



UNIVERSIDAD DE GUANAJUATO
DIVISIÓN DE INGENIERÍAS
CAMPUS IRAPUATO - SALAMANCA

Solventes eutécticos profundos: propiedades ópticas no lineales y su
aplicación en la síntesis de nanopartículas metálicas de oro y plata

Como requisito para obtener el GRADO de:
Doctor en Ciencias de la Ingeniería

Presenta:

M. C. Edgar Alejandro Ferreira Domínguez

Directora:

Dra. Mónica Trejo Durán

Codirector:

Dr. Alejandro Vázquez Dimas

Yuriria, Guanajuato a diciembre de 2024

ÍNDICE

I. Introducción.....	1
II. Estado del arte.....	4
II.1. Marco teórico.....	4
II.1.1. Óptica no lineal.....	4
Procesos ópticos no lineales de tercer orden.....	5
Generación de tercer armónico.....	5
Índice de refracción dependiente de la intensidad.....	6
II.1.2. Cálculos computacionales.....	6
Ecuación de Schrödinger.....	6
Teoría del funcional de la densidad.....	9
Función de densidad.....	9
Teoremas de Hohenberg – Kohn.....	11
II.1.3. Nanomateriales.....	12
II.1.4. Nanopartículas metálicas.....	14
Propiedades ópticas de nanopartículas metálicas.....	14
II.2. Antecedentes.....	15
III. Hipótesis y objetivos.....	21
III.1. Hipótesis.....	21

III.2. Objetivo general.....	21
III.3. Objetivos específicos	21
IV. Métodos	22
IV.1. Metodología general.....	22
IV.2. Cálculos teóricos	23
IV.3. Metodología experimental.....	24
IV.3.1. Preparación de DES.....	24
IV.3.2. Caracterización de DES.....	25
Z-scan	25
IV.3.3. Síntesis de nanoesferas de oro.....	27
IV.3.4. Síntesis de nanopartículas en DES	28
V. Resultados y discusión.....	29
V.1. Caracterización de DES	29
V.1.1. Mediciones Z-scan.....	30
V.2. Cálculos teóricos.....	35
V.2.1. Propiedades ópticas no lineales teóricas.....	42
V.3. Síntesis de nanopartículas metálicas.....	49
V.3.1. Síntesis de nanopartículas de oro.....	49
V.3.2. Síntesis de nanopartículas en solventes eutécticos profundos	51

VI. Conclusiones.....60

VII. Referencias.....63

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.	Nanoestructuras derivadas de carbono de distintas dimensiones [51].	13
Figura 2.	Estructura del grafdiino.	17
Figura 3.	Estructura química de eutéctico a) CU, b) CM y c) CP. En número de moléculas representa las relaciones molares utilizadas.	22
Figura 4.	Representación gráfica de procedimiento para preparación de DES.	25
Figura 5.	Arreglo óptico utilizado para las mediciones de Z-scan con apertura cerrada.	27
Figura 6.	Espectros de (a) absorción UV-Vis y (b) transmitancia FTIR-ATR de los DES sintetizados.	30
Figura 7.	Mediciones de Z-scan (símbolos) de (a) CM, (b) CU y (c) CP a 20 (negro) y 40 (rojo) nJ de energía por pulso. Las líneas continuas son el ajuste teórico.	32
Figura 8.	Espectros teóricos de (a) absorción UV-Vis y (b) transmitancia FTIR de los DES CU (negro), CM (rojo) y CP (azul) calculados con nivel de teoría M11/6-311G(d,p). (c) Comparación de espectros FTIR teóricos (línea continua) y experimentales (línea punteada) en el rango de 750 a 2000 cm^{-1} .	38
Figura 9.	Transiciones electrónicas más relevantes para el DES CU calculadas con nivel de teoría M11/6-311G(d,p) y valor de superficie 0.05.	39
Figura 10.	Transiciones electrónicas más relevantes para el DES CM calculadas con nivel de teoría M11/6-311G(d,p) y valor de superficie 0.05.	40
Figura 11.	Transiciones electrónicas más relevantes para el DES CP calculadas con nivel de teoría M11/6-311G(d,p) y valor de superficie 0.05.	41

Figura 12. Geometrías alternas para el sistema CM calculadas con el nivel de teoría M11/6-311G(d,p).	45
Figura 13. Geometrías alternas para el sistema CP calculadas con el nivel de teoría M11/6-311G(d,p).	46
Figura 14. Geometrías alternas para el sistema CU calculadas con el nivel de teoría M11/6-311G(d,p).	47
Figura 15. Valores normalizados de índice de refracción lineal (n_2), susceptibilidad no lineal de tercer orden (χ^3), segunda hiperpolarizabilidad (γ) y segunda hiperpolarizabilidad para índice de refracción dependiente de la intensidad (γ_{IDRI}) de los tres DES analizados. El factor de normalización de cada propiedad es el valor de CP mostrado en la Tabla IV.....	48
Figura 16. Espectro de extinción de nanopartículas de oro sintetizadas por método Turkevich (negro), espectros teóricos de extinción (morado), absorción (azul) y dispersión (rojo) obtenidos del modelo de Mie para partículas esféricas monodispersas de 14.8 nm. Los parámetros teóricos se normalizaron tal que el máximo de extinción teórico coincidiera en intensidad con el máximo de extinción experimental.	50
Figura 17. Micrografías de nanopartículas de oro sintetizadas por método Turkevich con (a) 50K aumentos y (b) 100K aumentos.....	50
Figura 18. Espectros de extinción de nanopartículas de Au@Au, (a) Au@AuAg y (b) Au@AuCu sintetizadas en el DES CU.	52
Figura 19. Imágenes de SEM de nanopartículas de (a – b) Au@Au, (c) Au@AuAg, (e) Au@AuCu y espectros de EDS de (d) Au@AuAg y (f) Au@AuCu sintetizados en el DES CU.	54

Figura 20. Espectros de extinción de nanopartículas de Au@Au, (a) Au@AuAg y (b) Au@AuCu sintetizadas en el DES CM.....55

Figura 21. Imágenes de SEM de nanopartículas de (a – b) Au@Au, (c) Au@AuAg, (e) Au@AuCu y espectros de EDS de (d) Au@AuAg y (f) Au@AuCu sintetizados en el DES CM.56

Figura 22. Espectros de extinción de nanopartículas de Au@Au, (a) Au@AuAg y (b) Au@AuCu sintetizadas en el DES CP.....57

Figura 23. Imágenes de SEM de nanopartículas de (a – b) Au@Au, (c) Au@AuAg, (e) Au@AuCu y espectros de EDS de (d) Au@AuAg y (f) Au@AuCu sintetizados en el DES CM.58

Agradecimientos

Al CONAHCYT por la beca otorgada para la dedicación a este proyecto y grado. A la Universidad de Guanajuato por facilitar las instalaciones para llevar a cabo el proyecto.

Al Laboratorio Nacional de Caracterización de Propiedades Físicoquímicas y Estructura Molecular por el acceso y uso de la supercomputadora Pípila.

A los Doctores Igor y Marco por sus valiosos comentarios durante el desarrollo de este proyecto.

Al Doctor Gabriel Ramos Ortiz por su apoyo para realizar las mediciones de Z-scan en las instalaciones del Centro de Investigaciones en Óptica. Así como también por la explicación, formación y el tiempo para poder entender las mismas y enseñarme a manejar un láser pulsado. Espero podamos colaborar de nuevo en el futuro.

A la Doctora. Mónica Trejo Durán por su dirección y más importante, paciencia, por tolerar todos mis periodos de bajón emocional y seguirme apoyando, aunque yo ya hubiera perdido las esperanzas en titularme. Ha sido un largo camino de 5 años o algo más, pero sin duda siempre estará presente en mis mentes.

Al Doctor Alejandro Vázquez Dimas por su codirección y apoyo desde que inicié mis estudios profesionales hace más de 12 años y a quien ahora puedo llamar amigo. Gracias por todos estos años de pláticas random sobre datos raros y de formación científica.

Al Doctor Carlos Rodriguez por sus las pláticas y sugerencias sobre el mundo de la industria y la investigación.

A mis amigos quienes llamamos familia y nos unen los memes de Rob: Rob, Arturo y Carlos. Que, sin importar el tiempo, siempre hacemos una posada, aunque sea forzada y que aunque no lo decimos mucho siempre están ahí cuando los necesitamos.

A nuestro amigo y hermano de otra madre Francisco García, quien lleva aconsejándonos, regañándonos y sobre todo queriéndonos desde hace un buen tiempo, que a pesar de la hora y que se lo estuviera llevando la chingada siempre contestó nuestras llamadas durante la época de la depresión. Te llevamos en el alma de esta y la vida que sigue (ya no pidas otra, que ya es mucho) sabemos que un día dirán: que bonitos se ven los doctores todos miados y pedos tirados en la esquina.

A Sara Perez por seguir aquí después de tantos años y tragedias que hemos pasado con o sin distancia. Que, aunque nos roben las parejas siempre hay un lazo que nos vuelve a unir. Haz estado apoyándonos siempre y sabemos que estarás ahí aún si ya no estamos.

A Diana González, a quien por un episodio alejamos, pero ahora sabemos que su apoyo y afecto siempre fue incondicional, que nos apoyó en la época oscura y que estará en el cora para siempre.

A mis amigos de Yuris que hicieron la pandemia mucho más llevadera: Carlos, Ale y Rey, nos hace falta otra salidita a bares de Morelia. Mi bro Jahaira y mi sobri Nami, gracias por cuidar a los bebés y tu amistad por todo este tiempo. Brenducth por todas esas charlas con chismesito largo y tendido haciendo que las citas de uñas se volvieran maratones. Mich, May y Sierra, mis super roomies, les deseamos siempre lo mejor.

A todxs quienes conocimos de forma virtual y de perdido una comida no se libraron: Lore, muchas gracias por tus videos fueron de gran ayuda para salir del hoyo. Lina, bebesonios lxs

llevamos siempre en el cora y en la nalga. Sophie, gracias por todas esas charlas super profundas con un tesito en Morelia. Noa, tenemos pendiente el cafecito en Pereira.

A Fany por no rendirse cuando la bateamos la primera llamada y aunque ella lo niegue nos salvó la vida y nos ayudó a descubrir quien éramos y quien queremos ser.

A todxs lxs amigxs que estuvieron en toda la etapa de la depresión, de verdad, de no ser por ustedes hoy no estaríamos aquí, Toby, Pedro, Karen, Guty, Emily, Chi, Kenia, Ana, Naty, Susy, Marbel, Serch, Adry etc. Nombrar a todxs no acabamos.

A Rossy, la mejor técnica de todo Kemet por sus consejos y enseñanzas, contrario a lo que ella diga la verdad aprendimos mucho de ella, tanto profesional como personalmente. De igual forma a Claudia Perez, por apoyarnos en nuestra idea loca de renunciar sin nada.

A toda la bandita de investigación de nuevos materiales de Gruma: Carlos, Karla, Luis, Gals, Kike, Marce, mi otra madre Maggie y la Sandra, tqm amistad.

A mis gatos Baal, Mephisto y Lilith, que día con día me motivan a seguir con vida porque si no, no tragan. En especial a mi princesa Cajeta, con quien espero un día volver a jugar.

A mi padre David por su apoyo durante todo el doctorado a su manera.

Por último, a todas esas personas que de una u otra forma se cruzaron en nuestro camino y que ahora ya no están. La imagen de lo bueno vivirá para siempre dentro de nosotros.

A la memoria de Luis Ángel Alcalá

“A la física hay que amarla como una mujer.”

RESUMEN

En este trabajo se realizó el estudio teórico de las propiedades ópticas no lineales de tercer orden de tres solventes eutécticos profundos: cloruro de colina – urea (CU), cloruro de colina – ácido malónico (CM) y cloruro de colina – ácido fenilpropiónico (CP) mediante cálculos de segunda hiperpolarizabilidad utilizando la teoría del funcional de la densidad. Se encontró que las magnitudes de la segunda hiperpolarizabilidad se encuentran en un rango de 6.79 a 11.92×10^{-36} esu, en orden $CU < CM < CP$. Además, se realizaron mediciones de Z-scan con apertura cerrada utilizando un láser pulsado de 800 nm para calcular el índice de refracción no lineal. Se encontraron valores positivos entre 3.035 a 4.389×10^{-16} $\text{cm}^2 \text{W}^{-1}$ respetando el mismo orden en magnitudes que los cálculos teóricos. Por último, se realizó la síntesis por reducción directa de nanopartículas de Au@Au, Au@Ag y Au@Cu mediante método por semilla utilizando como solvente y agente director los DES utilizados. Utilizando CU como solvente se obtuvieron morfologías tipo palomita para Au@Au y Au@Cu, mientras que Au@Ag mostró estructuras más irregulares. Por otro lado, utilizando CM como solvente se encontraron estructuras tipo barra, decaedro y triangular para los metales utilizados. Resultados similares se encontraron utilizando CP como solvente.

I. INTRODUCCIÓN

La búsqueda y diseño de materiales ha sido de interés de la humanidad en las distintas eras que ha atravesado la misma. Desde la búsqueda de elementos para la construcción, partiendo de materias primas naturales, hasta la fabricación por diseño para aplicaciones electrónicas y más recientemente optoelectrónicas, la idea ha sido poder cubrir las necesidades de la sociedad conforme esta se desarrolla. Esta búsqueda se vuelve más relevante cuando el desarrollo tecnológico se ve limitado por la falta de materiales que cumplan una función específica o en preparación a nuevos retos. En esta última área se encuentran materiales que puedan sustituir al silicio o reducir su uso dada la crisis de falta de materiales que se avecina, así como los problemas de miniaturización que se presentan con esta materia prima en la fabricación de dispositivos electrónicos. Otra área que se ha visto limitada por la falta de materiales adecuados ha sido la fotónica, la cual promete tecnologías más rápidas y estables que la electrónica convencional [1]. Sin embargo, la falta de materiales que presenten las propiedades necesarias a temperaturas cercanas a la del ambiente han limitado su desarrollo y extensión debido a la necesidad de sistemas de refrigeración.

Los solventes eutécticos profundos (DES, por sus siglas en inglés) son una serie de líquidos de nueva generación formados a partir de las interacciones débiles entre dos o más compuestos, los cuales presentan puntos de fusión mayores al de la mezcla [2]. En contraste con los disolventes orgánicos tradicionales, los DES presentan una mejor biocompatibilidad [3] sin perder sus propiedades como capturadores de gases [4], biocatalizadores [5,6], agentes extractores [7], entre

otros. Esto ha llamado la atención de los investigadores para ser utilizados como disolventes de fluoróforos orgánicos y algunas sales inorgánicas, debido a las interacciones entre los puentes de hidrógeno que pueden llevar los fluoróforos orgánicos a geometrías que de otra forma no sería factibles [8–12].

Los fenómenos de óptica no lineal (ONL) podrían dar solución a algunas de las problemáticas que se presentan en el régimen lineal, sin embargo, su estudio de forma experimental se había limitado debido a lo difícil que era conseguir los elevados campos eléctricos para que estos fenómenos se presenten. En los años 60 se logran desarrollar los láseres y con ellos la posibilidad de conseguir la intensidad necesaria para provocar la aparición del régimen no lineal.

El estudio de materiales ONL ha lleva al desarrollo de limitadores ópticos [13], convertidores de longitud de onda [14], dispositivos pulsados [15], polarizadores [16], entre otros. Un tipo de estos materiales han sido los líquidos, en especial los líquidos iónicos ya que se ha demostrado que sus propiedades pueden ser modificadas con ligeros cambios moleculares [17–19] lo que resultaría en un proceso más sencillo que controlar la cristalización de compuestos sólidos. Sin embargo, en la última década, una nueva generación de líquidos iónicos llamados solventes eutécticos profundos [2,20] (DES, por sus siglas en inglés) han llamado la atención como alternativa a los líquidos iónicos tradicionales debido a su forma relativamente sencilla de preparación [21], presentando propiedades físicas y químicas interesantes. Si bien, existen reportes de propiedades ONL en líquidos iónicos [22–24], ningún reporte ha sido encontrado de estas mismas propiedades en DES, por lo que su estudio resulta ser novedoso.

Por su parte, las nanopartículas metálicas han sido ampliamente estudiadas debido a, entre otras cosas, sus propiedades ópticas [25,26] entre las que se encuentran las ONL [27–29]. Estas

propiedades son dependientes de la composición, morfología y entorno en que se encuentran las partículas. La morfología, y por tanto sus propiedades ópticas, puede ser alteradas modificando los precursores con los que se sintetizan, sin embargo, existen pocos reportes que hablen de la síntesis de nanopartículas metálicas utilizando DES [30,31].

La síntesis de nanopartículas metálicas de oro y plata utilizando DES y la evaluación de sus propiedades ONL resultan ser un proyecto interesante y novedoso debido a que son sintetizadas con bajo impacto ambiental, así como las aplicaciones prometedoras en sensores y dispositivos optoelectrónicos además de ser un campo de investigación reciente.

II. ESTADO DEL ARTE

II.1. Marco teórico

II.1.1. Óptica no lineal

La óptica no lineal estudia la modificación de las propiedades ópticas de un material al interactuar con un fuerte campo electromagnético, por ejemplo, un haz de luz enfocado. Para entender el concepto de fenómenos no lineales se puede considerar que el momento dipolar por unidad de volumen, llamado polarización ($\tilde{P}(t)$), depende de la fuerza de un campo eléctrico ($\tilde{E}(t)$). Para el caso de la óptica lineal, esta polarización está dada por la Ec. 1, donde se observa claramente una dependencia lineal entre el campo incidente en un material y la polarización de este.

$$\tilde{P}(t) = \epsilon_0 \chi^{(1)} \tilde{E}(t) \quad (\text{Ec. 1})$$

Donde $\chi^{(1)}$ es la susceptibilidad lineal y ϵ_0 es la permitividad del espacio libre. Sin embargo, esta ecuación es solo una aproximación ya que la polarización puede ser escrita como una serie potencias como se muestra en la Ec. 2.

$$\begin{aligned} \tilde{P}(t) &= \epsilon_0 [\chi^{(1)} \tilde{E}(t) + \chi^{(2)} \tilde{E}^2(t) + \chi^{(3)} \tilde{E}^3(t) + \dots] \\ &\equiv \tilde{P}^{(1)}(t) + \tilde{P}^{(2)}(t) + \tilde{P}^{(3)}(t) + \dots \end{aligned} \quad (\text{Ec. 2})$$

$\chi^{(2)}$ y $\chi^{(3)}$ se conocen como susceptibilidades eléctricas no lineales de segundo y tercer orden, respectivamente. Es importante mencionar que las susceptibilidades son dependientes de la frecuencia de la luz incidente, sin embargo, por fines ilustrativos se presentan las Ec. 1 y 2 en

dominio del tiempo. La simplificación de la serie de potencias a una simple ecuación lineal es debido a que los campos eléctricos necesarios para observar los fenómenos de órdenes superiores son muy altos, ya que los valores de $\chi^{(2)}$ y $\chi^{(3)}$ suelen ser del orden de 10^{-12} y 10^{-24} , respectivamente, dependiendo del origen de estas.

En la Ec. 2 el valor del campo eléctrico, $\tilde{E}(t)$, puede ser descrito como:

$$\tilde{E} = E e^{-i\omega t} \quad (\text{Ec. 3})$$

Donde ω es la frecuencia a la cual oscila el campo eléctrico incidente.

Procesos ópticos no lineales de tercer orden

Para los siguientes conceptos, se ignorará la naturaleza vectorial de los campos con fines ilustrativos. Considerando solo la contribución de la polarización de tercer orden tenemos que:

$$\tilde{P}^{(3)}(t) = \epsilon_0 \chi^{(3)} \tilde{E}(t)^3 \quad (\text{Ec. 4})$$

Entonces, para el caso de un campo eléctrico monocromático tenemos:

$$\tilde{E}(t) = \mathcal{E} \cos(\omega t) \quad (\text{Ec. 5})$$

Aplicando identidades trigonométricas podemos expresar la Ec. 4 como:

$$\tilde{P}^{(3)}(t) = \frac{1}{4} \epsilon_0 \chi^{(3)} \mathcal{E}^3 \cos(3\omega t) + \frac{3}{4} \epsilon_0 \chi^{(3)} \mathcal{E}^3 \cos(\omega t) \quad (\text{Ec. 6})$$

Generación de tercer armónico

El primer término de la Ec. 6 describe el fenómeno de generación de tercer armónico, esto permite un proceso en el que tres fotones de una determinada frecuencia se combinan para producir un fotón de una frecuencia igual a tres veces de la frecuencia incidente.

Índice de refracción dependiente de la intensidad

Por otro lado, el segundo término está relacionado con la contribución no lineal a la polarización a la frecuencia del campo incidente, conduciendo al impacto en el índice de refracción dependiente de la frecuencia e intensidad de la onda incidente. Por lo tanto, el índice de refracción, n , dependerá del índice de refracción lineal, n_0 , y de un índice de refracción no lineal, n_2 , de acuerdo con la Ec. 7:

$$n = n_0 + n_2 I \quad (\text{Ec. 7})$$

Por su parte, el índice de refracción no lineal se relaciona con la Ec. 6:

$$n_2 = \frac{3}{2n_0^2 \epsilon_0 c} \chi^{(3)} \quad (\text{Ec. 8})$$

tomando en cuenta que $I = \frac{1}{2} n_0 \epsilon_0 c \mathcal{E}^2$. La presencia de este elemento produce en los materiales un efecto de autoenfoco o autodesenfoco, el cuál puede aumentar o disminuir en función del campo incidente.

II.1.2. Cálculos computacionales

Ecuación de Schrödinger

La descripción electrónica de los átomos y moléculas está dada por la solución a la ecuación de Schrödinger (Ec. 9), donde H es el operador hamiltoniano, E es la energía y Ψ es la función de onda que describe al sistema.

$$H\Psi = E\Psi \quad (\text{Ec. 9})$$

Sin embargo, la solución analítica para esta ecuación solo existe para un sistema de dos partículas, como un átomo de hidrógeno. Para el resto de los sistemas, es decir, átomos y moléculas,

se realizan una serie de aproximaciones. La primera de ellas es clasificar los electrones en dos grupos: electrones de valencia, los cuales participan en la formación de enlaces y la mayoría de las interacciones atómicas, y electrones internos, los cuales tienen poca interacción con los elementos externos al átomo. De esta forma los sistemas de varias partículas se ven reducidos a una carga positiva correspondiente al núcleo atómico positivo apantallada por los electrones internos y a los electrones de valencia en sí mismo. Por lo tanto, para un sistema de varios electrones el hamiltoniano se encuentra descrito por la Ec. 10, donde \mathbf{r}_i representa la posición relativa del i -ésimo electrón, $r_{i,j}$ es la distancia entre los electrones i -ésimo y j -ésimo, \mathbf{R}_α es la posición del núcleo α , $R_{\alpha,\beta}$ es la distancia entre los núcleos α y β , M_α es la masa del núcleo α , N es el número de electrones y N_n es el número de núcleos.

$$\mathbf{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \sum_{\alpha=1}^{N_n} \nabla_\alpha^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{i,j}} + \sum_{\alpha=1}^{N_n} \sum_{\beta>\alpha}^{N_n} \frac{e^2 Z_\alpha Z_\beta}{4\pi\epsilon_0 R_{\alpha,\beta}} - \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^{N_n} \frac{e^2 Z_\alpha}{4\pi\epsilon_0 (r_i - \mathbf{R}_\alpha)} \quad (\text{Ec. 10})$$

Donde los primeros dos términos hacen referencia a la energía cinética de los electrones y núcleos, respectivamente, los siguientes dos términos se refieren a las energías de interacción entre electrones y entre núcleos, respectivamente; el último término es la energía de interacción entre núcleos y electrones. De esta forma, el hamiltoniano puede ser reescrito como se muestra en la Ec. 11.

$$\mathbf{H} = \mathbf{T}_e + \mathbf{T}_n + \mathbf{V}_{e-e} + \mathbf{V}_{n-n} + \mathbf{V}_{e-n} \quad (\text{Ec. 11})$$

a partir de este punto se utilizan otras aproximaciones ya que, a pesar de haberse reducido el número de interacciones a considerar, para un sistema real siguen siendo una considerable cantidad de estas

por lo que, en muchas ocasiones, se vuelven irresolubles en cuestiones de tiempo de computación y complejidad.

Una de estas aproximaciones, llamada aproximación monoeléctronica separa el hamiltoniano de la siguiente forma:

- (i) Se considera el campo eléctrico creado por la nube electrónica en un punto es igual para todos los puntos electrónicos del sistema.
- (ii) Se considera una función de campo $\Omega(r_i)$, tal que cada punto r_i corresponda a un valor de campo eléctrico derivado de las interacciones electrónicas. De esta forma obtenemos la Ec. 12:

$$H_e = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N \Omega(\mathbf{r}_i) + \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^{N_n} \frac{e^2 Z_\alpha}{4\pi\epsilon_0(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\alpha)}$$

(Ec. 12)

Así, el hamiltoniano queda como la suma de los hamiltonianos individuales, dependiendo únicamente de \mathbf{r}_i :

$$h_i = \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \Omega(\mathbf{r}_i) + v(\mathbf{r}_i) \quad (\text{Ec. 13})$$

donde $v(\mathbf{r}_i)$ es la energía potencial del i -ésimo electrón respecto a los núcleos atómicos. Por lo tanto:

$$H_e = \sum_{i=1}^N h_i \quad (\text{Ec. 14})$$

La teoría del funcional de la densidad (DFT, por sus siglas en inglés) es un marco teórico derivado de la aproximación monoeléctronica donde se considera la densidad electrónica como

la única variable en lugar de considerar cada uno de los electrones por separado. Esto permite facilitar los cálculos y reducir el costo computacional. Para ello se hace uso de las ecuaciones de Kohn-Sham.

Teoría del funcional de la densidad

En términos de química computacional, las técnicas de primeros principios (ab initio) ofrecen una excelente precisión en la determinación de propiedades físicas y químicas de los sistemas analizados, en comparación con los resultados experimentales.

En los años 60, Hohenberg, Kohn y Sham desarrollaron la teoría del funcional de la densidad (DFT) al demostrar que el estado fundamental de un sistema con gran cantidad de electrones puede ser también descrito tomando en cuenta su densidad electrónica. Entonces, conociendo la función que describa esta densidad sería posible determinar las propiedades y estructura de sistemas químicos complejos.

Función de densidad

Téngase un sistema de N electrones, tendrá una función de onda del tipo $\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)$ donde $\mathbf{x}_i(\mathbf{r}, s)$, es decir, el descriptor de la posición y spin del i -ésimo electrón. Entonces la probabilidad de encontrar un electrón en un volumen $d\mathbf{x}_i$ está dada por:

$$d\mathbf{x}_1 \int \Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) \Psi^*(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) d\mathbf{x}_2, \dots, d\mathbf{x}_N \quad (\text{Ec. 15})$$

Considerando que, a los electrones como partículas idénticas entre sí, la Ec. 15 se puede transformar en:

$$N d\mathbf{x}_1 \int \Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) \Psi^*(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) d\mathbf{x}_2, \dots, d\mathbf{x}_N = \rho(\mathbf{r}_1) d\mathbf{x}_1 \quad (\text{Ec. 16})$$

donde $\rho(\mathbf{r}_1)$ representa la función de densidad. Integrando esta función respecto al spin tenemos que:

$$\rho(\mathbf{r}_1) = N \int \Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) \Psi^*(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) d\mathbf{s}_1 d\mathbf{x}_2, \dots, d\mathbf{x}_N \quad (\text{Ec. 17})$$

Se tienen en cuenta las siguientes consideraciones:

(i) A distancia infinita no hay densidad, es decir,

$$\rho(\mathbf{r} \rightarrow \infty) = 0$$

(ii) El número total de electrones se puede obtener a partir de su integral respecto a la posición, es decir,

$$\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N$$

(iii) La densidad electrónica puede ser obtenida de forma experimental.

Como se ha mencionado, un sistema puede ser descrito por su densidad electrónica, por lo tanto, su energía, E , puede ser encontrada como funcional de la función de densidad, ρ , resultando en $E = E[\rho]$.

Este funcional resulta útil pues puede ser descompuesto en otros funcionales que pueden ser evaluados de forma experimental, tal que:

$$E[\rho] = T[\rho] + v_{\text{ext}}[\rho] + J[\rho] + W_{\text{xc}}[\rho] \quad (\text{Ec. 18})$$

donde $E[\rho]$ es la energía total, $T[\rho]$ la energía cinética, $v_{\text{ext}}[\rho]$ es el campo eléctrico en el que se encuentran los electrones, $J[\rho]$ representa la repulsión eléctrica y $W_{\text{xc}}[\rho]$ es la llamada energía de intercambio-correlación.

Teoremas de Hohenberg – Kohn

Los teoremas de Hohenberg – Kohn forman la parte medular de la DFT ya que a partir de ellos fue que se estructuró la teoría. Estos son:

«Cualquier observable de un estado estacionario fundamental no degenerado puede ser calculado de forma exacta a partir de la densidad electrónica de este estado fundamental.»

«La densidad electrónica de un estado fundamental no degenerado puede ser calculada, en principio de forma exacta, determinando aquella densidad que minimiza la energía del estado fundamental.»

El primer teorema tiene como consecuencia que:

- (i) Cualquier observable puede describirse como un funcional de la densidad electrónica del estado fundamental.
- (ii) No pueden existir dos potenciales externos ya que una vez dada una densidad este queda definido.
- (iii) La energía total del estado fundamental es un funcional de la densidad electrónica, de tal forma que:

$$E[\rho] = T[\rho] + v_{e-e}[\rho] + V_{\text{ext}}[\rho] \quad (\text{Ec. 19})$$

en donde $T[\rho]$ y $v_{e-e}[\rho]$ son independientes del potencial externo.

Por su parte, del segundo teorema se deduce que dada una densidad electrónica cualquiera:

$$\tilde{\rho}(r) \geq 0 \text{ y } \int \tilde{\rho}(r) dr = N \quad (\text{Ec. 20})$$

Por lo tanto:

$$E_0 \leq E[\tilde{\rho}] = T[\tilde{\rho}] + v_{e-e}[\tilde{\rho}] + V_{\text{ext}}[\tilde{\rho}] \quad (\text{Ec. 21})$$

donde E_0 es la energía del estado fundamental. De esta forma se puede intuir que, para cualquier estado no fundamental, la energía será mayor. Derivado de esto se puede encontrar el mínimo de energía, es decir, el estado fundamental mediante la derivada de la energía respecto a la densidad igualada a cero:

$$\frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho} = 0 \quad (\text{Ec. 22})$$

De esta forma, dependiendo de la función de densidad que se utilice en el funcional, así como la estructura del funcional mismo se conocerá como nivel teoría.

II.1.3. Nanomateriales

Se considera nanomateriales a aquellos materiales donde una de sus dimensiones se encuentra por debajo de los 100 nm [32]. Al encontrarse en esta escala, las propiedades ordinarias del material en “bulto” empiezan a cambiar debido a los efectos electrónicos que se pueden presentar donde los movimientos o tamaños de las nubes electrónicas tienen dimensiones comparables o hasta superiores al material en sí mismo [33].

Dentro de sus propiedades más destacadas se encuentran una alta área superficial, lo que les permite incrementar su reactividad [34–36] y capacidad de adsorción [37–39]. Al encontrarse confinados en un pequeño espacio, los electrones producen efectos de confinamiento cuántico [40,41], modificando drásticamente sus propiedades ópticas lineales y no lineales [42]. También, los materiales nanoestructurados pueden presentar una mejora en sus propiedades mecánicas tales como resistencia, dureza y elasticidad [43].

Los nanomateriales se pueden clasificar de distintas formas según el criterio que se utilice. Por ejemplo, se pueden clasificar de acuerdo con sus dimensiones de la siguiente forma:

Materiales 0D: Son aquellos que todas sus dimensiones se encuentran por debajo de los 100 nm, de manera general se engloban todas las nanopartículas [44] y puntos cuánticos [45] en esta categoría.

Materiales 1D: Una de sus dimensiones se encuentra sobre los 100 nm. En esta categoría se encuentran los nanocables [46], nanoalambres [47] y nanotubos [48].

Materiales 2D: Dos de sus dimensiones se encuentra sobre los 100 nm, o lo que es lo mismo, solo una de sus dimensiones se encuentra en la nanoescala. Este tipo de materiales se les conoce típicamente como nanohojas o nanoláminas [49,50].

Materiales 3D: Son aquellos materiales con dimensiones mayores a los 100 nm, sin embargo, se encuentran compuestos de arreglos nanométricos.

Como ejemplo, en la Figura 1 se muestran materiales 0D, 1D, 2D y 3D derivados de carbono.

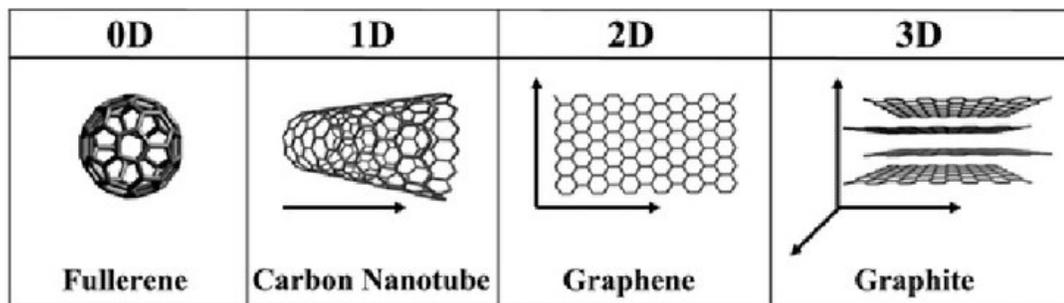


Figura 1. Nanoestructuras derivadas de carbono de distintas dimensiones [51].

Los nanomateriales también se pueden clasificar por su composición, encontrando materiales metálicos, cerámicos, poliméricos, compuestos y biológicos; además de sus subclasificaciones. En

este trabajo nos enfocaremos en los nanomateriales metálicos, específicamente en las nanopartículas metálicas.

II.1.4. Nanopartículas metálicas

Las nanopartículas metálicas son materiales 0D compuestos por elementos metálicos. Existen distintos métodos de preparación. De manera general se conocen como métodos arriba-abajo (*top-down* en inglés) a aquellos que parten del material en bulto y, mediante algún método se transforma en un material en escala nanométrica. Por contraparte, los métodos abajo-arriba (*bottom-up* en inglés) parten de los iones de los elementos y construyen la nanoestructura a partir de ellos.

Algunos métodos *top-down* son: ablación láser, molienda mecánica y condensación de vapor. Mientras que los métodos *bottom-up* suelen ser procesos químicos como reducción química, métodos sol-gel y descomposición térmica. [52]

Propiedades ópticas de nanopartículas metálicas

Cómo se mencionó anteriormente, los nanomateriales presentan propiedades ópticas distintas a sus contrapartes en bulto, esto debido a la relación de tamaño entre la nube electrónica y las dimensiones propias del material. En particular, las nanopartículas metálicas presentan la resonancia de plasmón superficial localizada.

Los metales pueden ser definidos como una red de cationes encerrados en un mar de electrones completamente deslocalizados, es decir, los electrones se mueven libremente alrededor de la red cristalina. Al movimiento colectivo de los electrones se le conoce como plasmón, ya que se puede tratar como un plasma, estado de la materia de alta energía compuesto por partículas cargadas, que puede ser cuantizado [53]. Al interactuar con un campo electromagnético, este plasmón puede

entrar en resonancia con este cuando sus propiedades de onda son las adecuadas. Regularmente en un material bulto, el plasmón se encuentra deslocalizado a lo largo de toda la superficie, sin embargo, cuando las dimensiones del material se reducen lo suficiente, es posible localizar el plasmón y al interactuar con un determinado campo electromagnético, la nanopartícula presentara lo que se conoce como resonancia de plasmón superficial localizada (LSPR, por sus siglas en inglés) [54]. La LSPR es dependiente las tamaño, morfología y composición de la nanopartícula. Además, es la que dictará las propiedades ópticas del material.

II.2. Antecedentes

El término solventes eutécticos profundos fue descrito por primera vez por Abbott *et al.* en 2003 [2,20], al realizar mezclas de cloruro de colina (ChCl) y urea ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$), fungiendo el rol de aceptor de puentes de hidrógeno (HBA) y donador de puentes de hidrógeno (HBD), respectivamente. Se encontró que a una relación molar 1:2 se llegaba a un punto de fusión de 12 °C mucho menor que el de sus componentes puros (302 y 133 °C, respectivamente). A partir de este trabajo, una serie de nuevos eutécticos profundos han sido reportados y se han descrito algunas de sus propiedades [55–57].

En 2017 Zanh [58] reportó el estudio computacional del solvente eutéctico profundo (DES) ChCl:Urea mediante técnicas de dinámica molecular y estudios ab initio utilizando la teoría del funcional de la densidad (DFT) con el funcional BLYP-D2/DZVP-MOLOPT-SR-GTH encontrando que los puentes de hidrógeno formados entre los componentes de los eutécticos juegan un rol crucial en el descenso del punto de fusión. Se encontró, además, de que existen diversos tipos de puentes de hidrógeno en los sistemas. Este estudio es complementado por el de Stefanovic

et al. [59] el cual considera otros factores en el descenso del punto de fusión como la acidez, conformación y autointeracción de los puentes de hidrógeno, esto mediante el estudio de DFT utilizando un método modificado del funcional de la densidad fuertemente unido, conocido como DFTB3-D de los eutécticos ChCl:Urea, ChCl:Glicol y ChCl:Etilenglicol.

Más tarde, mediante estudios de dinámica molecular, Alizadeh et al. [60] analizaron la posible existencia de un «número mágico» para la formación de los solventes eutécticos, encontrando que cada sistema es único y debe ser estudiado por separado antes de afirmar que se trata de un punto eutéctico.

Si bien las técnicas de dinámica molecular son útiles para describir las propiedades estructurales de líquidos como DES, cuando se requiere de estados donde la nube electrónica del objeto de estudio se distorsiona, como lo pueden ser las propiedades ONL, se prefieren otros tipos de teorías como la DFT. En 2016, Mardirossian *et al.* [61] realizaron el estudio comparativo entre distintos funcionales de Minnesota contra resultados experimentales de la evaluación de diversas propiedades. Se encontró que cuando se estudian sistemas no enlazantes como los DES, el uso de los funcionales M11 y M06-2X presentan mejores aproximaciones a los valores experimentales.

Por su parte Li y Li [62] estudiaron de manera teórica las hiperpolarizabilidades de grafdiino, cuya estructura base se muestra en la Figura 2, dopado con metales alcalinos en sistemas no enlazantes mediante el uso de DFT dependiente de tiempo (TDDFT) utilizando el funcional B3LYP-D3/6-31+G(d), encontrando que la TDDFT es útil en el cálculo de estas propiedades.

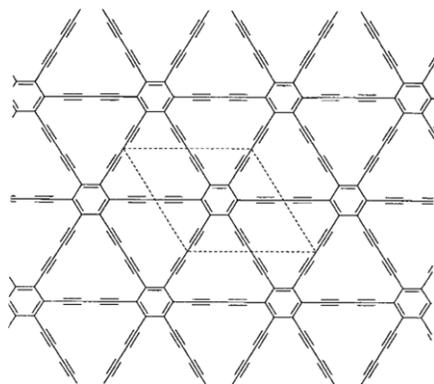


Figura 2. Estructura del grafdiino.

Por otro lado, en la determinación de propiedades ONL de manera teórico experimental, Shinde *et al.* [63] estudiaron de manera teórica y experimental las propiedades ONL del colorante Rojo-277 a fin de comparar el uso de la TDDFT con distintos funcionales y los resultados obtenidos de manera experimental mediante la técnica de Z-scan. Encontraron que el funcional y las funciones base (conocidos en conjunto como nivel de teoría) que mejores resultados arroja es el M11/6-311++D(d,p).

Se ha realizado la síntesis de nanopartículas metálicas en DES por deposición electroquímica, Wei *et al.* [64], quienes sintetizaron nanoflores de platino mediante esta técnica. Las nanopartículas obtenidas presentan alta densidad atómica en los pétalos, lo que las vuelve excelentes candidatos para procesos de catálisis. Además, los autores reportan el fácil control que se puede obtener del tamaño de las nanopartículas mediante la regulación del voltaje de deposición.

Recientemente, Zhong *et al.* [65], demostraron que es posible la deposición de *nanocluster* de una aleación platino/cobre sobre nanotubos de carbono, con la ayuda de un agente reductor, sin necesidad de aplicar un campo eléctrico externo, utilizando únicamente un DES como solvente. Los autores destacan que tampoco fue necesaria la adición de un agente estabilizante o surfactante, lo cual es benéfico de cara al medio ambiente.

Por su parte, Safavi *et al.* [66], sintetizaron nanoplatos de oro en suspensión empleando un DES basado en azúcares como agente reductor y director mientras empleaban goma arábica como estabilizante. El uso del DES condujo a la formación de estructuras de oro planas las cuales son normalmente complicadas de obtener por reducción directa.

Liao *et al.* [30], reportaron la síntesis de nanoestrellas de oro en un DES de ChCl y urea controlando la morfología de estrellas definidas de cinco picos a estrellas más complejas e irregulares variando la cantidad de humedad presente en el medio de reacción. Otro factor importante fue el uso de ácido ascórbico como agente reductor, ya que la reducción se lleva en un tiempo prolongado lo que permite que el DES actúe como agente estabilizante y director.

No fue sino hasta 2020 por Kumar-Krishnan *et al.* [31] que se continuó con los trabajos de síntesis por reducción directa de nanopartículas metálicas en DES. Sintetizaron nanopartículas de AuCu en el DES ChCl :Urea variando las proporciones entre ambos elementos, encontrando que esta combinación de elementos conduce a la formación de estructuras tipo flor debido a las diferencias entre los radios atómicos de los elementos. Además, se menciona la necesidad de la presencia de iones Au para lograr la coprecipitación del Cu.

De estos estudios se puede destacar que el uso de DES en la síntesis electroquímica de nanopartículas de metales nobles lleva a morfologías y propiedades que mediante el uso de otros solventes requieren de agentes adiciones, sin embargo, muy pocos reportes han sido encontrados para la síntesis de nanopartículas de metales nobles en DES mediante reducción química, por lo que se toma como un área de oportunidad para explotar.

Por otro lado, es bien sabido que las nanopartículas de metales nobles, como el oro o la plata, presentan propiedades ópticas no lineales [67–69] de distintos tipos. En 2010, Kim *et al.* [70],

realizaron cálculos teóricos de los coeficientes de absorción y extinción de nanopartículas de plata con diferente morfología y tamaño, así como su susceptibilidad óptica no lineal. Las propiedades ópticas fueron determinadas en distintos entornos como dispersión acuosa, embebidos en sílice fundida, entre otros. Se encontró que el mayor incremento de la susceptibilidad óptica no lineal se da en la señal de resonancia de plasmón superficial localizada (LSPR, por sus siglas en inglés), y ésta a su vez puede ser modificada variando el tamaño y morfología de las nanopartículas.

En el mismo año, Sathyavathi *et al.* [71], realizaron la síntesis de nanopartículas de plata utilizando extracto de hojas de *Coriandrum Sativum*. Utilizando la técnica de Z-scan, obtuvieron los coeficientes no lineales y el índice de refracción no lineal. Destacan que los resultados obtenidos presentan una no-linealidad superior a la obtenida en otros trabajos para nanopartículas de plata.

Falcão *et al.* [72], en 2007, describen las propiedades ópticas no lineales de tercer, quinto, séptimo y noveno orden de nanopartículas de plata medidas por la técnica de Z-scan. Las nanopartículas fueron obtenidas por ablación láser, mientras que las propiedades fueron obtenidas utilizando un láser pulsado de Nd:YAG. Concluyeron que estas propiedades pueden ser controladas alterando el factor de llenado de las suspensiones de nanopartículas.

En 2015, Knoppe *et al.* [73], realizaron la síntesis de *nanoclusters* de oro estabilizados con compuestos tiolados, además de evaluar sus propiedades ópticas no lineales de, entre otros, tercer orden, corroborando lo reportado por Philip *et al.* [74] en 2012, quienes realizaron la evaluación de la susceptibilidad no lineal utilizando la técnica de Z-scan.

De esta forma se puede resumir que los cálculos computacionales utilizando la DFT se pueden utilizar para determinar propiedades ópticas no lineales como la primera y segunda hiperpolarizabilidad. También es posible determinar propiedades estructurales de los solventes

eutéticos profundos mediante técnicas de dinámica molecular. Sin embargo, no se encontraron reportes del uso de la DFT para determinar propiedades ONL en estos solventes, no así con sus análogos más cercanos los líquidos iónicos. Por otro lado, la técnica de Z-scan es útil para determinar de manera experimental las propiedades ópticas de tercer orden como el índice de refracción no lineal, n_2 y el coeficiente de absorción no lineal, β . También, si los funcionales y bases son los adecuados para el tipo de moléculas estudiadas, los resultados de segunda hiperpolarizabilidad se pueden relacionar con los resultados de n_2 y β .

Si bien, el uso de DES como agentes directores de morfología de nanopartículas metálicas ha sido reportado, pocos son estos trabajos en los que se utiliza una técnica de reducción directa, por lo que resulta interesante estudiar el efecto que puede tener la composición del DES sobre la morfología final de estas nanopartículas.

III. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

III.1. Hipótesis

Los solventes eutécticos profundos presentan propiedades ópticas no lineales de tercer orden superiores a los solventes tradicionales y su uso en la síntesis de nanopartículas metálicas produce morfologías exóticas sin necesidad de agentes directores.

III.2. Objetivo general

Determinar las propiedades ópticas no lineales de origen puramente electrónico de tercer orden de solventes eutécticos profundos de manera teórico-experimental y utilizarlos como medio de síntesis de nanopartículas metálicas de oro, oro-plata y oro-cobre.

III.3. Objetivos específicos

- Calcular las propiedades ONL de tres DES basados en cloruro de colina mediante cálculos computacionales.
- Preparar al menos tres solventes eutécticos profundos basados en cloruro de colina.
- Caracterizar los solventes por espectroscopía ultravioleta – visible (UV-Vis) y espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR).
- Determinar la susceptibilidad eléctrica no lineal de tercer orden de los solventes preparados mediante la técnica de Z-scan.
- Sintetizar nanopartículas de oro, oro-plata y oro-cobre utilizando como solvente los DES.
- Caracterizar las nanopartículas por UV-Vis, SEM.

IV. MÉTODOS

IV.1. Metodología general

En este trabajo se realizó el estudio teórico de las propiedades ópticas no lineales de tres tipos de DES basados en cloruro de colina (ChCl) como HBA y como HBD se utilizó ácido malónico (MA), ácido fenilpropiónico (PA) y urea (U); nombrados CM, CP y CU, respectivamente. Las estructuras estudiadas se muestran en la Figura 3. Las relaciones molares se tomaron de los trabajos de Abbot *et al.* [2,20].

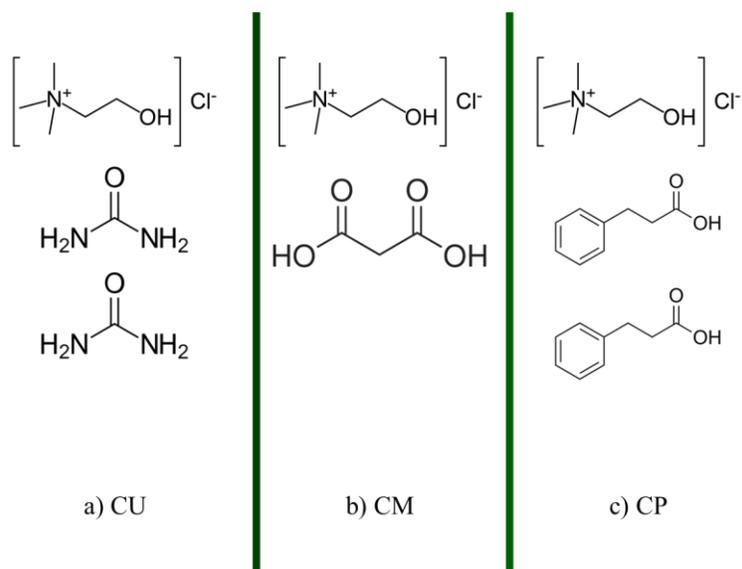


Figura 3. Estructura química de eutéctico a) CU, b) CM y c) CP. En número de moléculas representa las relaciones molares utilizadas.

Por otro lado, se realizó la preparación de estos tres DES y la síntesis de nanopartícula de Au@Au, Au@Ag y Au@Cu en estos solventes.

IV.2. Cálculos teóricos

Para el estudio de cálculos teóricos se propusieron estructuras de partida para cada uno de los sistemas estudiados (ver Tabla I) y fueron optimizadas utilizando el nivel de teoría HF/6-311G(d,p) seguidos de una optimización por DFT con el funcional M11 [75] y la base 6-311G(d,p). La selección del funcional M11 se debió a que este tiene un mejor desempeño en sistemas no enlazantes, así como en sistemas de enlaces débiles (como los DES), especialmente en la determinación de propiedades relacionadas a estados donde la nube electrónica del estado base se deforma, como las hiperpolarizabilidades entre otras propiedades ONL [61,63,76,77]. Se utilizó la base 6-311G(d,p) ya que esta presenta buena relación con mediciones experimentales con un relativo bajo coste computacional [63]. Se realizó un análisis de frecuencias de vibración de las estructuras optimizadas con el fin de determinar si se trata de estructuras estacionarias.

TABLA I. Sistemas estudiados.

Abreviación	HBA	HBD	Relación molar (HBA:HBD)
CU	ChCl	Urea	1:2
CM	ChCl	Ácido malónico	1:1
CP	ChCl	Ácido fenilpropiónico	1:2

Una vez se obtuvieron las estructuras más estables se procedió a calcular de manera teórica su espectro de absorción determinando los primeros 30 estados excitados mediante TD-DFT utilizando el nivel de teoría M11/6-311G(d,p). Todo lo anterior se realizó utilizando el software GAMESS [78]. Por último, se realizó el cálculo de sus propiedades ópticas lineales y no lineales estáticas y dinámicas a 800 nm (momento dipolar, polarizabilidad, primera y segunda

hiperpolarizabilidad) mediante TD-DFT utilizando el mismo nivel de teoría antes mencionado con el software Gaussian 09 [79].

IV.3. Metodología experimental

Se utilizó HAuCl_4 (99.9%), $\text{Na}_3\text{Cit} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (99%), ChCl (98%), urea (99%), ácido fenilpropiónico (99%), ácido malónico, (99%), ácido ascórbico (99%), AgNO_3 (99%) adquiridos de Sigma-Aldrich y fueron utilizados sin purificación previa.

IV.3.1. Preparación de DES

Se pesaron aproximadamente 40 g de ChCl y se añadieron la cantidad correspondiente de cada HBD necesaria para completar la relación molar mostrada en la Tabla I. Los sólidos se calentaron a 80 °C y se mantuvieron en agitación durante 8 h en recipientes cerrados para evitar a absorción de la humedad ambiental. Este proceso se mantuvo hasta la obtención de líquidos homogéneos y se representa en la Figura 4.

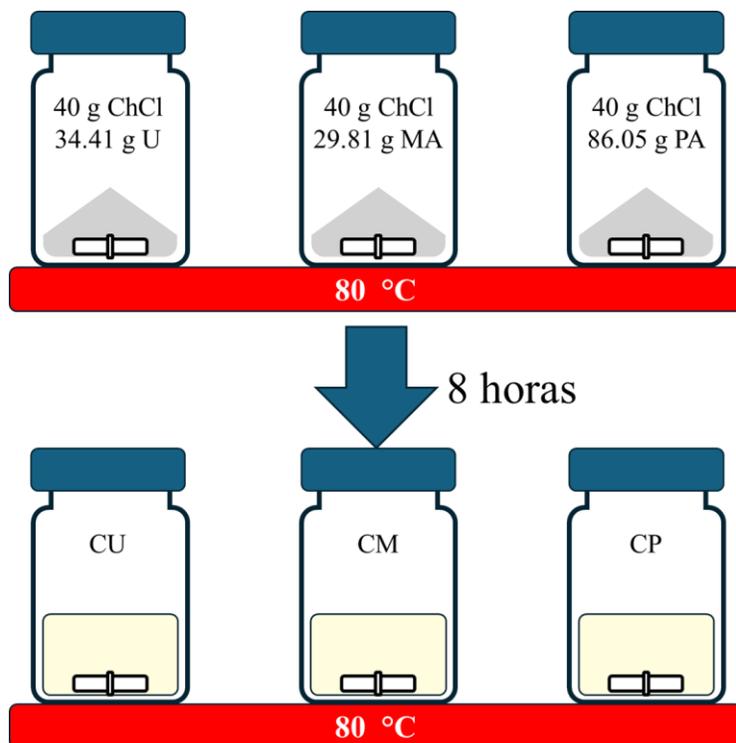


Figura 4. Representación gráfica de procedimiento para preparación de DES. Los solventes fueron caracterizados por UV-Vis, FTIR y Z-scan.

IV.3.2. Caracterización de DES

Los DES fueron caracterizados por espectroscopía ultravioleta – visible (UV-Vis) con un Espectrofotómetro Ocean Optics HR4000CG UV-Vis-NIR. Los espectros infrarrojos con transformada de Fourier (FTIR-ATR) fueron obtenidos con un Espectrofotómetro Perkin-Elmer Spectrum One. Los índices de refracción de los DES fueron medidos con un Refractómetro Abbe Zazi Model 315 con la línea D del sodio.

Z-scan

La técnica de Z-scan consiste en medir la luz transmitida por una muestra en el campo lejano cuando esta se desplaza en el eje z de un haz laser enfocado. Existen distintas variantes de la

técnica, la apertura abierta (OA, por sus siglas en inglés) consiste en medir toda la luz transmitida, mientras que la técnica de apertura cerrada (CA, por sus siglas en inglés) bloquea gran parte del haz de luz dejando pasar una pequeña cantidad por el centro del haz a través de una apertura. La técnica de CA Z-scan es útil para determinar los valores de n_2 ya que la transmisión no lineal ($T(z)$) está dada en función de la posición en z de la muestra por la siguiente expresión [80]:

$$T(z) = 1 + \frac{4\Delta\Phi_0 x}{(x^2+9)(x^2+1)} \quad (\text{Ec. 23})$$

siendo $x = z/z_0$, donde z_0 es la distancia de Rayleigh de un láser enfocado. Por otro lado, el desplazamiento de fase ($\Delta\Phi_0$) está dado por:

$$\Delta\Phi = kn_2 I_0 L_{eff} \quad (\text{Ec. 24})$$

donde k es el número de onda, I_0 es la intensidad del haz y L_{eff} es la longitud efectiva del medio, la cual puede calcularse como:

$$L_{eff} = \frac{1-e^{-\alpha L}}{\alpha} \quad (\text{Ec. 25})$$

donde L es la longitud del medio y α el coeficiente de absorción lineal.

Así mismo, para el modelo de CA Z-scan, la diferencia entre el máximo y el mínimo de transmitancia se puede expresar mediante la Ec. 26:

$$\Delta T_{p-v} = 0.406 \left(\exp\left(\frac{\omega_0^2}{-2r_a^2}\right) \right)^{0.25} |\Delta\Phi_0| \quad (\text{Ec. 26})$$

donde ω_0 es el radio del haz en el foco de este y r_a es el radio de la apertura.

La Ec. 24 y 26 se pueden combinar para, dado un material de referencia, la determinación de n_2 se pueda hacer a través de las diferencias de alturas de transmitancia tal que:

$$n_2 = \frac{\Delta T_{ref}}{\Delta T_1} n_{2ref} \quad (\text{Ec. 27})$$

siendo ΔT_{ref} y n_{2ref} las diferencias de alturas y el índice de refracción no lineal del material de referencia, respectivamente y ΔT_1 la diferencia de alturas del material estudiado. Esta ecuación solo es válida si ambos materiales presentan el mismo coeficiente de absorción lineal.

La caracterización por Z-scan se realizó con un arreglo de apertura cerrada, como se muestra en la Figura 5. Se utilizó un amplificador láser de Ti:Sa con pulsos de 80 fs a 800 nm con una frecuencia de 1 KHz. Las muestras se midieron en celdas de cuarzo de 2 mm. El arreglo se calibró con mediciones de CS₂ con un valor de $n_2 = 2 \times 10^{-15} \text{ cm}^2 \text{ W}^{-1}$ [81]. Este compuesto es comúnmente utilizado como estándar en mediciones de CA Z-scan.

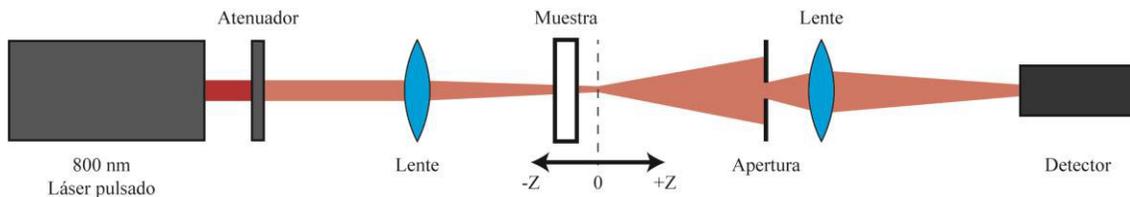


Figura 5. Arreglo óptico utilizado para las mediciones de Z-scan con apertura cerrada.

IV.3.3. Síntesis de nanoesferas de oro

Para la síntesis de nanoesferas de oro se utilizó el método Turkevich, para ello se añadieron 0.1 mL de una solución H₂AuCl₄ 0.05 M a 10 mL de agua desionizada y se llevó a ebullición y agitación magnética. Posteriormente se añadieron 0.1 mL de una solución 0.1 M de Na₃Cit. Se dejó reaccionar por 2 minutos y se retiró del calentamiento. Se dejaron reposar por mínimo dos horas antes de su uso.

IV.3.4. Síntesis de nanopartículas en DES

5 mL de DES fueron llevados a 60 °C para disminuir la viscosidad del solvente. Se le añadieron 0.500 mL de la solución de nanoesferas de oro (AuNP), (200 – 2x) µL de H_{AuCl}₄ 0.05 M y x µL de AgNO_{3(DES)} o CuCl_{2(DES)} 0.1 M (con x = 0, 20, 50, 80, 100) bajo agitación magnética. Las soluciones se dejaron homogeneizar por 5 min. Posteriormente, se añadieron 0.5 mL de ácido ascórbico_(DES) 0.1 M como agente reductor, la reacción se mantuvo en agitación por 5 min más y posteriormente 2 h a 60 °C previo a su análisis.

Las nanopartículas obtenidas se analizaron por microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) y espectroscopía ultravioleta-visible (UV-Vis). Al no ser posible distinguir la señal de absorción de la señal de dispersión de las nanopartículas, se considera el espectro obtenido como uno de extinción.

V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

V.1. Caracterización de DES

En la Figura 6 se muestran los espectros de absorción UV-Vis (a) y de transmisión FTIR-ATR (b) de los DES estudiados en este trabajo. Para el espectro UV-Vis (Figura 6(a)) se puede observar que, en la región visible, los DES son transparentes, en especial a 800 nm. Esta transparencia, combinada con el uso de un láser de pulsos de femtosegundos reducen la posibilidad de efectos termo-ópticos que pudiesen interferir en las mediciones de Z-scan con apertura cerrada [82]. Por otro lado, el espectro de FTIR-ATR mostrado en la Figura 6(b) del DES CU (línea negra) muestra una banda fuerte en 3300 cm^{-1} asociada a un estiramiento simétrico del grupo amino (NH_2) proveniente de la urea, además de otra señal a 3200 cm^{-1} asociada a estiramientos N-H y O-H. Por otro lado, en la misma figura, los DES CM y CP muestran una banda ancha en 3000 cm^{-1} y el CM una segunda banda a cerca de 3300 cm^{-1} la cual es asociada a un estiramiento O-H. También se observa una señal a aproximadamente 1750 y 1600 cm^{-1} para CM y CP, respectivamente, asociadas al estiramiento del grupo carbonilo C=O. Estos resultados coinciden con lo reportado en literatura [83].

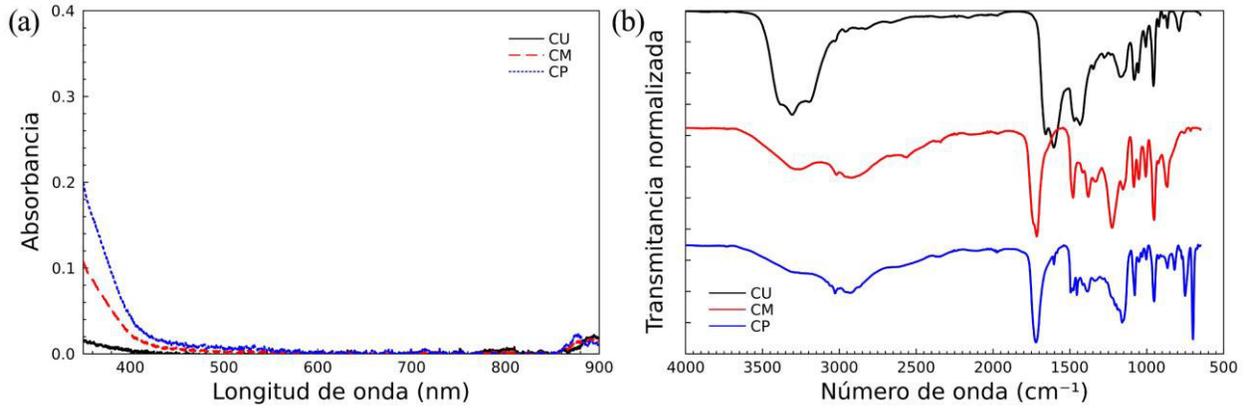


Figura 6. Espectros de (a) absorción UV-Vis y (b) transmitancia FTIR-ATR de los DES sintetizados.

V.1.1. Mediciones Z-scan

La Figura 7 muestra las curvas de transmitancia no lineal ($T(z)$) normalizadas obtenidas de los DES tras las mediciones de Z-scan con apertura cerrada, como se muestra en la Figura 5. Estas curvas fueron obtenidas utilizando pulsos de energía relativamente baja (20 a 40 nJ) para evitar fenómenos de absorción no lineal que pudiesen interferir o deformar la señal de transmitancia no lineal. Como se puede observar, los tres DES estudiados presentan un valor de n_2 positivo. Esto es fácilmente identificable ya que se observa un mínimo seguido de un máximo de transmitancia [80].

La parte real de la susceptibilidad no lineal de tercer orden ($\text{Re } \chi^{(3)}$) fue calculada mediante la Ec. 28, que relaciona los valores de n y n_2 [84]:

$$\text{Re } \chi^{(3)} = \frac{10^{-6} n^2 n_2 c}{480 \pi^2} \quad (\text{Ec. 28})$$

Donde c es la velocidad de la luz en cm s^{-1} . La magnitud de $\chi^{(3)}$ se calculó mediante $\chi^{(3)} = \text{Re } \chi^{(3)}$ ya que a bajas energías $\text{Re } \chi^{(3)} \gg \text{Im } \chi^{(3)}$.

A partir de las mediciones de CA Z-scan anteriores se calcularon los valores de n_2 y $\text{Re } \chi^{(3)}$ utilizando las Ec. 27 y 28, respectivamente; para la Ec. 27 se utilizó como referencia el CS_2 con un

valor de $n_2 = 2 \times 10^{-15} \text{ cm}^2 \text{ W}^{-1}$ [81], para los tres DES estudiados y se presentan en la TABLA II. Los valores de la segunda hiperpolarizabilidad con índice de refracción dependiente de la intensidad, γ_{IDRI} , se obtuvieron a partir de los cálculos teóricos que se describirán en secciones posteriores. Además, se presentan los valores del índice de refracción lineal (n) medidas en este trabajo y comparadas con la literatura. Como se puede observar en la tabla, los valores de n y n_2 se encuentran linealmente relacionados, ya que, a mayor valor de n , mayor valor de n_2 . Este comportamiento coincide con el encontrado en algunos materiales vítreos, así como en algunas predicciones de modelos empíricos que muestran una relación directa entre n y n_2 [85,86]. Para los valores de n_2 se observa una tendencia en los DES de $n_2\text{-CM} < n_2\text{-CU} < n_2\text{-CP}$, siendo el valor de CP 30% mayor que el valor de CM. El DES CP presenta un valor de $n_2 = 4.398 \times 10^{-16} \text{ cm}^2 \text{ W}^{-1}$, este incremento en su respuesta no lineal respecto a los otros dos DES se puede explicar por la presencia de una nube de electrones π provenientes del anillo aromático de las moléculas de ácido fenilpropiónico.

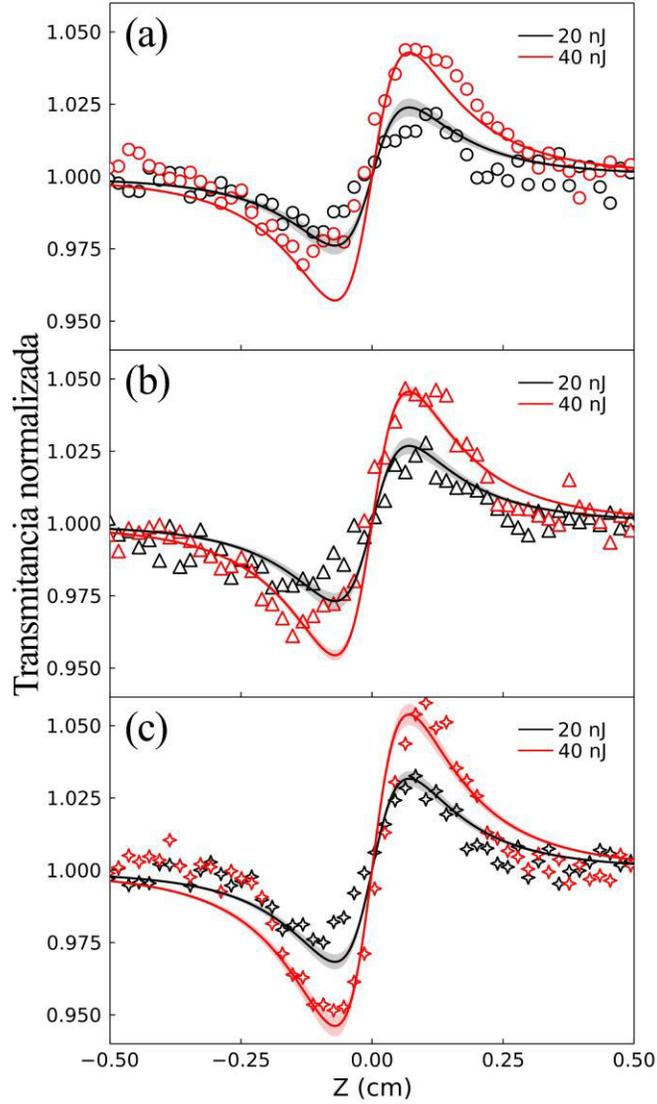


Figura 7. Mediciones de Z-scan (símbolos) de (a) CM, (b) CU y (c) CP a 20 (negro) y 40 (rojo) nJ de energía por pulso. Las líneas continuas son el ajuste teórico.

TABLA II. Índice de refracción (n), índice de refracción no lineal (n_2), $\text{Re } \chi^{(3)}$ y segunda hiperpolarizabilidad para índice de refracción dependiente de la intensidad (γ_{IDRI}) de los DES estudiados.

DES	n (este trabajo)	n (literatura)	n_2 ($\times 10^{-16} \text{ cm}^2 \text{ W}^{-1}$)	$\text{Re } \chi^{(3)}$ ($\times 10^{-17} \text{ esu}$)	γ_{IDRI} ($\times 10^{-36} \text{ esu}$)
CM	1.46	1.478 [2]	3.035	4.10	6.10
CU	1.508	1.50 [87]	3.45	4.97	7.15
CP	1.527	1.522 [2]	4.389	6.48	12.71

Es sabido que, entre más electrones π tenga un sistema, son esperable mayores valores de propiedades ONL de tercer orden debido al incremento en la polarización no lineal de las moléculas [88]. Adicional a estos experimentos, se realizaron mediciones a energía superiores (~ 100 nJ por pulso), observándose absorción no lineal en el DES CP. Sin embargo, no se calculó su valor exacto debido a que las curvas obtenidas no fueron reproducibles. Esta falta de reproducibilidad en las mediciones de Z-scan a altas energía puede deberse a la alta viscosidad de los DES a 22 °C (1372, 2813 y 5054 cP para CU, CM y CP respectivamente [2,20]), ya que la capacidad de disipación de calor disminuye creando posibles efectos termo-ópticos. Las muestras de CM y CU mostraron tendencia de absorción no lineal a energías superiores a 180 nJ, sin embargo, también se obtuvieron problemas de reproducibilidad en los trazos de Z-scan por las mismas razones antes expuestas. A pesar de no haberse calculado los valores de la parte imaginaria de la susceptibilidad no lineal de tercer orden ($\text{Im } \chi^{(3)}$) relacionados al fenómeno de absorción de dos fotones, las observaciones indican una clara diferencia entre los valores de CP respecto a CM y CU. Estas diferencias se le atribuyen a la cantidad de electrones conjugados de cada sistema.

Con los resultados anteriores, resulta interesante comparar los valores de n_2 obtenidos para los DES estudiados con valores de solventes tradicionales que posean índices de refracción lineal similares. En la Tabla III se presentan los valores de n y n_2 reportados para distintos solventes tradicionales. Es importante aclarar que los valores de n_2 reportados en esta tabla se obtuvieron bajo condiciones de Z-scan similares a las utilizadas en este trabajo, es decir, láser pulsado a la misma frecuencia, duración y longitud de onda, y mostradas en la Tabla II. Como se puede ver, los valores de CM ($3.035 \times 10^{-16} \text{ cm}^2 \text{ W}^{-1}$) y CP ($4.389 \times 10^{-16} \text{ cm}^2 \text{ W}^{-1}$) son comparables con las no

linealidades reportadas para solventes próticos polares como el agua y el etanol, respectivamente. En contraparte, las no linealidades de los tres DES estudiados resultan inferiores comparadas con solventes apróticos como el DMSO y solventes no polares como el cloroformo y el tolueno. Además, se ha reportado que la formación de puentes de hidrógeno entre soluto-solvente puede incrementar las propiedades ONL de tercer orden [89]. Sin embargo, en los DES, así como en los solventes tradicionales el efecto que los puentes de hidrógeno pueden ofrecer no es tan fuerte en comparación con la contribución de electrones π provenientes de enlaces dobles y aromáticos que se pueden encontrar en los solventes apróticos, esto explica por qué sus valores de n_2 son mayores. Aun cuando los DES presentan el mismo tipo de enlaces con electrones π en su HBD, los iones de colina crean un efecto de dilución de electrones π por unidad de volumen. Los datos mostrados en las Tablas II y III sugieren que los tres DES estudiados son útiles como disolventes y dispersantes de materiales ONL con altos valores de n_2 en los que se requiere que el solvente tenga baja respuesta no lineal. Además, para algunos disolventes se buscan valores bajos de n_2 para reducir efectos ópticos como refracción, dispersión óptica, entre otros. Esto último debido a que, al estudiar algunas moléculas de interés, el disolvente puede interferir con las observaciones propias del analito, dificultando el estudio individual.

TABLA III. Índice de refracción lineal y no lineal de solventes tradicionales selectos. Datos tomados de [90]

Solvente	n	n_2 ($\times 10^{-16} \text{ cm}^2 \text{ W}^{-1}$)
Agua	1.33	3.35
Etanol	1.36	4.43
Cloroformo	1.44	5.45
DMSO	1.47	9.15
Tolueno	1.49	11.5

Debido a que tanto los DES como los líquidos iónicos (LI) se consideran alternativas emergentes a los solventes tradicionales, es relevante comparar sus propiedades ONL. Recientemente se midieron las no linealidades locales de una serie de LI usando la técnica de Z-scan con láser de femtosegundos a 800 nm, similar al utilizado en este trabajo. Los valores de n_2 para los LI MImH·HSO₄, BMI·CF₃SO₃, BImH·HSO₄ y BMI·HSO₄ se encontraron en el rango de $2.7\text{-}4.5 \times 10^{-16} \text{ cm}^2 \text{ W}^{-1}$. Las magnitudes de n_2 de los LI previamente mencionados y de los DES estudiados en este trabajo resultan ser similares debido a las capacidades de ambos tipos de solventes de presentar interacciones entre donadores y aceptores de electrones. La posición del anión, la viscosidad, así como la deslocalización de los electrones son responsables de los distintos valores de n_2 . Por otro lado, en los DES la selección y tipo de HBD y HBA determinan esta propiedad como se mostrará en las siguientes secciones mediante cálculos teóricos.

V.2. Cálculos teóricos

En las Figuras 9-11 se muestran las estructuras optimizadas de los DES después de los cálculos de DFT utilizando el nivel de teoría M11/6-311G(d,p). Los tres DES presentan distancias de enlace H-Cl típicas de puentes de hidrógeno en haluros [91]. Estos puentes de hidrógeno son también apreciables en el espectro de transmitancia infrarroja (ver Figura 6 (b)) donde las señales a 2600 y 3400 cm^{-1} en los sistemas CM y CP, respectivamente, corresponden a estiramientos H-Cl. La formación de varios tipos de puentes de hidrógeno es necesaria para causar el efecto del descenso del punto de fusión característico de los DES respecto a sus correspondiente HBA y HBD [59,92]. Por su lado, el sistema CU presenta interacciones entre los átomos de hidrógeno de las moléculas de urea y el ion Cl⁻. Sin embargo, es importante señalar que las estructuras aquí mostradas no

representan la estructura real de los líquidos formados debido a la falta de suficientes moléculas incluidas en los cálculos para mostrar las interacciones no estequiométricas en cada uno de los DES; por ejemplo, interacciones urea – urea y urea – urea – urea [92,93]. Para un estudio más a profundidad sobre detalles estructurales de los DES se recomiendan otras aproximaciones tales como dinámica molecular [60], sin embargo, los cálculos de DFT utilizados en este trabajo son más que suficientes para la determinación de propiedades ONL ya que, como se mostrará a continuación, no son dependientes de la posición relativa de las moléculas sino de la cantidad de estas.

En la Figura 8 se muestran los espectros de absorción UV-Vis y transmisión FT-IR teóricos de cada uno de los DES. Los espectros UV-Vis se calcularon a partir de los primeros 30 estados excitados singuletes utilizando DFT dependiente del tiempo (TD-DFT) con un nivel de teoría M1/6-311G(d,p), además, fueron normalizados al valor máximo de absorción para cada uno de los DES. Como se muestra en la Figura 8(a), los tres DES presentan solo una señal de absorción en la región ultravioleta. Esto coincide con los resultados experimentales ya que ninguno de los DES presentó señal alguna en la región visible. Las principales transiciones contribuyentes para el DES CU son HOMO-1 \rightarrow LUMO, HOMO-4 \rightarrow LUMO+9 y HOMO-5 \rightarrow LUMO+4, siendo todas ellas del tipo orbital π a orbital π de antienlace ($\pi \rightarrow \pi^*$), los orbitales moleculares correspondientes se muestran en la Figura 9 utilizando un valor de superficie de 0.05, el cual abarca el 95% de la densidad electrónica de las moléculas. Para este DES las transiciones observadas son únicamente intramoleculares, ya que para transición solo se observa el orbital molecular sobre una de las moléculas que componen al DES, o bien la contribución de las otras moléculas es mínima en comparación, lo que descarta algún tipo de contribución intermolecular para los estados excitados.

Por su parte, Las principales transiciones electrónicas contribuyentes a la señal de absorción del DES CM son HOMO-2→LUMO+4, HOMO-1→LUMO+4 y HOMO-5→LUMO+3, todas $\pi\rightarrow\pi^*$. Similar a al DES CU, la forma de los orbitales de estas transiciones, mostradas en la Figura 10, indican que se tratan únicamente de transiciones intramoleculares, sin interacción entre los iones Ch^+ , Cl^- y la molécula de ácido malónico. Finalmente, el DES CP presenta una única banda de absorción correspondiente a transiciones $\pi\rightarrow\pi^*$ de los orbitales HOMO→LUMO+2, HOMO→LUMO+3, HOMO-5→LUMO y HOMO-5→LUMO+1. Como se muestra en la Figura 11, estas transiciones corresponden a los anillos aromáticos de las moléculas de ácido fenilpropiónico, contrastando con los otros dos DES estudiados, en el CP la molécula de ChCl no tiene un rol importante en las propiedades ópticas sino son los anillos aromáticos los que presentan la mayor contribución.

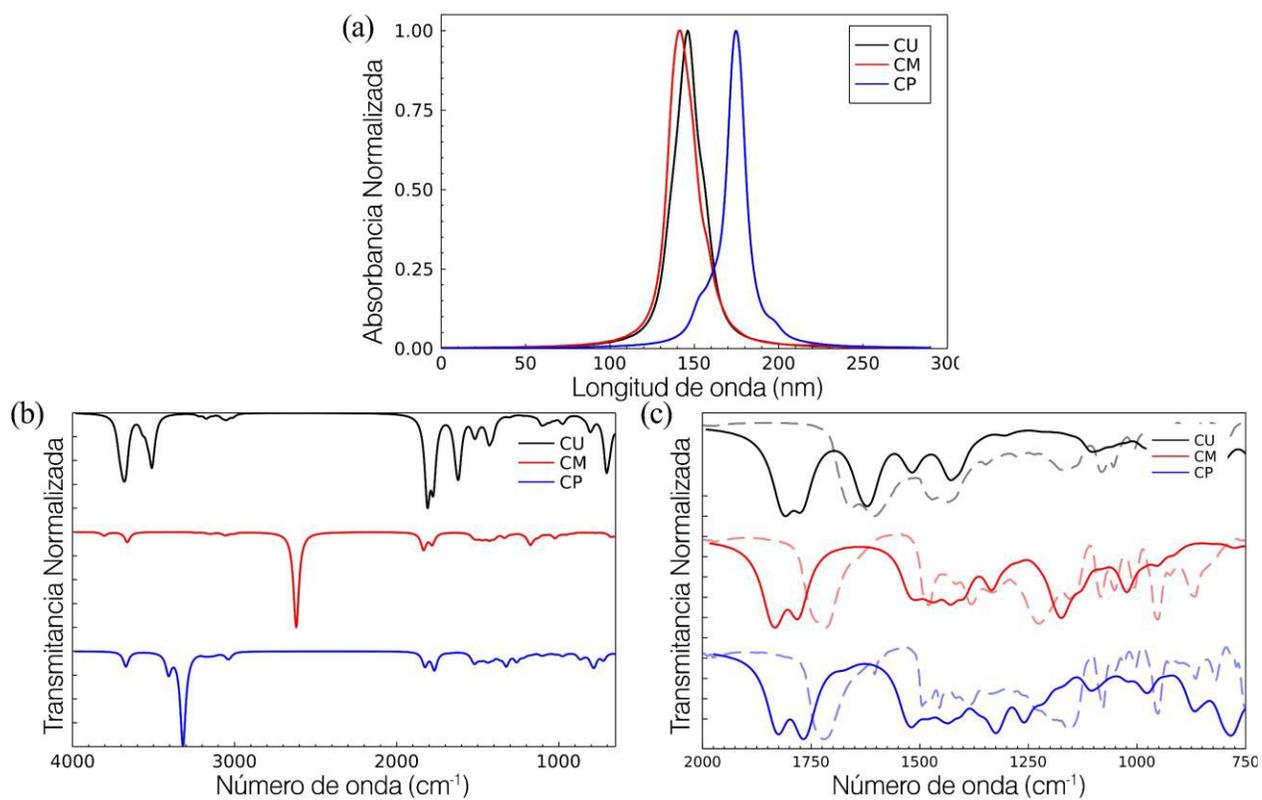


Figura 8. Espectros teóricos de (a) absorción UV-Vis y (b) transmitancia FTIR de los DES CU (negro), CM (rojo) y CP (azul) calculados con nivel de teoría M11/6-311G(d,p). (c) Comparación de espectros FTIR teóricos (línea continua) y experimentales (línea punteada) en el rango de 750 a 2000 cm^{-1} .

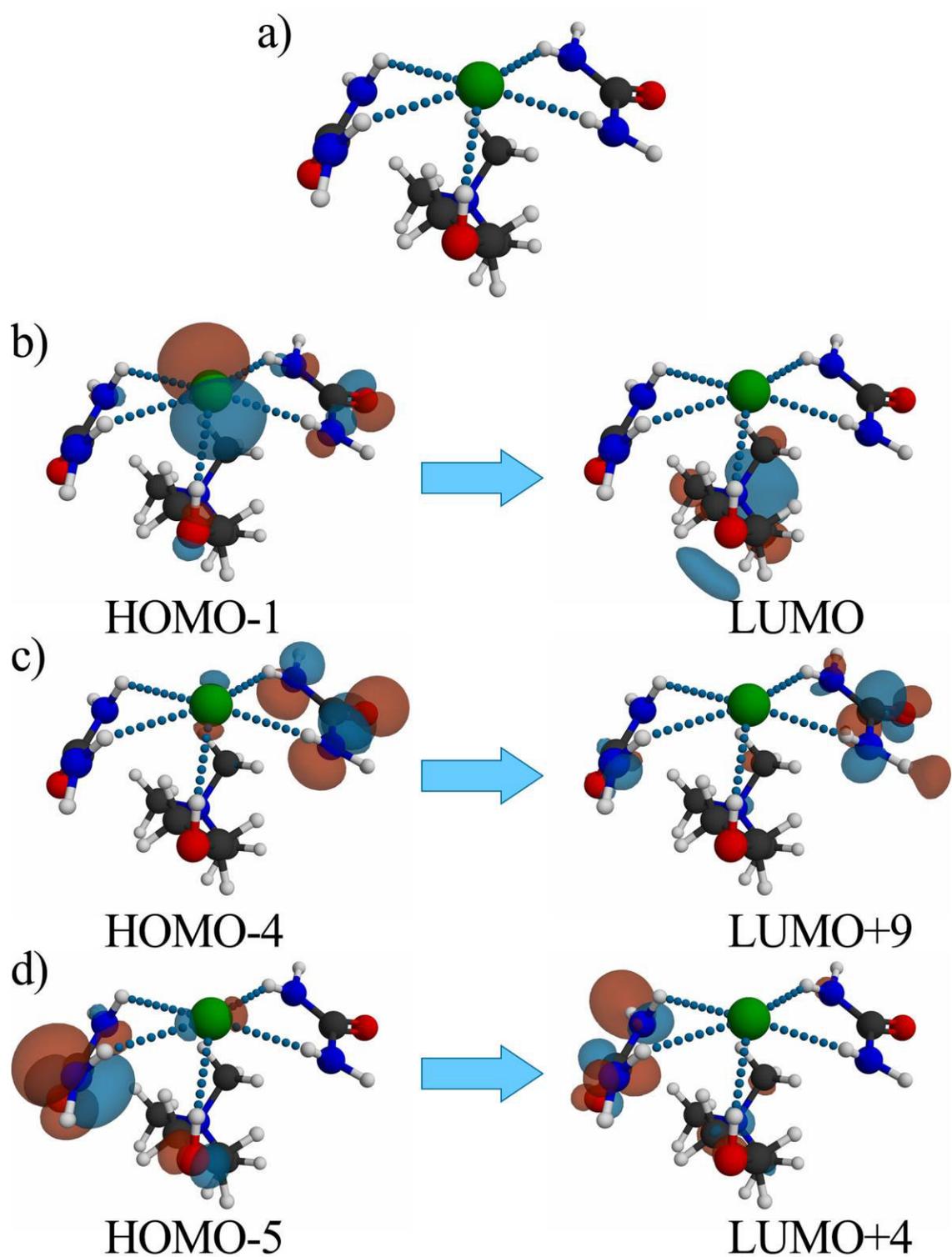


Figura 9. Transiciones electrónicas más relevantes para el DES CU calculadas con nivel de teoría M11/6-311G(d,p) y valor de superficie 0.05.

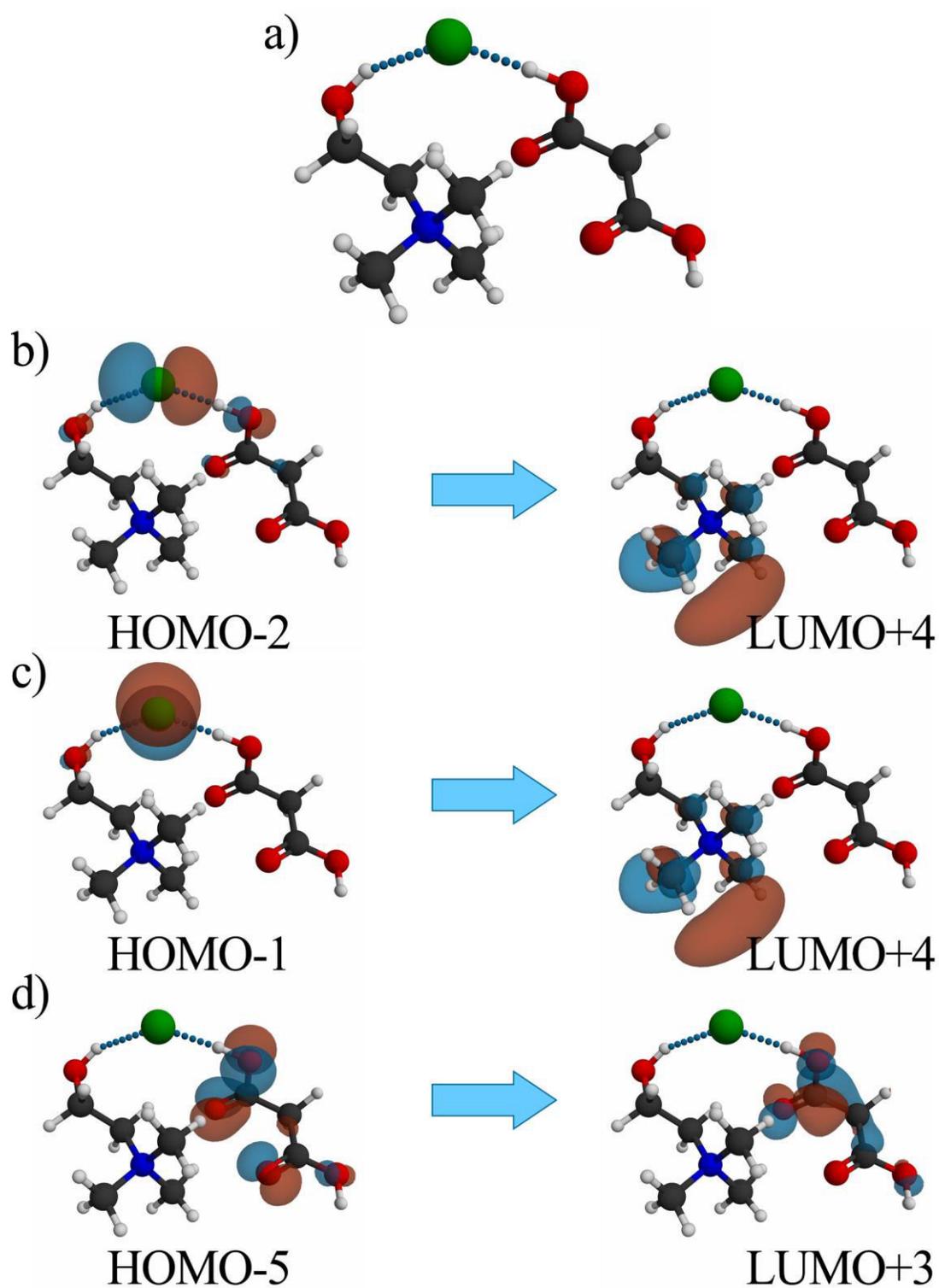


Figura 10. Transiciones electrónicas más relevantes para el DES CM calculadas con nivel de teoría M11/6-311G(d,p) y valor de superficie 0.05.

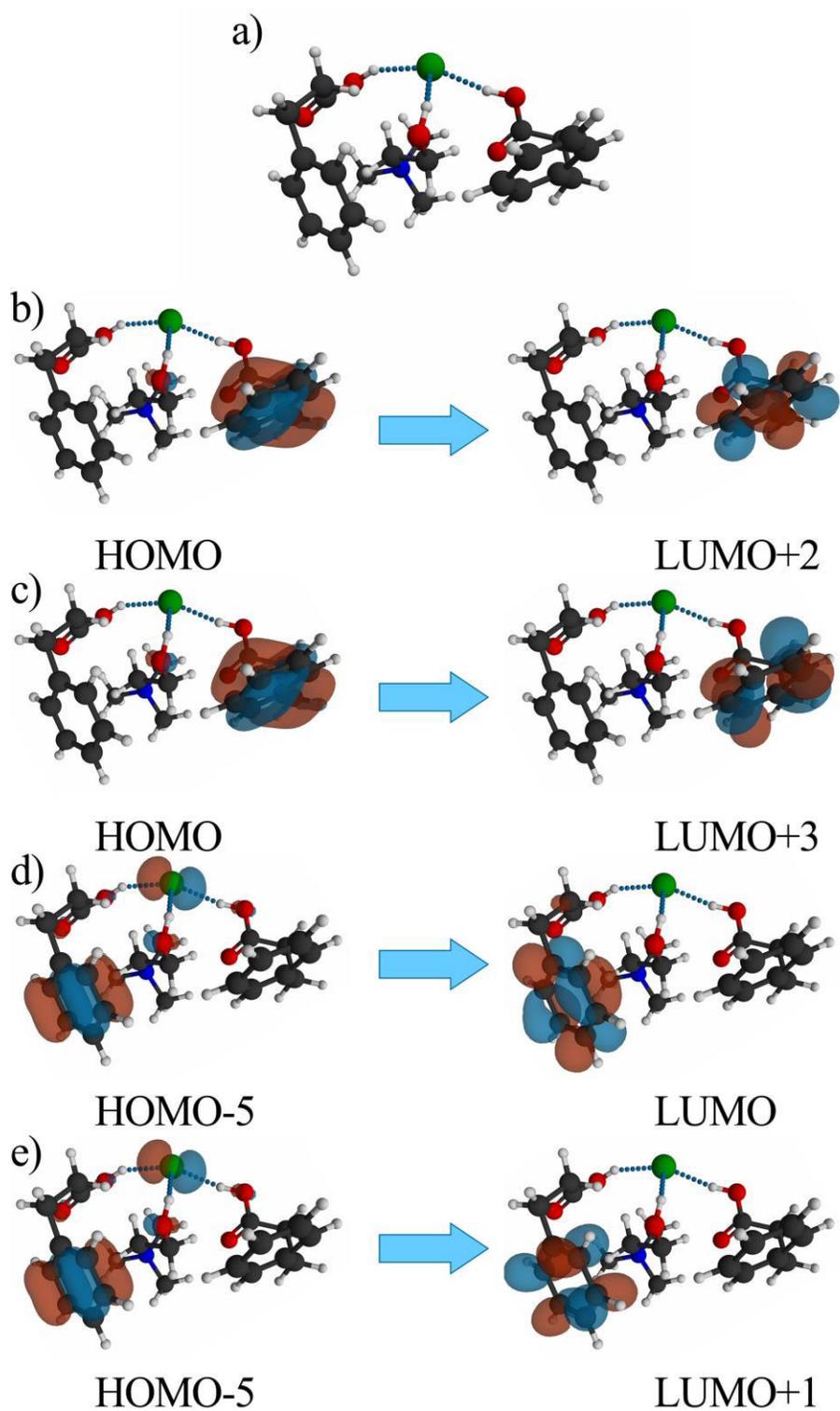


Figura 11. Transiciones electrónicas más relevantes para el DES CP calculadas con nivel de teoría M11/6-311G(d,p) y valor de superficie 0.05.

Los espectros teóricos de FTIR se muestran en la Figura 8. Por debajo de los 2000 cm^{-1} las bandas de transmitancia son similares a las experimentales. Las principales diferencias en esta región corresponden a las señales asociadas al estiramiento C=O. Mientras que en los espectros teóricos se observan dos señales bien definidas para este tipo de estiramiento, los espectros experimentales muestran únicamente una señal. Esto se puede explicar debido a que los cálculos teóricos se realizaron a partir de un número limitado de moléculas, mientras que las señales experimentales corresponden a un acumulado de las ligeras diferencias energéticas que puede tener cada una de las distintas moléculas que componen al DES. Adicionalmente, en los sistemas CM y CP se observan señales muy fuertes en 2600 y 3400 cm^{-1} , respectivamente. Estas señales están asociadas en el estiramiento asimétrico del H—Cl, formado entre el ion Cl^- y el hidrógeno ácido del correspondiente HBD. Sin embargo, esta señal no se observa en el espectro experimental, esto se atribuye, nuevamente, a la poca cantidad de moléculas usadas en los cálculos teóricos, mientras que en el líquido real existen más tipos de puentes de hidrógeno que contribuyen a otras señales en esta región, creando un efecto de dilución en esta señal, siendo sustituida por una banda ancha de absorción.

V.2.1. Propiedades ópticas no lineales teóricas

En la Tabla IV se muestran las magnitudes de la segunda hiperpolarizabilidad estática y dinámica a 800 nm . El software Gaussian 09 solo permite el cálculo de la segunda hiperpolarizabilidad estática ($\gamma\langle 0; 0,0,0\rangle, \gamma$), γ para efecto Kerr óptico ($\gamma\langle 0; \omega, -\omega, 0\rangle, \gamma_{\text{OKE}}$) y γ para generación de segundo armónico inducido por campo eléctrico ($\gamma\langle \omega; \omega, \omega, 0\rangle, \gamma_{\text{EFISH}}$), la magnitud de γ asociada al índice de refracción dependiente de la intensidad ($\gamma\langle -\omega; \omega, \omega, \omega\rangle, \gamma_{\text{IDRI}}$) fue estimado utilizando la siguiente relación [94]:

$$\gamma_{\text{IDRI}} = 2\gamma_{\text{EFISH}} - \gamma \quad (\text{Ec. 29})$$

TABLA IV. Segundas hiperpolarizabilidades de los DES estudiados, así como de sus HBA y HBD. Las unidades de todos los valores son $\times 10^{-36}$ esu.

Sistema	γ	γ_{EFISH}	γ_{OKE}	γ_{IDRI}
ChCl	4.71	7.21	14.77	8.71
MA	1.21	1.43	2.12	1.64
U	0.71	0.86	1.40	1.01
PA	3.89	4.75	8.26	5.60
CM	6.09	6.09	6.90	6.10
CU	6.99	7.07	7.99	7.15
CP	12.72	12.72	14.48	12.71

El DES CP presenta el mayor valor de γ , seguido de CU y por último CM. Esta tendencia es contraria a la que muestran los correspondientes HBD de cada compuesto, donde la tendencia de la magnitud de γ es $\text{PA} > \text{MA} > \text{U}$, como se puede ver en la Tabla IV. Estas diferencias se pueden explicar si se toma en cuenta que el DES CU presenta dos moléculas de urea mientras que CM contiene solamente una molécula de MA. Adicionalmente, el valor de γ de cada DES se puede estimar sumando los valores de γ de sus HBA y HBD, obteniendo pequeñas diferencias con los valores calculados. Esta propiedad aditiva ha sido previamente reportada para la polarizabilidad de líquidos iónicos [23], sin embargo, la validez del efecto aditivo mostrado en los DES estudiados merece una investigación más a profundidad. Además, con esta propiedad aditiva se pueden modificar ligeramente los valores de n_2 de los DES al alejarse de la relación eutéctica, según se requiera. Por otro lado, la tendencia mostrada en los valores de γ_{IDRI} es similar a que presenta su contraparte estática, es decir, $\gamma_{\text{IDRI-CP}} > \gamma_{\text{IDRI-CU}} > \gamma_{\text{IDRI-CM}}$. Sin embargo, se puede ver que la diferencia en CP respecto a CM y CU se ha reducido; esto es atribuido a la baja interacción que presentan las moléculas de CP a una longitud de onda de excitación de 800 nm.

Debido a que este trabajo está enfocado en sistemas simples (un solo sistema de moléculas por DES), se calcularon 4 posibles geometrías de mínima energía para cada DES y se determinaron sus

propiedades ONL teóricas de manera similar a lo previamente mostrado, esto se realizó con el fin de evaluar si la posición relativa de las moléculas tiene un impacto sobre estas. Las geometrías alternas se muestran en las Figuras 12 – 14. La Tabla V muestra los valores de momento dipolar (μ), polarizabilidad (α) y así como γ así como su variación porcentual entre paréntesis. Como se puede observar, el momento dipolar se ve altamente influenciado por la posición de las moléculas, presentando variaciones hasta de 33% para el DES CP, esto hace sentido ya que esta propiedad depende de la distribución de cargas alrededor del espacio molecular. Por otro lado, los valores de α y γ presentan variación de hasta 0.96 y 2.79 %, respectivamente. Con esta información de la poca variación entre sistemas no enlazantes para α y γ , se puede estimar que la polarización y las hiperpolarizaciones asociadas a propiedades ONL $\chi^{(2n-1)}$, con n siendo un número entero, para un sistema no enlazante son independientes de la simetría de la simetría de los mismo y dependientes de las propiedades individuales de cada constituyente, disminuyendo la independencia conforme crece n. Adicionalmente se calcularon los valores de la primera hiperpolarizabilidad (β), los cuales presentaron variaciones respecto a la posición relativa de la moléculas incluso mayores al 33%, sin embargo, esto resultados no se muestran debido a que para un sistema asimétrico como un líquido, su valor real total terminaría anulado.

TABLA V. Valores promedio de momento dipolar (μ), polarizabilidad (α) y segunda hiperpolarizabilidad estática (γ) de los DES estudiados. El número entre paréntesis representa el porcentaje de variación con un valor de confianza del 5% de las 5 geometrías diferentes calculadas para cada DES.

DES	μ (Debay)	α ($\times 10^{-24}$ esu)	γ ($\times 10^{-36}$ esu)
CU	8.17 (15.09 %)	20.95 (0.96 %)	6.79 (2.14 %)
CM	11.03 (20.33 %)	18.80 (0.55 %)	6.00 (2.79 %)
CP	10.56 (33.67 %)	41.19 (0.17 %)	11.92 (2.13 %)

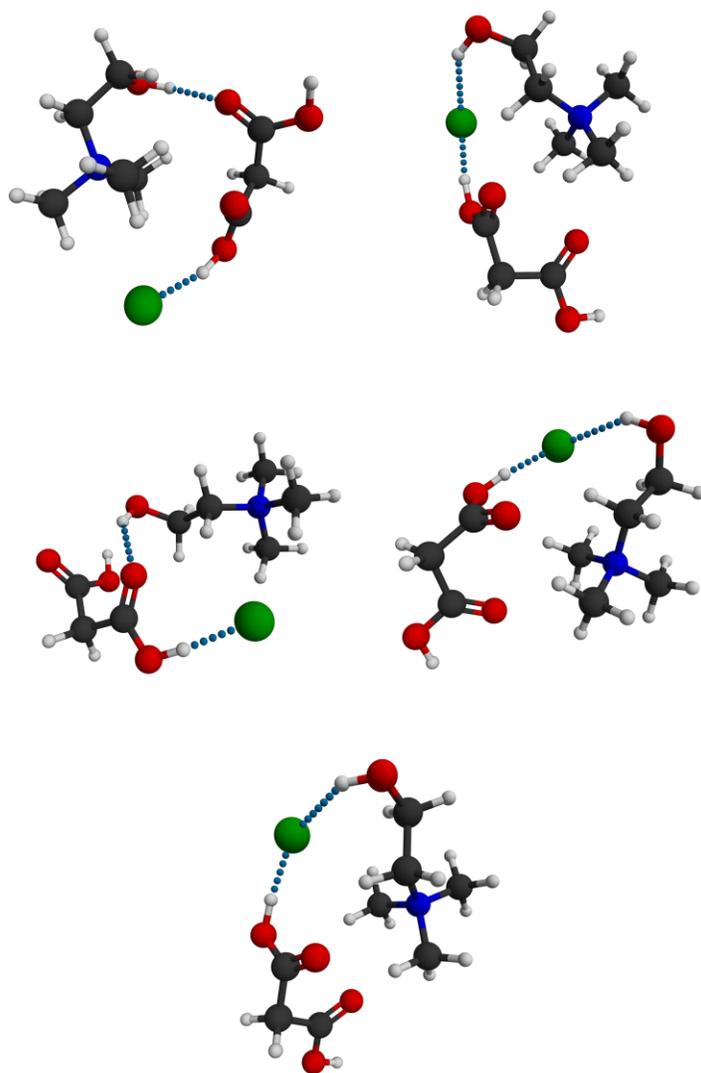


Figura 12. Geometrías alternas para el sistema CM calculadas con el nivel de teoría M11/6-311G(d,p).

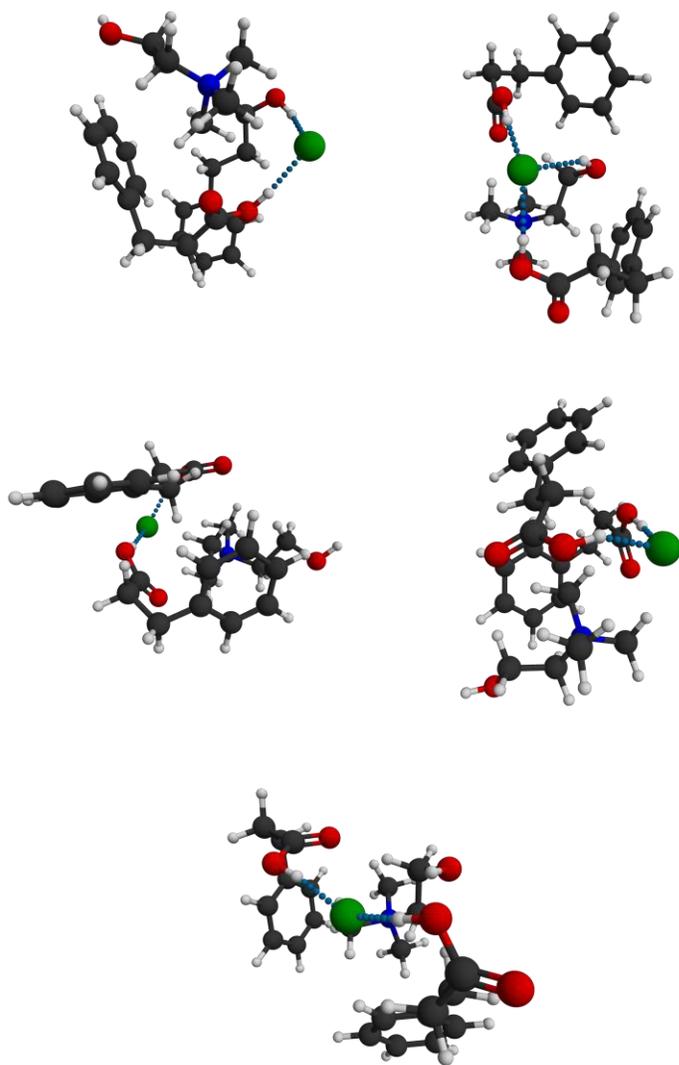


Figura 13. Geometrías alternas para el sistema CP calculadas con el nivel de teoría M11/6-311G(d,p).

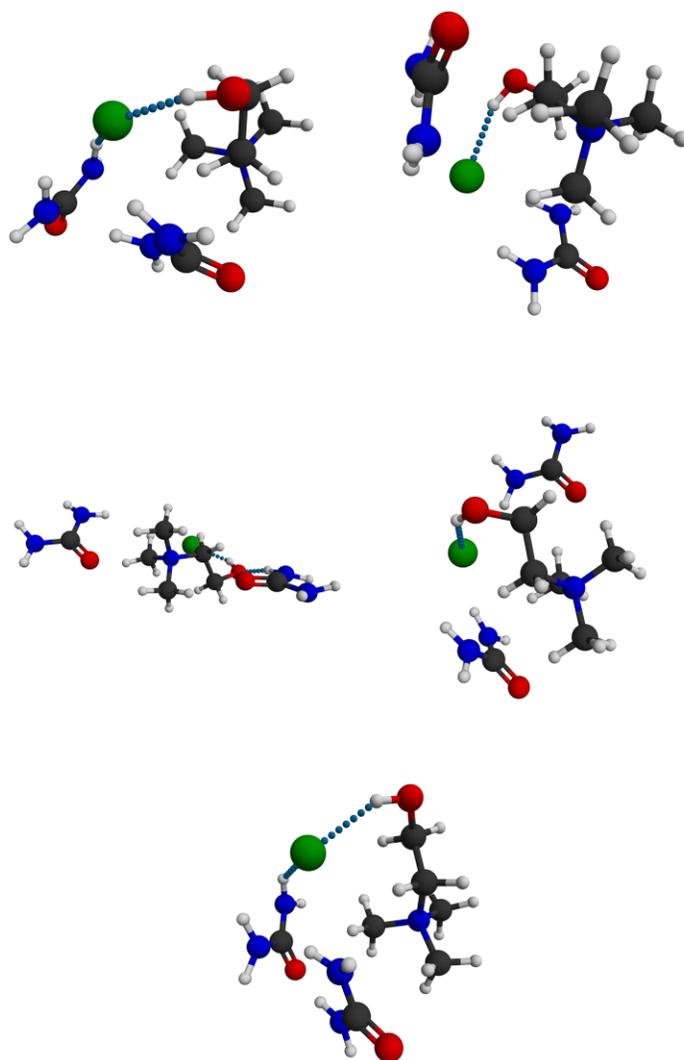


Figura 14. Geometrías alternas para el sistema CU calculadas con el nivel de teoría M11/6-311G(d,p).

Finalmente, en la Figura 15 se resumen los resultados del trabajo teórico-experimental sobre las propiedades ópticas no lineales de los DES seleccionados. Los valores de n_2 , $\chi^{(3)}$, γ y γ_{IDRI} fueron normalizados al valor máximo obtenido en cada uno de ellos, siendo CP en todos los casos. La tendencia de la magnitud de cada propiedad fue $CM < CU < CP$ se muestra en las propiedades antes mencionadas. Como se puede observar los valores de γ_{IDRI} normalizados y obtenidos de manera teórica se pueden relacionar directamente con los valores de n_2 normalizados y obtenidos

de manera experimental, ya que en esta propiedad se considera el efecto de la longitud de onda incidente. Esto demuestra que la metodología propuesta para los cálculos teóricos puede ser utilizada para la determinación semicuantitativa de propiedades ONL.

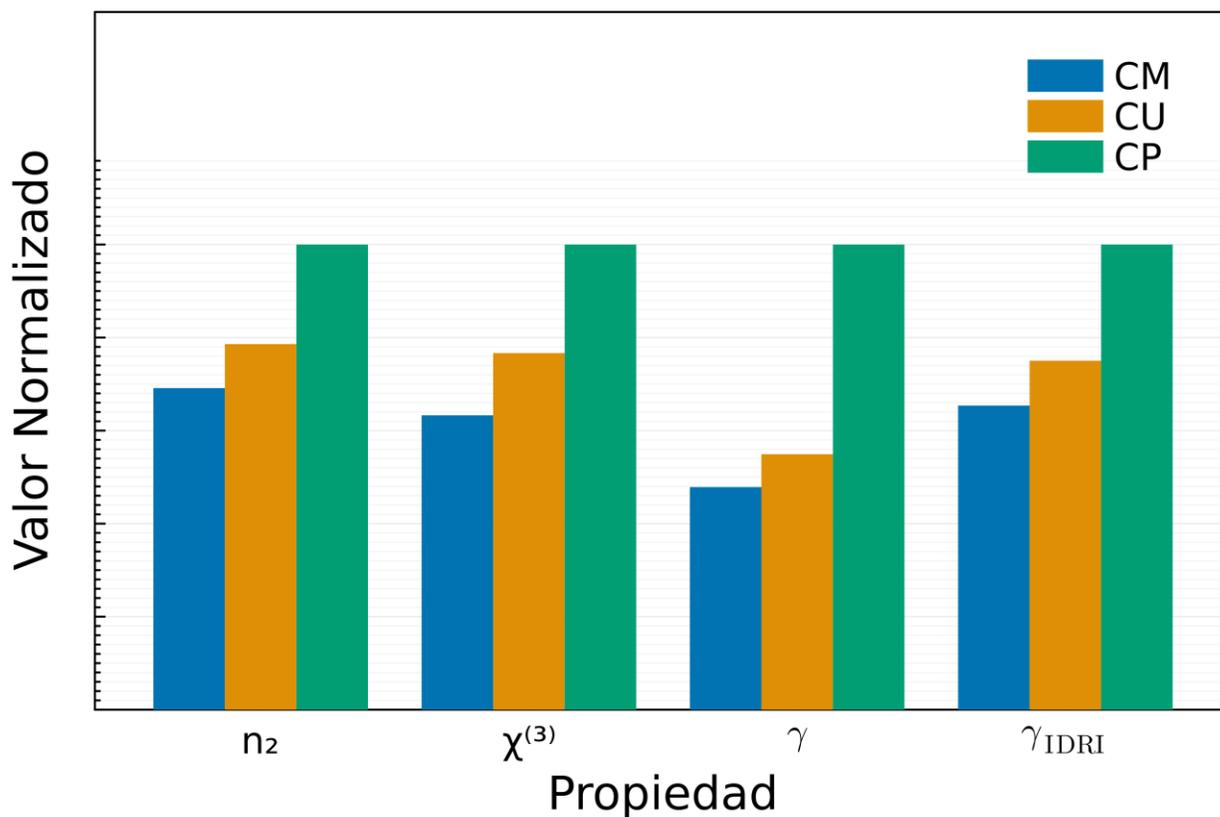


Figura 15. Valores normalizados de índice de refracción lo lineal (n_2), susceptibilidad no lineal de tercer orden ($\chi^{(3)}$), segunda hiperpolarizabilidad (γ) y segunda hiperpolarizabilidad para índice de refracción dependiente de la intensidad (γ_{IDRI}) de los tres DES analizados. El factor de normalización de cada propiedad es el valor de CP mostrado en la Tabla IV.

V.3. Síntesis de nanopartículas metálicas

V.3.1. Síntesis de nanopartículas de oro

Para la síntesis de nanopartículas de oro se siguió el procedimiento reportado por Turkevich y colaboradores [95], el espectro de extinción de estas nanopartículas suspendidas en agua se muestra en la Figura 16. Como se puede observar en dicha figura, las partículas obtenidas presentan una banda de absorción en 521 nm, característica de la formación de nanopartículas de oro. Además, estas nanopartículas fueron analizadas por microscopía electrónica de barrido (SEM), las imágenes obtenidas se muestran en la Figura 17. Se puede observar que la morfología de las partículas es esférica. Adicionalmente, mediante análisis de imagen se determinó un tamaño promedio de 16 nm. Los espectros teóricos fueron obtenidos a partir de la teoría de Mie [96] para nanopartículas de oro monodispersas de 14.8 nm. Como se observa en la Figura 16, los máximos de absorción coinciden casi a la perfección. Además, la contribución por fenómenos de dispersión de luz resulta mínima para el tamaño que presentan las partículas. Las diferencias en el resto del espectro se le atribuyen a la dispersión en los tamaños de partícula en longitudes de onda mayores a 520 nm y la contribución por los residuos orgánicos en longitudes de entre 300 y 450 nm.

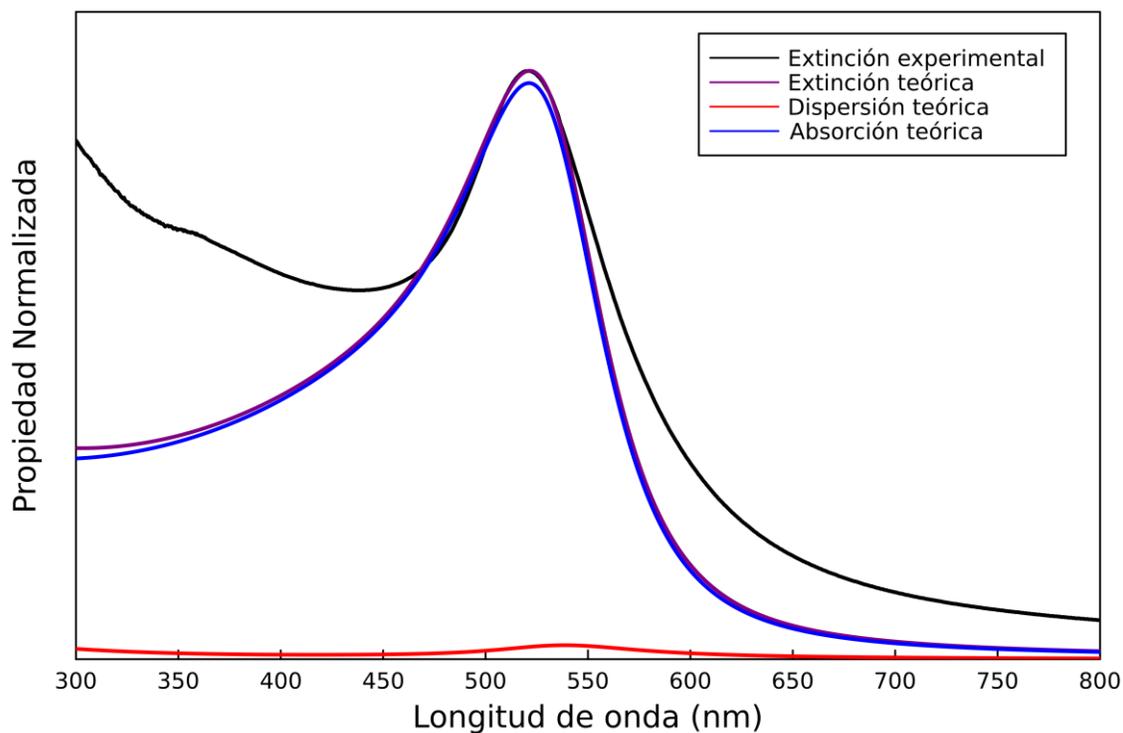


Figura 16. Espectro de extinción de nanopartículas de oro sintetizadas por método Turkevich (negro), espectros teóricos de extinción (morado), absorción (azul) y dispersión (rojo) obtenidos del modelo de Mie para partículas esféricas monodispersas de 14.8 nm. Los parámetros teóricos se normalizaron tal que el máximo de extinción teórico coincidiera en intensidad con el máximo de extinción experimental.

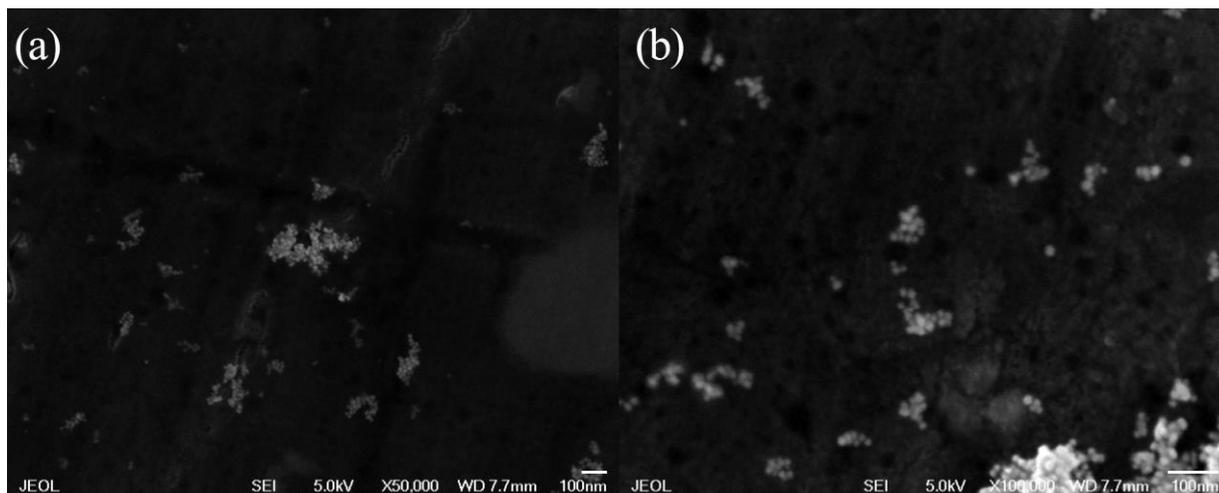


Figura 17. Micrografías de nanopartículas de oro sintetizadas por método Turkevich con (a) 50K aumentos y (b) 100K aumentos.

V.3.2. Síntesis de nanopartículas en solventes eutécticos profundos

Para la síntesis de nanopartículas en DES se realizó un procedimiento por reducción directa donde las mezclas de AgNO_3 , CuCl_2 y HAuCl_4 fueron disueltas en los solventes eutécticos y posteriormente se añadió citrato de sodio como agente reductor. Sin embargo, únicamente el DES CU presentó características de la formación de una dispersión. Tanto el CM y el CP como medio de síntesis presentaron una reducción parcial de $\text{Au}^{3+} \rightarrow \text{Au}^+$, indicado por el cambio de color amarillo de las soluciones a un incoloro, volviendo al color amarillo luego de unas horas, indicando una reoxidación de los iones $\text{Au}^+ \rightarrow \text{Au}^{3+}$.

Debido a lo anterior mencionado, se procedió a realizar el método por semilla [27] utilizando como núcleos de crecimiento las semillas previamente sintetizadas. Posteriormente, se añadieron sales de los metales antes mencionados en distintas proporciones para la formación de partículas $\text{Au}@Au$, $\text{Au}@AuM$ y $\text{Au}@M$ con $M = \text{Cu}$ o Ag . Esto se realizó utilizando como medio cada uno de los tres distintos DES. Las nanopartículas obtenidas se caracterizaron por espectroscopía UV-Vis y SEM.

En la Figura 18 se muestran los espectros de extinción de nanopartículas sintetizadas utilizando como solvente el DES CU. El espectro de las partículas tipo $\text{Au}@Au$ mostrado en ambas gráficas (línea azul) presenta un desplazamiento hacia el rojo en el máximo de extinción respecto a las nanoesferas solas, así como un ensanchamiento de esta banda. Esto se le atribuye al crecimiento de las partículas y a la reducción en la simetría de estas, aumentando los modos de resonancia [30,97]. Esto se puede corroborar con las imágenes de SEM mostradas en la Figura 19(a-b), donde se muestran las nanopartículas de $\text{Au}@Au$. Se observa un gran incremento en el tamaño ~ 200 nm, así como una morfología tipo palomita. Esta morfología difiere de lo reportado

por Liao y colaboradores [30], donde se mostraban morfologías tipo estrella utilizando el mismo DES. Sin embargo, la síntesis utilizada en este trabajo añade un exceso de humedad al sistema, además de ser un método por semilla y no una reducción 100% directa.

A medida que se reemplaza el porcentaje de Au en el DES CU por Ag, la banda se distorsiona hasta perder su máximo característico, ver Figura 18(a), esto se le atribuye a un incremento en la anisotropía de las partículas. La Figura 19(c) corrobora la hipótesis anterior, donde se muestran las partículas de Au@Au_{0.5}Ag_{0.5} las cuales presentan una mayor dispersión en la morfología y tamaño de partícula. Además, se realizó un estudio de EDS para confirmar la presencia de Au y Ag en las partículas, este se muestra en la Figura 19(d). Ambos materiales se encuentran distribuidos en las partículas por lo que se podría confirmar un fenómeno de coprecipitación sobre la superficie de las semillas. Además, las semillas de oro permiten la precipitación de Ag sobre su superficie como muestra el espectro café de la Figura 18(a) donde se observa un máximo diferente al tener solo oro sobre la superficie. Sin la presencia de semillas de Au, la reducción de Ag en el DES CU no es posible al no observarse dispersión alguna.

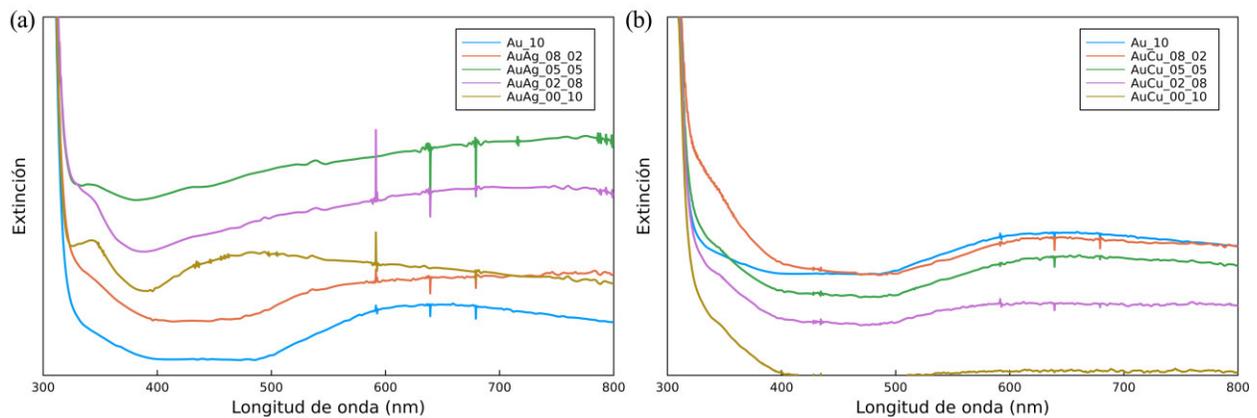


Figura 18. Espectros de extinción de nanopartículas de Au@Au, (a) Au@AuAg y (b) Au@AuCu sintetizadas en el DES CU.

Por otro lado, para la síntesis utilizando Cu como co-metal, de acuerdo con los espectros de extinción mostrados en la Figura 18(b), la presencia de cobre parece tener muy poco impacto en las propiedades ópticas de estos materiales. Como se puede observar la micrografía de SEM mostrada en la Figura 19(e), correspondiente a la muestra Au@Au_{0.5}Cu_{0.5} la presencia de cobre solo llega a modificar ligeramente la superficie y tamaño de las partículas, esto respalda lo observado en los espectros de extinción. Además, el espectro de EDS presentado en la Figura 19(f) muestra una presencia mínima de Cu en el material. Con lo anterior se puede inferir que el Cu participó en la precipitación del material, sin embargo, con el tiempo, los átomos de Cu se reoxidan dejando una superficie rugosa, en un mecanismo similar a una plantilla temporal.

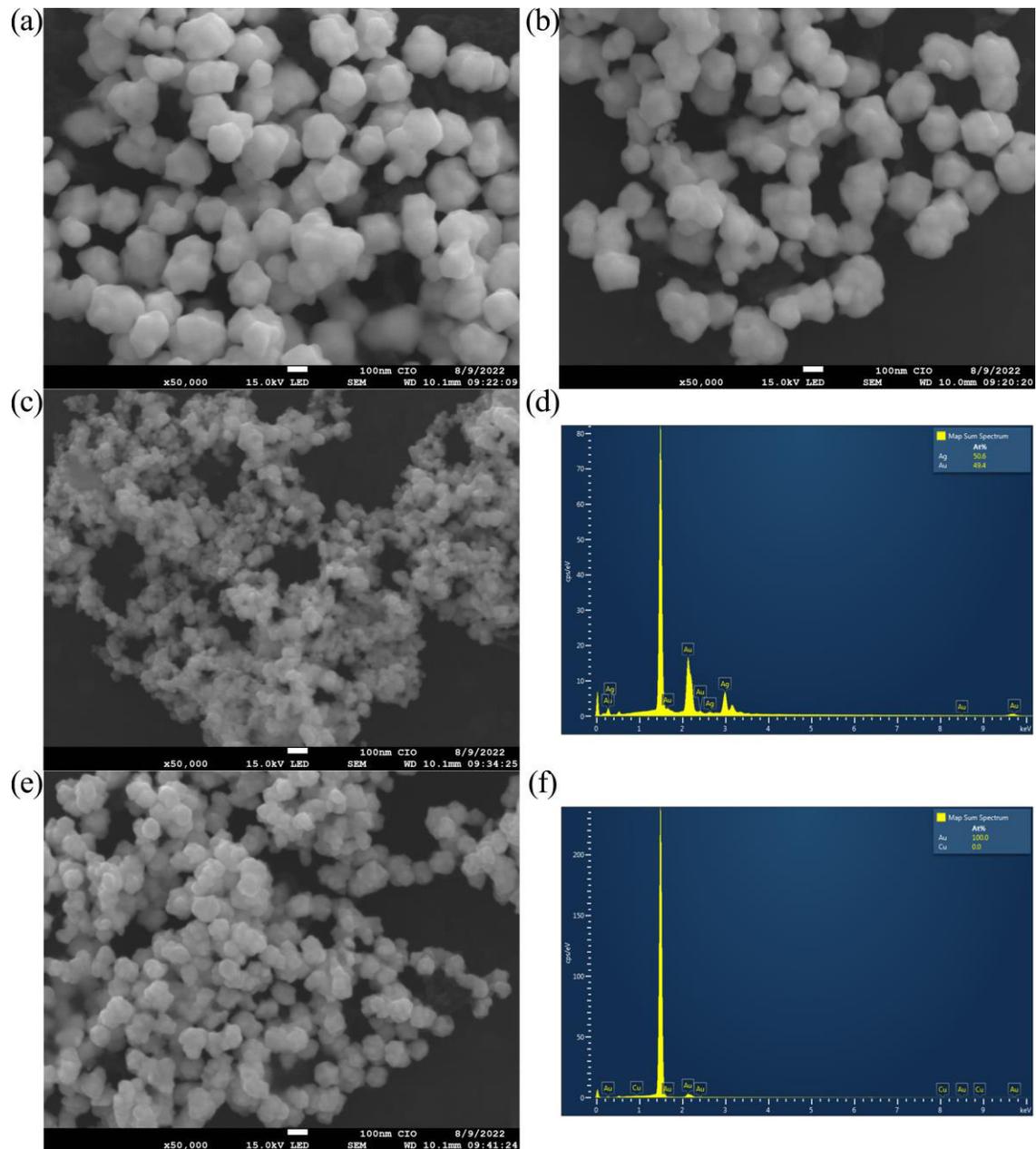


Figura 19. Imágenes de SEM de nanopartículas de (a – b) Au@Au, (c) Au@AuAg, (e) Au@AuCu y espectros de EDS de (d) Au@AuAg y (f) Au@AuCu sintetizados en el DES CU.

Los espectros de extinción de las nanopartículas sintetizadas en el DES CM se muestran en la Figura 20. Para las nanopartículas Au@Au (línea azul en ambas gráficas) se observa una banda ancha iniciando alrededor de los 600 nm, indicando la presencia de una considerable cantidad de modos de resonancia. Para corroborar esto, en la Figura 21(a-b) se muestran las micrografías de

las nanopartículas Au@Au sintetizadas en el DES CM. Se pueden observar poliedros truncados, barras y prismas triangulares mayores a los 100 nm. Esta variedad de formas podría deberse a las condiciones experimentales y así como la morfología inicial de las semillas.

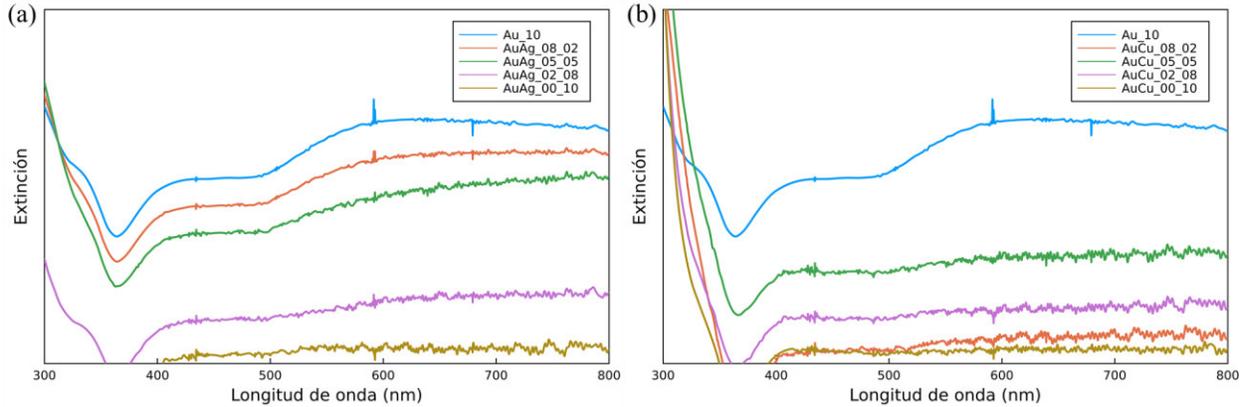


Figura 20. Espectros de extinción de nanopartículas de Au@Au, (a) Au@AuAg y (b) Au@AuCu sintetizadas en el DES CM.

También se probó la síntesis de nanopartículas bimetálicas en solvente DES CM. Por un lado, las nanopartículas de Au@Ag sintetizadas en este solvente (Figura 20(a)) presentan un comportamiento similar a las nanopartículas Au@Cu sintetizadas en el DES CU. Esto sugiere que se está dando un mecanismo de plantilla temporal debido al alto poder oxidante del ácido malónico presente en el solvente CM. Esto se corrobora por las imágenes de SEM y el análisis elemental de EDS presentados en la Figura 21(c-d) donde se observan morfologías muy irregulares con formas puntiagudas, sin embargo, la presencia de plata es apenas detectada por el EDS lo que indica que este elemento intervino en el crecimiento de las nanopartículas mas no se encuentra presente en la estructura final. Esto supone un mecanismo de plantilla temporal.

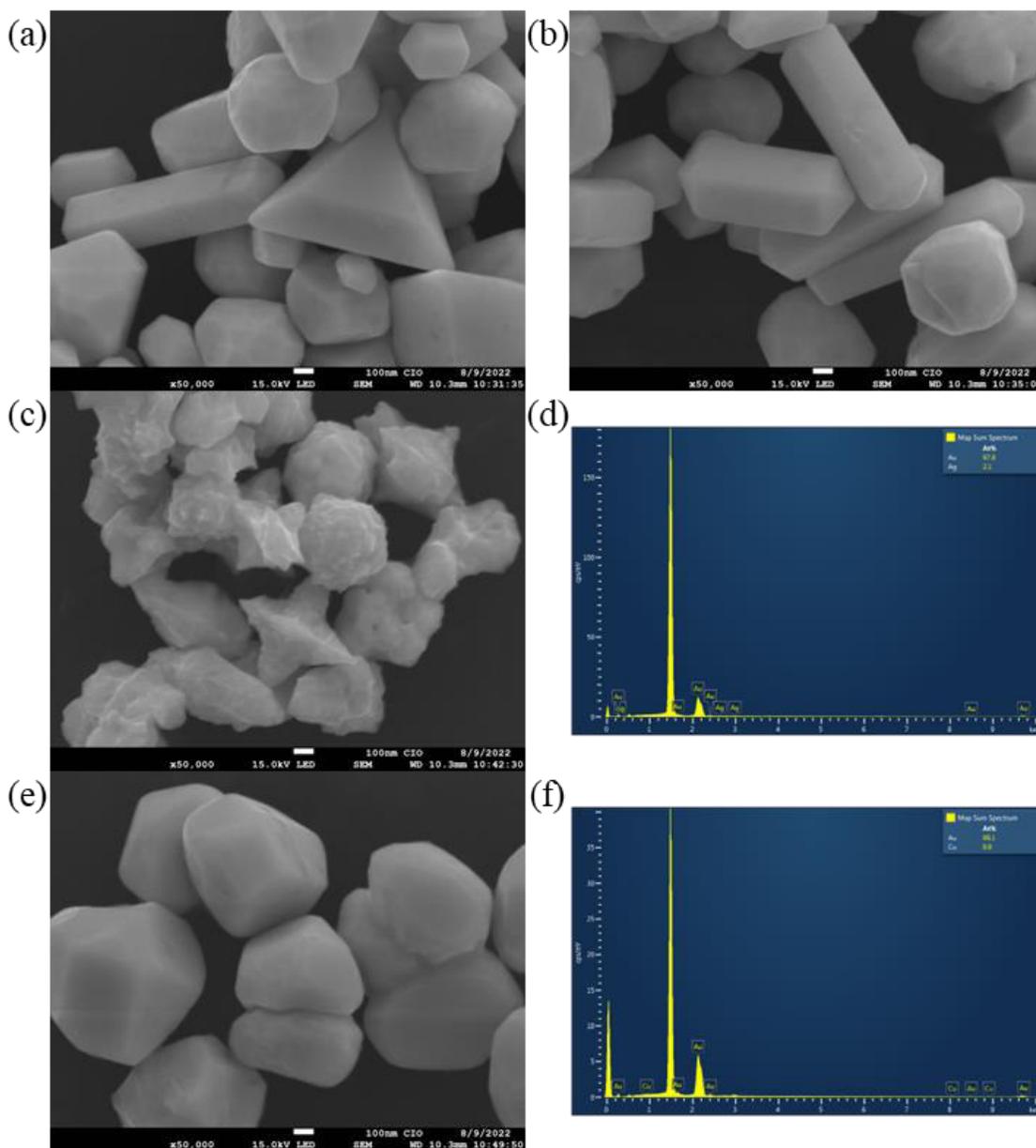


Figura 21. Imágenes de SEM de nanopartículas de (a – b) Au@Au, (c) Au@AuAg, (e) Au@AuCu y espectros de EDS de (d) Au@AuAg y (f) Au@AuCu sintetizados en el DES CM.

Por otro lado, el espectro de extinción de las nanopartículas de Au@Cu sintetizadas en el DES CM muestran un decaimiento casi lineal (Figura 20(b)), esto podría indicar que los iones Cu^{2+} no se están reduciendo sobre la superficie de las nanopartículas. Esto se corrobora en las imágenes de SEM, así como el análisis por EDS, donde se observa la misma morfología irregular que en las partículas que solo contienen Au y el análisis elemental no muestra la presencia de Cu. Si bien la

solución presentó una decoloración de al añadir el ácido ascórbico, al no encontrarse presencia de Cu en el análisis por EDS se propone que la reacción solo redujo de $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+$ debido al poder oxidante del ácido malónico.

Por último, se probó la síntesis de nanopartículas $\text{Au}@Au$, $\text{Au}@AuAg$ y $\text{Au}@AuCu$ en el DES CP. Los espectros de extinción se muestran en la Figura 22. Para las nanopartículas de $\text{Au}@Au$ (línea azul en ambas gráficas) se observa una banda de absorción constante que aumenta de intensidad ligeramente alrededor de los 600 nm. Nuevamente, esto indica la presencia de varios modos de resonancia. Para corroborar esto se obtuvieron las micrografías de SEM que se muestran en la Figura 23(a-b). En ellas se observa la predominancia de morfología de decaedros y prismas triangulares, también se encuentra lo que parece un decaedro en formación a partir de la mezcla de prismas triangulares, por lo que sugiere que dadas ciertas condiciones los prismas evolucionan en para crecer en forma de decaedros en un proceso de fundición. Esta presencia de morfologías distintas a la esférica contribuye a la formación de distintos modos de resonancia.

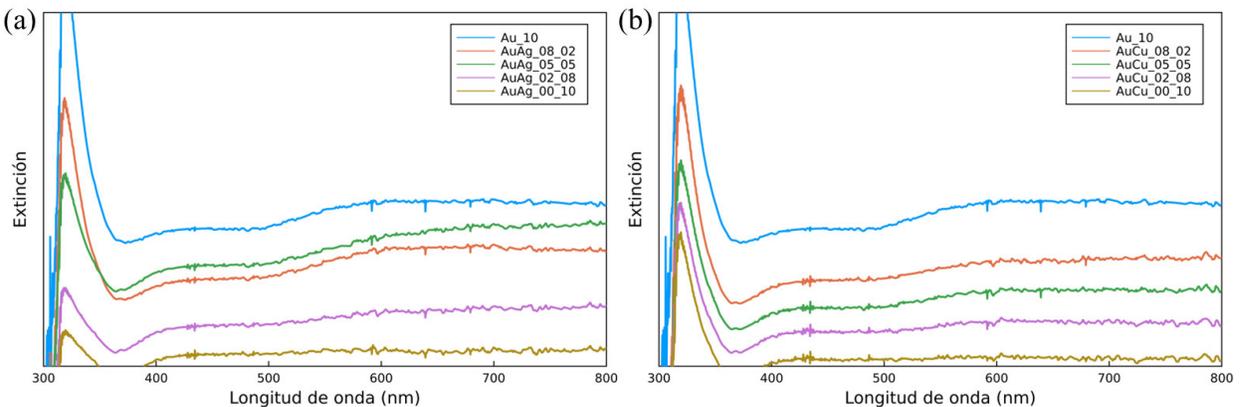


Figura 22. Espectros de extinción de nanopartículas de $\text{Au}@Au$, (a) $\text{Au}@AuAg$ y (b) $\text{Au}@AuCu$ sintetizadas en el DES CP.

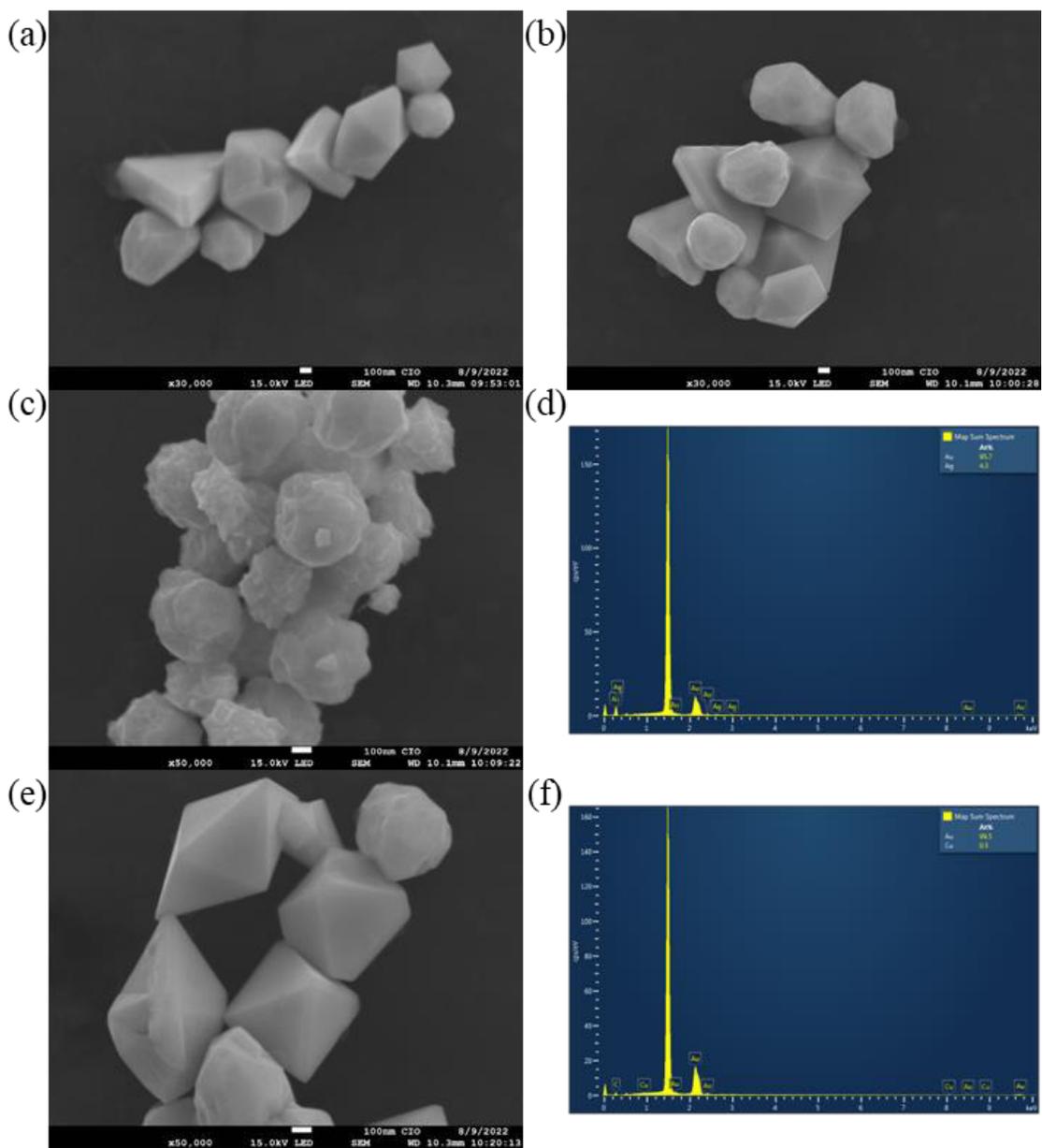


Figura 23. Imágenes de SEM de nanopartículas de (a – b) Au@Au, (c) Au@AuAg, (e) Au@AuCu y espectros de EDS de (d) Au@AuAg y (f) Au@AuCu sintetizados en el DES CM.

Por otro lado, para la síntesis de nanoestructuras de Au@AuAg en el DES CP, los espectros de extinción de las distintas concentraciones de Au y Ag se muestran en la Figura 22(a), al igual que en los casos anteriores, al incrementar la concentración de Ag, el cambio en los espectros de

extinción es ligero, así como se observa una reducción de en la intensidad de esta. Esto sugiere un mecanismo de plantilla temporal. Se obtuvieron imágenes de SEM que se muestran en la Figura 23(c), en ella se observa que las geometrías definidas de obtenidas únicamente con oro se ven reemplazadas por esferoides irregulares con superficie rugosa. También se realizó el análisis elemental por EDS que se muestra en Figura 23(d), la presencia de Ag es mínima lo que respalda hipótesis de la plantilla temporal. También se realizó la síntesis de partículas de Au@AuCu en el DES CP, los espectros de extinción se muestran en la Figura 22(b). A diferencia del comportamiento con Ag, al ir incrementando la cantidad de Cu en la síntesis, se observa un decaimiento casi lineal en la intensidad de absorción de las partículas obtenidas, por lo que la reducción de $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^0$ podría no estar ocurriendo. Para confirmar esta idea se obtuvieron micrografía de SEM y análisis de EDS mostrados en la Figura 23(e-f). En la micrografía se observa la presencia de decaedros y octaedros, sin un cambio mayor a lo observado con la presencia de solo Au, además en análisis elemental no muestra una presencia significativa de Cu, por lo que se sugiere que el ácido fenilpropiónico es lo suficientemente oxidante para impedir la reducción total de Cu^{2+} .

De esta forma, se puede concluir que la presencia de nanosemillas de Au es necesaria para la reducción de Au sobre su superficie en medios oxidantes como los DES CM y CP. Así mismo, se requiere la coprecipitación de Au y Ag ya que sin el primer elemento no se observa cambio alguno. Los mecanismos de plantilla temporal para Cu en CP y Ag en CM y CP sugieren que los tiempos de reacción son críticos para obtener estructuras bimetálicas o monometálicas según se desee.

VI. CONCLUSIONES

Se obtuvieron las geometrías de mínima energía para los solventes eutécticos profundos basados en cloruro de colina como HBA; y urea, ácido malónico y ácido fenilpropiónico como HBD. Se calcularon los espectros de absorción teóricos para los DES estudiados, encontrándose que, al formar el eutéctico, las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ son predominantes en todos ellos. Mientras que para los sistemas CU y CM los tres elementos independientes (Ch^+ , Cl^- y HBD) contribuyen en estas propiedades, para el sistema CP solo el efecto del Ch^+ es despreciado en comparación con la nube aromática y el anión.

En cuanto a las propiedades ópticas no lineales se encontró una dependencia de la geometría en todas ellas, excepto en α y γ , por lo que es necesario expandir el trabajo considerando un sistema con más unidades de eutéctico para poder concluir respecto a estas propiedades. La propiedad aditiva sobre la polarizabilidad para líquidos iónicos también se encuentra presente en los DES, además esta propiedad puede ser expandida hacia propiedades ligadas a $\chi^{(n)}$ con n impar. Los DES, en especial el CP presentan propiedades ópticas de tercer orden que pueden ser de interés y aplicación.

También se encontró que la DFT puede ser utilizada para determinar tendencias experimentales de $\chi^{(n)}$ de manera teórica utilizando el funcional M11 con buena concordancia entre lo teórico con lo experimental, siendo este el primer reporte para tipo de solventes.

Como aplicación de los DES, se sintetizaron nanopartículas en los tres solventes estudiados. En el DES CU es posible la reducción directa de $\text{Au}^{3+} \rightarrow \text{Au}^0$. Por otro lado, en los DES CM y CP

esta reacción no es posible por lo que fue necesario añadir semillas de Au sintetizadas por el método Turkevich.

En el solvente CU, la síntesis de nanopartículas de Au@Au muestra morfología tipo palomita, mientras que al añadir Ag a la mezcla en relación 1:1 se muestra una morfología irregular. Por otro lado, la presencia de Cu supone un mecanismo de plantilla temporal al reducir el tamaño de las partículas y mostrar solo una ligera presencia en el espectro de EDS.

Por su parte, en el solvente CM, las partículas de Au@Au muestran una variedad de poliedros truncados, así como barras y prismas triangulares. Al añadir Ag a la mezcla la morfología cambia radicalmente a formas rugosas y puntiagudas. Sin embargo, la presencia de Ag es mínima en los espectros de EDS por lo que se sugiere nuevamente el mecanismo de plantilla temporal. Mientras tanto, los iones Cu^{2+} no se logran reducir en coprecipitación con los iones Au^{3+} por lo que las morfologías obtenidas son similares a las obtenidas cuando únicamente hay presencia de Au^{3+} . Esto se atribuye al alto poder oxidante del ácido malónico presente en el solvente.

Por último, en el solvente CP las partículas de Au@Au muestran principalmente decaedros y primas triangulares. Similar a lo visto en el CM, la presencia de Ag modifica la morfología a esferoides irregulares de superficie rugosa mostrando poca presencia de este elemento en los estudios de EDS por lo que se sugiere nuevamente el mecanismo de plantilla temporal. En el caso de Cu no se observa un cambio significativo a lo mostrado solo por la presencia de Au, por lo que se propone que este elemento no fue posible reducirlo debido al poder oxidante de ácido fenilpropiónico. El uso de otros HBD ácidos reductores como el ácido ascórbico podría hacer favorable la obtención de nanopartículas con Cu en su composición.

La síntesis de Au@Au fue posible en los tres DES. Además, se requiere de una coprecipitación de Au y Ag para poder reducir los iones Ag. En los DES ácidos no fue posible la reducción de Cu²⁺ a Cu⁰. Las morfologías obtenidas se lograron con el uso de compuestos amigables con el medio ambiente y por reducción directa.

VII. REFERENCIAS

1. N. Margalit, C. Xiang, S. M. Bowers, A. Bjorlin, R. Blum, and J. E. Bowers, "Perspective on the future of silicon photonics and electronics," *Appl. Phys. Lett.* **118**, 220501 (2021).
2. A. P. Abbott, D. Boothby, G. Capper, D. L. Davies, and R. K. Rasheed, "Deep Eutectic Solvents Formed between Choline Chloride and Carboxylic Acids: Versatile Alternatives to Ionic Liquids," *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 9142–9147 (2004).
3. B.-Y. Zhao, P. Xu, F.-X. Yang, H. Wu, M.-H. Zong, and W.-Y. Lou, "Biocompatible Deep Eutectic Solvents Based on Choline Chloride: Characterization and Application to the Extraction of Rutin from *Sophora japonica*," *ACS Sustainable Chem. Eng.* **3**, 2746–2755 (2015).
4. Y. Wang, Y. Liu, X. Liu, G. Li, J. Qi, J. Yang, Z. Zhu, Y. Ma, J. Gao, and F. Meng, "Novel Postcombustion Capture Process for CO₂ from the Flue Gas of Coal-Fired Power Plants Using a Green Deep Eutectic Solvent," *ACS Sustainable Chem. Eng.* **8**, 2236–2245 (2020).
5. J.-N. Tan and Y. Dou, "Deep eutectic solvents for biocatalytic transformations: focused lipase-catalyzed organic reactions," *Appl Microbiol Biotechnol* **104**, 1481–1496 (2020).
6. M. Pätzold, S. Siebenhaller, S. Kara, A. Liese, C. Syldatk, and D. Holtmann, "Deep Eutectic Solvents as Efficient Solvents in Biocatalysis," *Trends in Biotechnology* **37**, 943–959 (2019).
7. S. S. Patil, A. Pathak, and V. K. Rathod, "Optimization and kinetic study of ultrasound assisted deep eutectic solvent based extraction: A greener route for extraction of curcuminoids from *Curcuma longa*," *Ultrasonics Sonochemistry* **70**, 105267 (2021).
8. R. K. Gautam, A. Chatterjee, and D. Seth, "Photophysics, rotational dynamics and fluorescence lifetime imaging study of coumarin dyes in deep eutectic solvent," *Journal of Molecular Liquids* **280**, 399–409 (2019).
9. B. V. Canizo, P. Y. Quintas, R. G. Wuilloud, M. F. Silva, and F. J. V. Gomez, "Fluorescent behavior of melatonin and related indoleamines in natural deep eutectic solvents," *Journal of Molecular Liquids* **363**, 119902 (2022).
10. R. Kumar Gautam, A. Bapli, R. Jana, and D. Seth, "Photophysics of thiazole orange in deep eutectic solvents," *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **258**, 119812 (2021).
11. S. S. Hossain and A. Samanta, "Solute rotation and solvation dynamics in deep eutectic solvents," *Chemical Physics Impact* **3**, 100043 (2021).
12. A. Kadyan, S. Juneja, and S. Pandey, "Photophysical Behavior and Fluorescence Quenching of l-Tryptophan in Choline Chloride-Based Deep Eutectic Solvents," *J. Phys. Chem. B* **123**, 7578–7587 (2019).
13. A. Sarangan, J. Duran, V. Vasilyev, N. Limberopoulos, I. Vitebskiy, and I. Anisimov, "Broadband Reflective Optical Limiter Using GST Phase Change Material," *IEEE Photonics Journal* **10**, 1–9 (2018).

14. B. S. Richards, D. Hudry, D. Busko, A. Turshatov, and I. A. Howard, "Photon Upconversion for Photovoltaics and Photocatalysis: A Critical Review," *Chem. Rev.* **121**, 9165–9195 (2021).
15. B. Guo, Q. Xiao, S. Wang, and H. Zhang, "2D Layered Materials: Synthesis, Nonlinear Optical Properties, and Device Applications," *Laser & Photonics Reviews* **13**, 1800327 (2019).
16. J. Zhou, W. Pan, X. Gu, L. Zhang, and Y. Feng, "Dissipative-soliton generation with nonlinear-polarization-evolution in a polarization maintaining fiber," *Opt. Express*, OE **26**, 4166–4171 (2018).
17. S. Barlow and S. R. Marder, "Nonlinear Optical Properties of Organic Materials," in *Functional Organic Materials* (John Wiley & Sons, Ltd, 2006), pp. 393–437.
18. T. Song, J. Yu, Y. Cui, Y. Yang, and G. Qian, "Encapsulation of dyes in metal–organic frameworks and their tunable nonlinear optical properties," *Dalton Trans.* **45**, 4218–4223 (2016).
19. A. Camposeo, P. D. Carro, L. Persano, and D. Pisignano, "Electrically Tunable Organic Distributed Feedback Lasers Embedding Nonlinear Optical Molecules," *Advanced Materials* **24**, OP221–OP225 (2012).
20. A. P. Abbott, G. Capper, D. L. Davies, R. K. Rasheed, and V. Tambyrajah, "Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures," *Chem. Commun.* 70–71 (2003).
21. J. Płotka-Wasyłka, M. de la Guardia, V. Andruch, and M. Vilková, "Deep eutectic solvents vs ionic liquids: Similarities and differences," *Microchemical Journal* **159**, 105539 (2020).
22. M. A. Olea-Amezcuca, J. E. Castellanos-Águila, H. Hernández-Cocoletzi, E. Ferreira, M. Trejo-Durán, O. Olivares-Xometl, and N. V. Likhanova, "Effect of the side-chain length and NLO properties of the N-ethyl-N,N,N-trialkylammonium ionic liquids – A DFT study," *Journal of Molecular Liquids* **337**, 116251 (2021).
23. J. E. Castellanos-Águila, M. A. Olea-Amezcuca, H. Hernández-Cocoletzi, and M. Trejo-Durán, "Tuning the nonlinear optical properties of the [alkyl-Py]⁺[NO₃][–] and [alkyl-MIM]⁺[NO₃][–] ionic liquids," *Journal of Molecular Liquids* **285**, 803–810 (2019).
24. F. I. López, J. M. Domínguez, A. D. Miranda, M. Trejo-Durán, E. Alvarado-Méndez, and M. A. Vázquez, "Synthesis of symmetric ionic liquids and their evaluation of nonlinear optical properties," *Optical Materials* **96**, 109276 (2019).
25. I. O. Sosa, C. Noguez, and R. G. Barrera, "Optical Properties of Metal Nanoparticles with Arbitrary Shapes," *J. Phys. Chem. B* **107**, 6269–6275 (2003).
26. K. L. Kelly, E. Coronado, L. L. Zhao, and G. C. Schatz, "The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment," *J. Phys. Chem. B* **107**, 668–677 (2003).
27. E. Ferreira, B. Kharisov, A. Vázquez, E. A. Méndez, I. Severiano-Carrillo, and M. Trejo-Durán, "Tuning the nonlinear optical properties of Au@Ag bimetallic nanoparticles," *Journal of Molecular Liquids* **298**, 112057 (2020).
28. N. Del Fatti and F. Vallée, "Ultrafast optical nonlinear properties of metal nanoparticles," *Appl Phys B* **73**, 383–390 (2001).

29. Y. Zhang and Y. Wang, "Nonlinear optical properties of metal nanoparticles: a review," *RSC Adv.* **7**, 45129–45144 (2017).
30. H.-G. Liao, Y.-X. Jiang, Z.-Y. Zhou, S.-P. Chen, and S.-G. Sun, "Shape-Controlled Synthesis of Gold Nanoparticles in Deep Eutectic Solvents for Studies of Structure–Functionality Relationships in Electrocatalysis," *Angewandte Chemie International Edition* **47**, 9100–9103 (2008).
31. S. Kumar-Krishnan, R. Esparza, and U. Pal, "Controlled Fabrication of Flower-Shaped Au–Cu Nanostructures Using a Deep Eutectic Solvent and Their Performance in Surface-Enhanced Raman Scattering-Based Molecular Sensing," *ACS Omega* **5**, 3699–3708 (2020).
32. N. Baig, I. Kammakam, and W. Falath, "Nanomaterials: a review of synthesis methods, properties, recent progress, and challenges," *Materials Advances* **2**, 1821–1871 (2021).
33. A. B. Asha and R. Narain, "Chapter 15 - Nanomaterials properties," in *Polymer Science and Nanotechnology*, R. Narain, ed. (Elsevier, 2020), pp. 343–359.
34. E. Ringe, "Shapes, Plasmonic Properties, and Reactivity of Magnesium Nanoparticles," *J. Phys. Chem. C* **124**, 15665–15679 (2020).
35. E.-N. Kim, J.-A. Seo, B.-H. Kim, and G.-S. Jeong, "Defining the reactivity of nanoparticles to peptides through direct peptide reactivity assay (DPR) using a high pressure liquid chromatography system with a diode array detector," *Toxicol Res.* **39**, 485–495 (2023).
36. R. Mokete, O. Eljamal, and Y. Sugihara, "Exploration of the reactivity of nanoscale zero-valent iron (NZVI) associated nanoparticles in diverse experimental conditions," *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification* **150**, 107879 (2020).
37. F. U. R. Awan, A. Keshavarz, M. R. Azhar, H. Akhondzadeh, M. Ali, A. Al-Yaseri, H. R. Abid, and S. Iglauer, "Adsorption of nanoparticles on glass bead surface for enhancing proppant performance: A systematic experimental study," *Journal of Molecular Liquids* **328**, 115398 (2021).
38. C. Liosis, A. Papadopoulou, E. Karvelas, T. E. Karakasidis, and I. E. Sarris, "Heavy Metal Adsorption Using Magnetic Nanoparticles for Water Purification: A Critical Review," *Materials* **14**, 7500 (2021).
39. G. T. Tee, X. Y. Gok, and W. F. Yong, "Adsorption of pollutants in wastewater via biosorbents, nanoparticles and magnetic biosorbents: A review," *Environmental Research* **212**, 113248 (2022).
40. L. A. Cipriano, G. D. Liberto, S. Tosoni, and G. Pacchioni, "Quantum confinement in group III–V semiconductor 2D nanostructures," *Nanoscale* **12**, 17494–17501 (2020).
41. T. Takagahara and K. Takeda, "Theory of the quantum confinement effect on excitons in quantum dots of indirect-gap materials," *Phys. Rev. B* **46**, 15578–15581 (1992).
42. P. Sankar and R. Philip, "Chapter 11 - Nonlinear Optical Properties of Nanomaterials," in *Characterization of Nanomaterials*, S. Mohan Bhagyaraj, O. S. Oluwafemi, N. Kalarikkal, and S. Thomas, eds., *Micro and Nano Technologies* (Woodhead Publishing, 2018), pp. 301–334.
43. Q. Wu, W. Miao, Y. Zhang, H. Gao, and D. Hui, "Mechanical properties of nanomaterials: A review," *Nanotechnology Reviews* **9**, 259–273 (2020).

44. S. Hussain, T. Liu, M. S. Javed, N. Aslam, and W. Zeng, "Highly reactive 0D ZnS nanospheres and nanoparticles for formaldehyde gas-sensing properties," *Sensors and Actuators B: Chemical* **239**, 1243–1250 (2017).
45. S. Ying Lim, W. Shen, and Z. Gao, "Carbon quantum dots and their applications," *Chemical Society Reviews* **44**, 362–381 (2015).
46. D. Kong, H. He, Q. Song, B. Wang, W. Lv, Q.-H. Yang, and L. Zhi, "Rational design of MoS₂@graphene nanocables: towards high performance electrode materials for lithium ion batteries," *Energy Environ. Sci.* **7**, 3320–3325 (2014).
47. M. S. Dresselhaus, Y.-M. Lin, O. Rabin, M. R. Black, J. Kong, and G. Dresselhaus, "Nanowires," in *Springer Handbook of Nanotechnology*, B. Bhushan, ed. (Springer, 2010), pp. 119–167.
48. C. N. R. Rao, B. C. Satishkumar, A. Govindaraj, and M. Nath, "Nanotubes," *ChemPhysChem* **2**, 78–105 (2001).
49. B. Guo, Q. Xiao, S. Wang, and H. Zhang, "2D Layered Materials: Synthesis, Nonlinear Optical Properties, and Device Applications," *Laser & Photonics Reviews* **13**, 1800327 (2019).
50. H. Huang, D. Xiao, Z. Zhu, C. Zhang, L. Yang, H. He, J. You, Q. Jiang, X. Xu, and Y. Yamauchi, "A 2D/2D heterojunction of ultrathin Pd nanosheet/MXene towards highly efficient methanol oxidation reaction: the significance of 2D material nanoarchitectonics," *Chemical Science* **14**, 9854–9862 (2023).
51. F. M. Machado, S. B. Fagan, I. Z. da Silva, and M. J. de Andrade, "Carbon Nanoabsorbents," in *Carbon Nanomaterials as Adsorbents for Environmental and Biological Applications*, C. P. Bergmann and F. M. Machado, eds. (Springer International Publishing, 2015), pp. 11–32.
52. A. M. El-Khawaga, A. Zidan, and A. I. A. A. El-Mageed, "Preparation methods of different nanomaterials for various potential applications: A review," *Journal of Molecular Structure* **1281**, 135148 (2023).
53. R. L. M. Giesecking, "Plasmons: untangling the classical, experimental, and quantum mechanical definitions," *Materials Horizons* **9**, 25–42 (2022).
54. E. Petryayeva and U. J. Krull, "Localized surface plasmon resonance: Nanostructures, bioassays and biosensing—A review," *Analytica Chimica Acta* **706**, 8–24 (2011).
55. A. P. Abbott, G. Capper, and S. Gray, "Design of Improved Deep Eutectic Solvents Using Hole Theory," *ChemPhysChem* **7**, 803–806 (2006).
56. F. S. Ghareh Bagh, K. Shahbaz, F. S. Mjalli, M. A. Hashim, and I. M. AlNashef, "Zinc (II) chloride-based deep eutectic solvents for application as electrolytes: Preparation and characterization," *Journal of Molecular Liquids* **204**, 76–83 (2015).
57. A. Paiva, R. Craveiro, I. Aroso, M. Martins, R. L. Reis, and A. R. C. Duarte, "Natural Deep Eutectic Solvents – Solvents for the 21st Century," *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2**, 1063–1071 (2014).
58. S. Zahn, "Deep eutectic solvents: similia similibus solvuntur?," *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19**, 4041–4047 (2017).

59. R. Stefanovic, M. Ludwig, G. B. Webber, R. Atkin, and A. J. Page, "Nanostructure, hydrogen bonding and rheology in choline chloride deep eutectic solvents as a function of the hydrogen bond donor," *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19**, 3297–3306 (2017).
60. V. Alizadeh, F. Malberg, A. A. H. Pádua, and B. Kirchner, "Are There Magic Compositions in Deep Eutectic Solvents? Effects of Composition and Water Content in Choline Chloride/Ethylene Glycol from Ab Initio Molecular Dynamics," *J. Phys. Chem. B* **124**, 7433–7443 (2020).
61. N. Mardirossian and M. Head-Gordon, "How Accurate Are the Minnesota Density Functionals for Noncovalent Interactions, Isomerization Energies, Thermochemistry, and Barrier Heights Involving Molecules Composed of Main-Group Elements?," *J. Chem. Theory Comput.* **12**, 4303–4325 (2016).
62. X. Li and S. Li, "Investigations of electronic and nonlinear optical properties of single alkali metal adsorbed graphene, graphyne and graphdiyne systems by first-principles calculations," *J. Mater. Chem. C* **7**, 1630–1640 (2019).
63. S. S. Shinde, M. C. Sreenath, S. Chitrabalam, I. H. Joe, and N. Sekar, "Spectroscopic, DFT and Z-scan approach to study linear and nonlinear optical properties of Disperse Red 277," *Optical Materials* **99**, 109536 (2020).
64. L. Wei, Y.-J. Fan, H.-H. Wang, N. Tian, Z.-Y. Zhou, and S.-G. Sun, "Electrochemically shape-controlled synthesis in deep eutectic solvents of Pt nanoflowers with enhanced activity for ethanol oxidation," *Electrochimica Acta* **76**, 468–474 (2012).
65. J. Zhong, L. Li, M. Waqas, X. Wang, Y. Fan, J. Qi, B. Yang, C. Rong, W. Chen, and S. Sun, "Deep eutectic solvent-assisted synthesis of highly efficient PtCu alloy nanoclusters on carbon nanotubes for methanol oxidation reaction," *Electrochimica Acta* **322**, 134677 (2019).
66. A. Safavi, M. Shekarnoush, M. Ajamian, and A. R. Zolghadr, "High-yield synthesis, characterization, self-assembly of extremely thin gold nanosheets in sugar based deep eutectic solvents and their high electrocatalytic activity," *Journal of Molecular Liquids* **279**, 208–223 (2019).
67. S. Cai, X. Xiao, X. Ye, W. Li, and C. Zheng, "Nonlinear optical and optical limiting properties of ultra-long gold nanowires," *Materials Letters* **166**, 51–54 (2016).
68. H. Dai, L. Zhang, Z. Wang, X. Wang, J. Zhang, H. Gong, J.-B. Han, and Y. Han, "Linear and Nonlinear Optical Properties of Silver-Coated Gold Nanorods," *J. Phys. Chem. C* **121**, 12358–12364 (2017).
69. D. Krause, C. W. Teplin, and C. T. Rogers, "Optical surface second harmonic measurements of isotropic thin-film metals: Gold, silver, copper, aluminum, and tantalum," *Journal of Applied Physics* **96**, 3626–3634 (2004).
70. K.-H. Kim, A. Husakou, and J. Herrmann, "Linear and nonlinear optical characteristics of composites containing metal nanoparticles with different sizes and shapes," *Opt. Express, OE* **18**, 7488–7496 (2010).
71. S. Pugazhendhi, P. Sathya, P. K. Palanisamy, and R. Gopalakrishnan, "Synthesis of silver nanoparticles through green approach using *Dioscorea alata* and their characterization on

- antibacterial activities and optical limiting behavior," *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology* **159**, 155–160 (2016).
72. E. L. Falcão-Filho, C. B. de Araújo, and J. J. J. Rodrigues, "High-order nonlinearities of aqueous colloids containing silver nanoparticles," *J. Opt. Soc. Am. B, JOSAB* **24**, 2948–2956 (2007).
 73. S. Knoppe, H. Häkkinen, and T. Verbiest, "Nonlinear Optical Properties of Thiolate-Protected Gold Clusters: A Theoretical Survey of the First Hyperpolarizabilities," *J. Phys. Chem. C* **119**, 27676–27682 (2015).
 74. R. Philip, P. Chantharasupawong, H. Qian, R. Jin, and J. Thomas, "Evolution of Nonlinear Optical Properties: From Gold Atomic Clusters to Plasmonic Nanocrystals," *Nano Lett.* **12**, 4661–4667 (2012).
 75. R. Peverati and D. G. Truhlar, "Improving the Accuracy of Hybrid Meta-GGA Density Functionals by Range Separation," *J. Phys. Chem. Lett.* **2**, 2810–2817 (2011).
 76. A. Khaled, R. Kadri, M. Kadri, and M. Berredjem, "New Cu(II) and Zn(II) complexes with diethyl phenyl (N-phenylsulfamoylamino) methyl phosphonate: Synthesis, characterisation, DFT/M11 studies, NBO, DOS, QTAIM and RDG analysis," *Journal of Molecular Structure* **1263**, 133003 (2022).
 77. S.-J. Woo and J.-J. Kim, "TD-DFT and Experimental Methods for Unraveling the Energy Distribution of Charge-Transfer Triplet/Singlet States of a TADF Molecule in a Frozen Matrix," *J. Phys. Chem. A* **125**, 1234–1242 (2021).
 78. M. S. Gordon and M. W. Schmidt, "Chapter 41 - Advances in electronic structure theory: GAMESS a decade later," in *Theory and Applications of Computational Chemistry*, C. E. Dykstra, G. Frenking, K. S. Kim, and G. E. Scuseria, eds. (Elsevier, 2005), pp. 1167–1189.
 79. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, *Gaussian ~09 Revision E.01* (n.d.).
 80. M. Sheik-Bahae, A. A. Said, T.-H. Wei, D. J. Hagan, and E. W. Van Stryland, "Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam," *IEEE Journal of Quantum Electronics* **26**, 760–769 (1990).
 81. S. Couris, M. Renard, O. Faucher, B. Lavorel, R. Chaux, E. Koudoumas, and X. Michaut, "An experimental investigation of the nonlinear refractive index (n_2) of carbon disulfide and toluene by spectral shearing interferometry and Z-scan techniques," *Chemical Physics Letters* **369**, 318–324 (2003).

82. L. Pálfalvi and J. Hebling, "Z-scan study of the thermo-optical effect," *Appl. Phys. B* **78**, 775–780 (2004).
83. N. Delgado-Mellado, M. Larriba, P. Navarro, V. Rigual, M. Ayuso, J. García, and F. Rodríguez, "Thermal stability of choline chloride deep eutectic solvents by TGA/FTIR-ATR analysis," *Journal of Molecular Liquids* **260**, 37–43 (2018).
84. R. M. A. de la Garza-Rubí, M. Güizado-Rodríguez, D. Mayorga-Cruz, M. A. Basurto-Pensado, J. A. Guerrero-Álvarez, G. Ramos-Ortiz, M. Rodríguez, and J. L. Maldonado, "Polythiophene derivative functionalized with disperse red 1 chromophore: Its third-order nonlinear optical properties through Z-scan technique under continuous and femtosecond irradiation," *Optical Materials* **46**, 366–372 (2015).
85. N. Boling, A. Glass, and A. Owyong, "Empirical relationships for predicting nonlinear refractive index changes in optical solids," *IEEE Journal of Quantum Electronics* **14**, 601–608 (1978).
86. D. Lorenc, M. Aranyosiova, R. Buczynski, R. Stepien, I. Bugar, A. Vincze, and D. Velic, "Nonlinear refractive index of multicomponent glasses designed for fabrication of photonic crystal fibers," *Appl. Phys. B* **93**, 531–538 (2008).
87. H. Shekaari, M. T. Zafarani-Moattar, and B. Mohammadi, "Thermophysical characterization of aqueous deep eutectic solvent (choline chloride/urea) solutions in full ranges of concentration at T=(293.15–323.15)K," *Journal of Molecular Liquids* **243**, 451–461 (2017).
88. H. Kang, A. Facchetti, H. Jiang, E. Cariati, S. Righetto, R. Ugo, C. Zuccaccia, A. Macchioni, C. L. Stern, Z. Liu, S.-T. Ho, E. C. Brown, M. A. Ratner, and T. J. Marks, "Ultralarge Hyperpolarizability Twisted π -Electron System Electro-Optic Chromophores: Synthesis, Solid-State and Solution-Phase Structural Characteristics, Electronic Structures, Linear and Nonlinear Optical Properties, and Computational Studies," *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 3267–3286 (2007).
89. S. Yin, H. Xu, W. Shi, Y. Gao, Y. Song, and B. Z. Tang, "The enhancement effect of hydrogen bond on the third-order nonlinear optical properties," *Dyes and Pigments* **71**, 138–144 (2006).
90. M. L. Miguez, T. G. B. D. Souza, E. C. Barbano, S. C. Zilio, and L. Misoguti, "Measurement of third-order nonlinearities in selected solvents as a function of the pulse width," *Opt. Express*, OE **25**, 3553–3565 (2017).
91. T. Steiner, "Hydrogen-Bond Distances to Halide Ions in Organic and Organometallic Crystal Structures: Up-to-date Database Study," *Acta Crystallographica Section B* **54**, 456–463 (1998).
92. P. Kalhor, J. Xu, H. Ashraf, B. Cao, and Z.-W. Yu, "Structural Properties and Hydrogen-Bonding Interactions in Binary Mixtures Containing a Deep-Eutectic Solvent and Acetonitrile," *J. Phys. Chem. B* **124**, 1229–1239 (2020).
93. L. Sapir and D. Harries, "Restructuring a Deep Eutectic Solvent by Water: The Nanostructure of Hydrated Choline Chloride/Urea," *J. Chem. Theory Comput.* **16**, 3335–3342 (2020).
94. C. Valverde, S. A. de L. e Castro, G. R. Vaz, J. L. de A. Ferreira, B. Baseia, and F. A. P. Osório, "Third-Order Nonlinear Optical Properties of a Carboxylic Acid Derivative," *Acta Chimica Slovenica* **65**, 739–749 (2018).

95. J. Turkevich, P. C. Stevenson, and J. Hillier, "A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold," *Discuss. Faraday Soc.* **11**, 55–75 (1951).
96. "Absorption and Scattering by a Sphere," in *Absorption and Scattering of Light by Small Particles* (John Wiley & Sons, Ltd, 1998), pp. 82–129.
97. S. K. Krishnan and Y. Chipatecua Godoy, "Deep Eutectic Solvent-Assisted Synthesis of Au Nanostars Supported on Graphene Oxide as an Efficient Substrate for SERS-Based Molecular Sensing," *ACS Omega* **5**, 1384–1393 (2020).

ANEXOS

ANEXO I

ARTÍCULOS EN REVISTAS INDEXADAS



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Molecular Liquids

journal homepage: www.elsevier.com/locate/molliq

Third-order nonlinear optical properties of choline chloride based deep eutectic solvents: Theoretical and experimental studies

E. Ferreira^a, G. Ramos-Ortiz^b, A. Vazquez^{c,d}, M. Trejo-Durán^{a,*}

^a Universidad de Guanajuato, Departamento de Estudios Multidisciplinarios, Av. Universidad, S/N, Col. Yacaitas, 36940 Yuriria, Gto., Mexico

^b Centro de Investigaciones en Óptica, A.C. Loma del Bosque No. 115, Col. Lomas del Campestre, C.P. 37150 León, Gto., Mexico

^c Universidad Autónoma de Nuevo León, UANL, Facultad de Ciencias Químicas, Av. Universidad S/N, San Nicolás de los Garza, 66455 Nuevo León, Mexico

^d Centro de Investigación en Biotecnología y Nanotecnología, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Nuevo León, Parque de Investigación e Innovación Tecnológica, Km. 10 Autopista al Aeropuerto Internacional Mariano Escobedo, Apodaca, 66629 Nuevo León, Mexico

ARTICLE INFO

Keywords:
Nonlinear optical properties
Deep eutectic solvents
Density functional theory
Z-scan

ABSTRACT

In this work, the preparation of three deep eutectic solvents (DES) based on choline chloride as hydrogen bond acceptor and urea, malonic acid, and phenylpropionic acid as hydrogen bond donor is reported. These series of DES were used as models to measure, for the first time, the third-order optical nonlinearities in eutectic solvents. The nonlinear refractive index (n_2) originated from the fast electronic response was determined by the close aperture Z-scan technique under excitation of laser ultrafast pulses at 800 nm, resulting in values of the order of $\sim 3 \times 10^{-16} \text{ cm}^2 \text{ W}^{-1}$, which are similar to those reported recently for ionic liquids. These values are also similar to those exhibited by some traditional polar protic organic solvents such as water and ethanol. At relatively low energy pulses, the DES presented only pure refractive response, but at high energies two of them exhibited nonlinear absorption. On the other hand, *ab initio* theoretical calculations using density functional theory (DFT) allowed to determine the static and dynamic second hyperpolarizabilities for the DES with M11/6-311G(d,p) level of theory. The tendency of the theoretical results agrees satisfactorily with the values of n_2 obtained experimentally. Our results suggest that the presence of aromatic cloud makes that choline chloride:phenylpropionic acid contributes to produce relatively high n_2 values. This study provides relevant information to be considered when DES are intended as an alternative to standard organic solvents in the development of photonic materials.