



Obtención y Análisis de Patrones de Difracción de Nanofluidos Usando Espectroscopía de Lente Térmica.

Por

María Alejandra Nieto Hernández

**Tesis presentada en cumplimiento de los requerimientos para obtener la
Licenciatura en ingeniería Física**

En la facultad de ingeniería de la Universidad Autónoma de Querétaro

Director: Dr. Jorge Luis Domínguez Juárez
Co-Director: Dr. Mario Alan Quiroz Juárez

La presente obra está bajo la licencia:
<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/deed.es>



CC BY-NC-ND 4.0 DEED

Atribución-NoComercial-SinDerivadas 4.0 Internacional

Usted es libre de:

Compartir — copiar y redistribuir el material en cualquier medio o formato

La licenciatario no puede revocar estas libertades en tanto usted siga los términos de la licencia

Bajo los siguientes términos:



Atribución — Usted debe dar [crédito de manera adecuada](#), brindar un enlace a la licencia, e [indicar si se han realizado cambios](#). Puede hacerlo en cualquier forma razonable, pero no de forma tal que sugiera que usted o su uso tienen el apoyo de la licenciatario.



NoComercial — Usted no puede hacer uso del material con [propósitos comerciales](#).



SinDerivadas — Si [remezcla, transforma o crea a partir](#) del material, no podrá distribuir el material modificado.

No hay restricciones adicionales — No puede aplicar términos legales ni [medidas tecnológicas](#) que restrinjan legalmente a otras a hacer cualquier uso permitido por la licencia.

Avisos:

No tiene que cumplir con la licencia para elementos del material en el dominio público o cuando su uso esté permitido por una [excepción o limitación](#) aplicable.

No se dan garantías. La licencia podría no darle todos los permisos que necesita para el uso que tenga previsto. Por ejemplo, otros derechos como [publicidad, privacidad, o derechos morales](#) pueden limitar la forma en que utilice el material.



Obtención y Análisis de Patrones de Difracción de Nanofluidos Usando Espectroscopía de Lente Térmica.

Por

María Alejandra Nieto Hernández

**Tesis presentada en cumplimiento de los requerimientos para obtener la
Licenciatura en ingeniería Física**

En la facultad de ingeniería de la Universidad Autónoma de Querétaro

Presidente: Dr. Jorge Luis Domínguez Juárez
Secretario: Dr. Mario Alan Quiroz Juárez

Sinodal: Dra. María Lucero Gómez Herrera
Sinodal: Dr. Rafael Quintero Torres
Sinodal: Mtra. Miriam Zagoya González

Declaración de originalidad

Declaro que la totalidad del trabajo contenido en esta tesis es de mi autoría, que soy el único autor, que su reproducción y publicación por parte de la Universidad Autónoma de Querétaro no infringirá ningún derecho de terceros y que no lo he presentado previamente, ni total ni parcialmente, para obtener ninguna cualificación.

Nombre: María Alejandra Nieto Hernández.

Fecha: Mayo 2025, Santiago de Querétaro, México.

Abstract

The diffraction patterns produced by the interaction of laser radiation on nanofluids are investigated. These nanofluids are actually nanoparticles suspended in water, synthesized using the laser ablation technique. The optical response of the laser within the nanofluid results in the formation of diffraction patterns, which are observed using the thermal lens spectroscopy technique. It has been shown that the analysis of the optical response with this technique has opened the door to investigate the thermal properties of liquids. This method has multiple practical uses ranging from the characterization of materials to applications in biomedicine or analytical chemistry. In this work we show the optical technique to observe the well-defined diffraction patterns of nanofluids of different materials. The experimental methodology was based on the selection of stable nanofluids, which were irradiated with a laser source, the absorption of a certain part of the incident radiation generates a refractive index gradient that acts as a negative thermal lens. This phenomenon exhibits highly defined diffraction patterns that can be considered as a localized thermal lens fingerprint of the same. Being a non-invasive technique, it can be effective in characterizing nanofluids, even depending on their concentration. In general, this thesis achieved three main contributions: stable synthesis of some nanofluids, generation of diffraction patterns using the thermal lens spectroscopy technique, and finally the development of methodologies for image processing in which we addressed the challenges of their analysis. The research was carried out in the Optics and Photonics Laboratory of the Center for Applied Physics and Advanced Technology (CFATA) at UNAM, Juriquilla campus.

Palabras clave: Laser, Nanofluidic Diffraction, Thermal Lens Spectroscopy.

Resumen

Se investigan los patrones de difracción producidos por la interacción de radiación láser sobre nanofluidos. Dichos nanofluidos son en realidad nanopartículas suspendidas en agua, sintetizadas mediante la técnica de ablación láser. La respuesta óptica del láser dentro del nanofluido da lugar a la formación de patrones de difracción, los cuales se observan empleando la técnica de espectroscopía de lente térmica. Se ha demostrado que el análisis de la respuesta óptica con esta técnica ha abierto la puerta para investigar las propiedades térmicas de líquidos. Este método tiene múltiples usos prácticos que van desde la caracterización de materiales hasta las aplicaciones en biomedicina o química analítica. En este trabajo, mostramos la técnica óptica para observar los patrones de difracción bien definidos de los nanofluidos de diferentes materiales. La metodología experimental se basó en la selección de nanofluidos estables, los cuales fueron irradiados con una fuente láser. La absorción de cierta parte de la radiación incidente genera un gradiente del índice de refracción que actúa como una lente térmica negativa. Este fenómeno registra patrones de difracción altamente definidos que se puede considerar como una huella de lente térmica localizada de los mismos. Al ser una técnica no invasiva, esta puede ser efectiva para caracterizar nanofluidos, incluso dependiente de su concentración. En general, en los resultados de esta tesis se lograron tres contribuciones principales: síntesis estables de algunos nanofluidos, generación de patrones de difracción mediante la técnica de espectroscopia de lente térmica y, finalmente el desarrollo de metodologías para el procesamiento de imágenes en las cuales enfrentamos la problemática del análisis de las mismas. La investigación se llevó a cabo en el laboratorio de óptica y fotónica del Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada (CFATA) de la UNAM campus Juriquilla.

Palabras clave: Láser, Difracción de Nanofluidos, Espectroscopia de Lente Térmica.

Dedicatoria

A la vida, por brindarme ser parte de una familia maravillosa, que me apoya y escucha. A cada persona que he encontrado en mi caminar, que no solo son parte de la historia de mi vida, sino que me apoyaron a descubrir lo que soy.

Agradecimientos

"Lo que sabemos es una gota de agua; Lo que ignoramos es un océano."

"Si yo tuve la suerte de lograr algo, esto se debe solo a que me apoye en hombros de gigantes"
(Isaac Newton)

A lo largo de mi vida, he aprendido bastantes cosas, pero nunca serán las suficientes. En un mundo tan lleno de misterios, existirá más de una pregunta a la cual dar respuesta.

Si logré desarrollar esta tesis es porque caminé a hombros de gigantes, quienes me brindaron no solo las herramientas para lograrlo, sino también su apoyo, tiempo, conocimiento y sabiduría.

Agradezco principalmente a mi familia, en especial a mis padres: Lucía y Remigio, por brindarme la oportunidad para llevar a cabo mis estudios, por preocuparse en todo momento por mi bienestar, por sus consejos y por su amor incondicional; A mamá, por enseñarme el significado de la perseverancia; A papá por

A mis hermanos: Carlos (quien me forjó los buenos valores y será mi mejor ejemplo a seguir), Eduardo (quien ha sido mi filósofo mas cercano y quien me persuadió a la buena música), Karen (quien me enseñó el poder de la literatura), Pilar y Andrea (quienes además de hacerme reír, son mi ejemplo de fortaleza). A mis sobrinos: Ethan e Ian, por no dejar apagar en mí la curiosidad en cada una de sus ocurrentes preguntas.

A mi asesor, el Dr. Jorge Luis Juarez Dominguez, le agradezco principalmente por brindarme todas las herramientas: Conocimientos, tiempo, apoyo económico, etc. para estar en el laboratorio y aprender lo que pudiera en del área, por

mostrarme la importancia y el sentido de la investigación responsable.

Al Dr. Mario Alan Quiroz, al Dr. Rafael Quintero y al Dr. Jesus Valdez, por compartirme sus conocimientos y por estar siempre dispuestos a escuchar y resolver mis dudas, por hacerme ver mas alla.

A mis compañeros de carrera, por compartir conmigo tantos momentos felices y por hacerme ver con sus acciones que aun existen buenas personas que pueden mejorar al mundo.

A mis maestros de carrera, por brindarme las bases para mi desarrollo profesional.

Índice general

Declaración	i
Abstract	ii
Resumen	iii
Índice de figuras	xi
Índice de cuadros	xvi
Nomenclatura	xvii
1.. Introducción	1
2.. Antecedentes	4
2.1.. Procesos ópticos participantes	5
2.1.1.. Reflexión	5
2.1.2.. Refracción	5
2.1.3.. Absorción	6
2.1.4.. Dispersión	6
2.1.5.. Difracción	7
2.1.6.. Polarización	7
2.2.. Coeficientes Ópticos	8
2.2.1.. Índice de refracción	8
2.2.2.. Coeficiente de reflexión	9
2.2.3.. Coeficiente de Transmisión	9
2.2.4.. Coeficiente de absorción	9
2.3.. Técnicas ópticas de caracterización: espectroscopia.	10
2.3.1.. Interferometría	12

2.3.2.. Espectrofotometría de absorbancia	13
2.4.. Nanopartículas (NP)	13
2.4.1.. Propiedades físicas de las NPs	14
2.4.2.. Propiedades ópticas de la Nanopartículas	14
2.5.. Nanofluidos	19
2.5.1.. Técnicas de síntesis de nanopartículas	19
2.6.. Espectro supercontinuo	20
2.7.. Láseres pulsados	20
2.8.. Técnicas de procesamiento de imágenes	21
2.8.1.. Segmentación	23
2.8.2.. Análisis morfológico	24
3.. Hipótesis	29
4.. Objetivos	30
4.1.. Objetivo General	30
4.2.. Objetivos Específicos	30
5.. Metodología	31
5.1.. Síntesis de Nanofluidos	31
5.2.. Preparación de concentraciones	36
5.3.. Espectroscopia de Lente Térmica	37
5.4.. Estabilidad de NP's	40
5.5.. Caracterización de NP's por UV-vis	42
5.5.1.. Absorción de NP's con Sistema de lente térmica	43
5.6.. Procesamiento de imágenes	43
5.6.1.. Análisis morfológico	44
6.. Resultados y Discusión	49
6.1.. Síntesis de NPs por ablación	49
6.2.. Estabilidad	50
6.3.. Caracterización NPs por absorción UV-Vis	52
6.4.. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	54

6.5.. Espectroscopia de lente térmica	56
6.5.1.. Potencia promedio, Absorción y transmisión de Nano- fluidos	59
6.6.. Procesamiento de Imágenes de difracción	66
6.6.1.. Análisis áreas de patrones térmicos	68
6.6.2.. Análisis morfológico de patrones térmicos	70
7.. Conclusiones	74
7.1.. Sobre la Síntesis de NPs por ablación	77
7.2.. Sobre la caracterización de las nanopartículas por UV-VIS y SEM	77
Bibliografía	79
A.. Código de Análisis de imágenes por método morfológico en Lenguaje MATLAB	84
B.. Código de Análisis de imágenes por método adaptativo en lenguaje Python	86

Índice de figuras

2.1.. Formación de punto luminoso (punto de Aragó) sobre la sombra de un objeto circular, debido a el fenómeno de interferencia constructiva de la luz (Elaboración propia).	7
2.2.. Teoría de Mie usada para calcular las secciones transversales ópticas de nanopartículas esféricas de un solo material, para el caso del Oro, 31 nm, para el caso de la plata, 30 nm, y para el silicio 150 nm [1]. La sección transversal de extinción total es proporcional a la densidad óptica de una muestra medida por espectroscopia UV-VIS. La sección transversal de extinción es la suma de las sección transversal de absorción y la sección transversal de dispersión.	17
2.3.. Representación de pulsos de energía un láser	21
2.4.. Representación gráfica de los cuatro pixeles vecinos del pixel p ($N_4(p)$). [2]	26
2.5.. Representación gráfica de los cuatro vecinos diagonales del pixel p , $N_D(p)$	27
2.6.. La unión entre los vecinos $N_4(p)$ y los vecinos $N_D(p)$, forman los 8-vecinos de p , $N_8(p)$	27
2.7.. Dependiendo de que vecinos estén considerados, respecto a los pixeles p y q , pueden estar en el Camino 4- Conectados y 8 - Conectados, que generan 4 objetos y 2 objetos respectivamente [2]	28
5.1.. El diámetro del haz tiene un comportamiento hiperbólico, donde los vértices de las hipérbolas representan la cintura del haz W_0 , la <i>distancia de Rayleigh</i> (Z_0) es la distancia medida desde la cintura del haz [3].	34

5.2.. Se pesaron las obleas de los materiales antes de ser ablacionadas y después de haber sido ablacionadas. La diferencia de pesos nos da como resultado el material removido de cada oblea [Imagen creada con el software bioRender].	35
5.3.. Representación gráfica de las concentraciones de los nanofluidos de <i>Au</i> , <i>Ag</i> y <i>Si</i> [Imagen creada con el software BioRender] . . .	37
5.4.. Arreglo experimental para la espectroscopia de lente térmica. Láser de excitación con longitud de onda de 1040 nm de 300 femtosegundos. El haz gaussiano se focaliza con la lente (L1) a un cristal de zafiro (SC) para generar luz blanca que se propaga con el haz de excitación. Los dos haces propagados de luz IR y Visible se coliman con la lente L2 y se usa una placa de media longitud de onda (M-WP) con un polarizador (PBS) para controlar la potencia a la salida del polarizador. Se usa la lente L3 para focalizar los haces que interaccionan directamente con la celda de cuarzo (QC) que contiene el nanofluido. Para la medida de patrones de difracción se observa la imagen termica en el panel(screen) y se toma una foto con la camara EOS-M50 [4]. . .	39
5.5.. Representación gráfica del proceso aglomeración y sedimentación de las NPs [Imagen hecha con el software bioRender]	40
5.6.. Principio de funcionamiento de un espectrómetro básico.	41

5.7.. Arreglo experimental para la espectroscopia de lente térmica. Láser de excitación con longitud de onda de 1040 nm de 300 femtosegundos. El haz gaussiano se focaliza con la lente (L1) a un cristal de zafiro (SC) para generar luz blanca que se propaga con el haz de excitación. Los dos haces propagados de luz IR y Visible se coliman con la lente L2 y se usa una placa de media longitud de onda (M-WP) con un polarizador (PBS) para controlar la potencia a la salida del polarizador. Se usa la lente L3 para focalizar los haces que interaccionan directamente con la celda de cuarzo (QC) que contiene el nanofluido. Para la medida de potencia se mide la potencia con el sensor de referencia (S1) y la potencia después de la celda que contiene el nanofluido con el sensor S2.	43
5.8.. Algoritmo desarrollado en Matlab para la obtención de características de los elementos del patrón de difracción [elaboración propia]	48
6.1.. Nanofluidos de <i>Au, Ag, Si, Pt</i> y <i>V</i>	50
6.2.. Medida de transmitancia de las NP's ' <i>Pt</i> ' en medio acuoso para obtener la estimación de tiempo de precipitado de las mismas.	51
6.3.. Medida de transmitancia de las NP's ' <i>Ag, Au, Si</i> ' en medio acuoso para observar estabilidad de las mismas. Se evaluó usando el pico máximo de transmitancia respecto al agua a una longitud de onda de 720 nm.	52
6.4.. Medida de UV-VIS dde diferentes nanofluidos ' <i>Ag, Au, Si</i> ' en medio acuoso para observar estabilidad de las mismas. Se evaluó usando el pico máximo de transmitancia respecto al agua a una longitud de onda de 720 nm. Teroria de Mie simulada en recuadro azul usando valores de nanoparticulas de tamaño, 31 nm para Au y Ag, mientras que para las nanopartículas de Silicio es de 130 nm	53

6.5.. Se generaron imágenes de alta resolución con un Microscopio Electrónico de Barrido para observar las nanopartículas de los nanofluidos. Estas nanopartículas son producidas por ablación Láser en agua con obleas de (a)'Ag'; (b)'Au' y (c)'Si'. Para la preparación de la muestra llevada al microscopio, gotas de nanofluido que contenían las nanopartículas se depositaron en una superficie de silicio cristalino, la cual estaba sobre una placa de calentamiento a 70ºC para evaporar el agua. Se depositaron varias gotas hasta observar su contraste.	55
6.6.. Las matrices de imágenes de patrones de difracción de NP's 'Au', 'Ag' y 'Si' en medio acuoso en diferente concentración y potencia, siendo C_0 la concentración más alta y P_1 la potencia más alta respectivamente.	58
6.7.. Valores de la potencia de entra (IN) medidos con la sonda S_1 y valores de la potencia de salida (OUT) medidos con la sonda S_2 para cada una de las cuatro concentraciones de: Au, Ag y Si, gráficas (a),(b) y (c) respectivamente	60
6.8.. Se observan los valores de la transmitancia de los materiales Ag, Au y Si. La cantidad de potencia de salida para el Si y la Ag, son muy similares, casi perceptibles. Siendo como era de esperarse, que el Au sea el material mas absorbente, registrando el valor mas bajo de transmitancia cuyo valor es aproximadamente 0.065	62
6.9.. Cuantificación de los valores de la absorbancia (a) y transmitancia (b) del nanofluido de Au en sus cuatro concentraciones realizando una comparación con el valor de la absorbancia y transmitancia del cuarzo y del agua MQ.	63
6.10..Gráfica de los valores cuantificados de la absorbancia (a) y transmitancia (b) del nanofluido de Ag en sus cuatro concentraciones, realizando una comparación con el valor de la absorbancia y transmitancia del cuarzo y del agua mQ	64

6.11..Gráfica de los valores cuantificados de la absorbancia (a) y trans-	
mitancia (b) del nanofluido de <i>Si</i> en sus cuatro concentraciones,	
realizando una comparación con el valor de la absorbancia y	
transmitancia del cuarzo y del agua destilada.	65
6.12..Imágenes para guiar el ojo del análisis de los patrones térmicos.	
El área por numero de pixeles de cada anillo observado en	
los patrones de difracción. Cada área esta identificada desde el	
centro hacia el área mayor seguida desde el área brillo 1, hasta	
el 3. Se uso la imagen de los anillos de la concentración C2 a la	
potencia 3 del nanofluido de Au.	67
6.13..Imágenes para ejemplificar el análisis de los patrones térmicos	
por material a una concentración cero pero a diferentes valores	
de potencia(P1 la potencia promedio mayor y P4 la potencia	
promedio mas baja). Se puede observar el área binarizada por	
numero de pixeles de cada anillo observado en los patrones de	
difracción.	69
6.14..Lo mismo que la imagen 6.13 pero con la binarización invertida	70
6.15..Imágenes obtenidas con el tratamiento morfológico, usando	
un umbral (threshold= 0.1529). Se percibe la disminución de	
ruido en comparación con la técnica de análisis por áreas usando	
funciones del lenguaje python	71
6.16..Cuantificación de pixeles de los elementos conectados (áreas de	
anillos brillosos) de los patrones de difracción en la concentra-	
ción $C_2 = 1/4 C_0$ la potencia $P_3 = 206 mW$ de los nanofluidos	
de <i>Ag</i> , <i>Au</i> y <i>Si</i> , comparando con la cuantificación de las áreas del	
agua.	72

Índice de cuadros

2.1.. Variación de la relación área de superficie: volumen (s) en función del tamaño de la nanopartícula [5]	15
5.1.. Características de operación del Láser de femtosegundos <i>Spirit-One</i> del fabricante <i>Spectra Physics</i>	31
5.2.. Valores de frecuencia, periodo, energía y potencia promedio calculados para realizar la ablación de las obleas de los metales. La frecuencia de operación del láser f_l es de 200 KHz , una potencia de salida de 8 W y pulso de energía de 40 μJ ,	32
5.3.. Calculo de material removido al finalizar ablación.	35
5.4.. Preparación de concentraciones de Au, Ag, Si y Pt.	36
5.5.. Especificaciones del espectrómetro empleado para medir transmitancia o absorbancia.	42
5.6.. Descripción de las operaciones ' <i>clear</i> ', ' <i>tin</i> ', <i>Spur</i>	47

Nomenclatura

Variables y funciones

$I(z)$	Función de intensidad de salida respecto a la distancia z .
n	índice de refracción.
T	Transmitancia.
α	Absorbancia.
R	Reflectividad.
Z_0	Distancia de Rayleigh
λ	Longitud de onda
E	Energía
T	Periodo
f	Frecuencia

Abreviaturas y Siglas

CC	Componentes conectados.
CS	Espectro continuo
NP	Nanopartículas
PVP	Polivinilpirrolidona

Capítulo 1

Introducción

Durante la última década, los nanofluidos han recibido especial atención para su utilización tanto en la industria energética, química, petroquímica y muy recientemente en medicina [6]. Siendo la industria energética una de las primeras interesadas, pues al añadir nanopartículas a un fluido termo-portador, que generalmente es agua, produce un incremento en la eficiencia de los sistemas que requieren un aporte de calor, esto debido a la conductividad térmica que poseen las mismas [7]. En la industria química y petroquímica, los nanofluidos han sido usados como catalizadores [8]. En medicina, el uso de nanopartículas de oro, plata y platino ha ayudado a la creación de antisépticos, diagnósticos y hasta tratamiento de células cancerosas [9].

Un nanofluido es un fluido al que se le añaden partículas de tamaño nanómetro por diversos métodos de dispersión. Dependiendo de la naturaleza de la nanopartícula que se encuentre en el fluido, las propiedades termo-físicas y ópticas cambian. Para estudiar los nanofluidos se han utilizado técnicas fotónicas con fuentes de luz láser y luz incoherente como la luz blanca [10]. La interacción de la luz con nanofluidos puede dar información de su dinámica energética. En el caso de una fuente de luz blanca incoherente, como la luz solar, induce ciclos térmicos auto-sincronizados, [11], [12], [13]. Esta demostración ilustra nuevos métodos de almacenamiento, transferencia y recolección de energía que no alterarán el ciclo natural del carbono de la vida.

Los nanofluidos acuosos de referencia que el grupo de trabajo ha usado anteriormente fueron a partir de nanopartículas de oro y plata del fabricante Nanocomposix. En el caso de oro fueron nanopartículas de 80 nm recubiertas con polivinilpirrolidona (PVP), con una concentración de 0.05 mg/ml . Un nanofluido fue preparado con una quinta parte de este nanofluido de referencia y las

cuatro quintas partes restantes son una mezcla de un disolvente orgánico prótico (metanol, etanol o isopropanol) o aprótico (acetona o acetonitrilo) y agua desionizada como solvente base. Este nanofluido se estudió con luz pulsada láser con polarización horizontal, con una duración de pulso de 2 ps , longitud de onda de $\lambda = 532\text{ nm}$, potencia media de 300 mW , a una frecuencia de repetición de pulso de 1 MHz y con un diámetro de haz de 0.9 mm . Esta luz se propaga a través de una cubeta de cuarzo de 1 cm que contiene el nanofluido.

Cuando se usan nanopartículas metálicas en medio acuoso también se ha observado dinámicas interesantes como las oscilaciones tanto con luz láser como con lámparas incoherentes. Estas oscilaciones o ciclos térmicos auto-sincronizados se pueden producir cuando una fuente de luz de xenón incoherente continua de baja potencia promedio (1.3 W) con un haz de 1.4 mm roza el menisco de nanofluidos de plata. Para esto se consideran nanopartículas de plata de referencia acuosa que contienen un 20 % de nanofluido preparado (partes iguales de nanoesferas de 60 nm recubiertas de PVP, nanoplaquetas resonantes de 650 nm y nanoplaquetas resonantes de 750 nm , 0.05 mg/ml de fabricante Nanocomposix) con un 40 % de isopropanol y un 40 % de agua desionizada [10].

También, en el grupo de trabajo se han fabricado nanomateriales para la producción de nanofluidos por ablación láser [14]. Un aspecto importante es que las nanopartículas no tienen recubrimiento, es decir son nanomateriales donde su superficie interacciona directamente en un ambiente acuoso. Esta tesis tuvo como objetivo de investigación producir nanopartículas de diferentes materiales, pero destacamos los de plata (Ag), oro (Au), silicio (Si) y platino (Pt) por el método de ablación láser sin recubrimiento.

Dentro del grupo de trabajo, también se ha desarrollado la técnica de espectroscopía de lente térmica, la cual nos permite comprender cómo los líquidos y la luz interactúan entre sí. Exploramos como una consecuencia natural de investigación, el efecto de esta técnica al estudiar los nanomateriales en líquidos. Por medio de la interacción luz-líquido, se obtienen patrones de difracción, los cuales presentan cambios de acuerdo a la concentración, tamaño y tipo de

solvente [10], [12], [4].

Finalmente combinando nuestra fabricación con el estudio de patrones generados por la técnica anterior, y con ayuda de algoritmos de procesamiento de imágenes, se analizan cambios de los patrones de difracción para obtener información indirecta de las propiedades ópticas y termo físicas de los nanofluidos [15], [16].

** Nanofluido:*

Es un líquido al que se le han añadido nanopartículas muy pequeñas, por lo que quedan suspendidas. El tamaño de estas nanopartículas están por debajo de los 100 nanómetros y pueden ser de cualquier material, incluidas por ejemplo del tipo metálicas, óxidos, semiconductores, etc. *En esta tesis nos enfocamos en nanofluidos acuosos de nanopartículas de Oro, Plata, Platino y Silicio producidas por ablación Láser*

Ablación Laser en líquidos:

Para la producción de las nanopartículas en sistemas acuosos antes mencionadas se uso la técnica de ablación láser en líquidos (LAL) que surgió como una alternativa eficiente y limpia para la síntesis de nanofluidos, sin la necesidad de aditivos ni reactivos externos. De esta manera, la técnica LAL es ideal para estudiar las propiedades de las nanopartículas en suspensión, libres de interferencias químicas.

Caracterización de nanofluido por espectroscopia de lente térmica:

Espectroscopia de lente térmica consiste en la excitación lumínica de una muestra líquida dando lugar a un calentamiento local que se manifiesta como una lente térmica. Se estudian propiedades que incluyen absorbancia, densidad, coeficiente termo óptico, capacidad calorífica y conductividad térmica; este efecto fototérmico tiene varios usos en ramas que van desde la caracterización de materiales hasta biomedicina o química analítica

Capítulo 2

Antecedentes

La interacción de la luz con la materia engloba un gran número de fenómenos que pueden ser estudiados desde las leyes de la física clásica hasta la electrodinámica cuántica. El término “interacción” alude a que la materia y la luz son dos entidades diferentes que influyen una sobre otra [17]. Esta tesis alude a entender como interacciona la luz con líquidos y de los efectos y procesos ópticos manifestados.

Los experimentos demuestran que cuando la luz interactúa con líquidos, representando el líquido como un bloque con índice de refracción, que es un objeto varias veces mayor que la longitud de onda de la luz, dicha luz viaja en línea recta y actúa como un rayo atravesando el bloque. Una aproximación diría que las características ondulatorias no son pronunciadas en esas situaciones dado que la longitud de onda de la luz visible es inferior a una micra, comparado con un centímetro cúbico de líquido, por lo que actúa como un rayo. [18].

La luz puede cambiar de dirección cuando encuentra estos objetos con diferente índice de refracción, al pasar de un material a otro o al experimentar cambios de densidad del material. Los procesos ópticos simples presentan dos leyes que rigen el cambio de dirección de la luz cuando ésta interactúa con la materia. Se trata de la ley de reflexión, para situaciones en las que la luz se refleja en la materia, y la ley de refracción, para situaciones en las que la luz atraviesa la materia. En el caso de los fenómenos como la difracción y la polarización, estas se explican perfectamente con la naturaleza ondulatoria. Las desviaciones pueden ser proporcionales a la longitud de onda y la variación de la desviación de la luz es proporcional al del índice en el eje propagado, como en el caso de la birefringencia. Para el caso de difracción, los ordenes de difracción observados producidos por una rendija en el campo lejano depende de las interferencias

constructivas y destructivas [19].

2.1. Procesos ópticos participantes

La luz interactúa con la materia de muchas formas distintas y su respuesta cuando se manifiesta o responde de forma natural en el espectro visible, puede ser vista por nuestros ojos. Así como algunos metales los vemos reflejantes brillantes, o el vidrio transparente, algunos líquidos sin color son vistos también transparentes. Otros líquidos, como la leche, tiene apariencia blanca porque la luz incidente se dispersa en todas direcciones.

En general, las propiedades ópticas observadas en los materiales se han aproximado más fácilmente con los rayos ópticos al estado sólido, por su estabilidad y una aproximación sencilla sin considerar fenómenos no lineales. Aunque los fenómenos ondulatorios también se aproximan como fuentes esféricas, las propiedades más sencillas de ambas aproximaciones se pueden clasificar en un pequeño número de fenómenos generales que se listan a continuación [20].

2.1.1. Reflexión

La reflexión de la luz es el proceso por el cual parte de la luz incidente en un medio cambia de dirección. La ley de reflexión establece que el ángulo de reflexión θ_r es igual al ángulo de incidencia θ_i y se miden con respecto a la perpendicular a la superficie en el punto donde incide el rayo. Al tratarse de una superficie rugosa, la luz incide en distintas partes de la superficie con ángulos diferentes, y se refleja en muchas direcciones o se difumina [18].

2.1.2. Refracción

La refracción causa que la velocidad de la luz que se propaga en el medio sea más pequeña que en el espacio vacío. Esta reducción de la velocidad permite que los rayos de luz se doblen en las interfaces descritas por la ley de refracción de Snell. La refracción, por sí misma no afecta la intensidad de la luz conforme se propaga. El cambio de dirección de un rayo de luz (llamado de manera general

curvatura) cuando pasa a través de sustancias de diferentes índices de refracción. La refracción es responsable de una gran variedad fenómenos ópticos, que van desde la acción desviadora de luz de las lentes hasta el atrapamiento de la luz representando la transmisión de datos a través de las fibras ópticas [18].

2.1.3. Absorción

La absorción ocurre durante la propagación de la luz si la frecuencia de la luz es resonante con las frecuencias de transición de los átomos en el medio [19]. En este caso, la naturaleza ondulatoria de la luz al ser nuevamente emitida por los átomos puede representar colisiones con perdidas no radiativas o interferencias destructivas en su dirección de propagación. Mientras que la absorción con el rayo, este será atenuado por impurezas o inhomogeneidades del medio conforme se va propagando. La transmisión del medio esta claramente relacionado con la absorción, porque la luz no absorbida será transmitida. Una absorción selectiva es la responsable de la coloración de algunos materiales [18].

2.1.4. Dispersión

El fenómeno de separación de las ondas de distinta frecuencia al atravesar un material es la dispersión, recordamos el arcoíris generado en un prisma a partir de un haz de luz blanca. La dispersión se produce siempre que la velocidad de la propagación de la luz depende de la longitud de onda, es decir, existe un índice de refracción para cada longitud de onda [18]. La dispersión es el fenómeno en el cual la luz cambia de dirección y posiblemente también su frecuencia después de interactuar con el medio. El número total de fotones es invariante, pero el número que va hacia adelante decrece porque la luz está siendo redirigida. Por lo tanto, la dispersión tiene el mismo efecto de atenuación que la absorción. La dispersión se llama elástica si la frecuencia de la luz dispersada es invariante, o in-elástica si la frecuencia cambia en el proceso. La diferencia en la energía de los fotones en un proceso de dispersión in-elástico tiene que ser tomado desde el medio si la frecuencia incrementa [21]

2.1.5. Difracción

Sobre la naturaleza de la luz aprendimos que debido al principio de Huygens, podemos imaginar un frente de onda como el equivalente a infinitas fuentes puntuales de ondas esféricas. Así, una onda procedente de una rendija puede comportarse, no como una onda, sino como un número infinito de fuentes puntuales. Estas ondas pueden interferir entre sí, dando lugar a un patrón de interferencia. Este fenómeno se llama difracción que es la curvatura de la onda al pasar sobre una abertura u obstáculo [21]. El punto de Aragó es una demostración a esta teoría ondulatoria. La demostración es que debe producirse un punto brillante en el centro debido a las fuentes puntuales ondulatorias de la superficie del objeto circular. En la siguiente figura 2.1 se muestra el experimento que se fundamenta siguiendo Huygens y que establece la óptica ondulatoria de la luz [22].

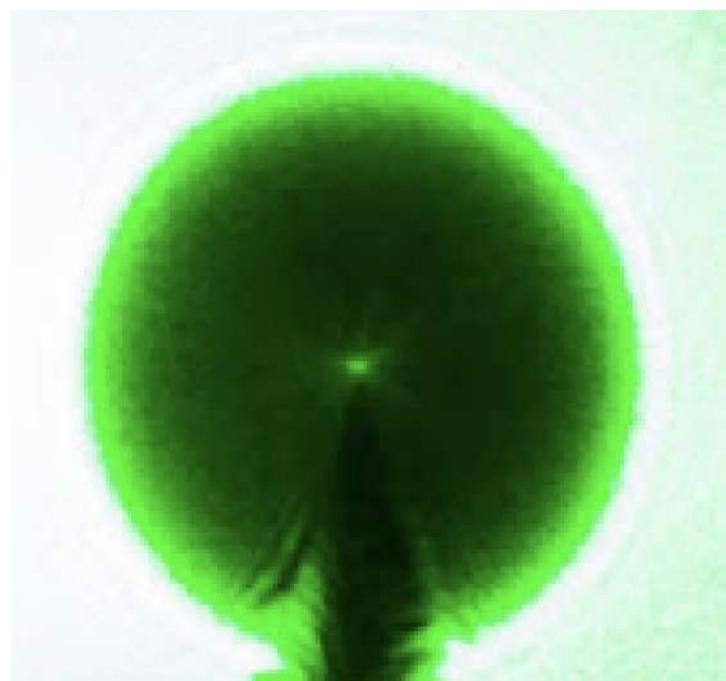


Figura 2.1: Formación de punto luminoso (punto de Aragó) sobre la sombra de un objeto circular, debido a el fenómeno de interferencia constructiva de la luz (Elaboración propia).

2.1.6. Polarización

Las oscilaciones de una onda polarizada tienen una dirección definida con respecto a la dirección de propagación de la onda. El Sol y muchas otras fuentes

de luz producen ondas que tienen los campos eléctricos en direcciones aleatorias. Se dice que esa luz es no polarizada. El uso de polarizadores, que están compuestos por átomos o moléculas alineadas, permite la propagación de la onda a una dirección predefinida, para que solo pueda pasar la luz con una polarización específica. El eje del polarizador es la dirección a lo largo de la cual el campo eléctrico estará orientado. Por lo tanto, el campo eléctrico estará orientado con un haz láser polarizado, que representa el control de la oscilación del campo [19].

2.2. Coeficientes Ópticos

Los fenómenos ópticos pueden ser cuantificados por parámetros que determinan las propiedades del medio en un nivel macroscópico [19].

2.2.1. Índice de refracción

La propagación del rayo a través de un medio transparente se describe por el índice de refracción n [19]. Este se define como la relación entre la velocidad de la luz en el vacío c respecto a la velocidad de la luz en el medio v , acorde como

$$n = \frac{c}{v} \quad (2.1)$$

El índice de refracción depende de la frecuencia del rayo de luz. En materiales transparentes incoloros como un contenedor con líquido acuoso, la dispersión es muy pequeña en la regiónpectral del rango visible.

Con el índice de refracción de cada líquido, a continuación se describen algunos fenómenos ópticos que aparecen con ayuda de los coeficientes de Fresnel, por lo que solo los recordamos en términos de potencia incidente, reflejada y transmitida.

2.2.2. Coeficiente de reflexión

Para describir la reflexión de una superficie se describe por el coeficiente de reflexión o reflectividad. Usualmente se representa con el símbolo R y esta definido como la relación entre la potencia reflejada respecto a la potencia incidente en la superficie. Si consideramos a una onda electromagnética consideramos la cantidad de radiación transmitida y reflejada [19].

2.2.3. Coeficiente de Transmisión

El coeficiente de transmisión o Transmisividad T se define así mismo como la relación entre la potencia transmitida y la potencia incidente. Si no hay absorción o dispersión [19], entonces por conservación de la energía deberíamos tener que :

$$R + T = 1 \quad (2.2)$$

Ahora bien, si parte de la energía es absorbida por el medio entonces aparecen los siguientes coeficientes.

2.2.4. Coeficiente de absorción

La absorción de la luz por un medio óptico es cuantificado por el coeficiente de absorción α . Este se define como la fracción de la energía absorbida por unidad de longitud del medio. Si el haz láser se propaga en la dirección z y la intensidad (potencia promedio óptica por unidad de área) en una posición dada en z es $I(z)$, entonces la disminución de la intensidad es proporcional al incremento del espesor dz que viene dada por

$$dI = -\alpha dz \times I(z) \quad (2.3)$$

Esto puede ser integrado para obtener la ley de **Lamber - Beer**

$$I(z) = I_0 e^{-\alpha z} \quad (2.4)$$

Donde, I_0 es la intensidad óptica inicial o incidente en $z = 0$. También, el

coeficiente de absorción, al igual que el índice de refracción, es una función importante de la frecuencia óptica, de modo que los materiales ópticos pueden absorber un color pero no otros. Estudiar las intensidades incidentes de luz y su dependencia de la frecuencia es una tarea de las técnicas ópticas de caracterización de los materiales. Para obtener una proporción de luz al salir del material, es decir, podemos saber que parte de la luz se pierde cuando pasa por el material [19].

2.3. Técnicas ópticas de caracterización: espectroscopia.

Gran parte de los conocimientos que tenemos de los materiales, en general fueron obtenidos a través del análisis de su respuesta al hacer incidir radiación en el rango del espectro electromagnético. Los avances que se tuvieron con el estudio de los espectros han permitido desarrollar artefactos o instrumentos capaces de distinguir entre respuestas de la materia al interaccionar con la luz. Es decir obtener información de la espectroscopia de absorción, reflexión, dispersión o emisión y transmisión. Con esta herramienta, podemos averiguar cambios dependientes de sus parámetros físicos tan importantes como la composición química, temperatura, presión, densidad, entre muchos otros [23]. Desde que en 1666 Isaac Newton logró interpretar correctamente el color como una propiedad intrínseca de la luz, al dispersar la luz visible sobre un prisma, observó que la luz está compuesta por la superposición de colores. Se atribuye a este fenómeno el nombre de “espectro”. El descubrimiento de Newton fue prácticamente ignorado por más de siglo y medio hasta que en 1800 el espectro infrarrojo fue descubierto por William Herschel colocando termómetros más allá del extremo rojo del espectro visible. Para 1801 Johann Ritter descubrió el espectro ultravioleta. En 1802 William Wollaston descubrió líneas oscuras que se generaban en el espectro del sol, y en 1814, Fraunhofer publicó los resultados de sus cuidadosas y detalladas observaciones del espectro solar, que mostraba 574 líneas oscuras [23]. El misterio del origen de las líneas oscuras fue finalmente desvelado en 1859, cuando los resultados de la investigación en el laboratorio de Kirchhoff y Bunsen fueron publicados. Mostraron que la

radiación de los átomos de un gas poseían un espectro con líneas brillantes en un fondo oscuro, y que el número y posición de estas líneas eran características cada material que emitía la luz. Por otro lado, también aparecía la radiación propia de sólidos y líquidos luminosos que poseían un espectro continuo. Los espectros atómicos se convertían en la "huella dactilar" del elemento, de tal forma que puede utilizarse para identificarlo [23]. En los últimos tiempos, la interacción de la luz láser como fuente monocromática, puede seleccionar un rangopectral definido y ha sido clave para el estudio de los materiales. Como por ejemplo, una herramienta de estudio con la lente térmica para el análisis de la radiación láser en el espectro visible o IR en los materiales líquidos, que puedan excitar a un compuesto absorbente y encontrar una respuesta termo-óptica a partir de sus propiedades físico-químicas [23].

Espectroscopia de lente térmica

La espectroscopia basada en el fenómeno de lente térmica consiste en la excitación lumínica de una muestra líquida absorbente dando lugar a un calentamiento local que se manifiesta como una lente térmica [24]. Un haz de prueba que la atraviesa permite determinar al coeficiente de absorción de la muestra [25]. La técnica de lente térmico con múltiples rayos de luz, consiste en excitar con una longitud de onda un compuesto absorbente disuelto o suspendido en un líquido con la radiación láser visible o IR, y detectar los cambios con otra longitud de onda. El aumento de temperatura de la muestra genera un gradiente de índice de refracción que genera la llamada lente térmica en la región irradiada [24]. La potencia de la lente, que está relacionada con la concentración del compuesto y potencia incidente, se mide determinando el desenfoque producido en un segundo haz, llamado de prueba, que atraviesa la muestra sin excitarla [26].

La distancia focal (f) de esta lente térmica se puede calcular de acuerdo con la siguiente ecuación (2.5)

$$\frac{1}{f} = -L \frac{d\eta}{dT} \frac{\partial^2 \delta T}{\partial^2 r} \quad (2.5)$$

Donde, r es la distancia al eje de propagación, L es la longitud del camino a través de la muestra excitada, δT es el cambio de temperatura respecto a la temperatura de la muestra sin excitar T_0 y el coeficiente $\frac{d\eta}{dT}$ es el cambio en el índice de refracción por unidad de cambio de temperatura. Por tanto, el valor del foco de la lente $1/f$ varía respecto a δT y depende del tiempo a través de $\frac{\partial^2 \delta T}{\partial^2 r}$. La variación de la temperatura sigue a su vez una dinámica regida por la ecuación de difusión en la que se considera una fuente de calentamiento localizado producido por la excitación láser [24]. A mayor intensidad la lente térmica cambia el índice de refracción y se produce difracción. Con los cambios provocados, se pueden obtener las propiedades ópticas y termo físicas de las muestras. Dichas propiedades incluyen absorbancia, densidad, coeficiente termo óptico, capacidad calorífica, conductividad térmica, entre otros; por lo que este efecto fototérmico tiene varios usos en ramas que van desde la caracterización de materiales hasta biomedicina o química analítica [27], [4].

2.3.1. Interferometría

La interferometría es una técnica óptica que nos permite obtener información de un determinado sistema basándose en la naturaleza ondulatoria de la luz y en el principio de interferencia. Esta técnica puede ser utilizada para determinar variaciones en el índice de refracción de los materiales, como el cambio de concentraciones de los nanofluidos [18].

La naturaleza ondulatoria de la luz se define por ser una combinación de campos eléctricos y magnéticos oscilantes perpendiculares entre sí y puede ser caracterizada por su amplitud, frecuencia y su fase.

La fase determina en qué parte de un ciclo de oscilación se encuentra el campo eléctrico. Mientras que una onda monocromática es aquella que tiene solo una longitud de onda (aproximadamente una frecuencia). El principio de superposición establece que cuando se tienen dos o más ondas se traslanan y la onda resultante es la suma de las ondas individuales. Este principio se basa en la linealidad de la ecuación de onda, lo cual significa que la ecuación de onda es aditiva [19]. Para dos ondas monocromáticas de la misma frecuencia e

intensidades I_1 e I_2 , la onda resultante es también una onda monocromática, la intensidad resultante es

$$I = I_1 + I_2 + 2\sqrt{I_1 I_2} \cos \phi \quad (2.6)$$

siendo $\phi = \phi_1 - \phi_2$ la diferencia de fases. El patrón de interferencia que se genera por dos ondas depende de la diferencia de fase entre las ondas. Si las ondas están en fase, la interferencia es constructiva y la onda resultante tiene una amplitud mayor. Si las ondas están fuera de fase, la interferencia de la onda resultante tiene una amplitud menor, incluida la posibilidad de interferencia destructiva. El último término de la ecuación describe la interferencia entre las dos ondas y puede tomar valores positivos o negativos, correspondientes a la interferencia constructiva o negativa [18].

2.3.2. Espectrofotometría de absorbancia

El fundamento de la espectrofotometría por absorbancia se debe a la capacidad de la materia para absorber ciertas longitudes de onda [20]. En espectroscopía de absorbancia se suele utilizar en las regiones del ultravioleta (UV, 195 - 420 nm), el visible (420 - 700 nm) y el infrarrojo (IR, 700 - 2500 nm) del espectro de radiación. Para las longitudes de onda de las radiaciones que un nanofluido puede absorber, la eficiencia con la que se absorben dependen de la estructura atómica y de las condiciones del medio (pH, temperatura, fuerza iónica, constante dieléctrica), por lo que dicha técnica constituye un valioso instrumento para la determinación y caracterización de nanopartículas en los sistemas acuosos [19].

2.4. Nanopartículas (NP)

La palabra *Nano-* se refiere a cosas muy pequeñas. Un nanómetro es una medida equivalente a una milmillonésima parte de un metro (10^{-9} metros). Las nanopartículas son partículas pequeñitas cuyo rango de tamaño es de 1-100 nanómetros. Las nanopartículas (NPs) pueden ser clasificadas de acuerdo a su

origen en: NPs de origen natural y NPs artificiales (fabricadas por el humano).

Las NPs que se fabrican se utilizan en una variedad muy amplia de áreas de la industria, [28]. En cuanto a las aplicaciones dentro de cuestiones energéticas, las NPs metálicas poseen propiedades ópticas interesantes. Como por ejemplo, este tipo de NPs han sido de gran utilidad para innovar en el desarrollo de photocatalizadores plasmónicos [8].

2.4.1. Propiedades físicas de las NPs

Diámetro, área de superficie y volumen

Las nanopartículas tienen propiedades únicas debido a su pequeño tamaño. Todas las nanopartículas, independientemente de sus componentes químicos, tienen relaciones áreas superficiales: volumen, s , extremadamente altas véase cuadro 2.1 . Por lo tanto, muchas de las propiedades físicas de las nanopartículas, como la solubilidad y la estabilidad, están dominadas por la naturaleza de la superficie de la nanopartícula [5].

$$s = \frac{A}{V} \quad (2.7)$$

Donde, s es la cantidad de área superficial A , por unidad de volumen, V .

Las interacciones o reacciones químicas que se dan entre diferentes materiales ocurren entre las moléculas o átomos que se encuentran sobre la superficie de las mismas. Es por ello que el valor de s toma mucha relevancia.

2.4.2. Propiedades ópticas de la Nanopartículas

Los nanomateriales presentan una variedad de propiedades ópticas inusuales e interesantes, que pueden diferir significativamente de las propiedades que presenta el mismo material en masa. Al controlar cuidadosamente el tamaño, la forma y la funcionalidad de la superficie de las nanopartículas, se puede generar una amplia gama de efectos ópticos con muchas aplicaciones útiles. Se puede crear una respuesta óptica en un nanomaterial a través de varios mecanismos

Cuadro 2.1: Variación de la relación área de superficie: volumen (s) en función del tamaño de la nanopartícula [5]

Diámetro de la nanoesfera (nm)	Área de superficie (nm ²)	Volumen (nm ³)	Relación área de superficie : volumen
5	785.40	654.50	1.200
10	3141.59	5235.99	0.600
15	7068.58	17671.46	0.400
20	12566.37	41887.90	0.300
25	19634.95	81812.31	0.240
30	28274.33	141371.67	0.200
35	38484.51	224492.98	0.171
40	50265.48	335103.22	0.150
45	63617.25	477129.38	0.133
50	78539.82	654498.47	0.120
55	95033.18	871137.46	0.109
60	113097.34	1130973.36	0.100
65	132732.29	1437933.14	0.092
70	153938.04	1795943.80	0.086
75	176714.59	2208932.33	0.080
80	201061.93	2680825.73	0.075
85	226980.07	3215550.98	0.071
90	254469.00	3817035.07	0.067
95	283528.74	4489205.00	0.063
100	314159.27	5235987.76	0.060
105	346360.59	6061310.33	0.057

diferentes, dependiendo del tamaño, la composición y la disposición del nanomaterial, y cada método puede brindar ciertos beneficios según la aplicación de destino [29] [28].

Nanomateriales Plasmónicos

Las propiedades ópticas de las nanopartículas de algunos metales como: el oro, la plata y de semiconductores, se debe a su fuerte interacción con la luz. Esta interacción se produce porque los electrones de conducción de la superficie para el metal experimentan una oscilación colectiva cuando son excitados por la luz en longitudes de onda específicas [30]. Esta oscilación se conoce como resonancia plasmónica de superficie (SPR) y hace que las intensidades de absorción y dispersión de estas nanopartículas sean mucho

mayores que las de las nanopartículas no plasmónicas de tamaño idéntico. Las propiedades de absorción y dispersión de las nanopartículas plasmónicas se pueden ajustar controlando el tamaño de la partícula, la forma y el índice de refracción local cerca de la superficie de la partícula [31].

Color en nanofluidos

El color los nanofluidos sobre la que incide un rayo de luz blanca (en la que están presentes todas las longitudes de onda en el espectro visible 400-700 nm); si la nanopartícula absorbe alguna longitud de onda (color), cambiará el color de la misma y el color de la luz transmitida [32].

La longitud de onda absorbida es aquella, cuya energía hace que el plasmón de la superficie de la nanopartícula vibre a la misma longitud de onda. La longitud de onda del conjunto de electrones de la superficie (plasmón) se puede variar con el tamaño y la forma de la nanopartícula [30].

Dispersión, absorción y extinción

Cuando la luz incide sobre una nanopartícula, puede dispersarse o absorberse. A la suma de la Dispersión y la Absorción se denomina Extinción. Las nanopartículas se encuentran en un régimen de tamaño en el que una fracción de luz se dispersa o se absorbe y puede variar en gran medida según el diámetro de la partícula. Para diámetros inferiores a 20 nm, casi toda la extinción se debe a la absorción. En tamaños mas grandes de los 100 nm, la extinción se debe principalmente a la dispersión. Al diseñar una partícula con un diámetro mayor o menor, se puede lograr la cantidad óptima de una relación dispersión y absorción. Otro subproducto es la agregación de nanopartículas, es decir que se puede aumentar el tamaño efectivo con un grupo de ellas, de esta relación entre el tamaño y la absorción/dispersión, es lo que da como resultado un aumento de la dispersión. Un ejemplo es la razón por la que las partículas de sílice de 20 nm de diámetro son transparentes en solución, pero las suspensiones de partículas de sílice de 20 nm secas (agregadas) tendrán un color blanco lechoso [33].

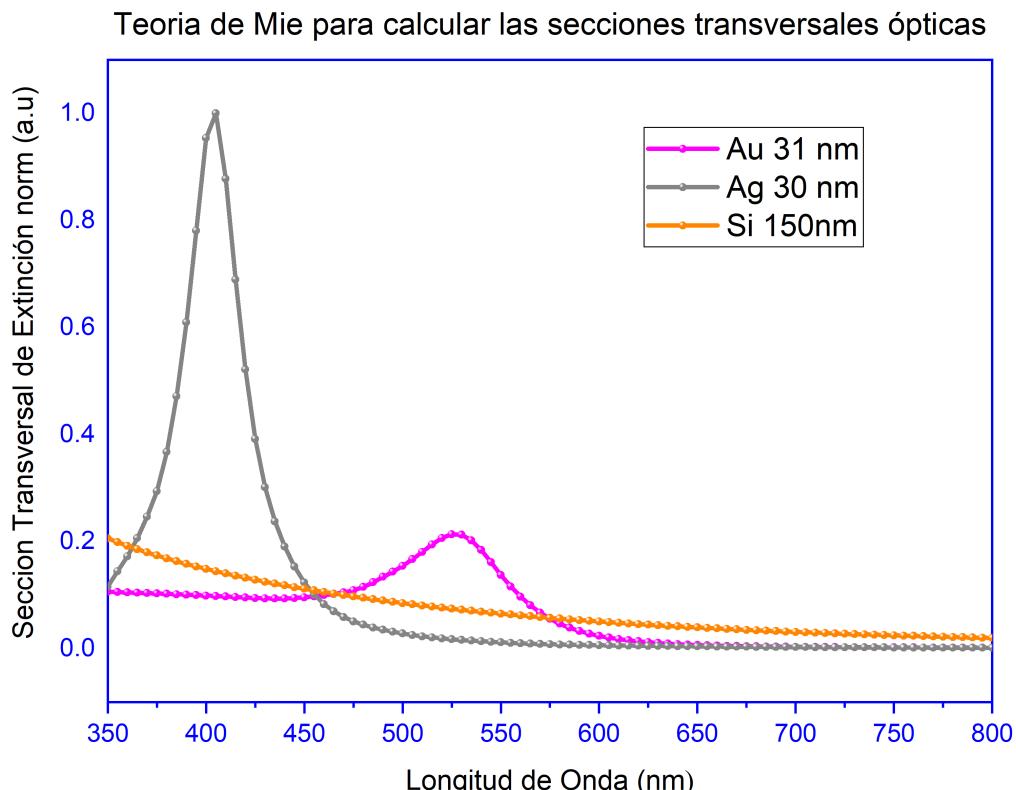


Figura 2.2: Teoría de Mie usada para calcular las secciones transversales ópticas de nanopartículas esféricas de un solo material, para el caso del Oro, 31 nm, para el caso de la plata, 30 nm, y para el silicio 150 nm [1]. La sección transversal de extinción total es proporcional a la densidad óptica de una muestra medida por espectroscopia UV-VIS. La sección transversal de extinción es la suma de las sección transversal de absorción y la sección transversal de dispersión.

Tamaño y la relación absorción/dispersión

Las propiedades ópticas de las nanopartículas esféricas dependen en gran medida del diámetro de la nanopartícula. Las nanoesferas más pequeñas absorben principalmente la luz y tienen picos cerca de los 520 nm, mientras que las esferas más grandes muestran una mayor dispersión y tienen picos que se ensanchan significativamente y se desplazan hacia longitudes de onda más largas (lo que se conoce como desplazamiento al rojo). Las esferas más grandes dispersan más luz porque tienen secciones transversales ópticas más grandes y también porque la relación entre la dispersión y la extinción total aumenta con el tamaño [31].

Índice de refracción y la relación absorción/dispersión

En un nanofluido, las propiedades ópticas de las nanopartículas también dependen del índice de refracción cerca de la superficie de la nanopartícula. A medida que aumenta el índice de refracción cerca de la superficie de la nanopartícula, el espectro de extinción de la nanopartícula se desplaza hacia longitudes de onda más largas, lo que se conoce como desplazamiento hacia el rojo, comentado anteriormente. En la práctica, esto significa que la ubicación del pico de extinción de la nanopartícula se desplazará hacia longitudes de onda más cortas, es decir, desplazamiento hacia el azul. Si las partículas se transfieren del agua ($n = 1.33$) al aire ($n = 1$), o también puede ocurrir que se desplazará hacia longitudes de onda más largas, si las partículas se transfieren a un índice de refracción más grande como $n = 1.5$, por ejemplo.

Agregación y relación absorción/dispersión

En un nanofluido, las propiedades ópticas de las nanopartículas cambian cuando las partículas se agregan y los electrones de conducción cerca de la superficie de cada partícula se deslocalizan y se comparten entre las partículas vecinas. Cuando esto ocurre, la resonancia plasmónica de la superficie cambia a energías más bajas, lo que hace que los picos de absorción y dispersión se desplacen hacia el rojo a longitudes de onda más largas. La espectroscopia UV-Visible se puede utilizar como un método simple y confiable para monitorear la estabilidad de los nanofluidos [23].

A medida que las partículas se desestabilizan, el pico de extinción original disminuirá en intensidad, debido a la disminución de las nanopartículas estables, y el pico se ensanchará o se formará un pico secundario en longitudes de onda más largas, debido a la formación de agregados. Las nanopartículas metálicas o iónicas manifiestan propiedades químicas muy importantes de autoensamblado. El autoensamblado puede usarse para propiedades en catalizadores. Es decir, la elevada reactividad química es consecuencia de su importante número de átomos en la superficie que originan una elevada energía de superficie de las nanopartículas. Poner atención a las nanopartículas porque tienen importantes

propiedades catalíticas como consecuencia de la gran actividad química de su superficie es un objeto de estudio [23].

2.5. Nanofluidos

Un nanofluido es un fluido al que se le añaden partículas de tamaño nanométrico. Dependiendo de la naturaleza de la nanopartícula (Np) que se encuentre en el fluido, así como su distribución, el tamaño, el estado de agregación, la concentración y la estabilidad de las mismas, cambiarán las propiedades termodisfráticas y ópticas del mismo [7]. Los nanofluidos que se estudian aquí, son nanofluidos que presentan la propiedad de ser estables, exceptuando el platino, que en una etapa de su fabricación lo fue, pero se detalla más adelante.

2.5.1. Técnicas de síntesis de nanopartículas

Los métodos de síntesis de nanopartículas suelen agruparse en dos categorías, las aproximaciones «de arriba hacia abajo» y las «de abajo hacia arriba» [34]. La primera consiste en la división de sólidos másicos en porciones más pequeñas. La segunda aproximación, «de abajo hacia arriba», consiste en la fabricación de nanopartículas a través de la condensación de átomos o entidades moleculares en una fase gaseosa o en solución.

La ablación láser en líquidos es una técnica de síntesis de nanomateriales sin recubrimiento, que mezcla ambas aproximaciones de síntesis y que ha tenido gran interés en la comunidad internacional por la reproducibilidad y la calidad de producción sin químicos, es decir, la producción de materiales con química verde [33] [28] [31].

Los requerimientos mínimos para llevar a cabo la síntesis de nanopartículas son: un láser pulsado, una oblea (el material a ablacionar), espejos, lentes y solventes de alta pureza. Para el caso de una oblea o sólido sumergido en un líquido, la radiación láser pulsada es enfocada por una lente convergente sobre la superficie de este. Durante la interacción entre el láser y la materia, ocurre la extracción de material (siempre que se haya superado el umbral de ablación). La interacción del material extraído y el pulso láser da lugar a la formación de un

plasma, cuya expansión origina ondas de choque. Terminado el pulso láser, se evidencia un plasma confinado debido a la poca compresibilidad de los líquidos. La interacción entre el plasma y el líquido conlleva a la formación de una burbuja de cavitación. Las nanopartículas se forman durante el enfriamiento del plasma en un tiempo de decenas de nanosegundos, se agregan y se liberan durante la expansión y compresión de la burbuja de cavitación en un tiempo de cientos de microsegundos [35].

2.6. Espectro supercontinuo

El espectro supercontinuo (SS) es el fenómeno por el cual un haz de luz con un rangopectral inicialmente estrecho, por ejemplo, un haz de luz láser monocromático, experimenta un ensanchamiento en su rangopectral al propagarse por un medio no lineal ;es decir, la respuesta del medio al campo electromagnético es proporcional a la intensidad del campo. El fenómeno de SS ocurre cuando un pulso lo suficientemente intenso se propaga en un material transparente no lineal. El efecto de la propagación y las características temporales y espetrales del haz de luz inicial son modificadas, pues ocurre un ensanchamiento no lineal del espectro. Este cambio tiene la característica inherente de ser suave y continuo [36].

2.7. Láseres pulsados

Los láseres pulsados son un tipo de láser que emite luz sin ser de forma continua, en forma de pulsos ópticos. Las características principales de éste tipo de láser son: el perfil del haz gaussiano, el diámetro del haz, la polarización, la duración de pulso, energía del pulso, la frecuencia de repetición y la longitud de onda.

Normalmente, en el mercado existen láseres con pulsos de microsegundos (μs),nanosegundos (ns), picosegundos (ps) y femtosegundos (fs). Cuando hacemos uso de láseres pulsados es importante definir tanto la potencia pico P_{pico} y la potencia promedio P_{avg}

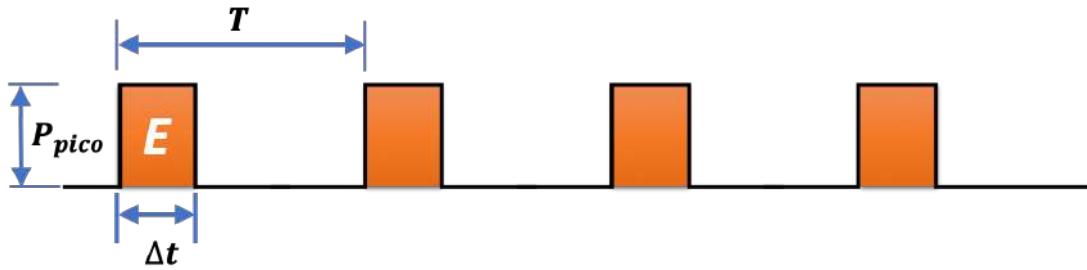


Figura 2.3: Representación de pulsos de energía un láser

Consideremos un tren regular de pulsos ópticos con repeticiones de $f = 1/T$ como se muestra en la figura 2.3. Si consideramos la energía E de cada pulso como constante, entonces podemos establecer que la potencia de cada pulso es

$$P_{pico} = \frac{E}{\Delta t} \quad (2.8)$$

Por otra parte, si queremos conocer la energía que se obtiene en un ciclo completo entonces tendremos una potencia promedio, la cual se define como

$$P_{avg} = \frac{E}{T} = Ef \quad (2.9)$$

Donde, T es el periodo que dura el ciclo del pulso óptico y f es la frecuencia del ciclo. Finalmente ΔT , es el tiempo que dura el pulso óptico, la duración del pulso puede variar según el modo de operación del láser que puede ir desde pulsos de μs , ns , ps , fs , as , etc.

En esta tesis, después de la fabricación de los nanofluidos por ablación láser, se caracterizará el fluido y se tomará la espectroscopia de lente térmica para analizar las imágenes de patrones de difracción. Es por eso que a continuación mostramos algunas técnicas de procesamiento de imágenes en las que se pueda extraer información de los patrones.

2.8. Técnicas de procesamiento de imágenes

El procesamiento de imágenes digitales involucra un conjunto de técnicas que nos ayudan a mejorar la calidad y facilitar la búsqueda de información de las mismas. Dentro del procesamiento de imágenes, una imagen puede ser

representada como una matriz de dos dimensiones, donde cada elemento de la matriz tiene una localización específica por las coordenadas espaciales (x, y) y se le asigna un valor de amplitud de señal (intensidad) recibida o captado por el sensor de la cámara (CCD). Esto quiere decir que una imagen está compuesta por una cantidad finita de elementos, con un valor de intensidad y una localización particular, a los cuales llamamos píxeles [37]. La resolución geométrica de la imagen se refiere a la cantidad de píxeles presentes en la imagen y varía dependiendo del equipo utilizado.

Si una imagen es en blanco y negro, es posible establecer niveles graduados de obscuridad y luz en la imagen, para así obtener una resolución en escala de grises [38]. La escala de grises se refiere al número de niveles diferentes de grises que pueden ser representados en el píxel espacial de la imagen. Los niveles de gris son comúnmente representados con números, que van desde el 0 al máximo 1. El número de niveles de gris es múltiplo de una potencia de base 2, es decir binaria, que puede ser de 8 bits, $2^8 = 256$, o de 16 bits, (65, 536). Normalmente, el negro es representado por el nivel 0 y el blanco por el máximo valor de intensidad. Cuando se utiliza únicamente un byte (8 bits) de memoria por píxel, quiere decir que cada uno puede contener 255 niveles de gris diferentes, hasta el blanco que le corresponderá el valor de 256. Para imágenes a color es suficiente con utilizar también 8 bits para cada color (rojo, verde y azul). Otra forma de resumir toda esta información de una imagen es utilizando un histograma, donde se muestre la frecuencia de aparición de cada nivel de gris o color en la imagen. Si la frecuencia es dividida entre el número total de píxeles, la gráfica se puede convertir en una distribución de probabilidad de los niveles de gris en la imagen [39].

Para obtener las características de una imagen es necesario llevar a cabo un algoritmo de procesamiento de las mismas, lo que nos permita encontrar las diferencias al ser comparadas con base a las características encontradas y llegar a una clasificación. El primer paso para realizar esta clasificación es separar los objetos a analizar del fondo de la imagen, en un proceso llamado segmentación.

Después de localizarlos, es necesario extraer las características de cada objeto en términos de pixel, usando como primera instancia su área, haciendo uso de sus bordes o elementos conectados (que fue la técnica útil en esta tesis). señalando las características del píxel que separarán al objeto del fondo de la imagen. Antes de realizar esta extracción de características, resulta útil realizar un preprocessamiento de la imagen con el objetivo de reducir la información irrelevante o ruido y mejorar las propiedades de la imagen [40].

2.8.1. Segmentación

En general, el proceso de segmentación suele resultar complejo debido, por un lado, a que no se tiene información adecuada de los objetos a extraer y, por otro, a que en la imagen a segmentar aparece normalmente ruido.

Las imágenes obtenidas de una cámara son imágenes RGB, las cuales pueden ser convertidas en una imagen en escala de grises, promediando los valores de los tres canales (Rojo, Verde y Azul) en cada píxel, lo que nos permite reducir la información a procesar. Un paso más adelante de la escala de grises es la binarización. El proceso de binarización consiste en convertir una imagen que originalmente se encuentra en escala de grises a una imagen representada por dos colores Blanco (1), o negro (0). Cuando una imagen se binariza, el objetivo es separar la imagen en dos regiones: una que representa el objeto de interés y la otra que representa el fondo de la imagen. Esto se logra estableciendo un valor de umbralización, el cuál actúa como una línea de división de toma de decisión entre los objetos de interés y el fondo de la imagen. Después, el valor de cada pixel de la imagen es comparado al valor de umbralización. Si el valor del pixel es mayor o igual al valor de umbralización, se le asigna el valor 1 (blanco). De lo contrario, el valor que le asigna es 0 (negro) [40].

De esta manera obtenemos una imagen representada por dos valores entre 1s y 0s a lo que llamamos imagen binaria. También podemos resumir lo antes dicho matemáticamente como:

$$x_{i,j} = \begin{cases} 1 & \text{si } I_{i,j} \geq T \\ 0 & \text{en cualquier otro caso} \end{cases} \quad (2.10)$$

Donde, $I_{i,j}$ representa la intensidad de un píxel en la posición (i, j) y T es el valor del umbral que define el nuevo valor de cada uno de los píxeles, esto determina si el pixel pertenecerá al fondo o a los objetos de interés de la imagen. La imagen binaria resultante depende fuertemente del valor del umbral que se haya seleccionado previamente. Dentro de las librerías de Matlab y Python existen funciones que nos permiten calcular de diversas maneras el valor del umbral estableciendo sus ventajas una respecto a la otra de acuerdo a las necesidades del usuario [41].

2.8.2. Análisis morfológico

El procesamiento morfológico de imágenes es una herramienta para la extracción de componentes de la imagen que sean útiles en la representación y descripción de regiones. Las operaciones morfológicas simplifican las imágenes y conservan las principales características de forma de los objetos [38].

La morfología matemática se basa en operaciones de teoría de conjuntos. En el caso de imágenes binarias, los conjuntos tratados son subconjuntos de puntos con coordenadas en Z^3 . Se mapean las coordenadas (x, y) a partir de una función $f(x, y)$ que puede tener valores: solo 0s y 1s (imagen binaria) o valores enteros en un rango de [0,255], es decir con la imagen en escala de grises [42].

Operaciones básicas de conjuntos

Unión: $A \cup B = \{w / w \in A \vee w \in B\}$ Intersección: $A \cap B = \{w / w \in A \wedge w \in B\}$

Diferencia: $A - B = \{w / w \in A \wedge w \notin B\}$ Complemento: $A^c = \{w : w \notin A\}$

Dilatación

Esta operación *aumenta* o *engrosa* los objetos de una imagen binaria. La forma en que se engrosan los objetos depende de un elemento estructural [42]. El elemento estructural tiene claramente identificado su origen. Así la dilatación consiste en trasladar el origen del elemento estructural a lo largo de toda la imagen y si existe solapamiento con los pixeles de valor 1. Matemáticamente lo podemos representar como:

$$A \oplus B = \{z / \hat{B}_z \cap A \neq \emptyset\} \quad (2.11)$$

Erosión

Esta operación *afina* los objetos de una imagen binaria. La forma en que se erosionan los objetos depende de un elemento estructural [42]. La erosión consiste en trasladar el elemento estructural a lo largo de toda la imagen y ver si el mismo queda contenido completamente en la zona de la imagen con valores 1. Si esto sucede el resultado de la erosión tendrá un valor de 1 en el origen del elemento estructural. Matemáticamente se representa como

$$A \ominus B = \{z / \hat{B}_z \cap A^c \neq \emptyset\} \quad (2.12)$$

Apertura y Clausura

Combinando las dos operaciones anteriores se pueden definir dos nuevas operaciones: *Apertura* y *Clausura*, matemáticamente expresadas como.

$$\text{Clausura: } A \bullet B = (A \oplus B) \ominus B \quad (2.13)$$

$$\text{Apertura: } A \circ B = (A \ominus B) \oplus B \quad (2.14)$$

La operación de apertura es la unión de todas las translaciones de B que entran completamente en A. La apertura remueve las regiones de un objeto que no pueden contener al elemento estructural, suaviza el contorno y corta

enlaces finos [42].

La clausura por su parte, es el complemento de la unión de todas las traslaciones de B que no solapan con A. Esta operación también tiende a suavizar contornos de objetos pero engrosa enlaces finos, rellena agujeros más pequeños que el elemento estructural [42].

Etiquetado de Componentes Conectados

Para definir un objeto de una imagen es necesario definir primero los diferentes tipos de vecinos. Sea un pixel p con coordenadas (x, y) sus 4-vecinos, $N_4(p)$ serán los píxeles con coordenadas y gráficamente representados como la figura 2.4

$$(x + 1, y) \quad (x - 1, y)$$

$$(x, y + 1) \quad (x, y - 1)$$

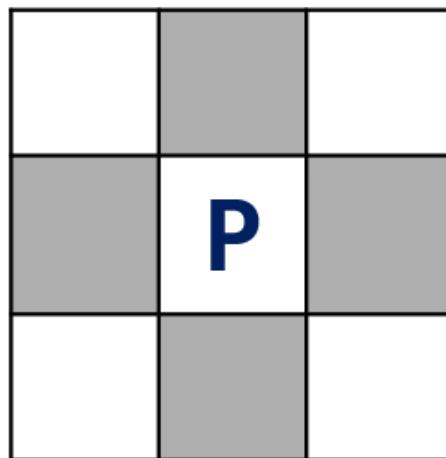


Figura 2.4: Representación gráfica de los cuatro píxeles vecinos del pixel p ($N_4(p)$). [2]

Y los vecinos diagonales $N_D(p)$ serán los píxeles con coordenadas y gráficamente representados como la figura 2.5

$$\begin{array}{cc} (x+1, y+1) & (x+1, y-1) \\ (x-1, y+1) & (x-1, y-1) \end{array}$$

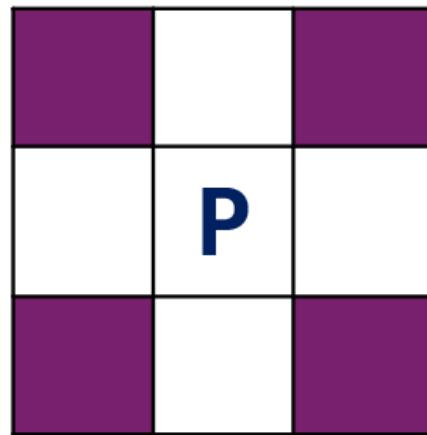


Figura 2.5: Representación gráfica de los cuatro vecinos diagonales del pixel p , $N_D(p)$

La unión de $N_4(p)$ y $N_D(p)$ forma los 8-vecinos de p , $N_8(p)$. Es decir, sus respectivas coordenadas son

$$\begin{array}{cc} (x+1, y+1) & (x+1, y-1) \\ (x-1, y+1) & (x-1, y-1) \\ (x+1, y) & (x-1, y) \\ (x, y+1) & (x, y-1) \end{array}$$

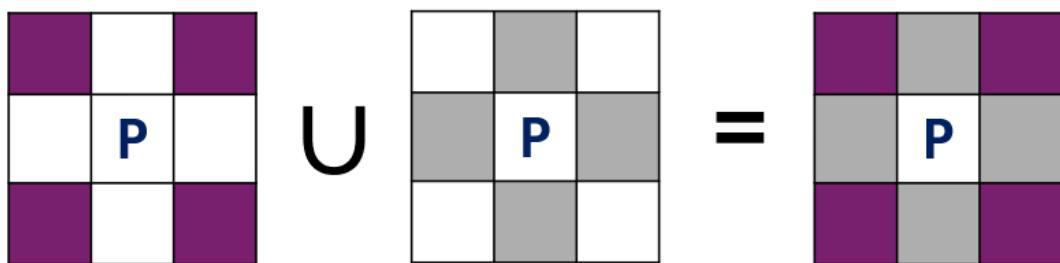


Figura 2.6: La unión entre los vecinos $N_4(p)$ y los vecinos $N_D(p)$, forman los 8-vecinos de p , $N_8(p)$

Un camino desde p_1 a p_n , podrá ser 8-conectado u 4-conectado si en la secuencia de píxeles $p_1, p_2, \dots, p_{n-1}, p_n$ donde cualquier par de píxeles p_k y p_{k+1} son respectivamente 4-adyacentes u 8-adyacentes [42].

Dos pixeles p y q estarán conectados, en 4-conectados u 8-conectados si existe un camino 4-adyacentes u 8-adyacentes entre ellos respectivamente. El conjunto de todos los pixeles conectados a p formarán un objeto conectado, como se puede mostrar de manera gráfica en la figura 2.7 .

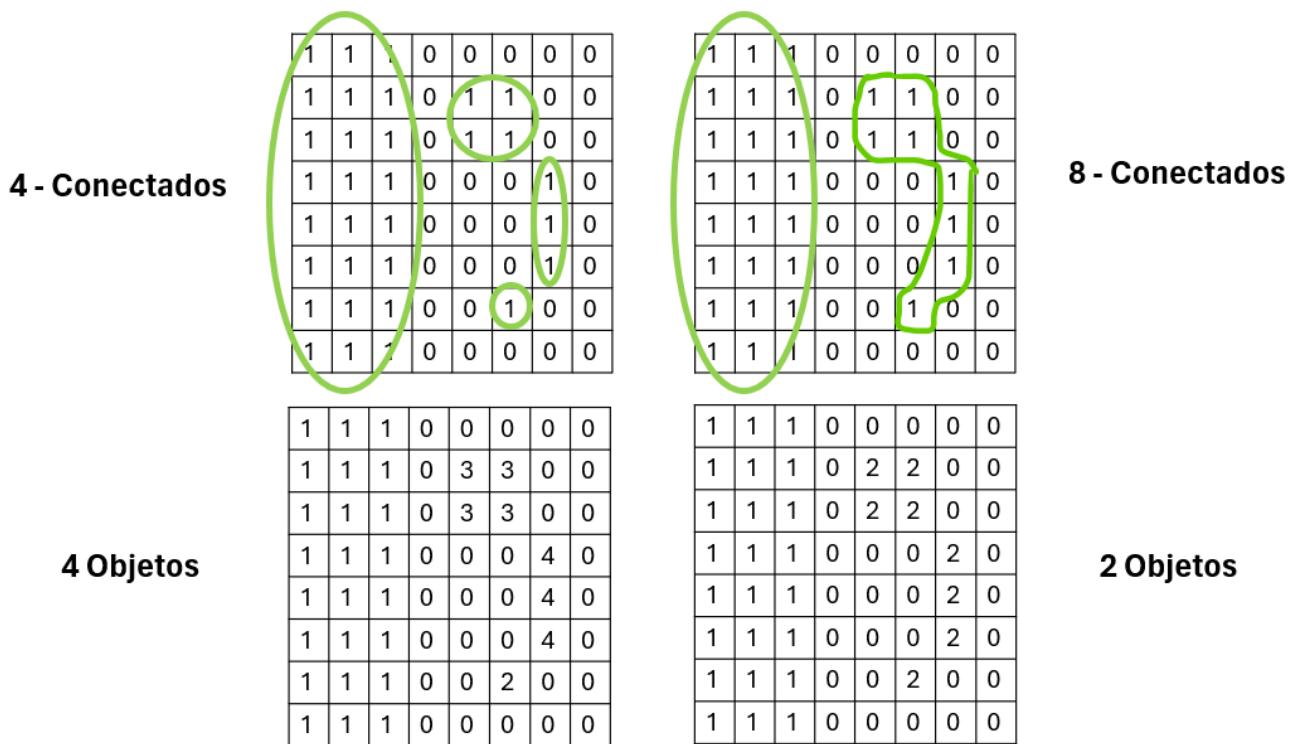


Figura 2.7: Dependiendo de que vecinos estén considerados, respecto a los píxeles p y q , pueden estar en el Camino 4- Conectados y 8 - Conectados, que generan 4 objetos y 2 objetos respectivamente [2]

Capítulo 3

Hipótesis

Los sistemas coloidales compuestos por nanopartículas suspendidas en un medio acuoso generan patrones de difracción específicos y reproducibles, cuya morfología y distribución espacial dependen de la naturaleza química del material disperso. La variación sistemática observada en dichos patrones constituye una fuente de información óptica cuantificable, que puede correlacionarse con variables fisicoquímicas características de cada material

Capítulo 4

Objetivos

4.1. Objetivo General

Establecer la relación entre los patrones de difracción generados por espectroscopía de lente térmica y las propiedades fisicoquímicas de nanofluidos líquidos sintetizados mediante ablación láser, analizando la interacción láser-nanofluido.

4.2. Objetivos Específicos

1. Sintetizar y caracterizar nanofluidos acuosos estables a partir de diferentes materiales metálicos, utilizando la técnica de ablación láser.
2. Obtener los patrones de difracción de los nanofluidos mediante la implementación de un montaje experimental de espectroscopía de lente térmica.
3. Establecer un análisis comparativo de los patrones de difracción para determinar las diferencias significativas entre patrones de nanofluidos y el patrón de difracción de referencia del agua.

Capítulo 5

Metodología

5.1. Síntesis de Nanofluidos

En el centro de la figura 5.2 se detalla el arreglo del sistema experimental que utiliza la focalización del haz láser de 300 femtosegundos a una longitud de onda de 1040 nm con una lente convergente. El método utilizado es el método de ablación láser para la fabricación de nanopartículas sin recubrimiento en medio acuoso. Esto se usa para la obtención de los nanofluidos de *Au*, *Si*, *Ag* y *Pt*. Las características de operación del láser se detallan en el cuadro 5.1.

Cuadro 5.1: Características de operación del Láser de femtosegundos *Spirit-One* del fabricante *Spectra Physics*.

Wavelength IR	1040 nm
Output Power	8 W
Pulse Energy (E)	40 μJ en 200 KHz
Repetition Rates	200 KHz

El protocolo que se estableció e implementó en esta investigación es para la obtención de los nanofluidos, que comprende los siguientes puntos:

Calibración del láser fs. Con el apoyo del software proporcionado por el fabricante (*Spectra Physics*) del láser *Spirit-One*, seleccionamos la cantidad de pulsos en los que se confina la energía **IR** del haz. Como calibración hicimos tres opciones de divisiones de pulsos: División de 5, 10 y 100 pulsos que corresponden a una potencia promedio de: 0.743 W, 0.372 W y 0.037 W, respectivamente. De la tabla 5.1 sabemos que la frecuencia de operación del láser f_l es de 200 KHz, una potencia de salida de 8 W y pulso de energía de

$40 \mu J$, con esta información y con los valores de energía promedio correspondientes a cada división del haz, podemos obtener tanto la frecuencia del pulso f_p , el periodo del pulso T_p , la demostración de la misma Potencia pico P_{peak} y la misma energía por pulso E que corresponde para cada una de las tres divisiones de pulso que se realizaron.

Cuadro 5.2: Valores de frecuencia, periodo, energía y potencia promedio calculados para realizar la ablación de las obleas de los metales. La frecuencia de operación del láser f_l es de 200 KHz , una potencia de salida de 8 W y pulso de energía de $40 \mu J$,

Nº de Pulso	$f_p = \frac{f_l}{N}$	$T_p = \frac{1}{f_p}$	P_{avg}	$E = P_{avg} \cdot T_p$	$P_{peak} = \frac{E}{\Delta t}$
5	40 KHz	$25 \mu s$	0.743 W	$18.57 \mu J$	61.9 W
10	20 KHz	$50 \mu s$	0.372 W	$18.6 \mu J$	62 W
100	2 KHz	$500 \mu s$	0.037 W	$18.5 \mu J$	61.6 W

Del cuadro 5.2, mostramos como la potencia promedio cambia en función de los pulsos usados.

Preparación de la muestra. Se pesó cada oblea de los materiales antes de ser ablacionados, véase el cuadro 5.3. Posteriormente, se fija cada muestra en el fondo de un contenedor de teflón que pueda contener 5 mL de agua. Con la ayuda de una pipeta graduada se colocan los 5 mL del agua. Se hace uso de un nivel de burbuja de agua como primera verificación de alineamiento del contenedor.

Ablación. Se coloca la oblea a ablacionar sumergida en el agua dentro del contenedor, montado sobre un sistema automatizado de desplazamiento de tres dimensiones. El movimiento en las coordenadas x y y nos ayuda a escanear la superficie con el foco del haz láser empleando una potencia baja (36.8 mW) para el alineamiento. Para evitar hacer cuencos de material devastado, con el movimiento del motor en la coordenada z encontramos foco como el punto máximo de ablación, esto en cuanto se percibe el máximo de intensidad del láser. Iniciamos un programa en MATLAB para establecer los ciclos del proceso de ablación con una potencia promedia de láser a 743 mW . Con 100 ciclos de

ablación hacemos un recorrido con el motor de 81 cm recorriendo una distancia de 4 mm en el eje x y una distancia de 200 pasos de $50\text{ }\mu\text{m}$ en el eje y (100 ciclos) .

$$\text{Eje } x = 200 \text{ pasos} \cdot 4 \text{ mm} = 800 \text{ mm}$$

$$\text{Eje } y = 200 \text{ pasos} \cdot 50 \text{ }\mu\text{m} = 10 \text{ mm}$$

$$\text{Eje } x + \text{Eje } y = 810 \text{ mm} = 81 \text{ cm}$$

Para determinar el ancho del haz focalizado, cuyo diámetro del láser en el límite de difracción se determina a partir de la fórmula (5.1), donde λ es la longitud de onda, D es el diámetro del haz, f el foco de la lente.

$$2 W_0 = \frac{4\lambda}{\pi} \frac{f}{D} \quad (5.1)$$

Para encontrar la cintura mínima (W_0) del haz focalizado, donde la lente usada es una lente convexa con foco $f = 12\text{ mm}$, el diámetro de haz láser IR es de $D=1.05\text{ mm}$ en la longitud de onda $\lambda = 1040\text{ nm}$ obtenemos

$$W_0 = \frac{(2(1040\text{ nm})(12\text{ mm}))}{1.05\text{ mm}(\pi)} \approx 7.566 \text{ }\mu\text{m}$$

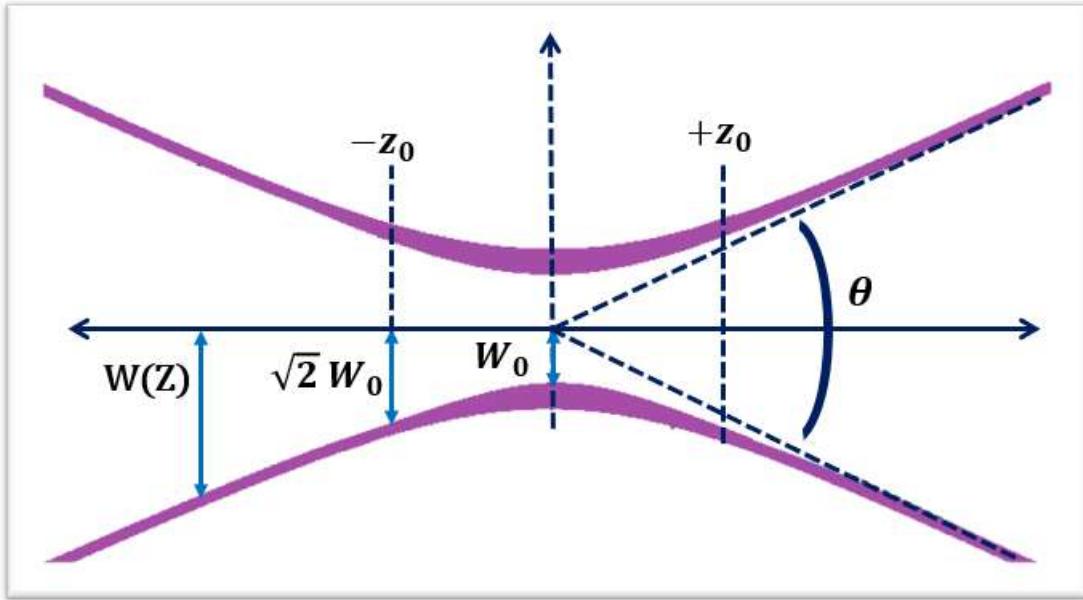


Figura 5.1: El diámetro del haz tiene un comportamiento hiperbólico, donde los vértices de las hipérbolas representan la cintura del haz W_0 , la *distancia de Rayleigh* (Z_0) es la distancia medida desde la cintura del haz [3].

Los parámetros que describen un haz Gaussiano, y que dependen de la propagación, es el diámetro, figura 5.1, donde el diámetro del haz varía el doble del área en la distancia Z_0 llamada *distancia de Rayleigh* ecuación (5.2) que representa la mitad de la potencia promedio en esa zona. La distancia de *Rayleigh* la encontramos como:

$$Z_0 = \frac{\pi W_0^2}{\lambda} \quad (5.2)$$

Por tanto, la distancia de Rayleigh para el valor de W_0 calculado anteriormente, le corresponde un valor de

$$Z_0 = \frac{\pi (7.566 \mu m)^2}{1040 nm} \approx 173 \mu m$$

El área en el diámetro del haz, en el punto focal es de

$$A_f = \pi r^2 = \pi (7.566 \mu m)^2 \approx 180 \mu m^2$$

Y en la distancia de Rayleigh, el área del diámetro debe de ser el doble como se demuestra:

$$A_R = \pi(\sqrt{2}W_0)^2 \approx \pi(2)(7.566\mu m)^2 = 360 \mu m^2$$

Cálculo del material removido. Al finalizar la ablación el nanofluido resultante se almacena en un vaso de vidrio de 10 mL de capacidad y se agregan 5 mL más de agua desionizada para obtener una muestra de 10 mL. Se enjuaga la oblea del material ablacionado para ser pesado y obtener la cantidad de material removido, véase el cuadro 5.3

Cuadro 5.3: Calculo de material removido al finalizar ablación.

Material	Peso antes de ablación (mg)	Peso después de ablación (mg)	Material removido (mg)
Ag	1019.5	1018.6	0.9
Au	774.1	773.6	0.5
Si	93.4	93.1	0.3
Pt	179.7	178.5	0.6

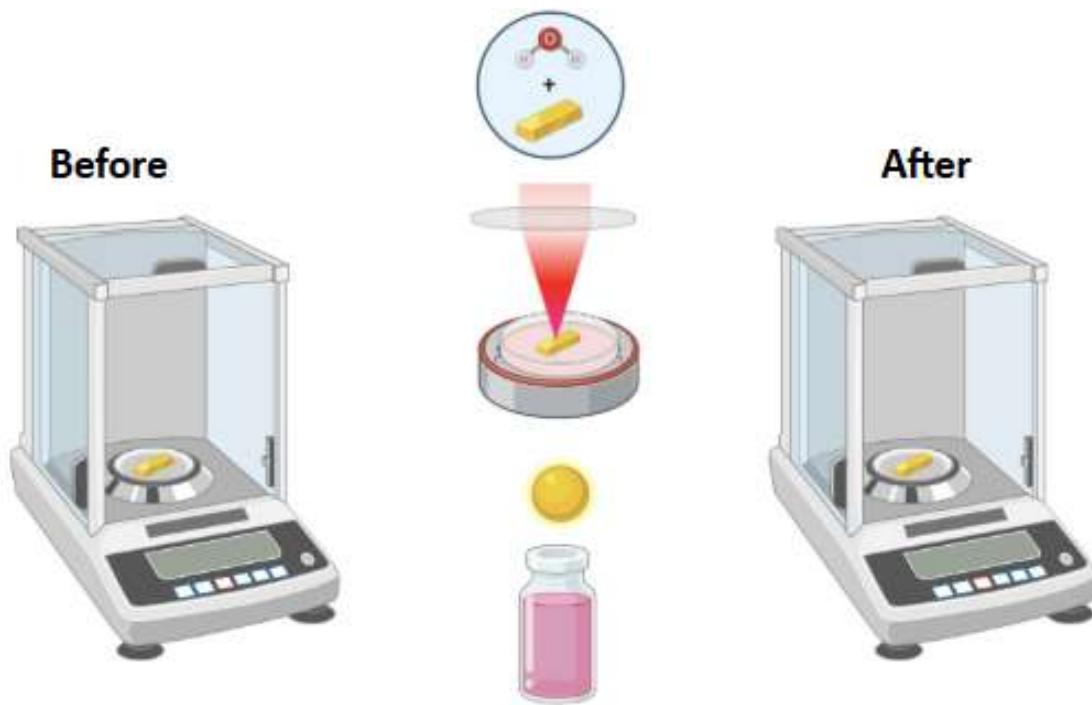


Figura 5.2: Se pesaron las obleas de los materiales antes de ser ablacionadas y después de haber sido ablacionadas. La diferencia de pesos nos da como resultado el material removido de cada oblea [Imagen creada con el software bioRender].

5.2. Preparación de concentraciones

Se prepararon tres concentraciones más por cada muestra de nanofluido que obtuvimos previamente. Esto para obtener un total de diecisésis concentraciones y observar variaciones en los patrones de difracción. Para la preparación de las concentraciones tomamos 5 mL de los 10 mL del nanofluido base obtenido directamente de la ablación y agregamos 5 mL más de agua desionizada. Para la tercera y cuarta concentración, se realizó lo descrito anteriormente. Los datos de las concentraciones se reportan en el cuadro 5.4.

Cuadro 5.4: Preparación de concentraciones de Au, Ag, Si y Pt.

Material	Peso de H_2O (mg)	Peso del Nanofluido (mg)
Ag C1	4.987	9.9953
Ag C2	4.995	9.9934
Ag C3	4.983	9.9869
Si C1	4.9802	9.9735
Si C2	4.9938	9.9953
Si C3	4.9940	10.006
Au C1	4.9136	9.9490
Au C2	4.9851	10.005
Au C3	4.9843	9.960
Pt C1	4.9816	9.9937
Pt C2	4.9972	9.9916
Pt C3	4.9838	9.9910

Para el caso del nanofluido de platino, la estabilidad del mismo después de unas semanas comenzó a precipitarse al fondo del frasco que lo contenía. Producíéndose una sedimentación. Por lo que los nanofluidos mas estables fueron el silicio, el oro y la plata que se mantenían sin cambios. En la figura 5.3 se muestra una representación esquemática de los nanofluidos



Figura 5.3: Representación gráfica de las concentraciones de los nanofluidos de *Au*, *Ag* y *Si* [Imagen creada con el software BioRender]

5.3. Espectroscopía de Lente Térmica

El arreglo experimental que fue utilizado en este proyecto para obtener los patrones de difracción de los nanofluidos usando el efecto de lente térmica se detalla en la figura 5.6. Cuyos subsistemas cumplen con las siguientes funciones.

Láser pulsado de femtosegundos. Un láser de 300 femtosegundos (300 fs) de pulso emite dos haces de radiación electromagnética : un haz Gaussiano de 1040 nm (IR) y un haz de luz blanca (VIS). Para el haz de luz blanca ocurre con la fuente de luz supercontinua. El haz de 1040 nm (IR) se dirige a una lente convergente (L1) que lo focaliza sobre un cristal de zafiro (SC), el cual se usa como medio no lineal para generar una fuente de luz de espectro supercontinuo en un rango espectral de $420\text{ nm} - 800\text{ nm}$ (luz visible). Así garantizamos dos rangos espectrales: IR y visible. El haz IR se emplea para calentar la muestra que se encuentra dentro de una cubeta de cuarzo (QC) de dimensiones de $1 \times 1 \times 4\text{ cm}$ y la luz blanca se usa para ver el efecto de la interacción luz-líquido.

Sistema controlador de intensidad. Acoplando y rotando un servo motor a una placa de media onda (MWP) para variar la intensidad de la luz infrarroja. Por otro lado, un segundo servomotor translacional (M-BS) permite y bloquea

la entrada del láser IR. Empleando un divisor de haz de polarización (PBS) sepáramos la componente vertical y horizontal del haz IR, dejando pasar solo la componente horizontal. Rotamos la placa de media onda en: 45, 26, 19, 12 grados que corresponden a las potencias de 370, 290, 206 y 123 mW respectivamente y de las cuales obtenemos los patrones de difracción para cada potencia.

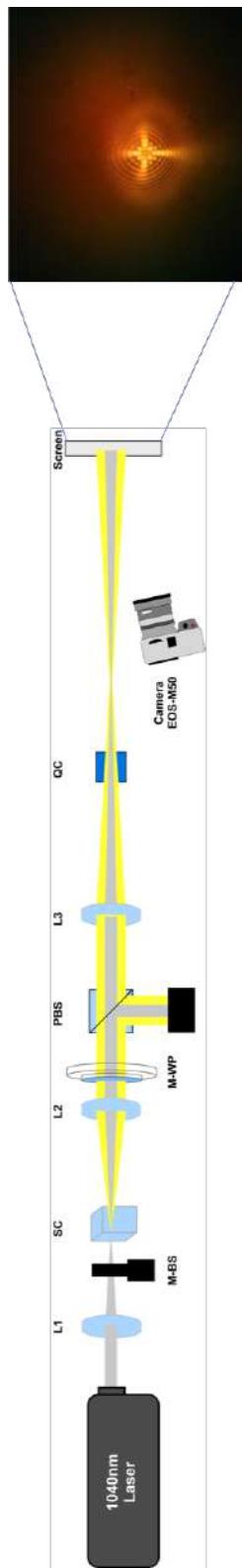


Figura 5.4: Arreglo experimental para la espectroscopía de lente térmica. Láser de excitación con longitud de onda de 1040 nm de 300 femtosegundos. El haz gaussiano se focaliza con la lente (L1) a un cristal de zafiro (SC) para generar luz blanca que se propaga con el haz de excitación. Los dos haces propagados de luz IR y Visible se coliman con la lente L2 y se usa una placa de media longitud de onda (M-WP) con un polarizador (PBS) para controlar la potencia a la salida del polarizador. Se usa la lente L3 para focalizar los haces que interactúan directamente con la celda de cuarzo (QC) que contiene el nanofluido. Para la medida de patrones de difracción se observa la imagen termica en el panel(screen) y se toma una foto con la camara EOS-M50 [4].

Cámaras automatizadas. La cámara EOS-M50 es focalizada en una pantalla blanca que se localiza a unos cm de distancia de la cubeta que contiene la muestra y donde se pueden observar los patrones de difracción generados por el efecto de la lente térmica. Por otro lado, la cámara CMOS captura los patrones de franjas de interferencia que se generan por los cambios térmicos inducidos. Ambas cámaras fueron programadas para que en cierto periodo de tiempo las imágenes fueran capturadas.

5.4. Estabilidad de NP's

La estabilidad de las NP's se refiere a la dispersión homogénea de las NPs en el medio por largos periodos de tiempo, que sirve además, como indicativo de que el tamaño y la forma de las NPs se mantienen en el tiempo, y de esta manera preservan también sus propiedades físicas como químicas. La estabilidad de las NP's se pierde cuando estas comienzan un proceso de aglomeración y sedimentación. Entre los factores que afectan la estabilidad de las NPs en el medio (en nuestro caso acuoso) se encuentran: Los cambios químicos en la superficie de las nanopartículas, cambios en concentración, su dispersión, cambio de pH, tipo de nanopartícula y aditivos químicos, agentes contaminantes, etc.

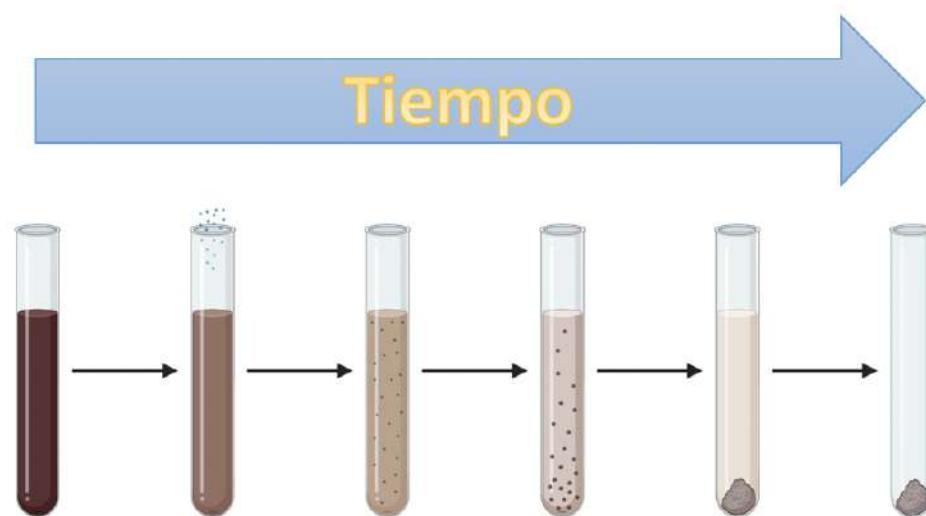


Figura 5.5: Representación gráfica del proceso aglomeración y sedimentación de las NPs [Imagen hecha con el software bioRender]

Un caso a comentar son los nanofluidos con las nanopartículas de Cu que

se realizaron y también en menor medida las nanopartículas Pt. Para el caso de las nanoparticulas de cobre se observo que a estos nanofluidos les tomaba unas horas aglomerarse y sedimentarse después de haber sido ablacionadas. Caso contrario de las NP's de Ag, Au y Si que se mantenían estables por un largo tiempo, del orden de meses.

Para tener una estimación más exacta del tiempo de aglomerado y sedimentado de las NP's de Cu y Pt, hicimos uso de un espectrómetro de luz visible. Dicho instrumento nos permite medir la absorbancia y transmitancia de una muestra, las especificaciones del sistema se muestran en el cuadro 5.5. En nuestro caso, empleamos la transmitancia como medida para determinar el tiempo que le tomaba a las NP's sedimentarse, es decir, que el liquido es más transparente cuando se precipitaba al fondo del contenedor. El dispositivo cuenta con: una fuente de energía radiante (lámpara de deuterio y tungsteno), un monocromador para la selección de una longitud de onda específica (filtros, prisma, redes de difracción), un compartimiento donde se aloja un recipiente transparente que contenga la muestra (cubeta de cuarzo o vidrio), un detector de luz y un amplificador de señales luminosas en señales eléctricas, ver la figura 5.6.

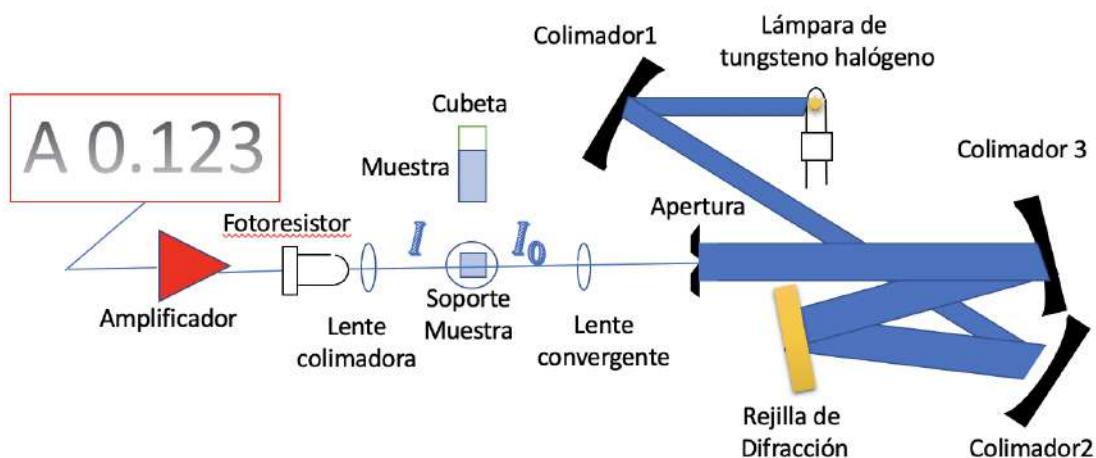


Figura 5.6: Principio de funcionamiento de un espectrómetro básico.

Cuadro 5.5: Especificaciones del espectrómetro empleado para medir transmitancia o absorbancia.

Modelo	721
Range	325-1050 nm
Wavelength Accuracy	$\pm 2 \text{ nm}$
Wavelength reproducibility	1 nm
Spectral Bandwidth	4 nm
Photometric accuracy	$\leq \pm 0.6 \%T$
Photometric reproducibility	0.3 % T
Optical Distance	50 nm
Cuvette Frame	50 nm

Para obtener la transmitancia en la medida de estabilidad del nanofluido, seleccionamos primero la longitud de onda a la que se va a realizar la medida. En este caso, la longitud de onda para excitar la muestra del nanofluido es de $\lambda = 1040 \text{ nm}$. Posteriormente normalizamos el valor de la transmitancia asignando el valor del 0 % y 100 % de transmitancia del blanco. A continuación se pone en el soporte la cubeta con la muestra ('Pt') y se lee la transmitancia del nanofluido. En las otras medidas de estabilidad se utilizó una longitud de onda de 720nm normalizada a la transmitancia del agua pura como se muestra en la sección de resultados.

5.5. Caracterización de NP's por UV-vis

Para verificar la proporcionalidad de las concentraciones de las NP's que preparamos para cada material (Si, Au y Ag), empleamos un espectofotómetro de luz visible de espectro continuo, en el cual medimos la absorbancia de las concentraciones de los materiales. Esto dio como resultado un total de doce espectros de absorbancia de los materiales y un espectro más de absorbancia para la línea base (H_2O). Tales medidas se replicaron y realizaron con un equipo externo a los que contamos en el laboratorio. Sin embargo también se pudieron obtener los mismos espectros con el apoyo de los instrumentos que se tienen

actualmente en el laboratorio.

5.5.1. Absorción de NP's con Sistema de lente térmica

Se llevaron a cabo una serie de mediciones de la potencia promedio para verificar que tanta potencia se perdía, es decir que se quedaba en el nanofluido, que tanto para cada una de las cuatro concentraciones de cada material. El arreglo experimental para realizar éstas mediciones se detalla en la figura 5.7. Contábamos con dos sensores para la medición de potencia promedio de referencia y de medida, S_1 y S_2 . La sonda S_1 media la potencia que incidía en la cubeta de cuarzo que contenía a la muestra, es decir, la potencia de entrada de referencia. Por otra parte, la sonda S_2 , nos permitía obtener la potencia que salía una vez pasando por la cubeta que contenía la muestra. Las potencias que utilizamos fueron las mismas a las potencias usadas para obtener los patrones de difracción: 370, 290, 206 y 123 mW.

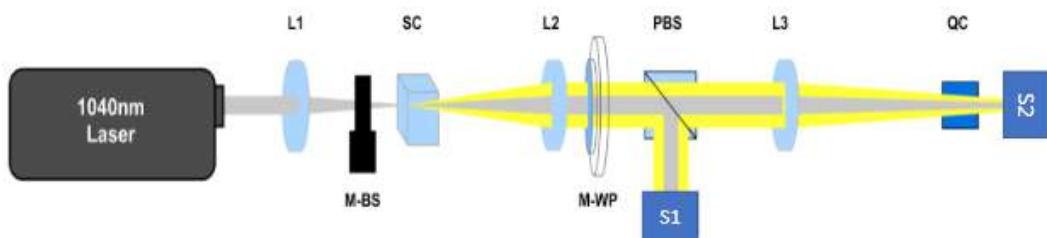


Figura 5.7: Arreglo experimental para la espectroscopía de lente térmica. Láser de excitación con longitud de onda de 1040 nm de 300 femtosegundos. El haz gaussiano se focaliza con la lente (L1) a un cristal de zafiro (SC) para generar luz blanca que se propaga con el haz de excitación. Los dos haces propagados de luz IR y Visible se coliman con la lente L2 y se usa una placa de media longitud de onda (M-WP) con un polarizador (PBS) para controlar la potencia a la salida del polarizador. Se usa la lente L3 para focalizar los haces que interaccionan directamente con la celda de cuarzo (QC) que contiene el nanofluido. Para la medida de potencia se mide la potencia con el sensor de referencia (S1) y la potencia después de la celda que contiene el nanofluido con el sensor S2.

5.6. Procesamiento de imágenes

El procesamiento de las imágenes de los nanofluidos que contenían las NP's de los materiales (*Au*, *Ag*, *Si*, *Pt*) involucra una serie de técnicas que nos permita realizar una comparación entre ellos tomando como referencia el

agua (H_2O) y lograr identificar las características de los mismos. Para ello se realizó la captura y el almacenamiento de 5 imágenes por cada una de las 4 concentraciones de los materiales y por cada cambio de potencia del láser que para este estudio se eligieron las 4 potencias de referencia antes mencionadas (370, 290, 206 y 123 mW).

De las muestras de agua se tomaron 5 fotos por cada uno de los valores de potencia. Esto da un total de 360 imágenes almacenadas entre los materiales y el agua. Estas 5 fotos es debido a la distorsión que sufrió el patrón de difracción de algunos materiales como el *Si* por el paso de burbujas dentro de la cubeta.

De ahí se realizó una selección de las 3 mejores imágenes por cada material lo que resulta en un total de 216 imágenes para ser analizadas.

Un patrón de difracción (DP) posee propiedades no estacionarias, pues el valor de intensidad varia a lo largo de la imagen. Por lo que se debe prestar especial atención en la etapa de mejoramiento de la imagen. Para tener una comprensión más amplia sobre las características de los DP de los materiales, se llevaron a cabo dos análisis de los mismos usando dos métodos distintos: El análisis de áreas con método adaptativo en python y análisis morfológico. A continuación se describe este último ya que fue el método que nos resultó más conveniente para obtener la información.

5.6.1. Análisis morfológico

En primera instancia pudimos observar que los DP's presentan un incremento en el número de los anillos concéntricos en función de la potencia. Y en el caso del DP del Au, este sufre una deformación en función de la concentración y potencia, lo que representó una dificultad en realizar una comparación de los patrones con anillos concéntricos para las dos concentraciones más altas: *C0* y *C1* y para las dos primeras potencias *P0* y *P1* que corresponden a las dos potencias más altas también.

Por tanto, podemos elegir realizar la comparación de los patrones que se obtuvieron a las potencias $P3$ y $P4$. Sin embargo los DP's que se obtuvieron con la potencia $P4$ dan muy poca información, pues a simple vista presentan variaciones irrelevantes, exceptuando el DP del Au a una concentración $C0$. Así que se eligió el DP de concentración $C2$ en la potencia $P3$ de cada material y el DP de la $P3$ del agua.

El algoritmo para el desarrollo del programa que nos ayudaría a determinar las características de los patrones de difracción con anillos concentricos se puede encontrar en el apéndice A.

Originalmente el tamaño de la imagen de los DP's son de 4000×4000 pixeles, pero la información que nos interesa obtener se encuentra en una región más estrecha cercana al centro de la imagen. Se realizó un recorte de la imagen original obteniendo una imagen de 860×860 píxeles.

Segmentación y Mejoramiento de imagen

Iniciamos el proceso de segmentación de la imagen empleando la función ***rgb2gray()*** la cual nos ayuda a transformar la imagen original (RGB) a escala de grises. Usando la función ***adpthisteq()*** se realizó una mejora de la imagen en escala de grises obtenida anterioridad, dicha función nos ayudó a mejorar el contraste de la imagen en escala de grises transformando los valores mediante la ecualización de histograma limitada por el contraste (CLAHE).

Existen varias funciones que nos ayudan a mejorar las imágenes en escala de grises, pero para nuestros fines con la que obtuvimos una mejora más significativa fue con la función antes expuesta.

Como parte del proceso de segmentación de los objetos de interés que construyen al DP (franjas luminosas) realizamos una binarización de la imagen en escala de grises mejorada empleando la función ***imbinarize()***. Existen

varias funciones en Matlab que nos ayudan a realizar la tarea de binarización con las cuales podemos obtener una imagen binarizada distinta. Para binarizar adecuadamente una imagen se debe elegir un valor adecuado dentro de los niveles de grises (umbral).

Así todos los niveles de grises menores al umbral calculado se convertirán en negro (0) y todos los mayores en blanco (1). La función **imbinarize()** admite dos argumentos de entrada, el primero es la imagen a binarizar y el segundo es el método: '*global*' o '*adaptive*', dicho método especifica el valor del umbral a usar, cabe resaltar que el método que usamos fue el método '*adaptive*'.

Una vez obtenida la imagen binaria se realiza un tratamiento morfológico de la misma con el objetivo de simplificar y conservar las características de las formas de los objetos de los DP's. Primero realizamos una dilatación (engrosamiento) de los objetos de la imagen binaria. Con la función **strel()** representamos un elemento estructurante '*disk*', el cual es un objeto circular plano (disco) de radio R . En nuestro caso, se eligió un radio $R = 5$. Posteriormente hacemos uso de las operaciones de clausura y apertura, cuya sintaxis son: **imclose()** y **imopen()** respectivamente.

La función **imclose()** nos permite suavizar contornos pero engrosar enlaces finos, por el contrario, la función **imopen()** remueve las regiones de un objeto que no pueden contener al elemento estructural, suaviza contornos y elimina enlaces finos. La combinación de ambas funciones (apertura y clausura) son útiles para eliminar un poco el ruido de la imagen.

Matlab cuenta con la función **bwmorph()** que implementa una variedad de operaciones útiles a partir de combinar erosiones, combinar dilataciones, etc. Hicimos uso de esta función en donde tomamos como parámetros las operaciones '*clean*', '*thin*', '*Spur*'. En el cuadro 5.6 se describe cada una de las operaciones anteriores.

Características de los elementos conectados (CC)

Al obtener una imagen mejorada de los DP's de los materiales, empleamos la función ***bwconncomp()***, esta función nos permite buscar y obtener los elementos conectados que encuentra en la imagen binarizada y mejorada de los DP's. Para obtener la información de cada uno de los componentes, usamos la función ***regionprops()***, esta función nos permite medir propiedades tales como el área, centroides, perímetro, cuadro delimitador, circularidad, excentricidad, etc. de cada uno de los CC de los DP's.

Cuadro 5.6: Descripción de las operaciones '*clear*', '*tin*', *Spur*.

Operación	Descripción
' <i>clear</i> '	Elimina los píxeles aislados(1s individuales que están rodeados por 0s) como por ejemplo 0 0 0 0 1 0 0 0 0
' <i>thin</i> '	Convierte objetos finos en líneas eliminando píxeles de límite de los objeto. Un objeto sin agujeros se encoge hasta convertirse en un trazo mínimamente conectado, y un objetos con agujeros se encoge hasta convertirse en un anillo conectado a mitad de camino entre cada agujero y el límite exterior.
' <i>Spur</i> '	Elimina píxeles auxiliares. Por ejemplo 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 1 0 0 0 0 0 0 1 0 0 → 0 1 0 0 1 1 0 0 1 1 0 0



Figura 5.8: Algoritmo desarrollado en Matlab para la obtención de características de los elementos del patrón de difracción [elaboración propia]

Capítulo 6

Resultados y Discusión

6.1. Síntesis de NPs por ablación

En la figura 6.1 se muestran los nanofluidos con las NPs que se sintetizaron por técnica de ablación láser en medio acuoso sin recubrimiento. Se pueden observar cinco materiales: oro, plata, silicio, platino y vanadio (*Au, Ag, Si, Pt, V*). El proceso de síntesis se detalla en el capítulo 5, sección 5.1 de la metodología.

Observamos que cada material tiene un color característico. El oro (*Au*) tiene un color rojo-violeta, la plata (*Ag*) posee un tono amarillento, el silicio (*Si*) por su parte se observa color naranja, el platino (*Pt*) se percibe de color marrón y por último el vanadio, color primero gris y paso a amarillo. De la literatura sabemos que el color que pueden tener los nanofluidos puede variar de acuerdo al tamaño, un proceso químico por el tiempo, la forma y el índice de refracción local cerca de la superficie de la NP. Al cambiar alguno de estos factores, cambiamos las propiedades de absorción y dispersión de las NPs. Si una NP absorbe cierta longitud de onda, cambia el color de la misma y el color de la luz transmitida; la absorción de la luz ocurre con mayor probabilidad cuando el tamaño de las NPs es menor de 20 nm. Por otra parte, si se tiene una partícula con un tamaño mayor a 100 nm hay más probabilidad de dispersar la luz que de [23]. Por lo tanto, al diseñar una partícula con un diámetro mayor o menor, se puede lograr la cantidad óptima de dispersión y absorción, y por ende, un color distinto.



Figura 6.1: Nanofluidos de Au , Ag , Si , Pt y V

6.2. Estabilidad

Si observamos con detenimiento la figura 6.1 se puede percibir que en un nanofluido hay un polvo negro en la base del frasco del nanofluido, que corresponde al de Pt ; lo que indica que las NPs de Pt ablacionadas no permanecen estables en el medio acuoso, que se aglomeran y precipitan. Para estimar el tiempo de sedimentado de las NPs de Pt se tomaron los valores de transmitancia de la muestra. Por efecto gravitacional, las NPs tenderán a bajar a la base del frasco transcurrido cierto tiempo y dejarán pasar más luz; cuando todas las partículas se hayan sedimentado, tendríamos una transmitancia cerca del 100 %. Los valores de la transmitancia que se muestran en la gráfica de la figura 6.2 le corresponden a las concentraciones C_1 , C_2 y C_3 mostrándose que el valor de la transmitancia inicial para las concentraciones C_1 y C_2 difieren muy poco en comparación con el valor de inicio de la concentración C_3 ; aunque, los valores de transmitancia de la concentración C_2 fluctuaron más en comparación con los valores de la transmitancia de las concentraciones C_1 y C_3 , donde además se conserva la misma tendencia.

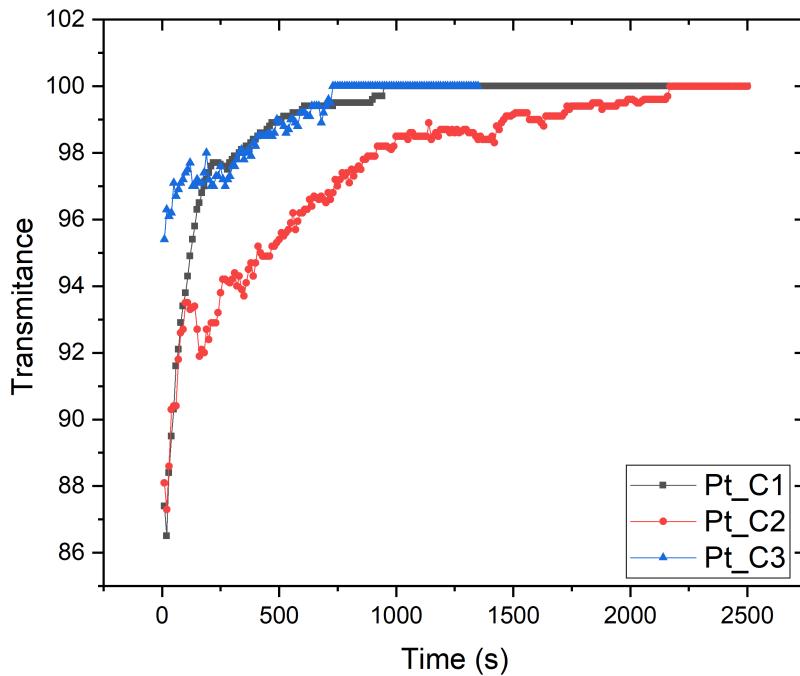


Figura 6.2: Medida de transmitancia de las NP's 'Pt' en medio acuoso para obtener la estimación de tiempo de precipitado de las mismas.

El comportamiento logarítmico en las tres concentraciones se mantiene y el tiempo estimado en el que todas las NPs se han sedimentado en su totalidad se encuentra entre los 41-42 minutos. Por tanto, se decidió continuar el estudio con las NPs estables (*Ag*, *Au* y *Si*), ya que el nanofluido de *Pt* no podría ser comparable con los otros materiales que sí lo son. A continuación se muestra la estabilidad para una hora de los nano fluidos de (*Ag*, *Au* y *Si*).

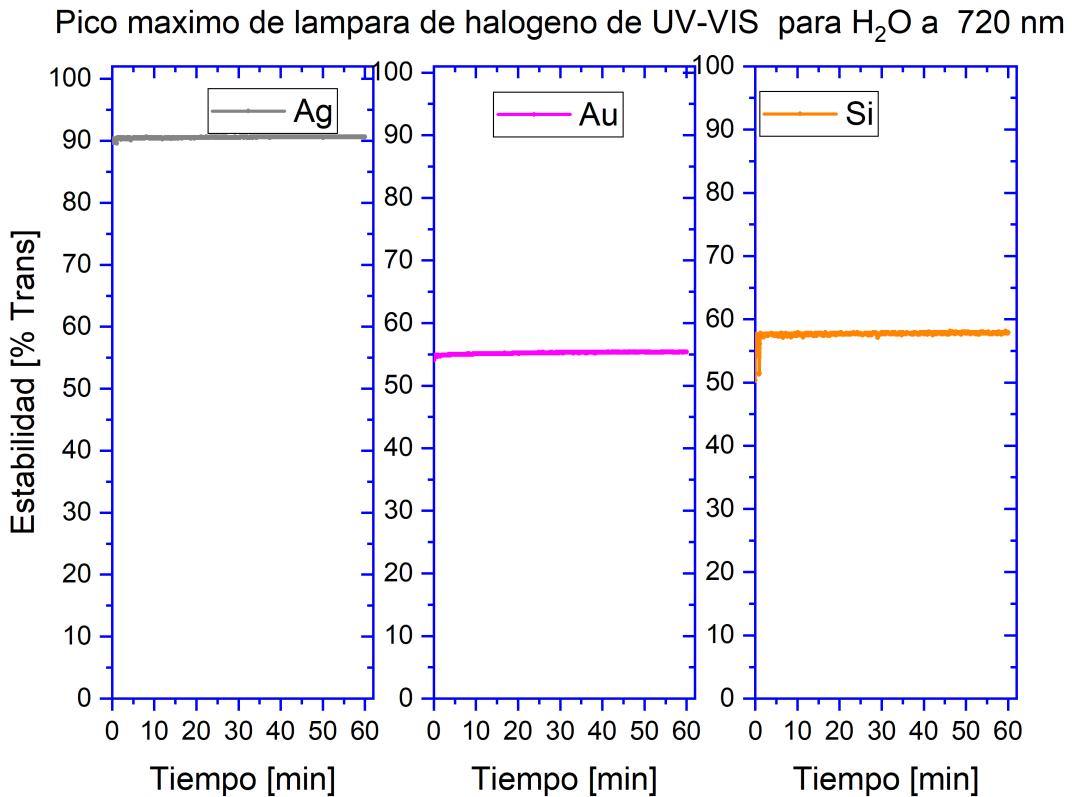


Figura 6.3: Medida de transmitancia de las NP's 'Ag, Au, Si' en medio acuoso para observar estabilidad de las mismas. Se evaluó usando el pico máximo de transmitancia respecto al agua a una longitud de onda de 720 nm.

6.3. Caracterización NPs por absorción UV-Vis

Para verificar que los nanofluidos sintetizados no presentarán agentes contaminantes, se obtuvieron los espectros de absorción de cada una de las concentraciones de los materiales *Au*, *Ag* y *Si*, y como referencia, también se obtuvo el espectro de absorción del agua.

Las gráficas que se ilustran en la figura 6.4 muestran los espectros de absorción de los materiales. Además, se muestran la proporcionalidad existente entre cada concentración (C_0, C_1, C_2, C_3).

Los límites en el eje *x* de las gráficas se encuentran en el rango de 300-1100 nm que incluye parte del rango del espectro de la luz visible (380-750 nm) e infrarrojo y en el eje *y* valores de 0 a 3.5 de absorbancia en unidades de densidad óptica (OD).

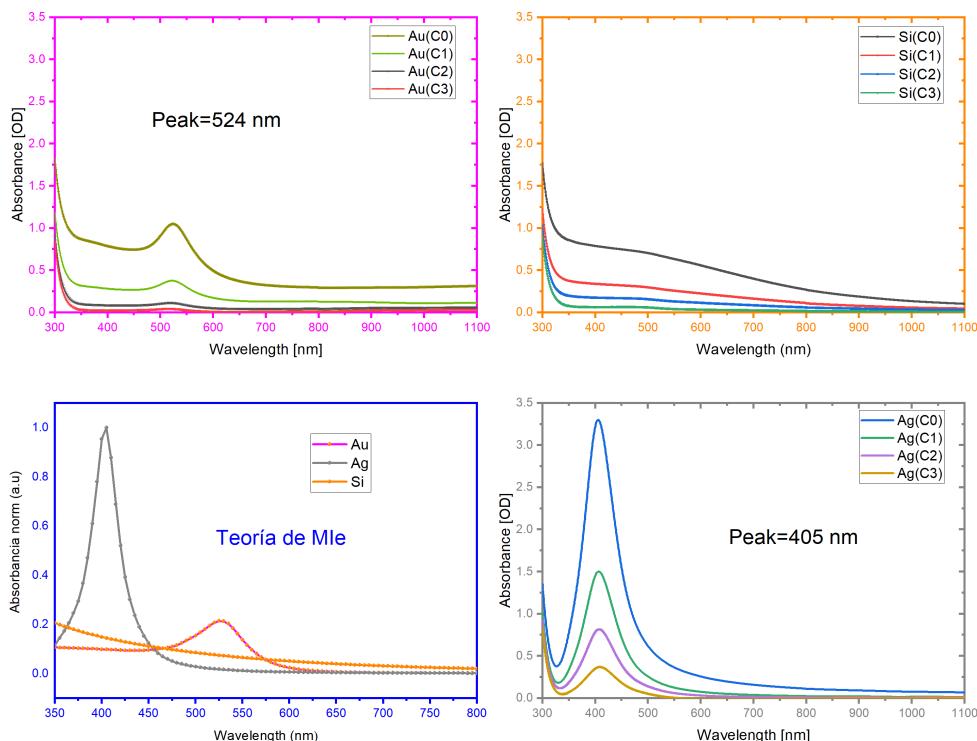


Figura 6.4: Medida de UV-VIS dde diferentes nanofluidos 'Ag, Au, Si' en medio acuoso para observar estabilidad de las mismas. Se evaluó usando el pico máximo de transmitancia respecto al agua a una longitud de onda de 720 nm. Teroria de Mie simulada en recuadro azul usando valores de nanoparticulas de tamaño, 31 nm para Au y Ag, mientras que para las nanopartículas de Silicio es de 130 nm

El pico de absorbancia del *Au* se encuentra en un valor de aproximadamente 524 nm, para la *Ag* el pico máximo se encuentra en el 405 nm. Sin embargo, la gráfica que le corresponde al *Si* no presenta un valor significativo para la absorbancia, mostrándose un ligero cambio en la curva que le corresponde a la concentración más alta (*C0*).

El comportamiento de estas curvas para el silicio podría deberse, como se ha comentado con anterioridad, al tamaño y a la forma de la NP. La literatura muestra que la curva de absorción del silicio debería tener un comportamiento de decaimiento logarítmico.

6.4. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Otra técnica que se empleó para visualizar las NPs ablacionadas en medio acuoso de los materiales fue la Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) por sus siglas en inglés.

En la figura 6.5 se muestran las formas esféricas de las nanopartículas de *Ag*, *Au* y *Si*. En la figura 6.5b se perciben nanopartículas de tamaños por debajo de los 100 nm de diámetro. Se muestra también que los tamaños mayores están entre 20 - 40 nm, que coincide con los 31 nm del tamaño de nanopartícula simulados en el software del scattering de Mie.

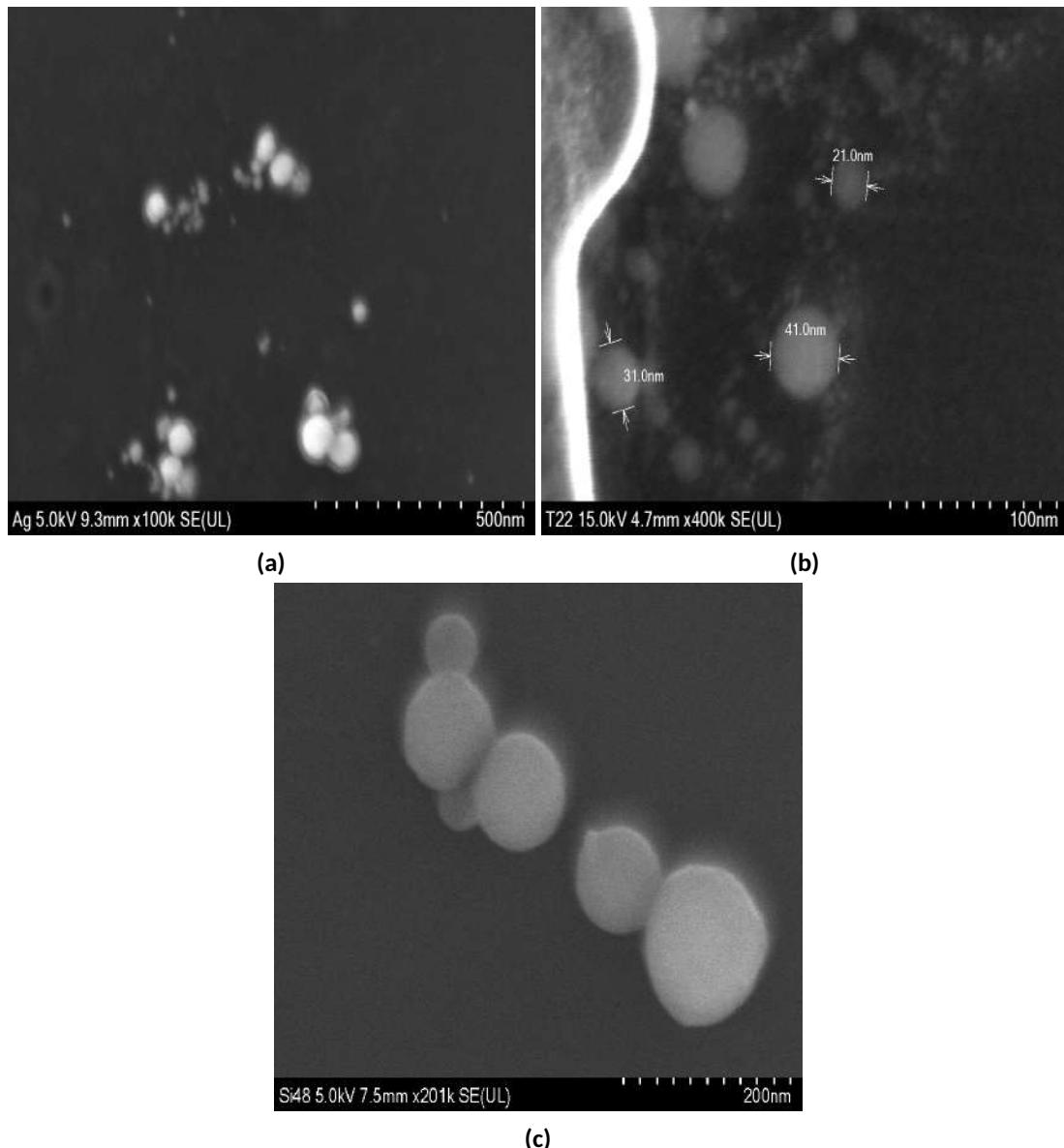


Figura 6.5: Se generaron imágenes de alta resolución con un Microscopio Electrónico de Barrido para observar las nanopartículas de los nanofluidos. Estas nanopartículas son producidas por ablación Láser en agua con obleas de (a)'Ag', (b)'Au' y (c)'Si'. Para la preparación de la muestra llevada al microscopio, gotas de nanofluido que contenían las nanopartículas se depositaron en una superficie de silicio cristalino, la cual estaba sobre una placa de calentamiento a 70°C para evaporar el agua. Se depositaron varias gotas hasta observar su contraste.

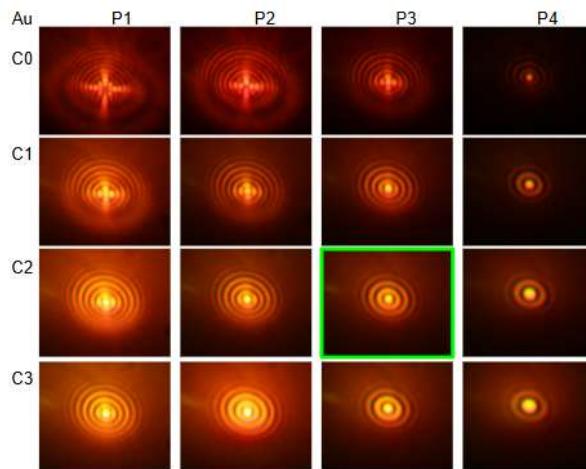
6.5. Espectroscopia de lente térmica

Con el sistema de espectroscopia de lente térmica que usa 1040 nm como excitación y con la generación de la luz blanca para la observación de patrones de difracción se midieron los nanofluidos producidos por ablación láser en agua. Se realizaron medidas para los diferentes nanofluidos usando las mismas cubetas de cuarzo de 1 cm de ancho donde se depositaron 2 ml de dicho nanofluido. En la producción de nanofluido, cada oblea en el sistema de ablación láser produjo nanopartículas de dicho material a una concentración del material específica de la ablación. La concentración específica respecto a 10 mililitros de agua se obtienen con la masa de material pesado como se muestra en la tabla 5.3. Se realizaron las medidas de espectroscopia de lente térmica usando diferentes potencias de láser de bombeo incidente y al realizar el análisis para cada nanofluido se pudo observar cambios en los patrones de difracción para cada material. Estos cambios incluyen la forma del patrón, es decir; su área, su forma, la cantidad y grosor de anillos, además de la luz transmitida dependiente de la concentración y de la potencia aplicada a cada material. Los cambios en la concentración de los nanofluidos se verificaron con ayuda de los patrones, como se muestran en las figuras 6.6. Esta concentración inicial la llamamos la concentración cero para cada material. Preparamos un segundo nanofluido con la mitad de la concentración llamada C_1 . La tercera concentración es un cuarto de la concentración cero, llamada C_2 . La última concentración C_3 es un octavo de la concentración inicial cero.

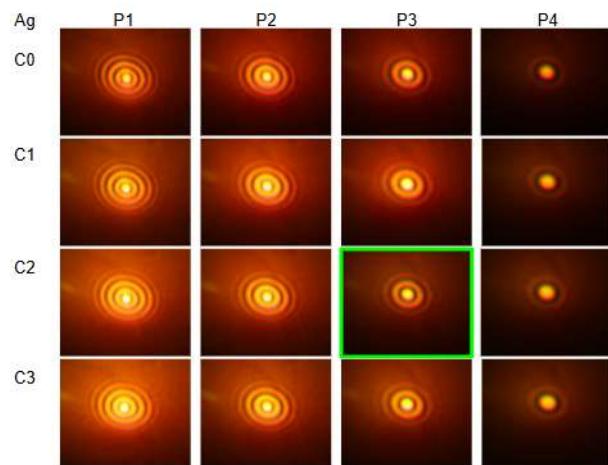
Todas las medidas se realizan de forma automatizada para su comparación. Después de depositar el nanofluido, se hace pasar la luz a una potencia fija a la muestra con el sistema láser de infrarrojo y luz visible. Después de pasar la luz por el líquido, a la salida de la celda se observa cómo se forma y se estabiliza el patrón de difracción en un panel. Una vez estable, y después de fijar la potencia promedio del láser de bombeo, con una cámara fotográfica se obtienen cinco fotos espaciadas cada 20 segundos entre ellas. Una vez obtenidas las fotos para esa potencia, se cambia el valor de la potencia a una potencia más baja. Entonces, una vez estable, y después de fijar la potencia promedio del

láser de bombeo, con la cámara fotográfica se obtienen nuevamente cinco fotos espaciadas cada 20 segundos. Este proceso se repite para cuatro potencias del láser infrarrojo de bombeo. Por lo que se tienen cuatro potencias promedio y cuatro concentraciones por nanofluido. Se obtienen 80 fotos de patrones. Se muestran a continuación 16 fotos por material con una sola foto como muestra representativa en función de la concentración y potencia.

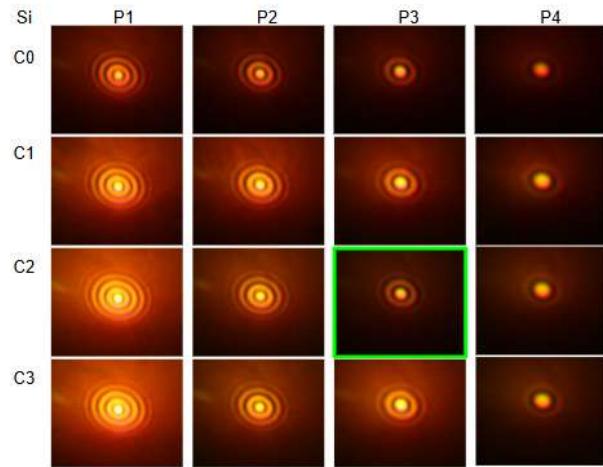
En la figura 6.6 se muestran los arreglos de 4×4 imágenes de los patrones de difracción de los nanofluidos obtenidos de *Au*, *Ag* y *Si*. Construimos los arreglos estableciendo en las filas las concentraciones, comenzando con la concentración más alta (C_0) seguida de las concentraciones más bajas (C_1, C_2, C_3). Por otro lado, designamos en las columnas las potencias, comenzando también con la potencia más alta P_1 . Así, el primer elemento de cada matriz [1,1] es la imagen del patrón de concentración C_0 tomado en la potencia P_1 , es decir, (C_0, P_1) y el último elemento [4,4] es el patrón de la concentración más baja C_3 tomado con la potencia más baja P_4 , es decir, (C_3, P_4) .



(a) Patrones de difracción de NP de Au en medio acuoso



(b) Patrones de difracción de NP de Ag en medio acuoso



(c) Patrones de difracción de NP de Si en medio acuoso

Figura 6.6: Las matrices de imágenes de patrones de difracción de NP's 'Au', 'Ag' y 'Si' en medio acuoso en diferente concentración y potencia, siendo C_0 la concentración más alta y P_1 la potencia más alta respectivamente.

La matriz de imágenes de la figura 6.6a le corresponde a los patrones de difracción del Au, donde se percibe claramente la deformación del patrón en

función de la potencia y la concentración; el número de anillos incrementa y el centro del patrón tiende a deformar su forma circular por algo irregular como una cruz. Además de la deformación, podemos observar el cambio de color, pasando de un color naranja a un tono rojizo, lo que indica una buena absorción de la energía que incide sobre el nanofluido de *Au*.

Para los patrones de la *Ag* y el *Si* (figuras 6.6b y 6.6c) respectivamente, se observa que también cambia el número de anillos en función de la concentración y de la potencia, pero no se percibe una deformación del centro del patrón como se percibe en el caso del *Au*. Aunque si prestamos atención en las imágenes de la fila C_0 del *Si*, es decir, las imágenes con coordenadas $[(C_0, P_1), (C_0, P_2), (C_0, P_3), (C_0, P_4)]$, éstas parecieran ser ligeramente más oscuras que las mismas imágenes de la *Ag*, lo que indica una mayor absorción por parte del silicio *Si*. No solo distinguimos la forma de los patrones dependientes de su concentración sino que depende de la intensidad de las imágenes formadas por material.

6.5.1. Potencia promedio, Absorción y transmisión de Nanofluidos

Después de haber obtenido los patrones de difracción de los nanofluidos de *Au*, *Ag* y *Si* y de observar las variaciones de absorción de energía de acuerdo a la naturaleza de las NPs, se llevaron a cabo las mediciones de la potencia de entrada y salida de la cubeta que contenía a los nanofluidos, esto con la finalidad de estimar la potencia absorbida por cada nanofluido en sus diferentes concentraciones. Los resultados se muestran en las gráficas de la figura 6.7, donde se muestran dos grupos de curvas con datos en cada gráfico por cada concentración, una de las curvas le corresponde a las mediciones de la sonda S_1 de referencia, la cual nos permitía obtener los valores de la potencia de entrada. El segundo grupo de curvas con los valores de la potencia promedio de los valores de la potencia de salida, los cuales se midieron con el medidor S_2 , teniendo un total de 8 curvas por cada nanofluido (cuatro curvas son las mismas por que es la potencia de entrada).

Análisis potencias promedio

Se requiere cuantificar la cantidad de energía de entrada y salida (IN, OUT) de cada nanofluido en sus diferentes concentraciones.

En las gráficas de la figura 6.7(6.7a, 6.7b y 6.7c) la superposición de las curvas de los valores de potencia de entrada medidos por la sonda S_1 nos indica que la potencia de entrada para cada concentración es prácticamente la misma para poder ser comparada. Es por ello que solo percibimos una curva. Mientras que se observan las cuatro curvas de las mediciones de la potencia de salida S_2 con las diferentes concentraciones. De los tres materiales, donde podemos ver que existe un cambio más significativo en la transmitancia es el Au. Sin embargo, para el caso de la plata y el silicio (gráficas 6.7b y 6.7c) no se percibe un cambio significativo en el valor de la transmitancia.

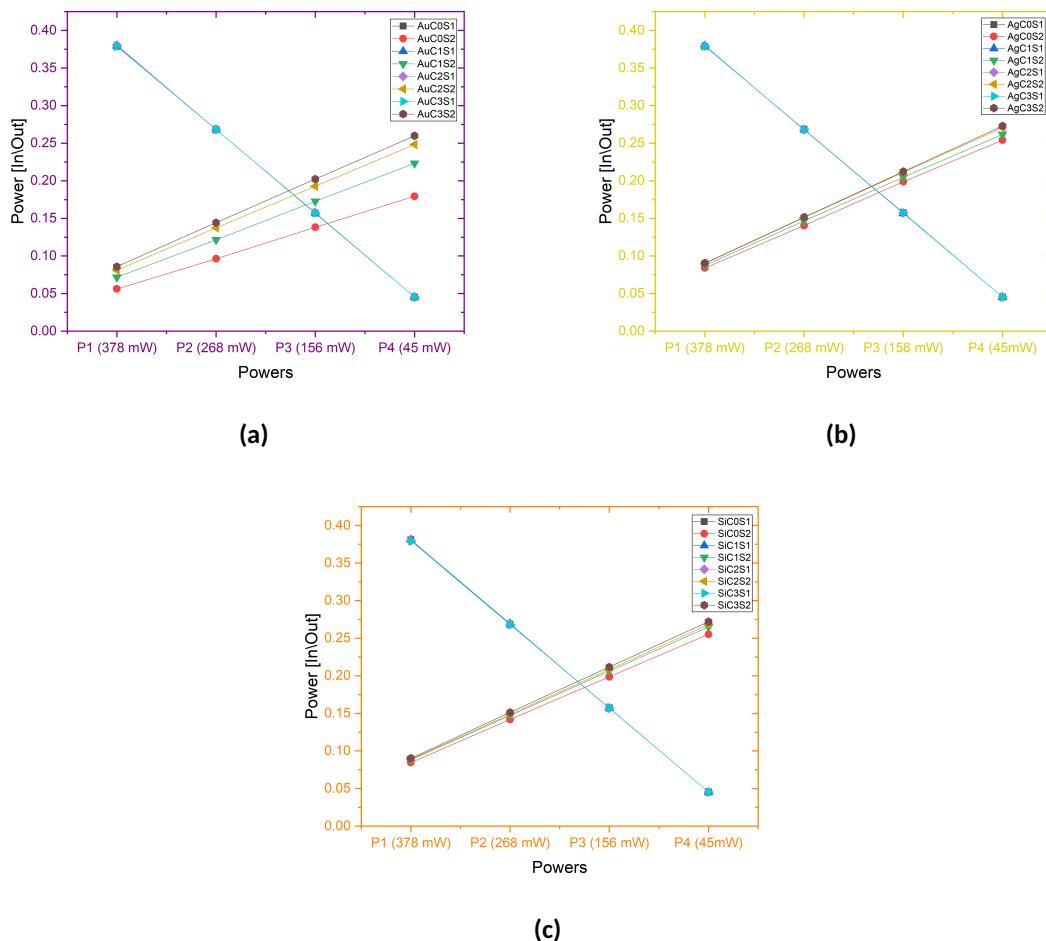


Figura 6.7: Valores de la potencia de entra (IN) medidas con la sonda S_1 y valores de la potencia de salida (OUT) medidas con la sonda S_2 para cada una de las cuatro concentraciones de: Au, Ag y Si, gráficas (a),(b) y (c) respectivamente

En la figura 6.8 se muestran los valores de la potencia transmitida medida en el sensor S_2 de los materiales en la concentración y potencia más alta: C_0 y 378 mW respectivamente. Los comparamos con los valores de la transmitancia de la cubeta de cuarzo que se usa para poner los nanofluidos y los valores de la transmitancia del agua contenida en la cubeta de cuarzo.

Las medidas del medidos S_2 , nos permitía obtener la potencia que salía una vez pasando por la cubeta que contenía la muestra. Las potencias para generar los patrones de difracción: $370, 290, 206$ y 123 mW , por lo que en la figura 6.8 se puede ver la contribución de la potencia promedio que se queda en la cubeta y que es proporcional a los patrones de difracción. Se observa una potencia promedio mayor que se queda en el nanofluido de Au, en contraste con la que se queda en el nanofluido de plata y silicio. Ésto también se observa en las ultimas barras de la figura 6.8, que se muestra un valor muy similar en la plata y el silicio pero que para el oro llega cerca de un valor de $P = 50\text{mW}$. Recordando que a todos los nanofluidos se aplicó una potencia promedio de $P = 378\text{mW}$ y a la salida medida en el sensor S_2 se tiene potencia promedio alrededor de los $P = 84\text{mW}$ para el silicio y la plata, mientras que para el oro es de $P = 50\text{mW}$.

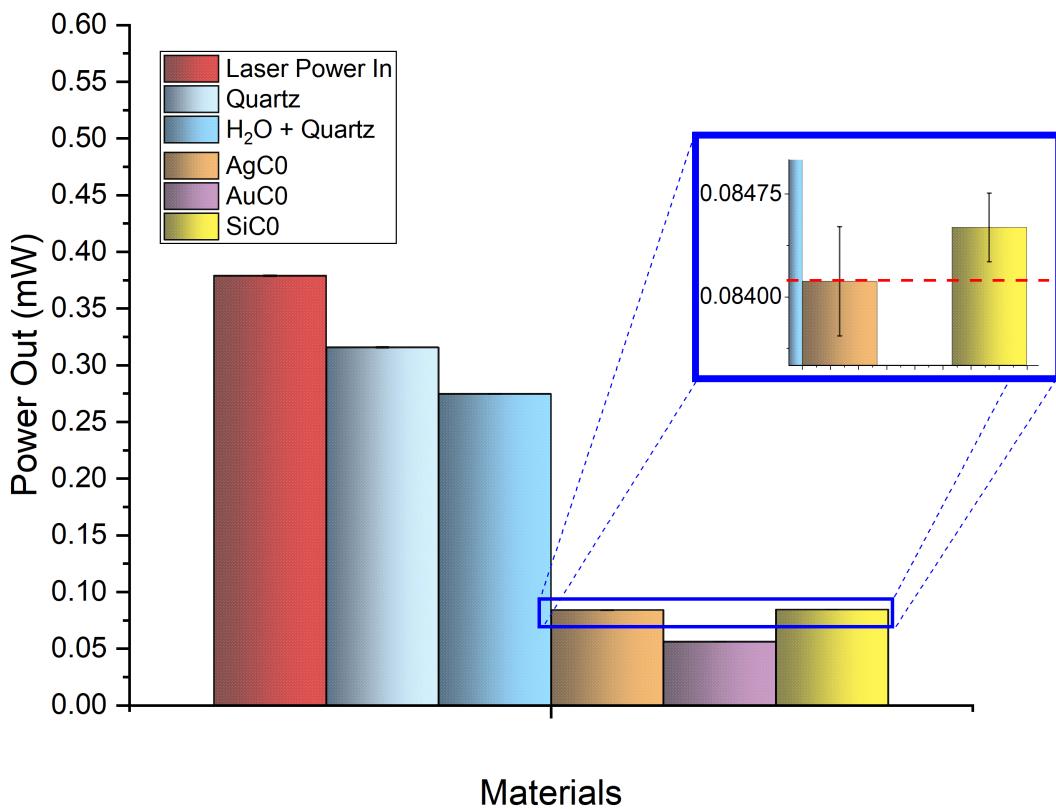


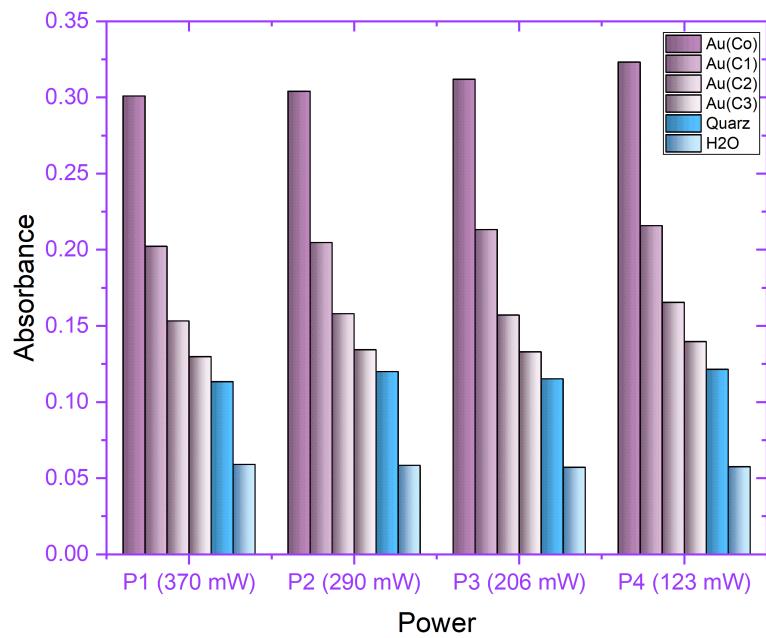
Figura 6.8: Se observan los valores de la transmitancia de los materiales *Ag*, *Au* y *Si*. La cantidad de potencia de salida para el *Si* y la *Ag*, son muy similares, casi perceptibles. Siendo como era de esperarse, que el *Au* sea el material mas absorbente, registrando el valor mas bajo de transmitancia cuyo valor es aproximadamente 0.065

Análisis de Absorbancia y Transmitancia

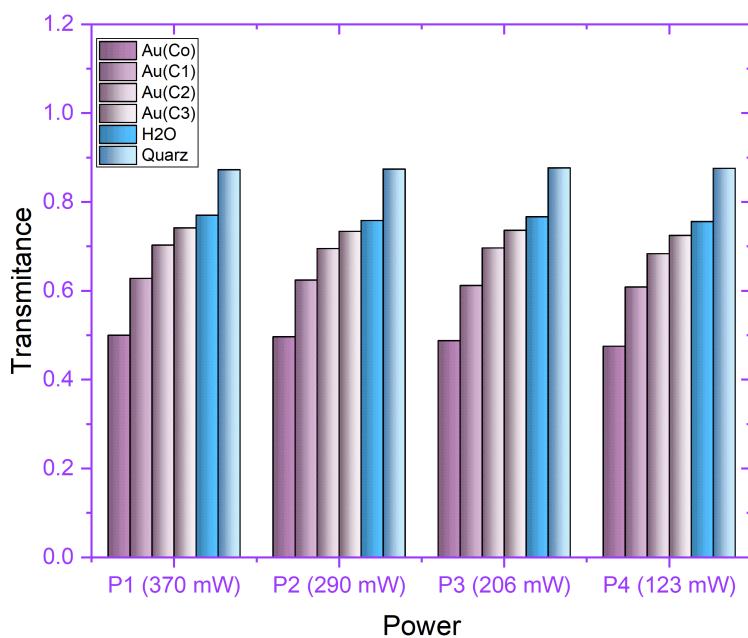
Podemos calcular fácilmente el valor de la absorbancia en base a la cuantificación de la transmitancia de cada muestra, matemáticamente se describe con la siguiente ecuación

$$A = -\log_{10} \left(\frac{I}{I_0} \right) = -\log_{10}(T) \quad (6.1)$$

Donde, A se define como la absorbancia, es decir, la cantidad de luz absorbida por la muestra, I es la cantidad de luz de salida y I_0 es la cantidad de luz de incidencia. La relación $\left(\frac{I}{I_0} \right)$ se define como la transmitancia. En las figuras 6.9, 6.10 y 6.11, se muestran los valores de la absorbancia y de la transmitancia de las cuatro concentraciones de los nanofluidos de : Au, Ag y Si

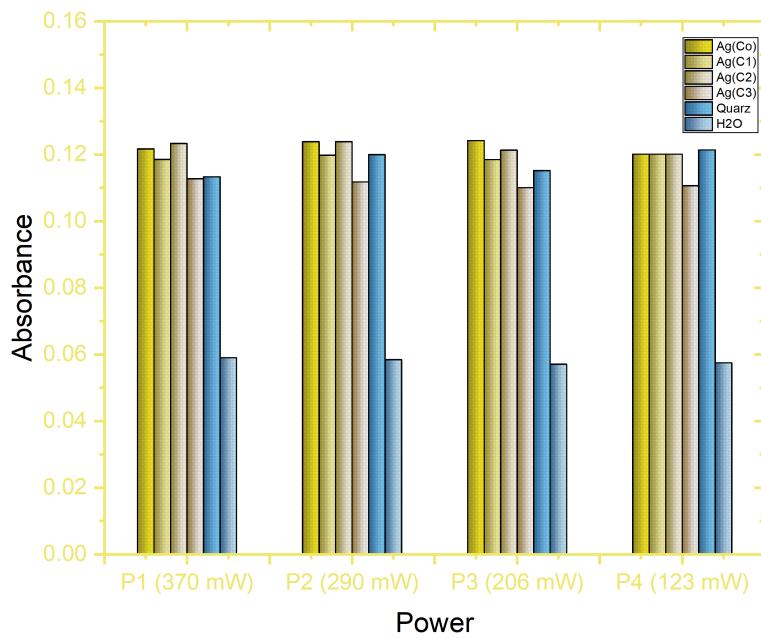


(a) Dentro de los cuatro valores de potencia, se percibe que la concentración C_0 , siendo la concentración mas alta, cuenta con un valor promedio de 0.30, comparado con el valor de la absorbancia de las tres concentraciones siguientes, que le corresponden a 1/2, 1/4 y 1/8 de la concentración C_0 , se percibe una absorbancia directamente proporcional con valores cuyos valores de absorbancia son: 0.20, 0.15 y 0.125, respectivamente.

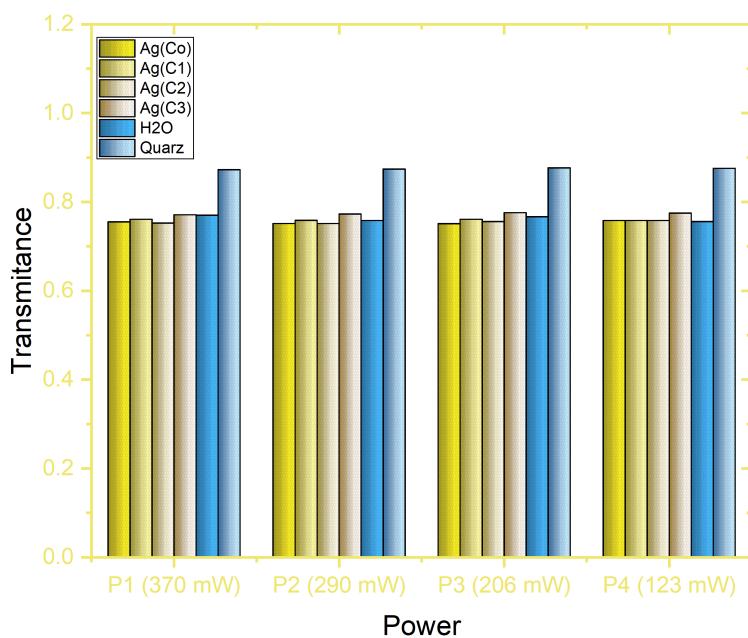


(b) De valores de transmitancia para las cuatro potencias de Au, se percibe nuevamente la proporcionalidad, aunque, se esperasen valores por arriba de los calculados, son coherentes debido a la dispersión de la luz.

Figura 6.9: Cuantificación de los valores de la absorbancia (a) y transmitancia (b) del nanofluido de Au en sus cuatro concentraciones realizando una comparación con el valor de la absorbancia y transmitancia del cuarzo y del agua MQ.

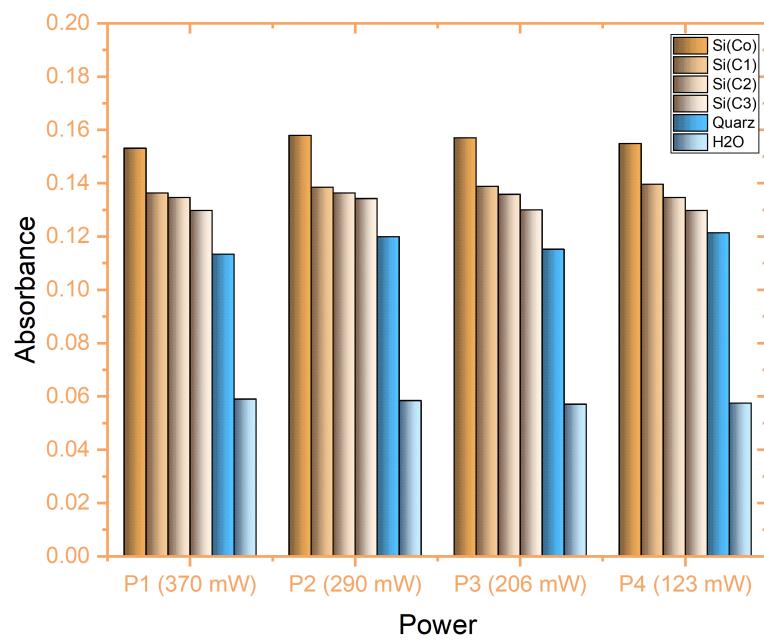


(a) Para los valores de la absorbancia de la Ag, se pueden percibir algunas irregularidades, pues no se percibe una proporcionalidad. Observamos que para las potencias P_1 y P_2 , los valores de la absorbancia de la concentración C_3 , que en realidad es un $1/4$ de la concentración C_0 resulta tener un valor mayor e igual. Así mismo los valores en la potencia P_4 los valores de la absorbancia resultan ser iguales para las concentraciones C_0 , C_1 y C_3 .

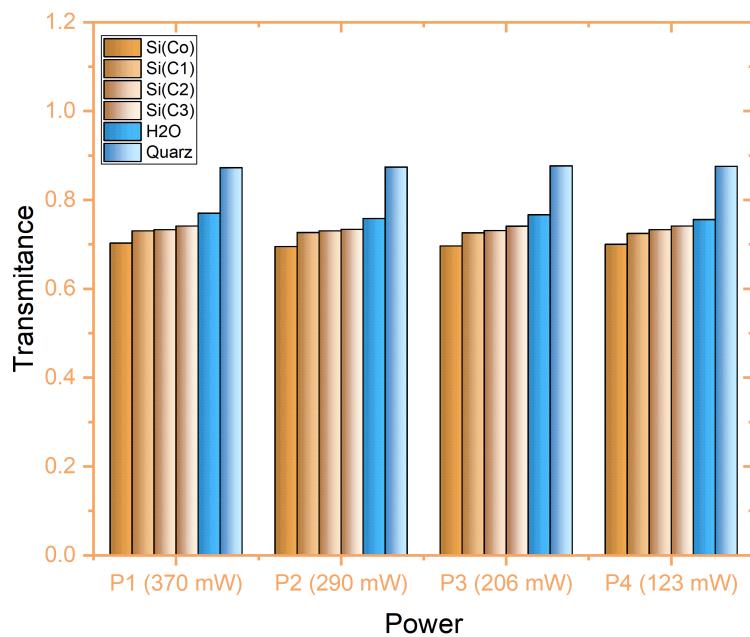


(b) Los valores de la transmitancia para las cuatro concentraciones, también resultan ser un poco inconsistentes, ya que como se observa difieren muy poco los valores entrando en un valor promedio de [0.725 – 0.760]

Figura 6.10: Gráfica de los valores cuantificados de la absorbancia (a) y transmitancia (b) del nanofluido de Ag en sus cuatro concentraciones, realizando una comparación con el valor de la absorbancia y transmitancia del cuarzo y del agua mQ



(a) Dentro de los valores del Si se percibe nuevamente la proporcionalidad. La concentración C_0 resulta tener el valor mas alto de aproximadamente 0.157, valor que se encuentra sobre las tres concentraciones mas bajas, el cual resulta estar por debajo de 0.138



(b) La transmitancia de las cuatro concentraciones tienen una ligera proporcionalidad, teniendo C_0 el valor mas bajo, aproximadamente de 0.690. Los valores de transmitancia para las tres concentraciones restantes se encuentran en un rango de valores de [0.725 – 0.760], siendo casi perceptible el cambio del valor.

Figura 6.11: Gráfica de los valores cuantificados de la absorbancia (a) y transmitancia (b) del nanofluido de Si en sus cuatro concentraciones, realizando una comparación con el valor de la absorbancia y transmitancia del cuarzo y del agua destilada.

Se pudo confirmar de las anteriores gráficas que el cambio mas significativo en la absorbancia ocurre en los nanofluidos de Oro. Mientras que para la plata y el Si, son cambios pequeños que se observa en la transmitancia y en la absorbancia. A diferencia de los patrones de difracción, con menos concentración, las imágenes de baja concentración se ven mas iluminadas pero en los patrones también se puede verificar el cambio de concentración. Confirmado en el area de anillos de la siguiente sección.

6.6. Procesamiento de Imágenes de difracción

Para realizar el análisis de los patrones de difracción, los métodos utilizados se basaron en el análisis de áreas binarizadas y en un análisis morfológico. Todas las imágenes recibieron el mismo tratamiento, es decir, se pasaron a una escala de grises, se realizó una binarización y las operaciones fueron en los contornos, tanto por análisis de área como en el análisis morfológico de la imagen del patrón de difracción.

El detalle de los contornos tiene como objetivo, encontrar elementos conectados que podrían formar objetos, buscando el análisis de la forma y de la intensidad de luz que dependía del material. Principalmente esto es para estimar áreas de anillos que nos puedan dar información del tamaño o del grosor.

Se tomó la decisión a grandes rasgos que de entre todas las imágenes se seleccionaron una potencia fija y una concentración del grupo de patrones obtenidos. Se busco tener una comparación fácil, pero más efectiva con las condiciones fijas iniciales y de imágenes con objetos sencillos.

Estos objetos de comparación sencillos son por ejemplo, el centro del patrón, el área del primer anillo inmediato después del centro. Llamando también objetos sencillos a los círculos concéntricos del patrón. Como se muestra en la figura 6.12.

Los objetos complejos como los patrones generados con la potencia máxima, se tenían distorsiones de áreas y pensando en un análisis inicial buscando cuantificar estas áreas en términos de píxeles, la binarización ayudó a obtener una medida de área oscura o una medida brillante de área.

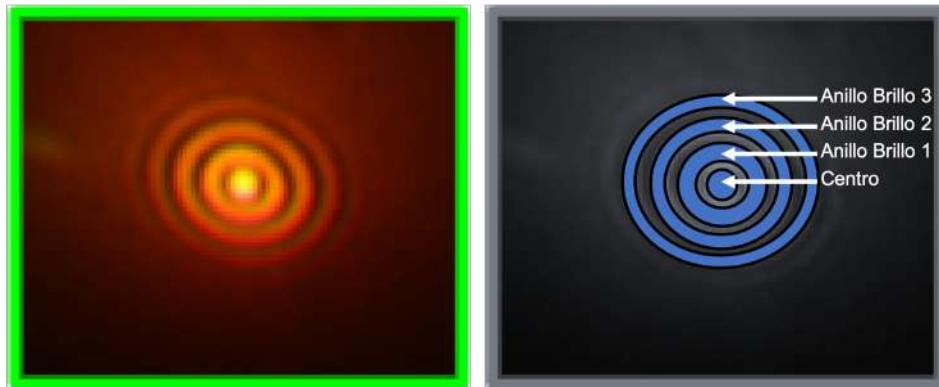


Figura 6.12: Imágenes para guiar el ojo del análisis de los patrones térmicos. El área por numero de pixeles de cada anillo observado en los patrones de difracción. Cada área esta identificada desde el centro hacia el área mayor seguida desde el área brillo 1, hasta el 3. Se uso la imagen de los anillos de la concentración C2 a la potencia 3 del nanofluido de Au.

Este análisis de tamaño y forma se justifica para analizar los patrones a partir de datos de la interferencia producida donde se genera la imagen en el panel. Es decir, como en la difracción producida por una apertura circular, el área del patrón y los anillos nos da información tanto de los órdenes de difracción, como de los nodos o de una multiplicidad en la longitud de onda. Fue una realidad que la dependencia de concentración y potencia aplicada resulta en patrones muy complejos característicos de los nanofluidos.

Por ejemplo, en función de la concentración o potencia, en los cambios en los patrones se puede observar tener un aumento casi proporcional a ellas, pero el análisis en estas situaciones no coincidían en una linealización proporcional y una distorsión comparativa es muy compleja. Por lo que se requiere de un método alternativo para estas situaciones con aberraciones mayores.

6.6.1. Análisis áreas de patrones térmicos

Las figuras 6.13 y 6.14 se obtuvieron mediante el código de análisis de imágenes por método adaptativo en lenguaje Python, véase el apéndice B. Donde se utilizó un filtrado gaussiano para obtener una imagen mas nítida, sin embargo, el resultado presentaba mucho ruido como se aprecia en dichas imágenes. Se uso un filtro gaussiano normal y un filtro gaussiano que invertía la imagen. Realizando el análisis, se percibe que un ruido menor en la figura 6.14, sin embargo, persistía el tema de no poder establecer un umbral global optimo para hacer la respectiva comparación entre las imágenes de los patrones.

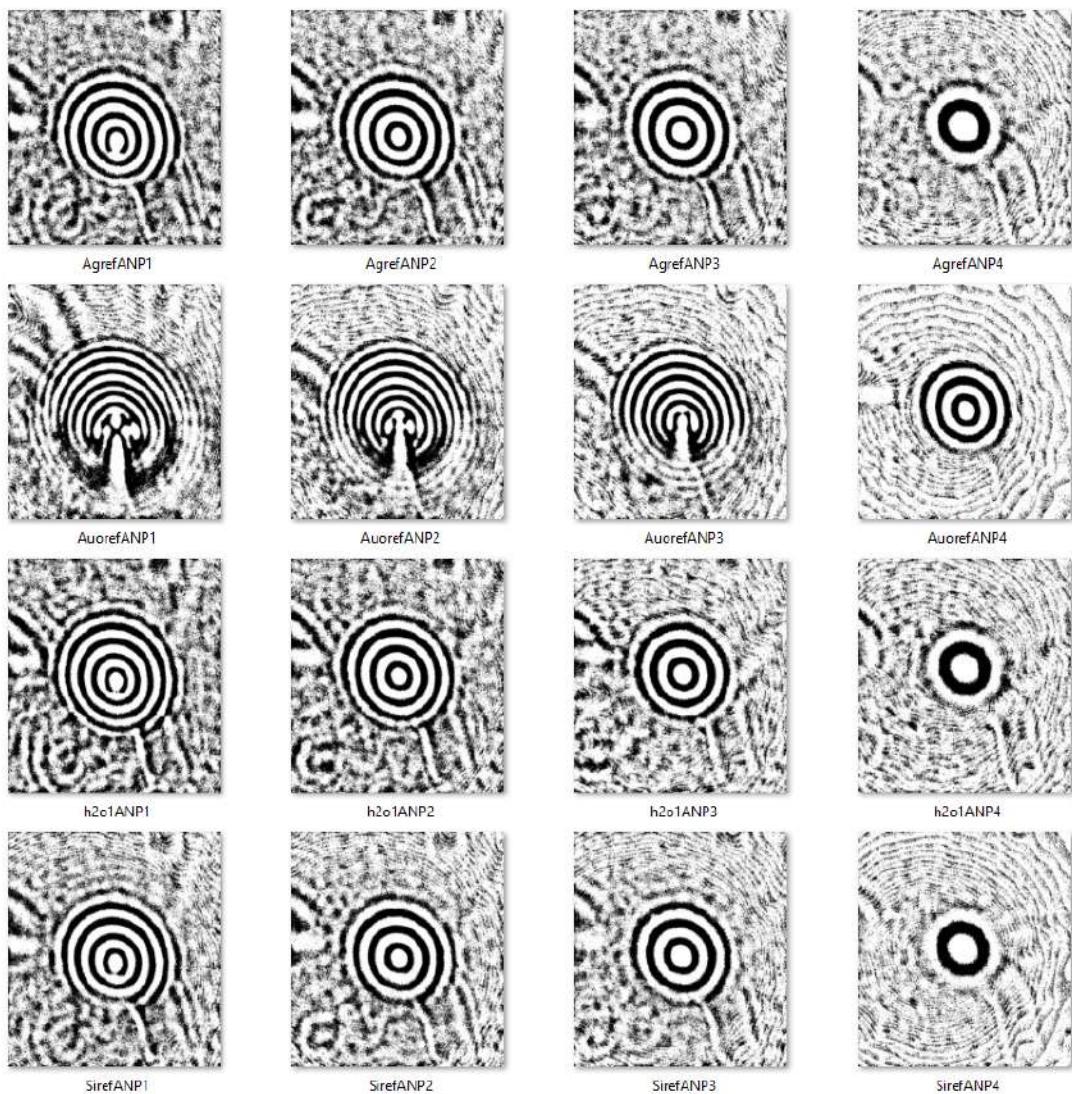


Figura 6.13: Imágenes para ejemplificar el análisis de los patrones térmicos por material a una concentración cero pero a diferentes valores de potencia(P1 la potencia promedio mayor y P4 la potencia promedio mas baja). Se puede observar el área binarizada por numero de pixeles de cada anillo observado en los patrones de difracción.

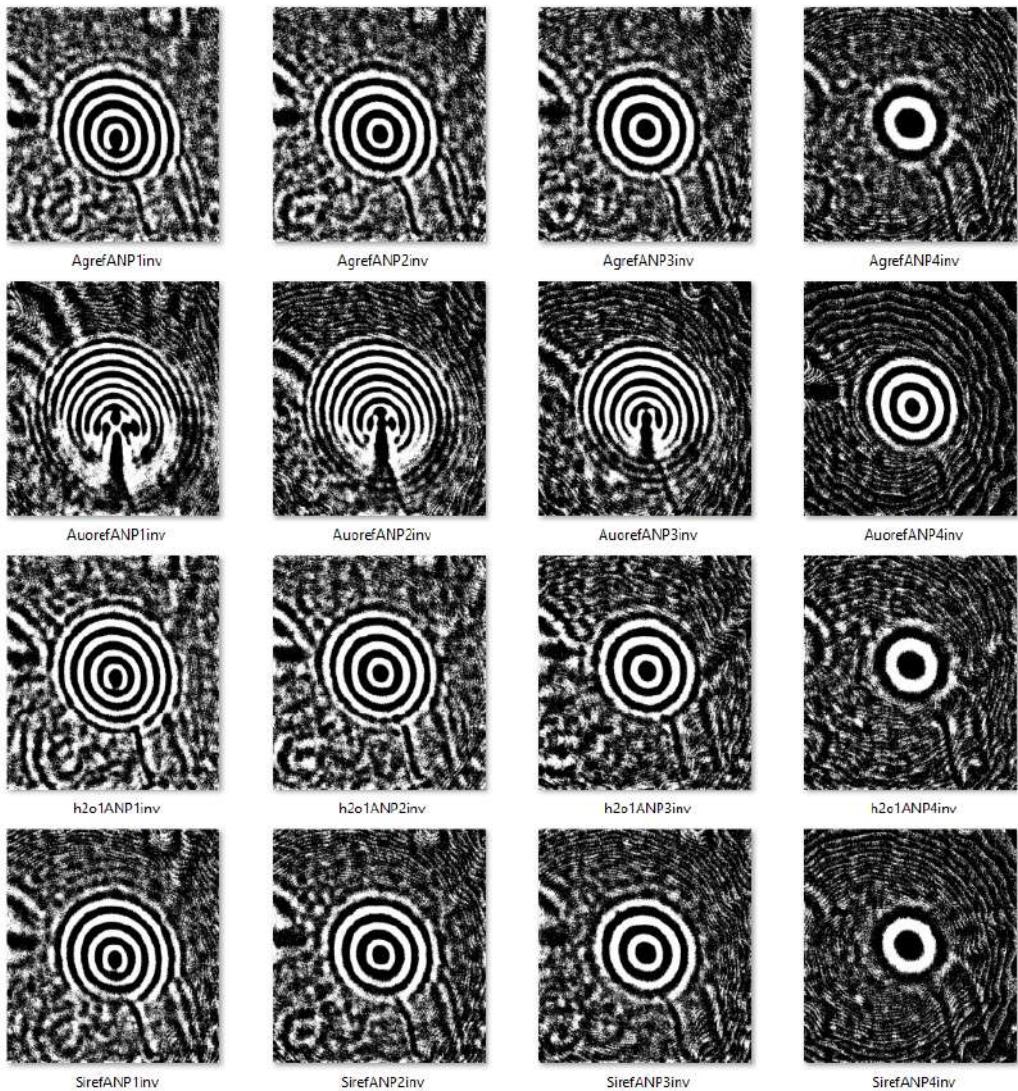


Figura 6.14: Lo mismo que la imagen 6.13 pero con la binarización invertida

6.6.2. Análisis morfológico de patrones térmicos

Para el análisis morfológico de todos los patrones de difracción de los diferentes nanofluidos en función de la concentración y de la potencia como se muestra en la figura 6.6c y como se comentó en la metodología, se comparó una sola concentración a una sola potencia. Como se mencionó en la metodología y como se muestra en el apéndice A, se adquiere la imagen obtenida por la espectroscopia de lente térmica directamente de la cámara EOS, después se recortó esta imagen original y se cambió a escala de grises. Se le aplicó el método adaptativo de binarización con el umbral de $T = 0.1529$ y se realizó el análisis morfológico como se muestra en el apéndice A.

Dentro de este análisis, se logró obtener imágenes con mucho menos ruido, gracias al mejoramiento de la imagen gris con el uso de la función *adapthisteq()*, mencionada anteriormente en la parte de la metodología. Comparando la imagen 6.15 y las imágenes 6.13 y 6.14 se puede percibir la disminución del ruido, lo que nos permitió a su vez encontrar los elementos conectados de los cuales obtuvimos la información para cuantificar los pixeles de los mismos.

Procesando la imagen del patrón de difracción correspondiente a la concentración C_2 y P_3 (206 mW) de cada material se cuantificó el numero de anillos formados y la cantidad de pixeles encerrados por cada anillo. En la figura 6.16 se muestra gráficamente la cuantificación de los pixeles.

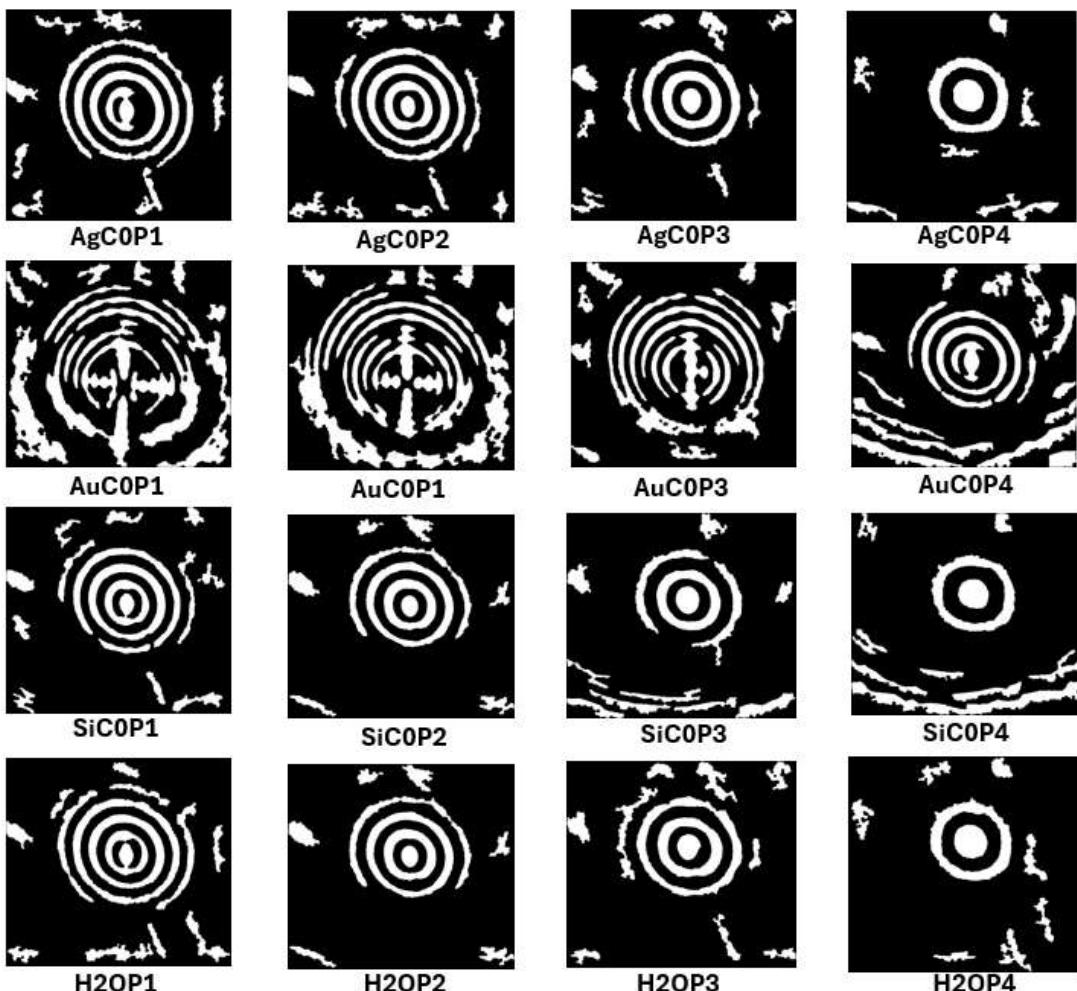


Figura 6.15: Imágenes obtenidas con el tratamiento morfológico, usando un umbral (`threshold=0.1529`). Se percibe la disminución de ruido en comparación con la técnica de análisis por áreas usando funciones del lenguaje python

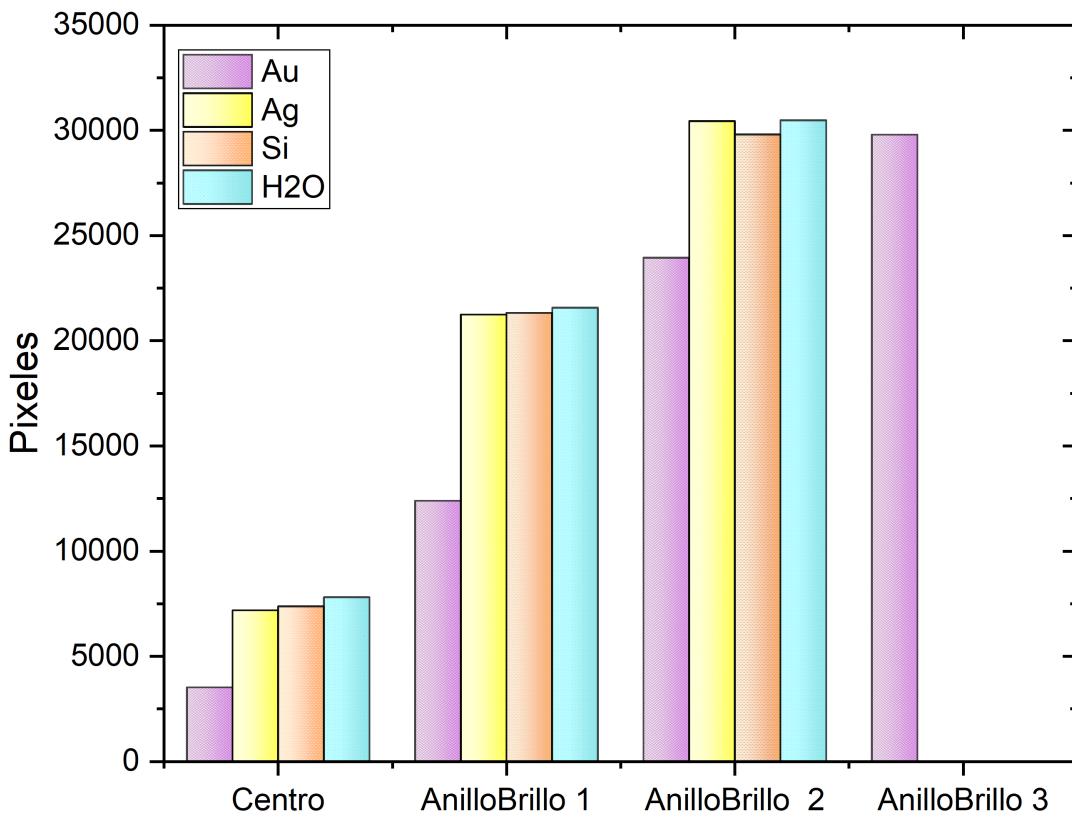


Figura 6.16: Cuantificación de pixeles de los elementos conectados (áreas de anillos brillosos) de los patrones de difracción en la concentración $C_2 = 1/4 C_0$ la potencia $P_3 = 206 \text{ mW}$ de los nanofluidos de Ag , Au y Si , comparando con la cuantificación de las áreas del agua.

Se confirma esta proporcionalidad de áreas para el caso del nanofluido de Au , donde se observa la proporcionalidad de las áreas del centro y los anillos. Estas áreas se incrementaron en proporción con la cantidad de pixeles, es decir, lo percibido también con la formación de un tercer anillo luminoso, con las mismas condiciones de potencia promedio aplicada. Para el Si y Ag , se mide de igual manera una proporcionalidad en el incremento de las áreas, pero son muy similares a las del agua. Comparando ambos materiales (Si y Ag), el área del centro y del primer anillo, se observa que las áreas del silicio son ligeramente mayores a las de la plata, pero en el tercer anillo, el área del silicio es menor, que parece ser consistente si observamos los patrones de difracción de estos dos materiales, véase figura 6.6. Se observa que los patrones de silicio son más

oscuros que los de la plata, por lo que se puede inferir que el silicio es más absorbente que la plata.

Por lo tanto, se ha cumplido con el objetivo general de estudiar nanofluidos acuosos generados por ablación láser en líquidos. Se han producido nanofluidos y se prepararon concentraciones para su estudio con la espectroscopía de lente térmica. Primero se analizaron con técnicas ópticas clásicas estos nanofluidos, como el UV-VIS y en análisis de potencia, y finalmente se estudiaron las imágenes producidas con la espectroscopía de lente térmica. Existiendo una proporcionalidad de potencia promedio que es absorbida por el nanofluido y que se ve reflejado en el patrón de difracción.

Capítulo 7

Conclusiones

Se pueden producir nanofluidos por medio de ablación láser de obleas de diferentes materiales en un medio acuoso. Los materiales con los que inicio esta tesis fueron: oro, plata, silicio, platino, cobre, entre otros. Pero después de cierto tiempo algunos materiales comenzaban un proceso de aglomeración y sedimentación, lo que indicaba la inestabilidad del material en el medio.

Los únicos materiales que experimentalmente mostraban una gran estabilidad en agua durante mucho tiempo (de meses a años) fueron: la plata, el oro y el silicio. Nos dispusimos a trabajar entonces con dichos materiales estables para realizar la espectroscopia de lente térmica y así observar cambios significativos en los patrones de difracción.

Se obtuvieron patrones de difracción de los tres materiales estables en agua (Ag, Si y Au). La primera observación interesante de los patrones térmicos producidos por el sistema de lente térmica, es que estos materiales respecto al agua, diferían en el color a la salida de la muestra, es decir, al pasar por la cubeta de cuarzo que los contenía. Los tres patrones de los nanofluidos diferían en color, diferían en la forma y en la cantidad de anillos formados.

Primero, nos enfocamos en analizar el cambio de color, analizando la absorción de la luz blanca usada en la espectroscopia de lente térmica. Al obtener los espectros visibles de los nanofluidos verificamos este cambio de color con los espectro de UV-Vis de nuestros tres materiales. De esta forma mostramos que los cambios de color en los patrones de difracción generados y visualizados por la luz blanca, eran en realidad la absorción de la luz de cada

uno materiales antes mencionados.

Del mismo modo se comprobó esta dependencia al verificar los cambios en la concentración con la absorbancia de los mismos. En este caso, se observa la dependencia en el cambio de color de la luz visible pero también de la dependencia de la luz infrarroja absorbida. Por lo tanto, al hablar del cambio de la concentración, la cantidad de radiación que se queda en el líquido, no solo cambia el color, si no que también modifica el espectro de difracción, que puede ser por el cambio en la temperatura local del mismo.

Los fundamentos usados con la espectroscopía de lente térmica requiere una excitación de luz infrarroja en 1040 nm y observamos cambios en el visible. Por lo tanto, la caracterización de los nanofluidos requiere del análisis de su respuesta óptica en ambas regiones espectrales. Es fundamental determinar la contribución relativa de los mecanismos de absorción en el visible y el infrarrojo, lo cual puede cuantificarse mediante la obtención y análisis de espectros de UV-Vis-IR.

Una perspectiva complementaria para el análisis consiste en cuantificar la atenuación de la radiación infrarroja transmitida a través del nanofluido. Dado que la potencia promedio de la radiación se concentra predominantemente en la región infrarroja siendo la contribución en el visible despreciable, se realizaron mediciones de la potencia promedio incidente y transmitida en la celda que contenía los nanofluidos. Este procedimiento permitió verificar experimentalmente el efecto de los nanofluidos sobre la radiación infrarroja en el contexto de las mediciones de espectroscopía de lente térmica.

El análisis de los resultados demuestra una correlación directa entre la potencia promedio absorbida por los nanofluidos y las características de los patrones de difracción generados. Específicamente, se observa que un mayor nivel de potencia absorbida como en el caso del nanofluido de oro produce

alteraciones más significativas en la morfología y intensidad de los patrones, confirmando la dependencia directa entre ambas variables.

Para cuantificar sistemáticamente las diferencias observadas, se procesaron las imágenes de difracción mediante análisis digital, con especial atención a la figura 6.6, consideración representativa de los fenómenos estudiados. Se implementaron dos metodologías de análisis de imagen en escala de grises: un análisis de área y un análisis morfológico detallado de los anillos de difracción. Ambos métodos permitieron una comparación cuantitativa y objetiva entre imágenes estructuralmente similares, facilitando la caracterización precisa de las variaciones inducidas por la absorción de potencia.

El primer método se baso en intentar calcular las áreas de los anillos, buscando un contraste de la interferencia, es decir, de las zonas claras y oscuras. La primera dificultad fue encontrar los contornos en las imágenes donde se forman dichos anillos para posteriormente estimar la cantidad de píxeles que los contornos encerraran. Lamentablemente el método usado no logro ser exitoso por el error visualizado a simple vista. Este resultado fue debido al uso de las áreas claras y oscuras, en términos de la naturaleza de las fronteras del fenómeno de interferencia, es decir, de los contornos entre píxeles que las condiciones del análisis computacional. Con este análisis aparecen la formación de estructuras en toda la imagen al ejecutar el código, ver figuras 6.13 y 6.14. No se consiguieron valores ideales para generar un contraste mas definido. El segundo método de análisis fue solo morfológico, el cual consiste a grandes rasgos, en encontrar elementos conectados intentando como resultado definir mejor los anillos de cada uno de los patrones de difracción. Se estimo de esta forma la cantidad de píxeles claros u oscuros, es decir, con condiciones de pixel rodeado y asignar el elemento conectado, ver figura 6.15 que se cuantifico en la figura 6.12

A continuación, se escriben algunas conclusiones y comentarios muy específicos que puedan aportar información.

7.1. Sobre la Síntesis de NPs por ablación

Seleccionamos agua como solvente del nanofluido por las aplicaciones en catálisis heterogénea. Los materiales usados fueron seleccionados de una primera prueba de un bloque amplio de materiales producidos por ablación láser en líquidos. Los nanofluidos acuosos seleccionados (Au, Ag y Si) fueron los más estables en el tiempo. De las pruebas realizadas con nanofluidos de Cu y Pt, tienden a no ser estables en algunas condiciones de la ablación, el nanofluido de vanadio en agua, cambio de color, por lo que tampoco fue considerado en este análisis. Estas condiciones están limitadas a la posición del foco en la superficie de la oblea a ablacionar donde se requiere un estudio mas sistematizado para ubicar esta posición y que se esta realizando ahora en el laboratorio. A pesar de esta limitación, se propuso una primera estandarización para la generación de nanofluidos que podrían ser usados para la espectroscopia de lente térmica con la estabilidad en el tiempo. Entre las características relevantes obtenidas, ademas de su estabilidad, es que podemos pesar la cantidad de masa removida por la ablación.

7.2. Sobre la caracterización de las nanopartículas por UV-VIS y SEM

Los espectros UV-VIS y los picos de absorción de cada nanofluido generado por el método de ablación láser en líquidos coinciden con la literatura de nanofluidos acuosos. Se prepararon diferentes concentraciones que fueron simulados por scattering de Mie presentados con espectros de UV-VIS. A pesar de que se observó que se tienen cambios en potencia muy pequeños entre los patrones de difracción de las nanopartículas de Ag, Au Si, se pueden identificar los nanomateriales presentes en el líquido mediante: (a) el color (b) número de anillos, (c) concentración (d) la forma y (e) la intensidad de los patrones de difracción de cada nanofluido. La producción de material nanométrico fue más evidente con las imágenes de SEM. Aunque con la simulación de scattering de Mie, se verificaron los espectros y otras características que se pueden ver a

simple vista, como el tamaño de las nanopartículas y el color.

Bibliografía

- [1] S. J. Oldenburg, *Light Scattering from Gold Nanoshells*. Rice University (United States), 2000.
- [2] R. Mena Alonso, B. Lopez-Portilla Vigil, A. Duarte Tapmo, and I. Orea Cordero, “Detección de masas en mamografías asistida por computadora,” *Revista Cubana de Informática Ma*, vol. 8, pp. 582 – 594, 00 2016. [Online]. Available: http://scielo.sld.cu/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1684-18592016000300010&nrm=iso
- [3] G. Rodriguez-Morales, F. Sánchez-Cruz, and S. Martínez-Martínez, “Ingeniería de haces láser: Propiedades, manipulación y aplicaciones,” *Ingenierías, ISSN 1405-0676, Vol. 12, N°. 44, 2009, 01 2009*.
- [4] J. Domínguez-Juárez, R. Quintero-Torres, M. Cardoso-Duarte, M. Quiroz-Juárez, J. Aragón, and J. Villatoro, “Unveiling the properties of liquids via photothermal-induced diffraction patterns,” *Communications Physics*, vol. 6, no. 154, 2023.
- [5] P. Kattan, “Ratio of surface area to volume in nanotechnology and nanoscience, basic nanomechanics series,” 2011.
- [6] R. I. Razaq Izzat, Et All, “Nanofluids for Advanced Applications: A Comprehensive Review on Preparation Methods, Properties, and Environmental Impact,” *ACS Omega*, vol. 10, no. 5, pp. 5251 – 5282, 2025. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1021/acsomega.4c10143>
- [7] S. U. Choi and J. A. Eastman, “Enhancing thermal conductivity of fluids with nanoparticles,” Argonne National Lab.(ANL), Argonne, IL (United States), Tech. Rep., 1995.

- [8] J. Valdés-Hernández, J. Luis Domínguez-Juárez, R. Nava-Mendoza, C. Martín Cortés-Romero, R. Quintero-Torres, and Cuán-Hernández, “Photocatalytic enhancement for co₂ reduction using au nanoparticles supported on fe-doped srtio₃ perovskite,” *Solar RRL*, vol. 8, no. 9, p. 2300968, 2024. [Online]. Available: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/solr.202300968>
- [9] H.-E. Schaefer, *The science of the small in physics, engineering, chemistry, biology and medicine*. Springer, 2010.
- [10] J. L. Dominguez-Juarez, S. Vallone, A. Lempel, M. Moocarme, J. Oh, H. D. Gafney, and L. T. Vuong, “Influence of solvent polarity on light-induced thermal cycles in plasmonic nanofluids,” *Optica*, vol. 2, no. 5, pp. 447–453, May 2015. [Online]. Available: <https://opg.optica.org/optica/abstract.cfm?URI=optica-2-5-447>
- [11] J. Valdés-Hernández, J. L. Domínguez-Juárez, M. A. Quiroz-Juárez, and R. Quintero-Torres, “Role of surface energy in thermal self-diffraction oscillations,” *Physics of Fluids*, vol. 37, no. 7, p. 072113, 07 2025. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1063/5.0268121>
- [12] J. L. Domínguez-Juárez, M. A. Quiroz-Juárez, J. L. Aragón, R. Quintero-Bermúdez, and R. Quintero-Torres, “Complete numerical description of the laser-induced thermal profile in a liquid, to explain complex self-induced diffraction patterns,” *Laser Physics Letters*, vol. 20, no. 3, p. 036003, feb 2023. [Online]. Available: <https://dx.doi.org/10.1088/1612-202X/acb7f2>
- [13] S. Shrestha, J. L. Dominguez-Juarez, and L. T. Vuong, “Light-induced electrohydrodynamic instability in plasmonically absorbing gold nano-fluids,” *Phys. Rev. Fluids*, vol. 2, p. 064201, Jun 2017. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevFluids.2.064201>
- [14] J. Meza-Arroyo, J. Valdés-Hernández, J. L. Domínguez-Juárez, and R. Quintero-Torres, “Dls homemade setup: reviewing first and second-order coherence and autocorrelation concepts of a light source in the

- context of nanoparticle sizes synthesized by plal,” *Physica Scripta*, vol. 99, no. 8, p. 085311, jul 2024. [Online]. Available: <https://dx.doi.org/10.1088/1402-4896/ad664e>
- [15] G. E. Dahl, D. Yu, L. Deng, and A. Acero, “Context-dependent pre-trained deep neural networks for large-vocabulary speech recognition,” *IEEE Trans. Audio, Speech, Language Process.*, vol. 20, no. 1, pp. 30–42, 2012.
- [16] G. Hinton, L. Deng, D. Yu, G. E. Dahl, A.-R. Mohamed, N. Jaitly, A. Senior, V. Vanhoucke, P. Nguyen, T. N. Sainath, and B. Kingsbury, “Deep neural networks for acoustic modeling in speech recognition: The shared views of four research groups,” *IEEE Signal Process. Mag.*, vol. 29, no. 6, pp. 82–97, 2012.
- [17] J. Weiner and F. Nunes, *Light-Matter Interaction*, 1st ed. Oxford University Press, 2013.
- [18] S. J. Ling, J. Sanny, and W. Moebs, *Física universitaria volumen 3*. OpenStax Rice University, 2021, ISBN-13: 978-1-711494-65-4.
- [19] E. Hecht, *Óptica*, 4th ed. Pearson, 2003.
- [20] B. E. A. Saleh, M. C. Teich, and R. E. Slusher, “Fundamentals of photonics,” 1991. [Online]. Available: <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:120755349>
- [21] A. Lahiri, *Chapter 5 - Diffraction and Scattering*, A. Lahiri, Ed. Amsterdam: Elsevier, 2016. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128053577000058>
- [22] R. W. Boyd, *Nonlinear optics*, 3rd ed. The Institute of Optics, University of Rochester, Rochester, New York USA, 2008.
- [23] A. Silicia García, “Breve historia del espectro,” *ESTELA*, vol. 85, 1999.
- [24] S. Bialkowski, *Photothermal lensing spectroscopy methods for chemical analysis*. New York: John Wiley & Sons, 1996.

- [25] R. Vyas and R. Gupta, "Photothermal lensing spectroscopy in a flowing medium: theory," *Applied Optics*, vol. 27, no. 22, pp. 4701–4711, 1988. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1364/AO.27.004701>
- [26] N. Barreiro, J. Rago Méndez, and V. Slezak, "Espectroscopía de lente térmica excitada por dos longitudes de onda," *Anales AFA*, vol. 29, no. 3, pp. 90–96, 2018.
- [27] M. Franko and C. D. Tran, *Thermal Lens Spectroscopy*. John Wiley Sons, Ltd, 2010. [Online]. Available: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/9780470027318.a9079>
- [28] A. K. Tyagi and R. S. Ningthoujam, Eds., *Handbook on Synthesis Strategies for Advanced Materials*, ser. Indian Institute of Metals Series. Springer, 2022.
- [29] L. Theodore, *Nanotechnology: basic calculations for engineers and scientists*. John Wiley & Sons, 2006.
- [30] S. Maier, *Plasmonics: Fundamentals and applications*. Switzerland: Springer, 2007.
- [31] S. K. Kulkarni and S. K. Kulkarni, *Nanotechnology: principles and practices*. Springer, 2015.
- [32] B. S. Murty, P. Shankar, B. Raj, B. Rath, and J. Murday, *Textbook of nanoscience and nanotechnology*. Springer Science & Business Media, 2013.
- [33] N. G. P. Machado, M. P. Raele, E. Jimenez-Villar, and W. de Rossi, "Green synthesis of silica-coated gold nanoparticles employing femtosecond laser, solid targets, and water," *Nanoscale Research Letters*, vol. 20, no. 1, p. 17, Jan. 2025.
- [34] P. Ossi, *Advances in the Application of Lasers in Materials Science*, ser. Springer series in materials science. Springer, 2018. [Online]. Available: <https://books.google.com.mx/books?id=IXjqwQEACAAJ>

- [35] J. M. R. Esteban, M. A. V. Alva, and C. W. A. Reyna, "Síntesis y modificación de coloides con nanopartículas de plata por ablación láser en agua desionizada," *Momento*, vol. 59, pp. 35–48, 2019.
- [36] A. Dubietis, G. Tamošauskas, R. Šuminas, V. Jukna, and A. Couairon, "Ultrafast supercontinuum generation in bulk condensed media," *Lithuanian Journal of Physics*, vol. 57, no. 3, pp. 113 – 157, Oct. 2017. [Online]. Available: <https://ensta.hal.science/hal-01622583>
- [37] R. González and R. Woods, *Digital Image Processing*, 4th ed. Harlow: Pearson, 2018.
- [38] A. Rosenfeld, *Digital picture processing*. Academic press, 1976.
- [39] L. Ross, "The image processing handbook, 7th ed., john c. russ and f. brent neal. crc press, boca raton, fl, 2015, 1053 pp. isbn: 978-1498740265." *Microscopy and Microanalysis*, vol. 22, pp. 733–733, 2016. [Online]. Available: <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:138290703>
- [40] E. E. Gose, R. Johnsonbaugh, and S. D. Jost, *Pattern recognition and image analysis*. Prentice Hall PTR, 1996. [Online]. Available: <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:267923002>
- [41] R. C. Gonzalez, *Digital image processing*. Pearson education india, 2009.
- [42] U. de Sevilla, *Morfología y Análisis de Imágenes Digitales*. Universidad de Sevilla, 2003.

Apéndice A

Código de Análisis de imágenes por método morfológico en Lenguaje MATLAB

```
1 clc;
2
3 %-----Image Crop & Image conversion RGb2Gray
4 imdata = imread('C:\Users\photonics\Documents\Ale\Image_Select\
5 H20ANH01P4foto1.jpg'); %H20ANH01P3foto1
6 [N,M]=size(imdata);% Image Resolution [860x860] (1470:2330, 1630:2490,:)
7 (1550:2090, 1800:2400,:)
8 %%
9
10 %----- Improvement image gray and Binarization
11 pout_adapthisteq = adapthisteq(gray);
12 Bin = imbinarize(pout_adapthisteq, 'adaptive') %T=0.1529 'adaptive'
13 %%
14 %----- Morfological Analysis
15 se= strel('disk', 5);
16 fop_cls =imclose(Bin, se);
17 fop=imopen(fop_cls, se);
18 BWS = bwmorph(fop, 'Spur');
19 BWT = bwmorph(BWS, 'Thin');
20 BWclc = bwmorph(BWT, 'clean');

21
22 CC = bwconncomp(BWclc); % Number of the connet components
23 stats = regionprops("table",CC, 'Area', 'BoundingBox');
24 area = stats.Area; %Area of each region
25 bbox = stats.BoundingBox; %Boundinf of each region
26 dim = sort(area);
27 selection = (area > 3000); % & (bbox(:,3) < 15) & (bbox(:,4) >= 20
28 Selection of areas
29 BW2 = cc2bw(CC,ObjectsToKeep = selection);
```

```
29  
30 cc = bwconncomp(BW2); % Number of the connet components  
31 stats = regionprops("table",cc,'Area', 'BoundingBox');  
32 area = stats.Area; %Area of each region  
33 bbox = stats.BoundingBox; %Boundinf of each region  
34 dim = sort(area);  
35 % selection1 = (area > 2000); % & (bbox(:,3) < 15) & (bbox(:,4) >= 20  
    Selection of areas  
36 %BW3 = cc2bw(cc,ObjectsToKeep = selection1);  
37  
38  
39 %figure(1); imshow(BWclc, []); title('A')  
40 figure(2); imshow(BW2, []); title('H20COANH01P4');  
41 %figure(3); imshow(BW3, []); title('C')  
42 imwrite(BW2,strcat('C:\Users\photonics\Documents\Ale\MorfologyImages\'  
    'H20COANH01P4.png'),'png');
```

Listing A.1: Python example

Apéndice B

Código de Análisis de imágenes por método adaptativo en lenguaje Python

```
1 #===== Librerias y paquetes =====#
2 import cv2
3 import openpyxl
4 import math as mt
5 import numpy as np
6 import os
7
8 #===== Definicion de constantes y variables
9 #=====
10 areaTotalnegativa = 0 # Variable para el area de anillos oscuros
11 areaTotal = 0;          # Varaiable del area Total
12 maxNum = 0
13 indiceMain = 0
14 xm = 0
15 ym = 0
16 numDatos = 0;
17 areaTotal = 0;
18
19 #===== Este programa usa metodo adaptiveThreshold ===== #
20
21 threshold = 20 #valor de pixel a partir del cual delimita el area mayor
22     a estudiar
23
24 blockSize = 33 # en el metodo adaptative threshold es el tamano en
25     pixeles del cuadro de exploracion
26
27 C = 5 # Factor multiplicativo flotante que puede admitir mas o menos
28     sensibilidad de deteccion
29
30 # Escriblos una ruta donde se encuentra la imagen a analizar
31 path = "C:/Users/Desktop/Tesis/fotosAle/Agua11.jpg"
32
33 #Abrimos el archivo de Excel
```

```
31 wb = openpyxl.Workbook()
32 hoja = wb.active
33
34 # Escribimos un archivo de texto para guardar los parametros con lo que
35     se llevo cabo la prueba
35 hoja.append(('Area', 'centroide_x', 'centroide_y', 'radio',
36             'area_anillo_negativa','areaMayor','difer_areas'))
37 k = 1 #Es una constante
38
39 ##### Iniciamos Metodo adaptiveThreshold #####
40
41 # Camptura de imagen
42 frame = cv2.imread(path)
43 #cv2.imshow("Imagen procesada Areas de Deteccion", frame) # Mostramos
44     imagen
44 gray = cv2.cvtColor(frame, cv2.COLOR_BGR2GRAY) # Convertimos la imagen a
45     blanco y negro
46
46 # Usamos filtrado bonario
47 ret, grayMain = cv2.threshold(gray,threshold,255,cv2.THRESH_BINARY)
48
49 # Usamos filtrado Gaussian (hace la imagen mas nitida)
50 th2 = cv2.adaptiveThreshold(gray,255,cv2.ADAPTIVE_THRESH_GAUSSIAN_C,
51                             cv2.THRESH_BINARY_INV,blockSize,C)
51
52 # se dividen las coordenadas del centro entre dos porque estamos
53     reescalando la imagen, esto con propósitos visuales
53 #imageGray = cv2.resize(th2,(960,540))
54 imageGray = cv2.resize(th2,(1200,600))
55 cv2.imshow('image',imageGray)
56
57 ##### comparando imagenes #####
58 combine = cv2.addWeighted(cv2.resize(th2,(960,540)),0.5,cv2.resize(gray
59             ,(960,540)),0.5,0.5)
60
61 #regionsprops, buscamos las propiedades de la imagen porcesada th2
62 contours,hierarchy = cv2.findContours(th2, cv2.CHAIN_APPROX_NONE, 2) #
63     Contorno del segundo filtrado
63 contoursMain, hierarchy = cv2.findContours(grayMain, cv2.
64         CHAIN_APPROX_NONE, 2) #Contorno del primer filtrado
64
65 areaTotalnegativa = np.sum(th2 == 255)
66
67 coordenadas = [0,0,0,0,0,0,0,0]
```

```

68
69 for c in contours:
70     areaTotal += cv2.contourArea(c)
71     if cv2.contourArea(c)>50:
72         numDatos+=1
73         M = cv2.moments(c)
74         if (M["m00"] == 0): M["m00"] = 1
75         xm += (M["m10"] / M["m00"])
76         ym += (M['m01'] / M['m00'])
77         cv2.drawContours(frame, [c], 0, (0, 0, 0), -1)
78
79 #generando matriz del contorno de la Imagen
80 arrayMain = [0 for i in range(len(contoursMain))] #arreglo de tanano de
contornos generado del primer filtrado
81
82
83 for i in range(len(contoursMain)):
84     arrayMain[i] = cv2.contourArea(contoursMain[i])
85     if arrayMain[i] > maxNum:
86         maxNum = arrayMain[i]
87         indiceMain = i;
88
89 cv2.drawContours(frame, contoursMain, indiceMain, (0,0,255), 3)
90 m = cv2.moments(contoursMain[indiceMain])
91 x = m['m10']/m['m00']
92 y = m['m01']/m['m00']
93 cv2.circle(frame, (int(x), int(y)), 10, (255,255,255), -1)
94 x1 = (xm/numDatos)
95 y1 = (ym/numDatos)
96 frame = cv2.resize(frame, (960, 540))
97 cv2.imshow("Imagen procesada Areas de Deteccion", frame)
98
99 if numDatos > 20:
100     radio = mt.sqrt(mt.pow(x1-x,2)+ mt.pow(y1-y,2))
101 else:
102     radio = 1;
103 print('area',areaTotalnegativa,'radio ',radio,'area_mayor',arrayMain[
indiceMain])
104 hoja.insert_rows(k+2)
105 hoja.append((areaTotal,x,y,radio,areaTotalnegativa,arrayMain[indiceMain
],arrayMain[indiceMain]-areaTotalnegativa))
106 print('guardando datos en fila ',k)
107     #wb.save('MVI_0310_12_agost(prueba_50_20-12).xlsx')
108 cv2.waitKey(1)

```

Listing B.1: Python example