartículas. Las nanopartículas fueron sintetizadas usando diferentes métodos. La síntesis se llevó a cabo por el grupo de Instrumentación analítica y biosensores de el Centro de Biotecnología Aplicada (CIBA).

Nanopartículas sintetizadas usando cloruro de Cetil Trimetil Amonio (CTAC)

Las nanopartículas sintetizadas químicamente se sintetizaron de la siguiente forma. se utilizó en todos los experimentos agua de alta pureza con una resistencia de $18\text{ M}\Omega\text{cm}$. Las soluciones madre de ácido ascórbico (2 mM), fosfato tribásico (1 mM), tetracloro de oro (AuHCl_4 1 mM) y CTAC (1 mM) se prepararon en 50 ml de solución acuosa. Las soluciones madre se utilizaron pocos días después de su preparación para obtener las muestras. Las soluciones de fosfato (1 ml) se mezclaron primero con 1 ml de sales de oro y se agitó durante 15 min. CTAC con concentración de: 100, 200, 400, 600, 800 y $1000\ \mu\text{l}$ se añadió posteriormente y se agitó durante 15 min, finalmente se añadieron $600\ \mu\text{l}$ de solución de ácido ascórbico.

La adición de CTAC permite controlar el tamaño de las nanopartículas. En la figura (4.4) se muestran los espectros de absorción UV-vis de las muestras obtenidas con diferentes concentraciones de CTAC. A medida que aumenta la concentración de CTAC la banda de resonancia de plasmón superficial (RPS) se desplaza a longitudes de onda más cortas, una región que está asociada a una disminución en el tamaño de partícula. A concentraciones más bajas la banda RPS es amplia debido a la formación de partículas polidispersas, ver la figura (4.5.a). Cuando la cantidad de CTAC se incrementa la banda de RPS se hace más estrecha que es característica de las partículas monodispersas, véase

CAPÍTULO 4. RESULTADOS EXPERIMENTALES

4.2. CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS

la fig (4.5.b). Los resultados muestran que este tensioactivo (CTAC) limita la aglomeración de partículas y luego controla el tamaño de partícula. La explicación de este efecto es el papel que desempeña CTAC en la pasivación de las nanopartículas de oro formadas. La alta concentración de CTAC permite la estabilización de las partículas más pequeñas mientras que para baja concentración, la cobertura es incompleta y un proceso de engrosamiento conduce a la agregación de entidades grandes. Los tamaños de nanopartículas de las diferentes muestras se obtuvieron a partir de imágenes de SEM, ver tabla 4.1

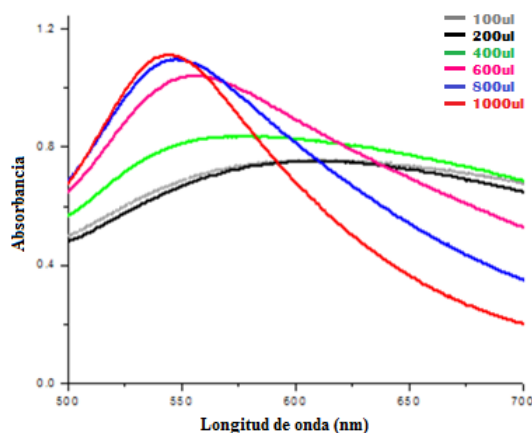


Figura 4.4: Curvas de UV-vis para las diferentes muestras con diferentes concentraciones de CTAC

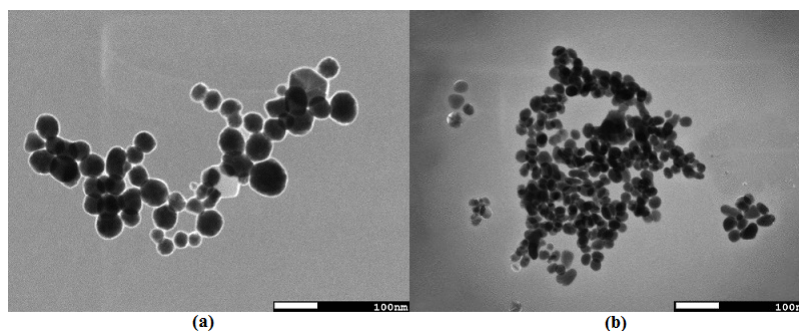


Figura 4.5: Imágenes SEM para las muestras de 100µ y 1000µ de concentración de CTAC

En el caso de los resultados de z-scan primero se muestra el comportamiento para la muestra con 1000µl de CTAC para diferentes potencias 4.9: 2.5 mW

Tabla 4.1: Tamaño de las nanopartículas en relación a la concentración de CTAC

CTAC (μl)	Posicion pico plasmón (nm)	Tamaño (nm)
100	608	50 ± 15
200	604	48 ± 15
400	580	41 ± 15
600	556	35 ± 15
800	549	31 ± 15
1000	547	25 ± 15

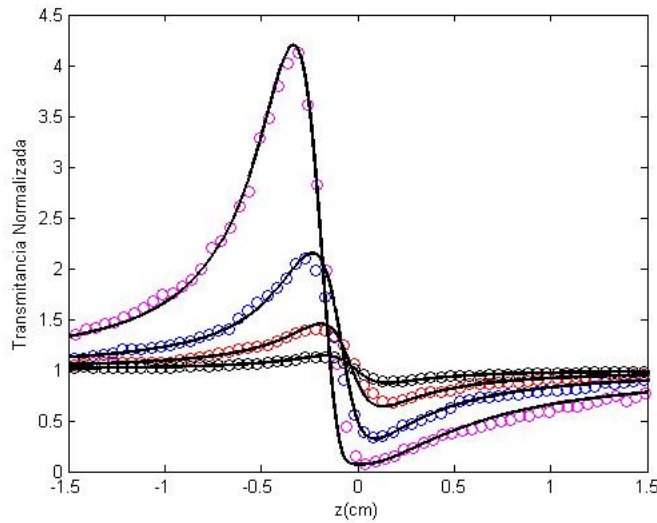


Figura 4.6: Curvas z -scan experimentales (o) para la muestra de $1000\mu l$ con una potencia del láser incidente de : 2,5 mW (negro), 8 mW (rojo), 16 mW (azul) y 40 mW (magenta).

(negro), 8 mW (rojo), 16 mW (azul) y 40 mW (magenta). Las curvas de z -scan obtenidas fueron asimétricas, mostrando un índice de refracción no lineal negativo y la amplitud de las curvas de Z -scan crecieron con la potencia incidente. Los valores de ΔZ_{pv} va de 3,0 mm a 3,3 mm (2.2 a $2.4 z_0$), y los valores de ΔT_{pv} van de 0.3 a 4. Estas curvas de z-scan no son típicas para un medio local tipo Kerr, ΔZ_{pv} es mayor que el valor esperado y la curva de z-scan con la amplitud más grande no presentó oscilaciones en los mínimos.

Curvas Z -scan de muestras de nanopartículas en condiciones experimentales similares han sido comparadas y ajustadas con modelos locales y no

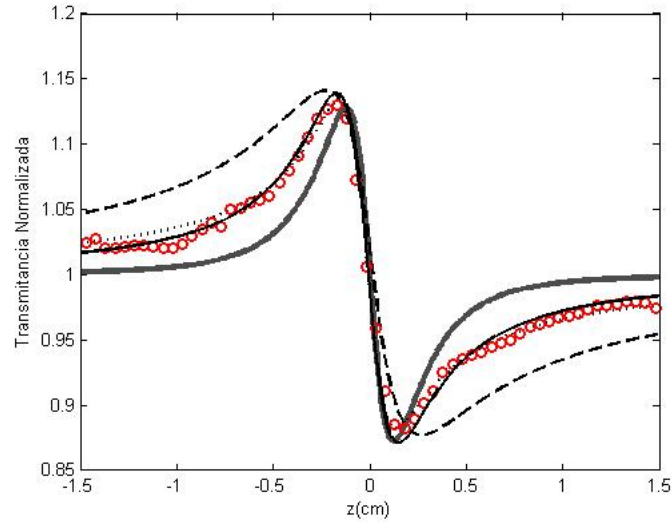


Figura 4.7: Curva experimental (o) y curvas numéricas z-scan para la muestra de $1000\mu l$ con potencia incidente de 2,5 mW. Ajustes con el: Modelo de Sheik-Bahae (línea gris), el modelo de lente térmica (línea punteada), el modelo de lente térmica aberrante (línea discontinua) y el modelo no local (línea negra).

locales. En esta parte se llevó a cabo una comparación de diferentes modelos para adaptarse a nuestros resultados experimentales, en particular con la lente térmica y el modelo de lente térmica aberrante representada por las expresiones 2.18 y 2.19 respectivamente.

Utilizando los parámetros ΔT_{pv} y ΔZ_{pv} de los datos experimentales fueron propuestos los valores necesarios de m , $\Delta\Phi_0$, θ_{lt} y θ_{lta} . En primer lugar, se presenta el ajuste más apropiado para la curva experimental de amplitud más pequeña (2,5 mW de potencia incidente). En la Figura 4.7 se muestra el ajuste con el modelo local (línea gris) de Sheik-Bahae con $\Delta\Phi_0 = -0.2\pi$ rad, y con los modelos no locales de: lente térmica (línea punteada) con $\theta_{lt} = 0.04\pi$ rad, lente térmica aberrante con $\theta_{lta} = 0.04\pi$ rad (línea discontinua) y el modelo descrito en la sección anterior (línea negra) con $m = 0.4$ y $\Delta\Phi_0 = 0.18\pi$ rad.

Podemos observar que el modelo que presenta diferencias notables con los resultados experimentales fue el modelo local de Sheik-Bahae, por esta razón

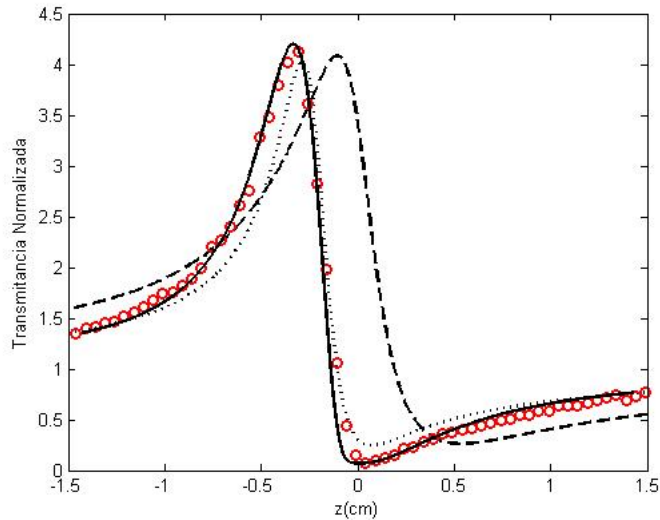


Figura 4.8: Curva experimental (símbolo) y curvas numéricas z-scan para la muestra de $1000\mu l$ con potencia incidente de 40mW. Ajustes con el: modelo de lente térmica (línea punteada), el modelo de lente térmica aberrante (línea discontinua) y el modelo no local (línea negra).

se decidió no utilizarlo para el resto de las comparaciones. Los modelos no locales siguieron con mejor correspondencia los resultados experimentales. Entonces se compararon los modelos no locales para la curva con mayor amplitud (40 mW). En la figura 4.8 se muestra el ajuste de los datos experimentales con el modelo de lente térmica (línea punteada), el modelo de lente térmica aberrante (línea discontinua) y el modelo no local, con $m = 0.4$ y $\Delta\Phi_0 = -2.9\pi$ rad. Podemos observar que el modelo de lente térmica aberrante dio las principales diferencias con los datos experimentales. El modelo de lente térmica y el modelo no local siguen con buena correspondencia la curva experimental. Sin embargo, sólo en el modelo no local el aumento creciente del parámetro de ajuste ($\Delta\Phi_0$) estaba en la misma tasa que la potencia incidente, es decir; la potencia de 40mW es dos veces 20mW y los valores del cambio de fase para los ajustes de esas curvas siguen esa correspondencia. En la Figura 4.9 se muestra la reproducción de los resultados experimentales, para el resto de las potencias, con el modelo no local.

Con el fin de demostrar que el modelo no local es el adecuado para ajustarse

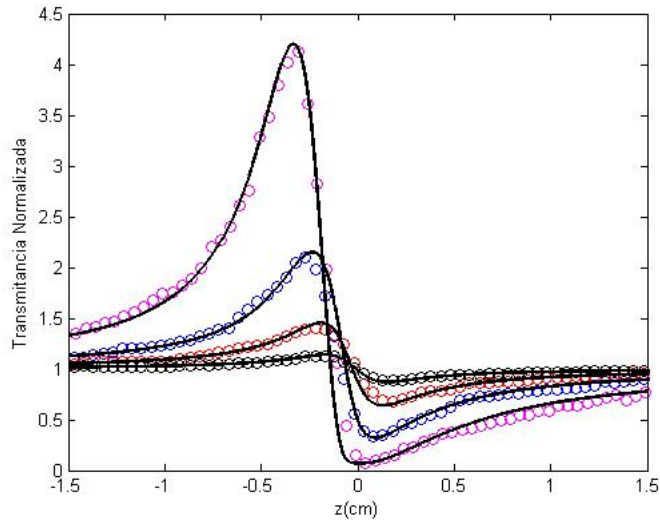


Figura 4.9: Curvas experimentales (símbolo) y curvas numéricas z-scan para la muestra de $1000\mu l$. Las líneas solidas fueron obtenidas con $\Delta\Phi_0$ de: -0.18π rad for 2.5mW (negro), -0.55π rad for 8mW (rojo), -1.25π rad for 16mW (azul), y -2.9π rad for 40mW (magenta)

a los resultados experimentales de estas muestras, se comparó otro conjunto de resultados. La figura 4.10 muestra las curvas z -scan experimentales obtenidas usando una potencia incidente de 16 mW para muestras con diferentes concentraciones de CTAC: $200\mu l$ (negro), $400\mu l$ (rojo), $600\mu l$ (azul), $800\mu l$ (magenta) y $1000\mu l$ (verde). Como se puede ver, la amplitud de la curva z-scan aumenta a medida que la concentración de CTAC de la muestra y ΔZ_{pv} fue casi la misma para todas las curvas. En la misma figura se muestran las curvas de z-scan calculadas numéricamente con el modelo no local, con $m = 0.4$ y de $\Delta\Phi_0$: 0.3π rad para la muestra de $200\mu l$, 0.74π rad para la muestra $400\mu l$, 0.9π rad para la muestra de $600\mu l$, 1.1π rad para la muestra de $800\mu l$, y 1.25π rad para la muestra $1000\mu l$. Es importante tener en cuenta que las curvas calculadas numéricamente no sólo reproducen la amplitud y la posición del pico y el valle de las curvas experimentales, también reproduce con exactitud los datos de transmitancia lejos de la cintura del haz .

La relación entre ΔT_{pv} y la concentración de CTAC se muestra en la Figura

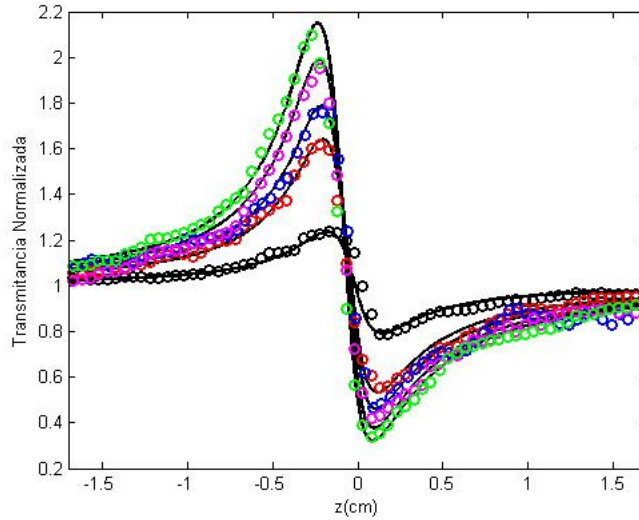


Figura 4.10: Curvas experimentales de z-scan (o) para nanopartículas de oro con diferentes concentraciones de surfactante (CTAC). La línea sólida es la reproducción con el modelo teórico. Las gráficas corresponden a $100\mu\text{l}$ (en negro), $400\mu\text{l}$ (rojo), $600\mu\text{l}$ (azul), $800\mu\text{l}$ (magenta) y $1000\mu\text{l}$ (verde).

4.11, va en aumento al igual que la concentración de CTAC y para los valores más altos tiende a ser limitada. El valor de $m = 0.4$ fue el mismo en todos los casos y está relacionado con el valor ΔZ_{pv} , que es casi el mismo para todas las muestras. El grado de no localidad en la respuesta no lineal m indica que el perfil no lineal de cambio de fase es más ancho que el perfil de intensidad en la salida de la muestra y ΔZ_{pv} que todas las muestras tienen el mismo tipo de respuesta no lineal, la cual es independiente de la concentración de CTAC.

El índice de refracción no lineal se obtiene con el cambio de fase en el eje $\Delta\Phi_0$ de la reproducción numérica con el modelo no local utilizando la siguiente ecuación:

$$n_2 = \frac{\Delta\Phi_0}{kL_{efe}I_0} \quad (4.1)$$

donde $L_{efe} = (1 - \exp(-\alpha L))/\alpha$, con L la longitud de la muestra, α el coeficiente de absorción de la muestra, $k = 2\pi/\lambda$ e I_0 es la irradiancia en eje en el foco. Variaciones significativas en el valor del índice de refracción no

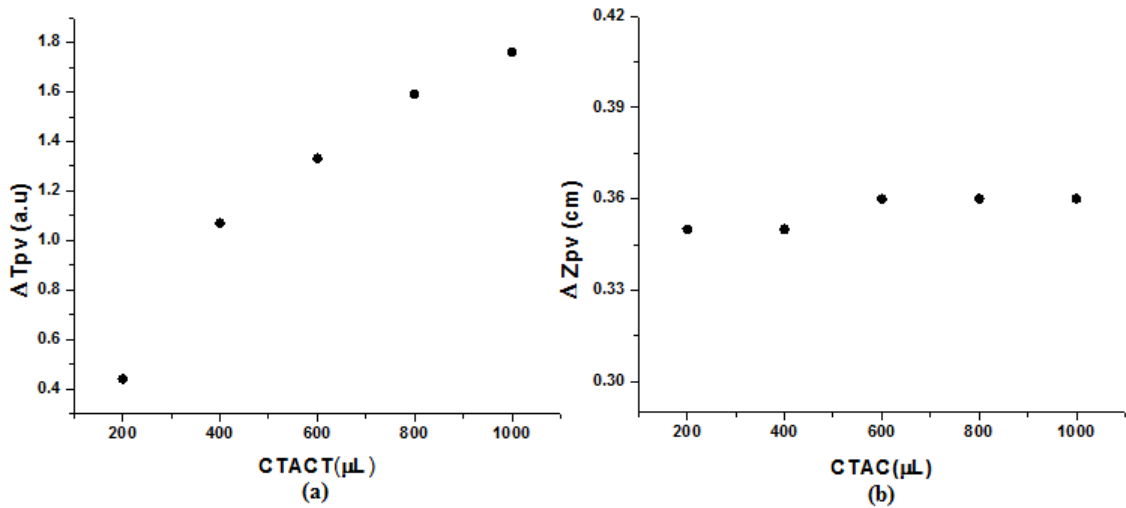


Figura 4.11: Variación en a) ΔT_{pv} y b) ΔZ_{pv} en relación con la concentración de CTAC

lineal se pueden obtener para los diferentes modelos. Si tomamos el máximo cambio de fase con el modelo de lente térmica en la ecuación 4.1, para la muestra de $1000\mu\text{l}$ con 40 mW de potencia incidente, nos encontramos con que el n_2 para el modelo Sheik-Bahae es de $4.46 \times 10^{-6} \text{cm}/\text{W}^2$, sin embargo el ajuste con este modelo y la curva experimental no reproduce ningún punto, de hecho, se obtiene este valor sólo de la amplitud de la curva. Para el modelo de lente térmica $n_{2_{lt}} = 2.1 \times 10^{-7} \text{cm}/\text{W}^2$ y $n_{2_{lta}} = 4,2 \times 10^{-7} \text{cm}/\text{W}^2$ para el modelo de lente térmica aberrante, que son 6 y 3 veces menor respectivamente que la calculada para el modelo no local $n_{2_{nl}} = -14,2 \times 10^{-7} \text{cm}/\text{W}^2$. Ya que la reproducción usando el modelo no local reproduce casi perfectamente las curvas de z-scan podemos asumir que el cálculo del índice de refracción no lineal es más preciso que con los otros modelos. La figura 4.12 muestra los valores de n_2 obtenidos para diferentes concentraciones CTAC se tienen en cuenta el carácter no local de la respuesta no lineal. Todos estos resultados fueron reportados en [41].

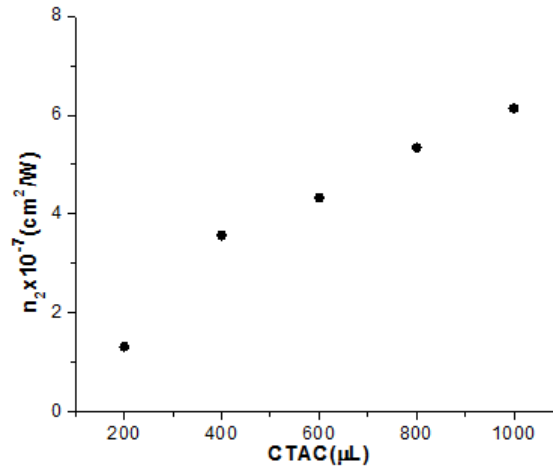


Figura 4.12: Índice de refracción no lineal con respecto a la concentración de CTAC

Nanopartículas sintetizadas usando Extracto de Levadura

Como bloques de construcción de la nanotecnología, distintos métodos para la fabricación de nanoestructuras bien definidas se han desarrollado [42]. Sin embargo, los métodos convencionales de físicos y químicos o bien son de energía intensiva o imponen riesgos ambientales debido a los disolventes tóxicos o aditivos. La biosíntesis de nanopartículas metálicas nace como una intersección de la nanotecnología y la biotecnología y ha recibido una creciente atención debido a la necesidad de desarrollar tecnologías respetuosas del medio ambiente. En la síntesis de materiales se ha puesto un gran esfuerzo en la biosíntesis de los materiales inorgánicos, utilizando microorganismos [43] y plantas [44], por lo que es un tema interesante encontrar y medir las propiedades ópticas de este tipo de nanopartículas.

Nanopartículas de oro y plata sintetizadas con levadura se obtuvieron de la siguiente manera. Se utilizó $AuHCl_4$, Nitrato de Plata ($AgNO_3$) y extracto de levadura de uso comercial. El extracto de levadura se preparó a una concentración de 5 (g/lit), las soluciones de $AuHCl_4$, $AgNO_3$ se preparó a 1 mM utilizando agua desionizada. El extracto de levadura se trató en autoclave (20 lb/121 °C/20 min) y se filtró por medio de membranas de nylon de 0.22

CAPÍTULO 4. RESULTADOS EXPERIMENTALES
4.2. CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS

micras en condiciones estériles. Se prepararon las muestras de la mezcla de la solución de extracto de levadura, $AuHCl_4$ y $AgNO_3$ en un volumen final de 2 ml. El pH inicial de las muestras fue de 2.6, esta se ajustó 3, 4, 5, 6 y 7 usando trifosfato de sodio pentabásico. Las reacciones de mezcla se realizaron dentro de autoclave (20 lb/121 °C/20 min). La figura 4.13 muestra los espectros de UV-vis de estas muestras.

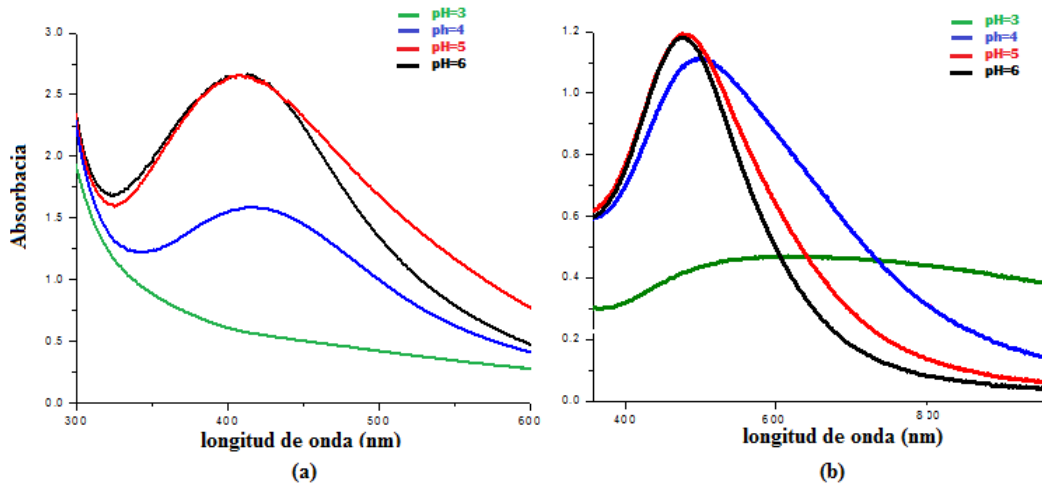


Figura 4.13: Curvas de UV-vis para las diferentes muestras con diferentes pH. a)oro y b)plata

Las figuras 4.15 y 4.14 muestran los resultados obtenidos para las muestras de nanopartículas de oro y plata (respectivamente) sintetizadas con levadura. En la síntesis el pH del extracto de levadura fue variando desde el más básico al más ácido. Como en el caso de las nanopartículas sintetizadas con CTAC las curvas de z-scan representan un índice de refracción no lineal negativo. Los valores de ΔT_{pv} van de 1 a 1.7 para las muestras de plata y de 0.5 a 1.2 para las de oro. Mientras que los valores de ΔZ_{pv} van de 3,0 mm a 3,3 mm (2.2 a 2.4 z_0) para las muestras de oro y 2,0 mm a 3 mm (2 a 2.2 z_0). Se puede observar que la respuesta óptica no lineal tiene una dependencia con el valor del pH, a mayor valor de pH mayor amplitud en las curvas de z-scan, lo que implica un mayor valor en el índice de refracción no lineal.

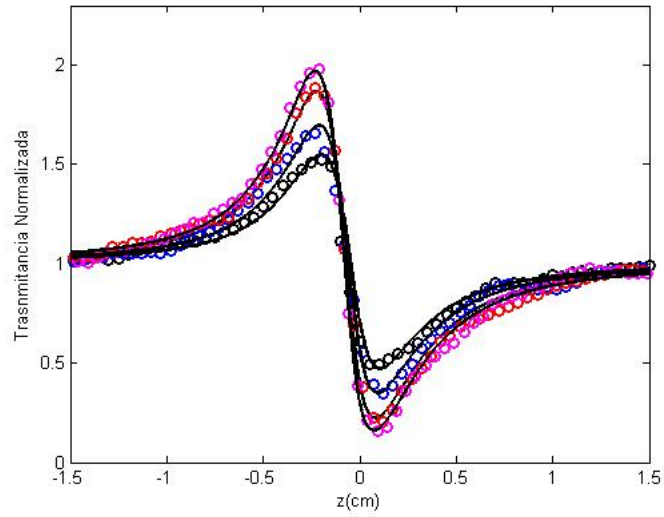


Figura 4.14: Curvas experimentales de z-scan (símbolo) para nanopartículas de plata sintetizadas por medio de levadura con diferente pH (o). La línea sólida es la reproducción con el modelo teórico con $m = 1.1$ y $\Delta\Phi_0: -0.63\pi rad$ pH3 (negro), $-0.8\pi rad$ pH4 (azul), $-1.08\pi rad$ pH3 (rojo) y $-1.12\pi rad$ pH3 (magenta).

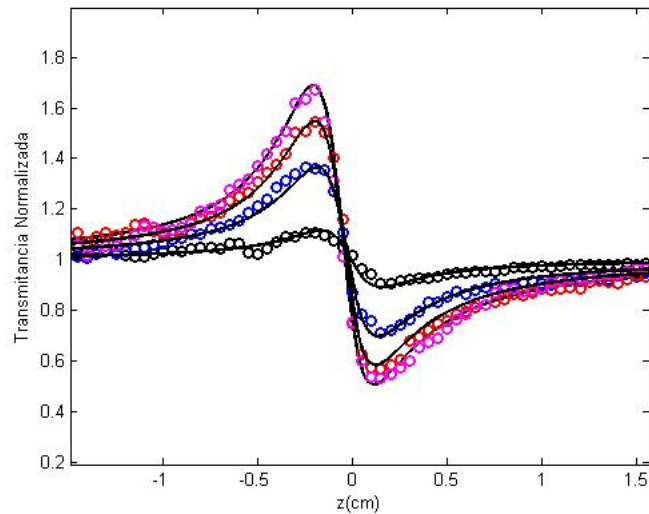


Figura 4.15: Curvas experimentales de z-scan (símbolo) para nanopartículas de oro sintetizadas por medio de levadura con diferente pH. La línea sólida es la reproducción con el modelo teórico con $m = 0.4$ y $\Delta\Phi_0: -0.15\pi rad$ pH3 (negro), $-0.45\pi rad$ pH4 (azul), $-0.65\pi rad$ pH3 (rojo) y $-0.8\pi rad$ pH3 (magenta).

Nanopartículas sintetizadas usando latex de Jatrofa Curcas

Se estudió el cambio en el índice de refracción no lineal de nanopartículas de oro sintetizadas con latex de Jatrofa Curcas. De las semillas de esta planta se puede extraer en escalas industriales el biodiesel [45, 46] mientras que su látex ha llegado a ser de uso médico naturista ayudando a la cicatrización de heridas y a las actividades coagulantes de la sangre.

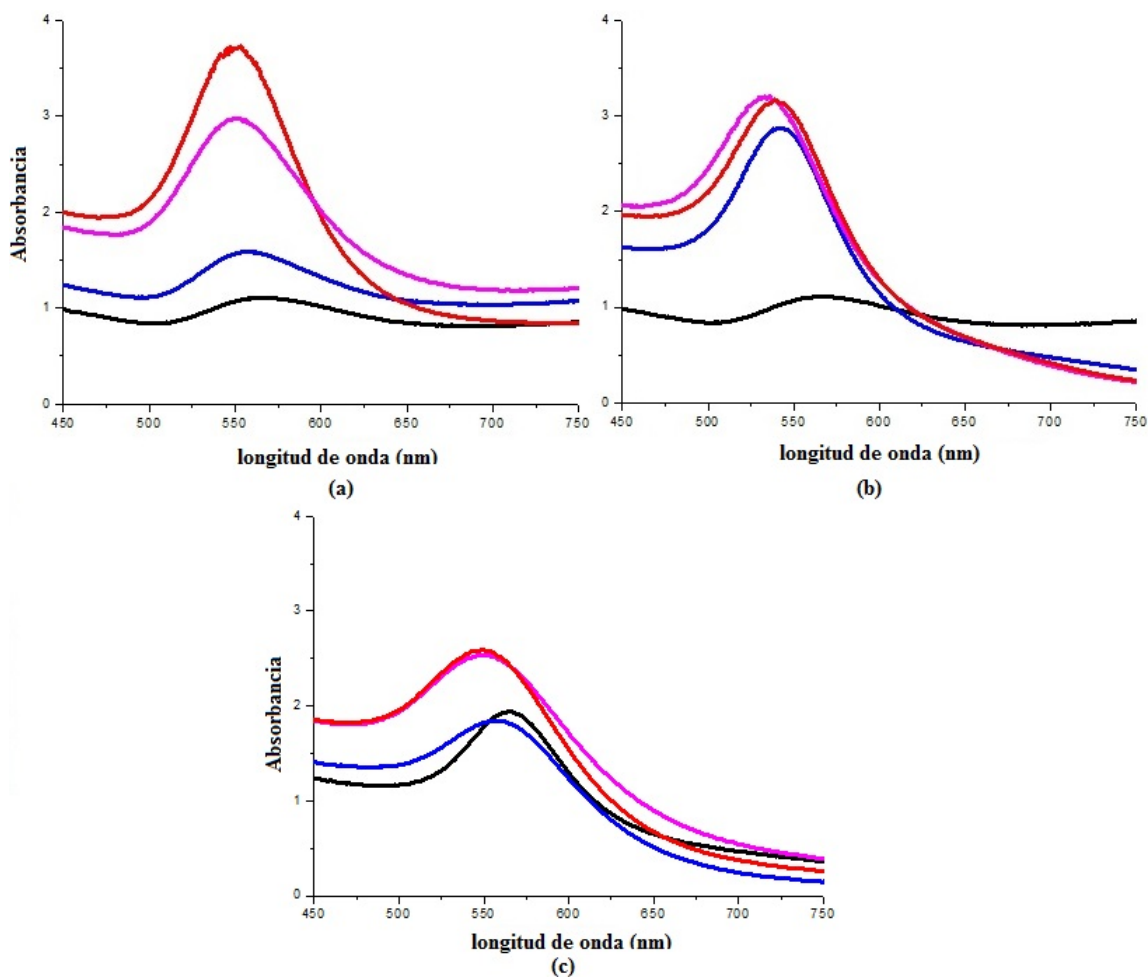


Figura 4.16: Curvas de UV-vis para muestras con diferentes concentraciones de jatrofa. Los datos experimentales corresponden a un 0.1 %, (línea negra) 0.25 % (línea azul) 0.5 % (línea roja) 0.75 % (línea magenta) de concentración de látex de jatrofa a 60° C. a) 100 μ l, b) 200 μ l y c) 400 μ l de látex de jatrofa

Para sintetizar las muestras, latex lechoso fue extraído directamente de la

planta y diluido en agua a diferentes porcentajes de jatropa. De esa solución 100, 200 y 400 μl fueron mezclados con tetraclorato de oro ($AuHCl_4$) con 900, 800 y 600 μl , de forma que la solución total fue de 1000 μl . Cada una de estas soluciones fue agitada y calentada a una temperatura (40, 50, 60, 70 °C) por 4 horas. En la figura 4.16 se muestran las curvas de UV-vis de dichas muestras. Aunque se caracterizaron cerca de 50 muestras tomando en cuenta la variación de la temperatura y la relación entre jatropa y oro, de los resultados se puede observar que aunque una dependencia existe entre la temperatura de síntesis y la respuesta en las curvas de z-scan, no se puede observar una tendencia, básicamente no se podría saber si habría un aumento o disminución de la respuesta no lineal. Como se mencionó previamente, en la síntesis de estas nanopartículas varios parámetros fueron modificados, entre ellos la cantidad de jatropa, es decir; de la solución de látex que se tiene sólo una porción (0.1, 0.25, 50 y 0.75) fue extraído y diluido en agua. Las figuras 4.17, 4.18 y 4.19 muestran los resultados de las curvas de z-scan, para las diferentes razones de concentraciones. Como se puede observar de las curvas de z-scan el índice de refracción no lineal es negativo, para todas las relaciones de jatropa y oro.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS EXPERIMENTALES
4.2. CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS

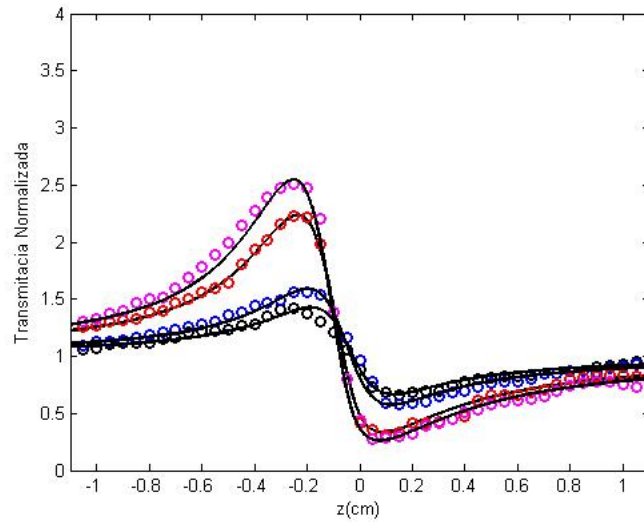


Figura 4.17: Curvas experimentales de z-scan (o) para nanopartículas sintetizadas con jatropa relación $100\mu l - 900\mu l$. La línea sólida es la reproducción con el modelo teórico con $m = 0.3$ y $\Delta\Phi_0$: -0.6π rad 0.1 % (negro), -0.8π rad 0.25 % (azul), -1.5π rad 0.5 % (rojo) y -1.8π rad 0.75 % (magenta).

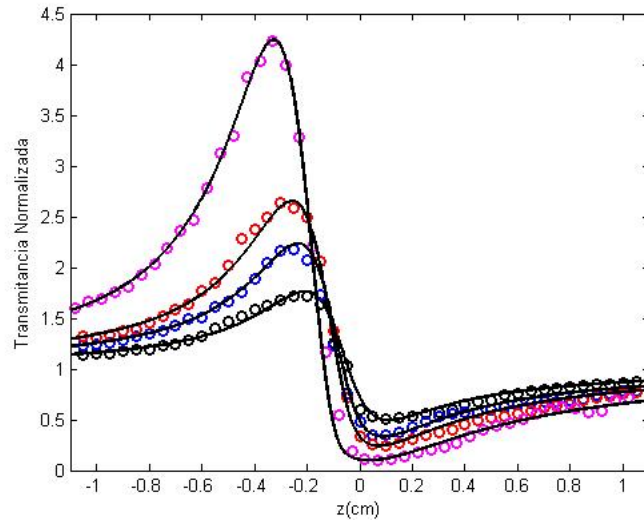


Figura 4.18: Curvas experimentales de z-scan (o) para nanopartículas sintetizadas con jatropa relación $200\mu l - 800\mu l$. La línea sólida es la reproducción con el modelo teórico con $m = 0.3$ y $\Delta\Phi_0$: -0.8π rad 0.1 % (negro), -1.2π rad 0.25 % (azul), -1.4π rad 0.5 % (rojo) y -2.55π rad 0.75 % (magenta).

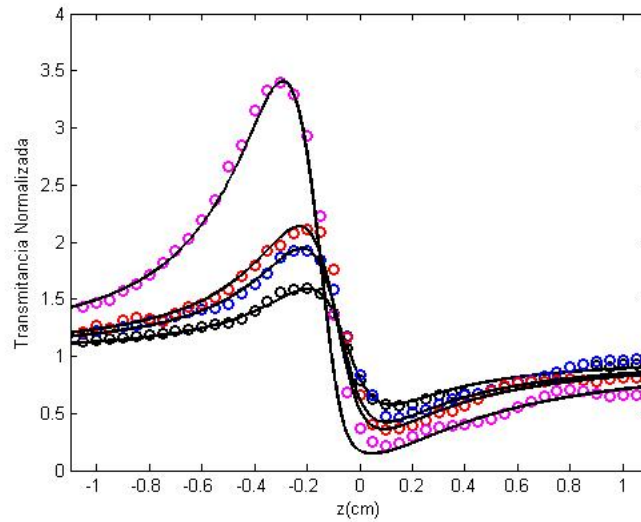


Figura 4.19: Curvas experimentales de z-scan (o) para nanopartículas sintetizadas con jatropa relación $400\mu l - 600\mu l$. La línea sólida es la reproducción con el modelo teórico con $m = 0.3$ y $\Delta\Phi_0$: -1π rad 0.1 % (negro), -1.5π rad 0.25 % (azul), -1.9π rad 0.5 % (rojo) y -3.2π rad 0.75 % (magenta).

Nanopartículas sintetizadas usando Quitosan

Polielectrolitos tales como el quitosan son particularmente interesantes en la síntesis de nanopartículas metálicas. Esto debido a que los iones metálicos se dispersan fácilmente de manera uniforme a través de todo el polímero quedando disponibles para que los grupos aminos realicen la acción quelante de los iones y de esta manera reducirlos a su estado de valencia cero, además de que el polímero se une con las nanopartículas impiden la lixiviación del catalizador. Esta característica hace a los polielectrolitos soportes ideales.

El quitosan es un polielectrolito derivado de la quitina, que es la estructura elemental en los exoesqueletos de crustáceos (cangrejos, camarones, etc) y las paredes celulares de los hongos. Una de las desventajas de la generación de soportes a base de quitosan son sus propiedades mecánicas, por lo que muchas de las veces se le tratan de incorporar otros elementos para mejorarlas, dentro de estos elementos tenemos el hidroxipropil metil celulosa (HPMC) que es un de-

rivado de la celulosa. Se midió la respuesta en z-scan de nanopartículas de oro inmovilizadas en películas poliméricas hechas a base de quitosan y HPMC. El procedimiento fue el siguiente: Se mezclaron soluciones de quitosan al 1 (peso/volumen), fosfato de sodio tribásico (0.75mgr/mL) y la solución de oro (1mM). Se agitó la mezcla utilizando un agitador termomixer a 500rpm a una temperatura de 70°C por 90 minutos. Con esto se generan las nanopartículas coloidales. A estas nanopartículas se les agrega HPMC al 0.5 % y se agitan a 500rpm a una temperatura de 90°C por 1 hora. Por último se agrega el sorbitol a diferentes concentraciones agitándose a 500rpm a una temperatura de 90°C por 15 min. Una vez obtenida la mezcla con todos los componentes se procede a depositar una gota de aproximadamente 500 ml sobre un porta objeto colocado en una parrilla la cual tiene una temperatura de 70°C, permaneciendo ahí por 5 min, para posteriormente retirarla y dejarla que se enfríe, y evapore por completo la parte líquida. Antes de medir la respuesta en z-scan de las películas, se midió la respuesta de la solución coloidal, para poder tenerla como punto de comparación. La figura 4.20 muestra el comportamiento con respecto a la potencia de incidencia del láser.

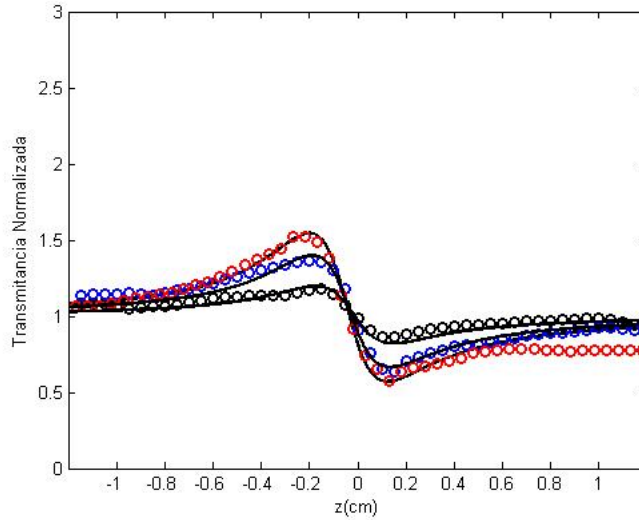


Figura 4.20: Curvas experimentales de z-scan (símbolo) de las nanopartículas coloides con HPMC 600ul utilizando una potencia del láser de: 10mW (negro), 15 mW (azul) y 20 mW (roja). La línea continua representa la reproducción con el modelo no local. El valor utilizado de $m = 0.5$ y $\Delta\Phi_0$: -0.23π rad, -0.45π rad y -0.6π rad respectivamente.

En la Figura 4.21, se muestra como cambia la amplitud de las curvas de z-scan (índice de refracción no lineal) de las películas en relación con la concentración de HPMC. Se usó un sólo valor de $m = 0.5$ para poder reproducir mientras que los cambios de fase máximo son $\Delta\Phi_0 = -1.35\pi$ rad, $\Delta\Phi_0 = -1.5\pi$ rad y $\Delta\Phi_0 = -1.7\pi$ rad respectivamente. Como se puede observar a mayor razón de HPMC se obtiene una mejor respuesta.

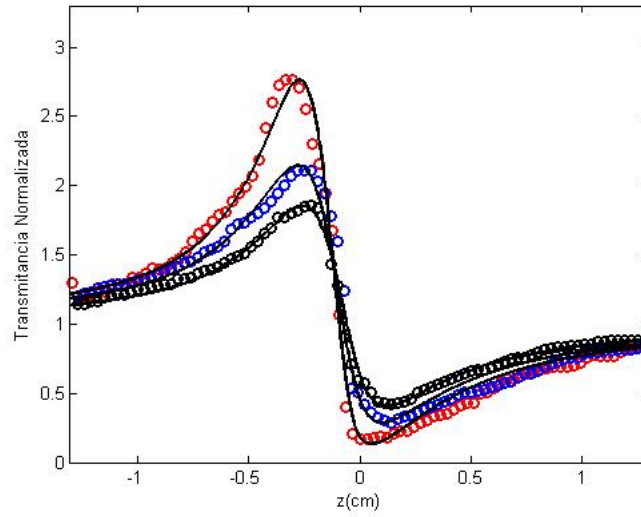


Figura 4.21: Curvas experimentales de z-scan (símbolo) de las nanopartículas de oro en película con diferentes concentraciones de HPMC: $100 \mu l$ (negro), $200 \mu l$ (azul) y $600 \mu l$ (rojo).

Por último se midió la respuesta de las películas a las cuales se les añadió Sorbitolo. En la figura 4.22 se muestran los resultados, usando una concentración constante de HPMC y diferentes concentraciones de Sorbitolo: $95 \mu l$, $90 \mu l$ y $85 \mu l$. El valor de m utilizado fue de 0.5 y $\Delta\Phi_0 = -1.3\pi$ rad, $\Delta\Phi_0 = -2,8\pi$ rad y $\Delta\Phi_0 = -1.5\pi$ rad respectivamente

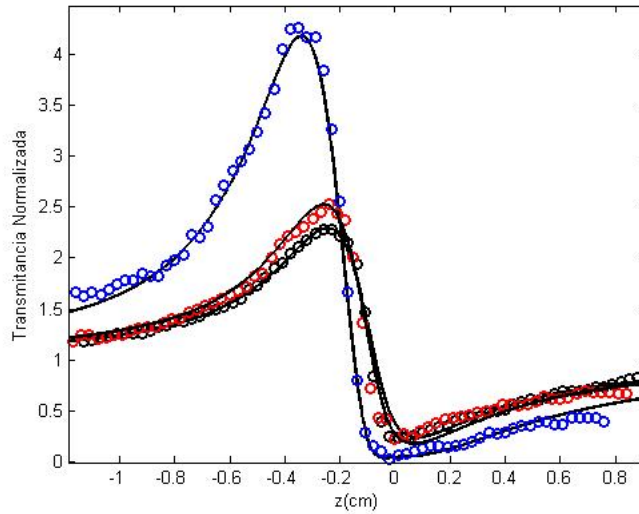


Figura 4.22: Curvas experimentales de z-scan (símbolo) de las nanopartículas de oro en película con $600\mu\text{l}$ de concentración de HPMC y diferentes concentraciones de sorbitol: $95\mu\text{l}$ (negro), $90\mu\text{l}$ (azul) y $85\mu\text{l}$ (rojo) La línea continua representa la reproducción con el modelo no local

En este punto cabe señalar que en estas muestras no se encontró absorción no lineal. Así que la ecuación 3.22 es suficiente para reproducir todos los datos experimentales de esta sección. Sin embargo, también se llevaron a cabo mediciones experimentales para muestras que en su respuesta presentan absorción no lineal.

4.2.1. Muestras con absorción no lineal

Se caracterizaron una muestra de verde brillante y una de nanopartículas de plata, dos muestras que se sabía mostraban un comportamiento óptico no lineal, en particular, absorción no lineal. El arreglo experimental para los experimentos sin abertura es el que se muestra en la Figura 2.3. Para la muestra de nanopartículas de plata se usó el láser de iones de Argón mientras que para la muestra de verde brillante se usó un láser de Helio Neón el cual tiene una longitud de onda de 633nm , con una cintura W_0 medida después del lente de $20\mu\text{m}$ y cuya potencia máxima es de 18mW , la lente tiene una longitud focal de

3.5cm. La distancia de la salida del láser a la lente (d_1) de 60cm, mientras que el detector fue colocado directamente a la salida de la muestra.

Las potencias utilizadas para la muestra de verde brillante van de 1 a 5 mW. La figura 4.23 se muestra los resultados y sus reproducciones usando las ecuaciones (3.22) y (3.23), con y sin abertura. Las curvas de z -scan obtenidas fueron asimétricas, mostrando un índice de refracción no lineal negativo mientras que la amplitud de las curvas de Z -scan crecieron con la potencia incidente. Los valores de ΔT_{pv} van de 0.2 a 0.7 para el caso refractivo. Mientras que los valores de ΔZ_{pv} van de 2,8 mm a 3,3 mm (2.15 a $2.4 z_0$). Para el caso de los experimentos sin abertura podemos observar que presenta una absorción no lineal negativa, el valor de ΔT_{pv} va de 1.04 a 1.06. Para poder reproducir los experimentos con las ecuaciones 3.22 y 3.25 se llevo acabo una division entre los valores de el experimento con abertura entre los resultados obtenidos con absorbción. Para la reproducción de las curvas con abertura se usó una $m = 1$ y un $\Delta\Phi_0$ de $-0.12\pi rad$ para la potencia de 1mW $-0.4\pi rad$ para la de 3mW y $-0.6\pi rad$ para la de 5mW. Mientras que para las curvas sin abertura usamos un $\Delta\Psi_0$ de $-0.055 rad$ para la potencia de 1mW $-0.067rad$ para la de 3mW y $-0.078rad$ para la de 5mW.

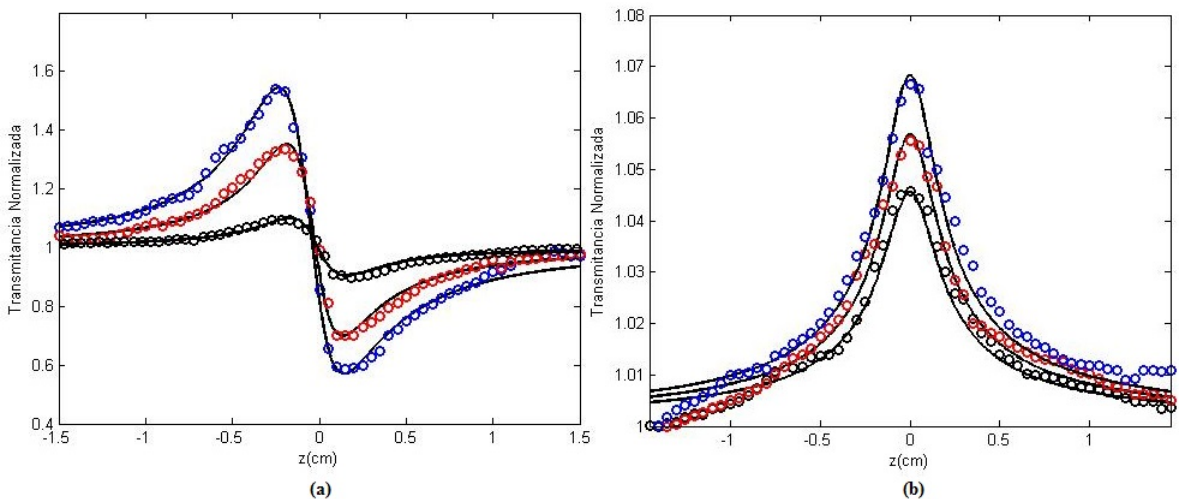


Figura 4.23: Curvas de z -scan con (a) y sin (b) abertura, muestra de verde brillante.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS EXPERIMENTALES
4.2. CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS

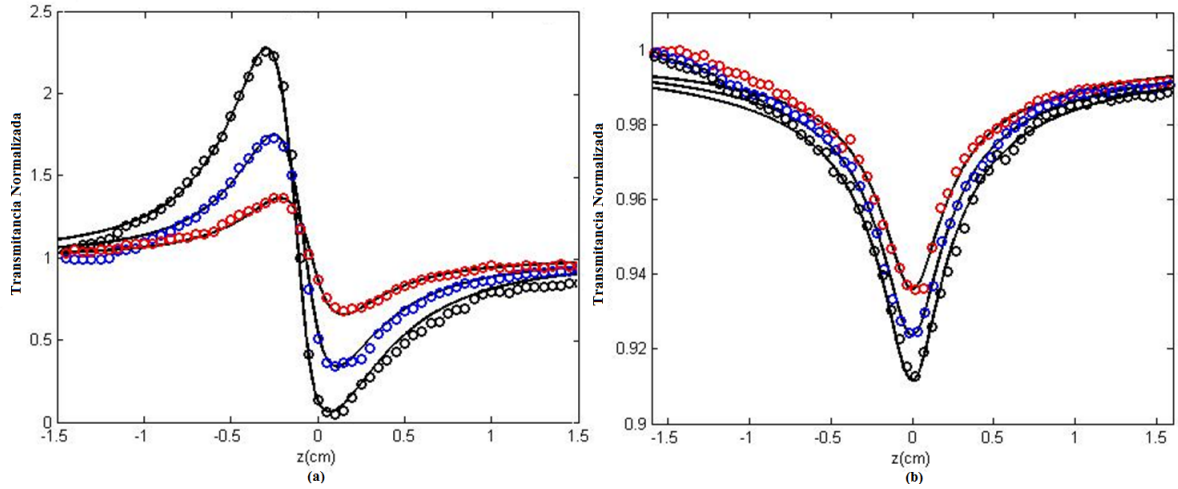


Figura 4.24: Curvas de z-scan con (a) y sin (b) abertura, muestra nanopartículas de plata

Las potencias utilizadas para la muestra de nanopartículas de plata van de 5 a 15 mW. La figura 4.24 muestra los resultados con y sin abertura para la muestra con nanopartículas de plata. Las curvas de z -scan obtenidas fueron asimétricas, mostrando un índice de refracción no lineal negativo creciendo en amplitud con la potencia incidente. Los valores de ΔT_{pv} van de 0.5 a 2.25 mientras que los valores de ΔZ_{pv} van de 3.3mm a 3.5mm. Para el caso de los experimentos sin abertura podemos observar que presenta una absorción no lineal positiva, el valor de ΔT_{pv} va de 0.06 a 0.09. Para la reproducción de las curvas con abertura se usó una $m = 0.9$, un $\Delta\Phi_0$ de -0.4π rad para la potencia de 10mW -0.82π rad para la de 20mW y -1.5π rad para la de 30mW. Para las curvas sin abertura se utilizó un $\Delta\Psi_0$ de 0.07 rad para la potencia de 10mW 0.083 rad para la de 20mW y 0.096 rad para la de 30mW.

Tomando por separado el efecto de absorción y el de refracción no lineal las expresiones funcionan para reproducir ambos experimentos de forma precisa. Sin embargo, se emplearon numerosas aproximaciones para la obtención de las ecuaciones 3.22 y 3.25. Tomando los resultados del verde brillante y de las nanopartículas de plata que presentan absorción no lineal se llevó acabo el ajuste haciendo la propagación entera del campo utilizando transformada de Fourier, Figura (4.25 y (4.26). Se obtuvo que el valor de m es distinto para cada

caso. Cabe señalar que para estos ajustes se ocuparon los datos experimentales originales, es decir; no se llevó a cabo la división de los resultados con apertura entre los resultados que da el efecto de absorción.

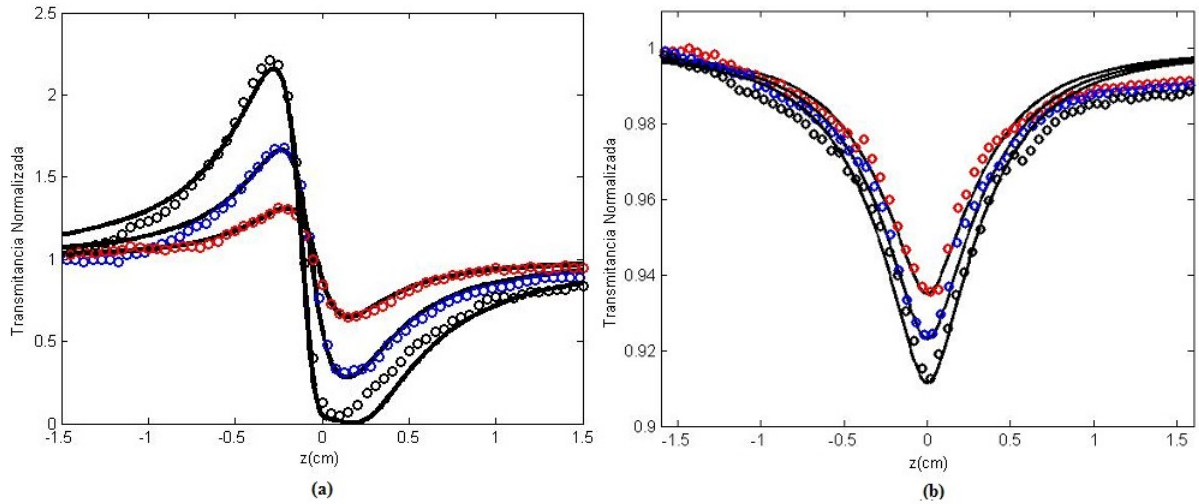


Figura 4.25: Curvas de z-scan con (a) y sin (b) abertura, muestra nanopartículas de plata. Ajuste con la propagación entera del campo (TF), con $m = 0.9$ y un $\Delta\Phi_0$ de -0.36π rad (10mW), -0.84π rad (20mW) y -1.8π rad (30mW). Para las curvas sin abertura se utilizó un $m = 0.5$ $\Delta\Psi_0$ de 0.075 rad para la potencia de 10mW 0.09rad para la de 20mW y 0.105 rad para la de 30mW.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS EXPERIMENTALES
4.2. CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS

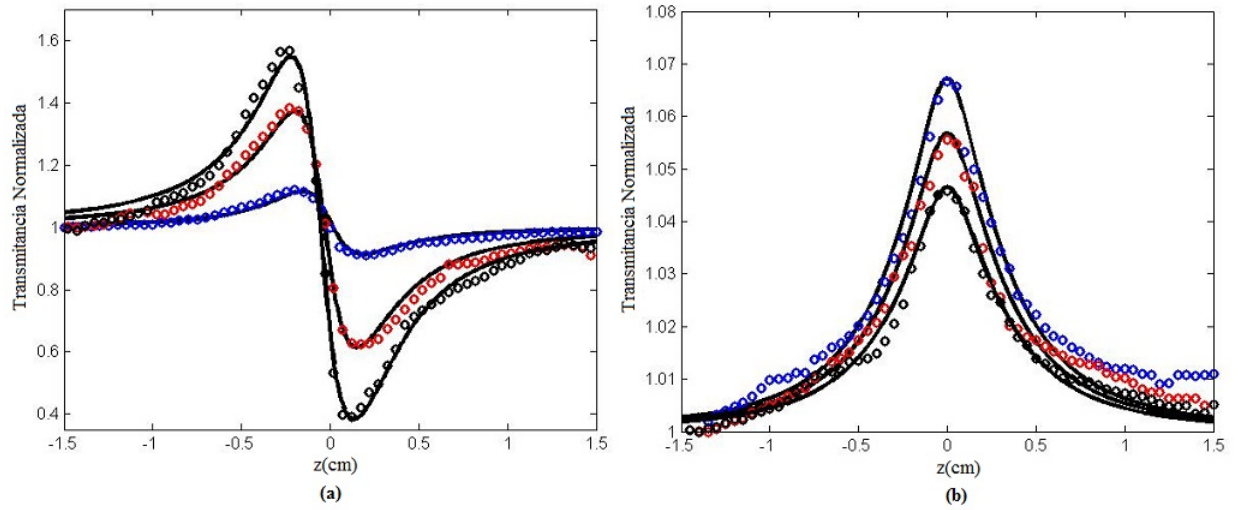


Figura 4.26: Curvas de z-scan con (a) y sin (b) abertura, muestra de verde brillante. Ajuste con la propagación entera del campo (TF), con $m = 1$ y un $\Delta\Phi_0$ de -0.11π rad (1mW) -0.43π (3mW) y -0.7π rad (5mW). Para las curvas sin abertura se utilizó un $m = 0.4$ y un $\Delta\Psi_0$ de 0.048 rad (1mW) 0.058rad (3mW) y 0.068 rad (5mW).

Capítulo 5

Conclusiones

Se llevó a cabo una extensión de un modelo fenomenológico para ajustar curvas de z-scan para medios locales y no locales. La extensión consiste en considerar que el cambio en la absorción no lineal, se modifica de la misma forma que lo hace la refracción, es decir; el perfil de distribución del cambio de fase no lineal es igual al perfil de la distribución de la intensidad del haz de entrada cuando la respuesta es local, ó más ancho o más estrecho para el caso no local. Este modelo se puede utilizar para reproducir curvas de z-scan para experimentos con y sin abertura y con cambios de fase arbitrarios.

Se obtuvieron fórmulas analíticas para calcular curvas de z-scan tomando como base dicho modelo, para refracción y absorción así como una expresión que considera los dos efectos simultáneamente. Mediante la realización de experimentos de z-scan con y sin abertura y el uso de las relaciones obtenidas para las transmitancias de campo lejano, se puede medir el coeficiente de absorción y el índice de refracción no lineal, así como el orden de la no localidad.

Modelos considerados como locales (modelo de Sheik Bahae) y no locales (modelos de lente térmica) se compararon con el modelo no local propuesto. De estas comparaciones se puede concluir que todos los modelos muestran similitudes a cambios de fase pequeño, cuando el cambio de fase crece existen notables diferencias, no sólo en la amplitud de las curvas sino en su forma.

Se realizaron mediciones experimentales de z-scan para diferentes tipos de muestras. Particularmente se trabajó con una serie de muestras de nanopartículas de oro y plata, sintetizadas de diferente manera. Se utilizaron los modelos antes mencionados al igual que las fórmulas obtenidas para reproducir dichos datos experimentales, mostrando una gran concordancia entre el modelo no local y los datos experimentales lo que significa que el modelo fenomenológico reproduce en gran medida la respuesta debida a la amplificación del campo electromagnético a causa de la existencia de plasmones superficiales.

También se caracterizaron muestras que presentan simultáneamente absorción y refracción no lineal. De estas mediciones se puede concluir que aunque las expresiones encontradas pueden reproducir de forma precisa los resultados experimentales para ambos casos, estos ajustes no siempre coinciden con los datos obtenidos haciendo la propagación con transformada de Fourier. Esto es debido a dos razones: la primera es el número de aproximaciones que se toman en cuenta para obtener estas expresiones analíticas. La segunda es por la forma en que se separó la parte refractiva y absorptiva del experimento con abertura. Podemos concluir entonces que hacer la división no es lo más apropiado y lo mejor es hacer la propagación entera del campo o encontrar una expresión general que incluya cualquier cambio de fase no lineal tanto en refracción como en absorción.

Bibliografía

- [1] P. A Franken et al. “Generation of Optical Harmonics.”. *Phys. Rev. Lett.*, 7:7, (1961).
- [2] K.minoshima et al. “Photonic device fabrication in glass by use of nonlinear materials processing with a femtosecond laser oscillator”. *Opt. Lett.*, 26:1516–1518, (2001).
- [3] L. R. Dalton et al. “Synthesis and Processing of Improved Organic Second-Order Nonlinear Optical Materials for Applications in Photonics”. *Thin Solid Film*, 216:117–122, (1992).
- [4] Robert W. Boyd. *Nonlinear Optics*. John Wiley & Sons, 2nd edition, 1992.
- [5] Robert W. Boyd. *Principles Of Nonlinear Optics*. Wiley-Interscience, 2nd edition, 1984.
- [6] M. Sheik-bahae et al. “High-sensitivity, single-beam n_2 measurements”. *Opt. Lett.*, 14(17):955–957, (1989).
- [7] M. Sheik-bahae et al. “Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam”. *IEEE J. Quant. Electron.*, 26(4):760–769, (1991).
- [8] M. Sheik-bahae et al. “Nonlinear refraction and optical limiting in thick media”. *IEEE J. Quant. Electron.*, 30(8):1228–1235, (1991).
- [9] T. Xia et al. “Eclipsing Z-scan measurement of $\lambda/104$ wave-front distortion”. *Opt. Lett*, 19(5):317, (1994).

- [10] M. Sheik-Bahae et al. “Measurement of nondegenerate nonlinearities using a two-color Z scan”. *Opt. Lett*, 17:258, (1992).
- [11] W. Zhao et al. “Z-scan technique using top-hat beams”. *Appl. Phys. Lett*, 63(12):1613–1615, (1993).
- [12] R.E. Bridges et al. “Z-scan measurement technique for non-Gaussian beams and arbitrary sample thicknesses”. *Opt. Lett*, 20(17):1821–1823, (1995).
- [13] S.Q. Chen et al. “Study on Z-scan characteristics for a large nonlinear phase shift”. *J. Opt. Soc. Am. B*, 22(9):1911–1916, (2005).
- [14] R.E. Samad et al. “Analytical description of z-scan on-axis intensity based on the Huygens-Fresnel principle”. *J. Opt. Soc. Am. B*, 15(11):2742–2747, (1998).
- [15] B.Yao et al. “Z-scan theory based on a diffraction model”. *J. Opt. Soc. Am. B*, 20(6):1290–1294, (2003).
- [16] E. Reynoso et al. “Influence of the photoinduced focal length of a thin nonlinear material in the Z-scan technique”. *Opt. Exp.*, 15:2715, (2007).
- [17] J. P. Gordon et al. “Long-transient effects in lasers with inserted liquid samples”. *J. Appl. Phys*, 36:3–8, (1965).
- [18] C. Hu et al. “New thermo-optical measurement method and a comparison with other methods”. *Appl. Op*, 12:72–79, (1973).
- [19] S. J. Sheldon et al. “New thermo-optical measurement method and a comparison with other methods”. *Appl. Op*, 21:1663, (1982).
- [20] A. A Rodriguez et al. “Neither Kerr nor thermal nonlinear response of dye doped liquid crystal characterized by the Z-scan technique”. *Mol. Cryst. Liq. Cryst*, page 335, (2008).

- [21] E.V. García Ramirez et al. “Far field intensity distributions due to spatial self phase modulation of a Gaussian beam by a thin nonlocal nonlinear media”. *Opt. Express*, 18(21):22067–22079, (2010).
- [22] E. V. García Ramírez et al. “Z-scan and spatial self-phase modulation of a Gaussian beam in a thin nonlocal nonlinear media”. *J. Opt.*, 13:085203, (2011).
- [23] D. Weaire, B.S. et al. “Effect of low-power nonlinear refraction on laser-beam propagation in InSb”. *Opt. Lett*, 4(10):331–333, (1969).
- [24] W.R. Callen et al. “Optical patterns of thermally self-defocused light”. *Appl. Phys. Lett*, 11:103–105, (1967).
- [25] K.S. Bindra, et al. “Intensity dependence of Z-scan in semiconductor-doped glasses for separation of third and fifth order contributions in the below band gap region”. *Optics Communication*, page 168(1), (1999).
- [26] Zhang H, et al. “Z-scan measurement of the nonlinear refractive index of graphene.”. *Opt. lett.*, page 37(11), (2012).
- [27] Lazaro A. Padilha, et al. “Nonlinear Optical Characterization of Organic Molecules Using a White-Light Continuum Z-Scan”. *OSA conference paper*, pages 1–55752–846–2, (2007).
- [28] S.L. Gómez, et al. “Nonlinear Optical Properties of Liquid Crystals Probed by Z-scan Technique”. *Brazilian Journal of Physics*, page 33(4), (2003).
- [29] M. J Morgan, et al. “Interferometric measurements of nonlinear refractive index coefficient relative to Cs_2'' ”. *IEEE J. Quantum Elect.*, pages 2089 – 2094, (1975).
- [30] R. Adair, et al. “Nonlinear refractive index measurements of glasses using three wave frequency mixing. *J. Opt. Soc. Ame. B*, pages 875–881.

-
- [31] W. E. Williams, et al. “Simple direct measurement of n_2 ”. *Opt. Commun.*, pages 256 – 260.
- [32] C. A. Carter et al. “Comparison of models describing the thermal lens effect”. *J. Appl. Phys.*, 23:476–481, (1984).
- [33] A. Balbuena et al. “Analytical expressions for z-scan with arbitrary phase change in thin nonlocal nonlinear media”. *Opt. Exp.*, 22:27932–27941, (2014).
- [34] C. Cassol, et al. “The Role of Pd Nanoparticles in Ionic Liquid in the Heck Reaction”. *J. Am. Chem. Soc.*, 127(10):3298–3299, (2005).
- [35] L. A. Bauer, et al. “Biological applications of high aspect ratio nanoparticles”. *J. Mat. Chem.*, 14:517–526(10), (2004).
- [36] V. M. Shalaev et al. “Small-particle composites. II. Nonlinear optical properties”. *Phys. Rev. B*, 53(5):2425–2436, (1996).
- [37] V. M. Shalaev et al. “Electromagnetic properties of smallparticle composites”. *Phys. Rep.*, 53:61–137, (1996).
- [38] M. Brust et al. “Some recent advances in nanostructure preparation from gold and silver particles: a short topical review. Colloids”. *M.Surf. A: Physicochem. Eng. Asp*, 202:175–186, (2002).
- [39] Dong Shou-An et al. ”Photochemical synthesis of colloidal gold nanoparticles”. *Mater. Sci. and Eng. B*, 140:153–159, (2007).
- [40] Hiroki Hiramatsu et al. ”A Simple Large-Scale Synthesis of Nearly Monodisperse Gold and Silver Nanoparticles with Adjustable Sizes and with Exchangeable Surfactants”. *Chem. Mater*, 16:2509–2511, (2004).
- [41] A. Balbuena et al. “Nonlocal nonlinear refractive index of gold nanoparticles synthesized by ascorbic acid reduction: comparison of fitting models”. *Journal of Modern Optics*, 61:S67–S72, (2014).
-

- [42] Kim JS et al. "Antimicrobial effects of silver nanoparticles". *Nanomedicine*, 16:2509–2511, (2004).
- [43] D Mandal et al. "The use of microorganisms for the formation of metal nanoparticles and their application". *Appl. Microbiol. Biotechnol*, 69:485, (2006).
- [44] Gardea-Torresdey J L et al. "Gold nanoparticles reduction by bioprecipitation from gold(III) solutions". *Journal of nanoparticles research*, 1:397, (1999).
- [45] H.J. Berchmans et al. "Biodiesel production from crude *Jatropha curcas* L. seed oil with a high content of free fatty acids". *Bioresour. Technol*, 99:1716–1721, (2008).
- [46] N.C.OmTapanes et al. "Transesterification of *Jatropha curcas* oil glycerides: theoretical and experimental studies of biodiesel reaction". *Fuel*, 87:2286–2295, (2008).