

Tesis defendida por

Liliana Avalos Murillo

y aprobada por el siguiente comité

Dra. Elena Tchaikina Kolesnikova

Director del Comité

Dr. Raúl Rangel Rojo

Miembro del Comité

Dr. Anatoly Khomenko

Miembro del Comité

Dr. Mikhail Shlyagin

Miembro del Comité

Dr. Andrey Simakov

Miembro del Comité

Dr. Pedro Negrete Regagnon

Coordinador del programa de
Posgrado en Óptica

Dr. Jesús Favela Vara

Director de Estudios de Posgrado

Abril de 2014

CENTRO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA Y DE EDUCACIÓN
SUPERIOR DE ENSENADA, BAJA CALIFORNIA



Programa de Posgrado en Ciencias
en Óptica

Resonancias ópticas en las nanopartículas metálicas

Tesis

para cubrir parcialmente los requisitos necesarios para obtener el grado de

Maestro en Ciencias

Presenta:

Liliana Avalos Murillo

Ensenada, Baja California, México,

2014

Resumen de la tesis de Liliana Avalos Murillo, presentada como requisito parcial para la obtención del grado de Maestro en Ciencias en Óptica con orientación en Optoelectrónica.

Resonancias ópticas en las nanopartículas metálicas

Resumen aprobado por:

Dra. Elena Tchaikina Kolesnikova

Director de Tesis

Se describe un método para la síntesis de nanopartículas de oro esféricas y en forma de barras, así como los resultados de la caracterización de sus propiedades ópticas. La forma y tamaño de la nanopartículas fueron monitoreados usando microscopía electrónica de transmisión. La absorción y el esparcimiento óptico de las suspensiones acuosas de estas partículas fueron investigados en detalle como fueron el tamaño, la forma y la composición de las nanopartículas. La absorción experimental y los datos de esparcimiento se compararon con resultados de cálculos numéricos basados en la aproximación de dipolos discretos y la teoría de Mie. La comparación de resultados de la caracterización óptica con los parámetros de síntesis, tales como la temperatura, el tiempo de reacción, y la agitación, entre otros, nos permitió determinar las condiciones de fabricación requeridas para obtener nanopartículas con las propiedades ópticas deseadas.

Palabras Clave: **Nanopartículas, síntesis química, diferentes formas.**

Abstract of the thesis presented by Liliana Avalos Murillo, in partial fulfillment of the requirements of the degree of Master in Sciences in Optics with orientation in Optoelectronics.

Optical resonances in metallic nanoparticles

Abstract approved by:

Dra. Elena Tchaikina Kolesnikova

Thesis director

We present the results of developing a method for synthesis of spherical gold nanoparticles and gold nanorods, as well the results of experimental investigation of optical properties of aqueous suspensions of the synthesized nanoparticles. The shape and size of the nanoparticles were monitored using the transmission electron microscopy. The optical absorption and scattering of the suspensions were investigated in details depending of the size, shape and composition of the nanoparticles. The experimental absorption and scattering data are compared with the results of numerical calculations based on discrete dipole approximation and Mie's theory. The comparison the results of optical characterization with the parameters of the synthesis, such as temperature, reaction time, agitation among others, allowed us to determine the conditions for fabrication of nanoparticles with desired optical properties.

Keywords: **Nanoparticles, chemical synthesis, different shapes.**

En memoria de ...

Ana Lilia Avalos Murillo

(1 de mayo de 1980 -

3 de febrero del 2010)

Martín Ortega Moreno

(24 de agosto de 1963 -

3 de febrero del 2014)

Agradecimientos

En primer lugar agradezco a CICESE por su apoyo como institución y a todos los que ahí laboran, por contribuir en parte importante en mi formación dentro y fuera de las aulas. Así como también al CONACyT por el apoyo económico.

Agradezco especialmente a mi directora de tesis la Dra. Elena Tchaikina por su apoyo y confianza depositada en mí, así como al Dr. Eugenio Méndez, Dr. José Manuel Romo y Ulises Tamayo por sus consejos y ayuda. A mis sinodales Dr. Andrey Simakov, Dr. Anatoly Khomenko, Dr. Mikhail Shlygina y al Dr. Raúl Rangel, quienes me guiaron en este trabajo con sus conocimientos. A Fabián por su ayuda en el laboratorio y sus consejos fuera de él.

A todos los investigadores de óptica por sus enseñanzas en el camino de la ciencia. A las secretarías del departamento y la división que siempre me ayudaron en cualquier cosa que necesité.

Gracias a mis padres por su apoyo en todos los sentidos, sin ellos no lo habría logrado, y a mi hermano Roberto que siempre me creyó en mí. A Erick por su amor, apoyo incondicional y hacerme sonreír en los momentos difíciles. A mi tía Anabel por apoyarme y amarme tanto. A mis fieles amigos Héctor, José, Melissa, Paulina, José María, Dacyel, Sergio, Manuel, Miriam, Sandra, Blanca y Etna por aguantarme tantos años y estar conmigo cuando más los he necesitado. A mis compañeros y amigos de CICESE Anna, Alma, Sergio, Iván, Viridiana, Eder, Eduardo, Antonio, Boni, Juanita y Uriel por tantos momentos y aventuras vividas.

Ésta fue una experiencia de vida muy importante para mí, que sin duda me ayudó a crecer en todos los sentidos, gracias a todos.

Contenido

	Página
Resumen en español	ii
Resumen en inglés	iii
Dedicatoria	iv
Agradecimientos	v
Lista de Figuras	viii
Lista de Tablas	xi
1. Introducción	1
2. Fundamentos teóricos	5
2.1 Plasmones	5
2.1.1 Plasmón polaritón de superficie (PPS)	5
2.1.2 Plasmones de superficie localizados (PSL)	8
2.2 Picos de resonancias de nanopartículas esféricas y nanobarras	10
2.3 Ley de Beer-Lambert-Bouguer	12
2.4 Métodos para la síntesis de nanopartículas metálicas	13
2.4.1 Ablación láser	13
2.4.2 Reducción fotoquímica y radioquímica	14
2.4.3 Síntesis química	15
2.5 Efectos en nanopartículas por cambio de pH	19
2.6 Fuerzas de agotamiento	20
2.7 Microscopio electrónico de transmisión (TEM)	22
2.8 Aproximación de dipolos discretos (DDA)	25
3. Desarrollo experimental	29
3.1 Síntesis de nanopartículas esféricas de oro	30
3.1.1 Cambio de pH a nanopartículas esféricas de oro	32
3.2 Síntesis de nanobarras de oro	33
3.2.1 Primer paso: Elaboración de semillas	33
3.2.2 Segundo paso: solución de crecimiento	34
3.3 Separación de nanopartículas por su forma	36
3.4 Arreglos experimentales	38
3.4.1 Arreglo experimental para la medición de la absorbancia	39
3.4.2 Arreglo experimental para la medición de extinción	41
4. Resultados y discusión	43

	Página
4.1 Simulaciones numéricas de nanoesferas y nanobarras de oro	43
4.2 Mediciones de nanoesferas y nanobarras	50
5. Conclusiones	61
Referencias bibliográficas	64

Lista de Figuras

Figura		Página
1	Esquema de la propagación del plasmón en la interfaz entre un dieléctrico y un metal.	5
2	Interacción de una partícula esférica con un campo eléctrico.	9
3	Esquema de los picos de resonancias de nanopartículas de oro. Espectro típico de absorción de nanopartículas esféricas (izquierda). Espectro típico de absorción de nanobarras e interacción del campo eléctrico con la nanovarilla dependiendo de su orientación (derecha) (Mohammad Alkilany (2010), p. 3).	11
4	Esquema del arreglo experimental para la elaboración de nanopartículas por ablación láser en un medio acuoso (Zeng <i>et al.</i> (2012), p. 1335). . .	14
5	Espectros de absorción dependiendo de la morfología de las nanopartículas sintetizadas por el método fotoquímico. Utilizando semillas de Ag de 3 nm de diámetro para modificar su morfología (Stamplecoskie y Scaiano (2012), p.764).	15
6	Esquema del proceso de reducción de una sal de oro por medio de un agente reductor para la formación de nanopartículas de oro.	17
7	Esquema del proceso de crecimiento de semillas utilizando un surfactante para la formación de nanobarras de oro (Murphy <i>et al.</i> (2005), p. 13863). .	18
8	Espectro de absorbancia de nanopartículas de oro con diferente pH. imagen tomada de Lien <i>et al.</i> (2011), p. 65.	21
9	Ilustración de la separación de nanopartículas por sedimentación gravitacional (Park <i>et al.</i> (2010), p. 1434).	22
10	Esquema de la sección transversal de un microscopio electrónico de transmisión Jeol JEM 2010 (man (2009), p. 4).	23
11	Diagrama de síntesis de nanopartículas esféricas utilizando el método Turkevich.	31
12	Diagrama de síntesis de semillas esféricas base para la fabricación de nanobarras.	34
13	Diagrama de la elaboración de la solución de crecimiento de los nanobarras. .	36
14	Preparación de la muestra para obtener imágenes por TEM.	37

Figura	Página	
15	Procedimiento para la separación de nanopartículas con respecto a su forma.	39
16	Arreglo experimental para la medición de absorbancia de la muestra. .	40
17	Arreglo experimental para la medición de extinción de la muestra. . . .	41
18	Resultados numéricos de los valores de secciones transversales en absorción de nanopartículas esféricas de oro suspendidas en agua a temperatura ambiente (20°C) con diámetros de 30, 25, 20, 15 y 10 nm.	44
19	Resultados numéricos de los valores de secciones transversales de nanopartículas esféricas de oro suspendidas en agua a temperatura ambiente (20°C) con diámetros de 30, 25, 20, 15 y 10 nm. a) Extinción de nanopartículas. b) Esparcimiento de nanopartículas.	45
20	Resultados numéricos de secciones transversales de nanopartículas esféricas de oro suspendidas en agua a temperatura ambiente (20°C) con diámetros de 70, 60, 50, 40 y 30 nm. a) Absorción. b) Extinción. c) Esparcimiento.	47
21	Resultados numéricos de secciones transversales de nanopartículas esféricas de oro suspendidas en agua a temperatura ambiente (20°C) con diámetros de 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 y 10 nm. a) Absorción. b) Extinción. c) Esparcimiento.	48
22	Resultados numéricos de la eficiencia en absorción de nanobarras de oro con AR= 2.65 (línea negra), 3.85 (línea azul) y 4.57 (línea verde). Se utilizó la constante dieléctrica del oro de Johnson y Christy(1972). . . .	49
23	Cálculo numérico del cambio de posición del pico longitudinal dependiendo de su AR. (estrella azul) y el ajuste correspondiente (línea recta roja).	50
24	Absorbancia de nanopartículas esféricas elaboradas por el método de Turkevich.	51
25	a) Absorción de nanopartículas con diferente pH. b) Extinción de nanopartículas con diferente pH. c) Esparcimiento de nanopartículas con diferente pH.	52
26	a) Absorbancia de semillas experimentales sintetizadas, semillas calentadas (40° y 45°C) y semillas de la transferencia. b) Curvas de semillas experimentales normalizadas a su valor correspondiente a 400.2 nm. . .	54

Figura		Página
27	Comparación de pico de absorción de las semillas experimentales (línea azul) con el pico transversal de los nanobarras centrifugados (línea negra).	56
28	a), c) y e) Imágenes de la muestra obtenida en el TEM. b) Frecuencia de diámetros de nanobarras (barras rojas), frecuencia de longitudes de nanobarras (barras azules). d) Frecuencia de nanobarras por AR. f) Frecuencia de nanoesferas por diámetro.	57
29	Cálculo numérico basado en datos experimentales de nanobarras y nanoesferas (línea roja). Respuesta en absorbancia de nuestra muestra (línea negra).	59
30	Absorbancia de nanobarras antes (línea turquesa) y después de ser centrifugados (línea verde) a temperatura ambiente (20°C).	60

Lista de Tablas

Tabla		Página
1	Valores estequiométricos de los reactivos utilizados en la síntesis de nanopartículas esféricas por el método de Turkevich.	31
2	Valores estequiométricos de HCl para el cambio de pH.	32
3	Valores estequiométricos de los reactivos utilizados en la síntesis de semillas esféricas.	33
4	Valores estequiométricos de los reactivos utilizados en la elaboración de la solución de crecimiento.	35

Capítulo 1

Introducción

Las nanopartículas han sido conocidas desde hace muchos años. En la edad media se empleaban con fines decorativos principalmente en vitrales, que son trozos de vidrios de colores que adornaban las catedrales y que hacían que hubiera una atmósfera mística por la iluminación que se obtenía. Para obtener los colores en el vidrio se combinaban limaduras de hierro con polvo de vidrio formando una pasta, luego se metían en un horno alcanzando temperaturas cercanas a la de fusión del vidrio. Al llegar la luz al vidrio interactúa con las nanopartículas dependiendo del tipo de metal con las que se elaboraron ya que cada metal tiene una frecuencia en la cual absorbe la luz dando así los colores que percibimos. Una muestra de su utilización es la famosa copa de Lycurgus que contiene nano- partículas de plata de alrededor de 50nm de diámetro. Esta copa, que se encuentra en el Museo Británico, posee una característica fascinante que es la de cambiar de color dependiendo de si se ilumina en transmisión o reflexión.

El primero en trabajar con coloides de oro fue Michel Faraday que presentó el 5 de Febrero de 1857 frente a 'The Royal Society in London' su trabajo denominado "Experimental relations of gold (and other metals) to light" (Faraday, 1857) en el cual examinaba la interacción de la luz con partículas metálicas. Este trabajo estaba enfocado principalmente a la formación de las partículas, las propiedades del oro y las relaciones entre la materia y los fenómenos eléctricos, magnéticos y ópticos, que es la base de la química coloidal moderna. Se puede obtener una solución coloidal de oro utilizando por ejemplo, cloroaurato de sodio (NaAuCl_4), sometiéndolo a una reducción con fósforo en disulfuro de carbono en un sistema de dos fases. El color

amarillo del NaAuCl_4 cambia a un color rubí en cuestión de minutos, siendo este color el representativo de coloides de oro. En esa época Faraday no podía analizar estas soluciones en microscopios, ya que la tecnología no era tan avanzada como para poder observar estas estructuras tan pequeñas. Casi 100 años más tarde Turkevich *et al.* (1951) realizaron investigaciones de microscopía electrónica para revelar que los coloides de color rubí hechos por el método de Faraday contienen nanopartículas de oro con un tamaño de entre 4 y 8 nm. Algunas muestras sintetizadas por Faraday sobrevivieron hasta la segunda guerra mundial, cuando fueron destruidas accidentalmente, otras se encuentran en un Museo en Londres (Thompson, 2007).

Desde hace cientos de años las nanopartículas se utilizaban, pero no había una explicación científica con respecto a sus propiedades ópticas, hasta 1908, cuando Gustav Mie (1908) desarrolla una teoría que describe la variación de color por la absorción y esparcimiento de luz por partículas suspendidas en agua. La teoría de Mie constituye una solución a las ecuaciones de Maxwell (1865) que describen las propiedades ópticas de partículas esféricas sin importar su tamaño. Un método sencillo para la fabricación de nanopartículas esféricas de oro por síntesis química es de 1951 realizado por el Dr. John Turkevich *et al.* (1951) de la Universidad de Princeton. Con este método, que es el más utilizado hasta ahora, se obtienen nanopartículas esféricas de entre 12 nm y 20 nm de diámetro. El color de las soluciones coloidales se debe a la manifestación de la resonancia del plasmón de superficie localizado de las muestras, la cual depende del material, tamaño y forma de las partículas suspendidas en la solución. En el caso de las soluciones coloidales elaboradas por el método de Turkevich se presenta un color rojo intenso.

Al seguir estudiando estas partículas se encontró que se podían sintetizar con una forma diferente a la esférica como eran estrellas, triángulos, cubos, barras entre otras y

que la respuesta de estas está ligada fuertemente a su geometría, entre otros aspectos.

Nuestra atención se volvió hacia el caso de las nanobarras (nanorods), debido a la diversidad de aplicaciones en que se utilizan. Las nanopartículas en forma de barras han sido muy utilizadas en cuestiones médicas, ya que han dado mejores resultados que partículas de otras formas. Los primeros registros de la síntesis de estas nanopartículas se tienen con el trabajo Jana *et al.* (2001) realizado en el Departamento de Química y Bioquímica de la Universidad de Carolina del Sur, en el que se presenta la síntesis de nanobarras mediante el método de crecimiento de semillas. Modificando la relación de concentración de los agentes reductores que interactúan con las semillas y el tamaño de las semillas se puede cambiar el ancho y el largo de la partícula .

En el siglo pasado se desarrollaron métodos numéricos para calcular la respuesta espectral de nanopartículas metálicas con diferentes geometrías, tales como el FDTD (Taflve y Hagness, 2000), el BEM (de Abajo y Howie, 2002) y el DDA. El método más conocido es el de aproximación de dipolos discretos (Discrete Dipole Approximation DDA). La base de este método data de 1964, en un trabajo realizado por DeVoe (1964). Años más tarde, Purcell y Pennypacker (1973) modifican este trabajo añadiéndole los efectos de retraso, para que posteriormente Draine (1988) introdujera algunas correcciones y pusiera en el dominio público un programa para resolver problemas de esparcimiento por partículas con este método. OpenDDA (o DDSCAT, dependiendo del lenguaje computacional utilizado) es un programa computacional que realiza el cálculo de las secciones transversales de extinción, absorción y esparcimiento de partículas dieléctricas con forma arbitraria. Este trabajo de tesis consistió en la síntesis de nanopartículas de oro por métodos químicos para la obtención de soluciones coloidales de nanoesferas y nanobarras, así como su caracterización óptica.

El trabajo realizado para esta tesis se divide en 5 capítulos. En el capítulo 1 se da

una breve introducción sobre la elaboración de nanopartículas metálicas, su aplicación y métodos numéricos que nos ayudan a obtener simulaciones de nanopartículas con las características de las muestras sintetizadas. En el capítulo 2 se presentan conceptos teóricos que nos sirven para entender mejor los fenómenos referentes a los plasmones, métodos de sintetización de nanopartículas y métodos numéricos. En el capítulo 3 se encuentra a detalle la metodología realizada para la obtención de soluciones coloidales de nanopartículas esféricas y barras de oro por síntesis química, así como su caracterización óptica. En el capítulo 4 se presentan los resultados obtenidos de la síntesis de nanopartículas de oro, su caracterización óptica, cálculos numéricos y se discuten los resultados experimentales obtenidos con respecto a los cálculos numéricos realizados. En el capítulo 5 se muestran las conclusiones del trabajo realizado para esta tesis.

Capítulo 2

Fundamentos teóricos

2.1 Plasmones

En esta sección se mencionará que es un plasmón polaritón de superficie y un plasmón de superficie localizado, que nos ayudarán a comprender el comportamiento de las nanopartículas metálicas de oro sumergidas en un dieléctrico al interactuar con un haz de luz.

2.1.1 Plasmón polaritón de superficie (PPS)

Un plasmón es una excitación electromagnética que se propaga en la interfaz entre un dieléctrico y un conductor. Estas ondas electromagnéticas superficiales surgen a través del acoplamiento de las oscilaciones de los electrones del plasma sobre el metal (Maier, 2007).

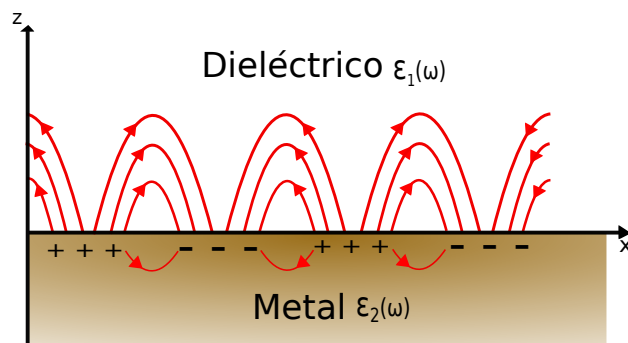


Figura 1. Esquema de la propagación del plasmón en la interfaz entre un dieléctrico y un metal.

Un medio es caracterizado en general, por una función dieléctrica compleja dependiente de la frecuencia $\epsilon_1(\omega)$ donde la función dieléctrica del otro medio $\epsilon_2(\omega)$ se considera

real. Elegimos la interfaz para coincidir con el plano $z = 0$ de un sistema de coordenadas cartesianas (figura 1). Buscamos soluciones homogéneas de las ecuaciones de Maxwell que sean localizadas en la interfaz. Matemáticamente es la solución de la ecuación de onda

$$\nabla \times \nabla E(r, \omega) - \frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon(r, \omega) E(r, \omega) = 0, \quad (1)$$

con $\varepsilon(r, \omega) = \varepsilon_1(\omega)$ si $z < 0$ y $\varepsilon(r, \omega) = \varepsilon_2(\omega)$ si $z > 0$. La localización en la interfaz está caracterizada por campos electromagnéticos que decaen exponencialmente conforme se incrementa la distancia en la interfaz entre ambos espacios. Es suficiente considerar sólo las ondas con polarización-p en ambos espacios, puesto que no existen soluciones para las ondas con polarización-s. Ondas planas con polarización-p en la mitad de espacio $j = 1$ y $j = 2$ pueden ser escritas como:

$$E_i = \begin{pmatrix} E_{j,x} \\ 0 \\ E_{j,z} \end{pmatrix} e^{ik_x - i\omega t} e^{ik_{j,z}z}, \quad j = 1, 2. \quad (2)$$

La situación se presenta en la figura 1. Puesto que el vector de onda paralelo a la interfaz se conserva, las siguientes relaciones se mantienen para las componentes del vector de onda:

$$k_x^2 + k_{j,z}^2 = \varepsilon_j k^2, \quad j = 1, 2. \quad (3)$$

$k = 2\pi/\lambda$, donde λ es la longitud de onda en el vacío. Aprovechando el hecho de que los campos de desplazamiento en ambos espacios tienen que ser libres de fuentes, es decir $\nabla \cdot D = 0$, nos lleva a

$$k_x^2 E_{j,x} + k_{j,z}^2 E_{j,z} = 0, \quad j = 1, 2. \quad (4)$$

lo que permite que reescribamos (2) como:

$$E_i = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ -k_x/k_{j,z} \end{pmatrix} e^{ik_{j,z}z}, \quad j = 1, 2. \quad (5)$$

El factor $e^{ik_x - i\omega t}$ es omitido para simplificar la notación. La ecuación (5) es particularmente útil cuando un sistema de capas estratificado es considerado. Mientras que (5) y (4) imponen condiciones que definen los campos en sus respectivos espacios, aún tenemos que hacer coincidir los campos en la interfaz usando condiciones de frontera. El requerimiento de continuidad de la componente paralela de E y la componente perpendicular de D lleva a otro conjunto de ecuaciones:

$$E_{1,x} - E_{2,x} = 0 \quad y \quad \varepsilon_1 E_{1,z} - \varepsilon_2 E_{2,z} = 0. \quad (6)$$

Las ecuaciones (4) y (6) forman un sistema homogéneo de cuatro ecuaciones para las componentes del campo desconocidas. La existencia de una solución requiere que el determinante respectivo desaparezca. Esto puede suceder para $k_x = 0$, el cual no describe las excitaciones que viajan a través de la interfaz o de otro modo para (6). En combinación con (3), la ecuación (6) lleva a la relación de dispersión, es decir, una relación entre el vector de onda a lo largo de la dirección de propagación y la frecuencia angular ω

$$k_x^2 = \frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2} k^2 = \frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2} \frac{\omega^2}{c^2}. \quad (7)$$

También obtenemos una expresión para la componente normal del vector de onda

$$k_{j,z}^2 = \frac{\varepsilon_j^2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2} k^2. \quad j = 1, 2. \quad (8)$$

Ahora es necesario encontrar las condiciones que deben cumplirse para que exista un modo en la interfaz. Por simplicidad, asumimos que las partes imaginarias de la

función dieléctrica compleja son pequeñas comparadas con las partes reales tanto así que pueden ser ignoradas. Estamos buscando ondas que se propaguen a lo largo de la interfaz. Esto requiere una k_x real. Tomando (7) esto puede ser conseguido si la suma del producto de las funciones dieléctricas si ambas son positivas o negativas. Para obtener la solución de frontera, se requiere que las componentes normales al vector de onda sean puramente imaginarias en ambos medios dando lugar a soluciones con decaimiento exponencial. Esto sólo puede ser conseguido si la suma en el denominados de la ecuación (8) es negativa. De aquí concluimos que las condiciones para que un modo exista en la interfaz son los siguientes

$$\varepsilon_1(\omega) \cdot \varepsilon_2(\omega) < 0; \quad (9)$$

$$\varepsilon_1(\omega) + \varepsilon_2(\omega) < 0; \quad (10)$$

lo que significa que una de las funciones dieléctricas debe ser negativa con un valor absoluto que exceda el valor de la otra (Novotny y Hecht, 2012).

2.1.2 Plasmones de superficie localizados (PSL)

Los metales tienen propiedades ópticas inusuales y, en dimensiones reducidas, permiten manipular la luz de una forma única. “Los plasmones de superficie localizados son excitaciones no propagantes de los electrones de valencia sobre un material metálico que se acoplan a un campo eléctrico” (Maier, 2007).

El origen de las resonancias en PSL de nanopartículas de metal se puede entender considerando una esfera de metal con un tamaño menor que la longitud de onda de iluminación λ . La geometría más conveniente para un tratamiento analítico consiste de una esfera homogénea e isotrópica de radio $a \ll \lambda$. El medio circundante es isotrópico

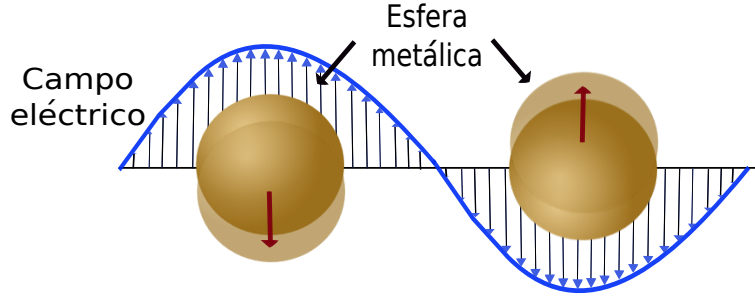


Figura 2. Esquema de la oscilación de plasmones de una partícula esférica, mostrando el desplazamiento de la nube de electrones en relación con el centro de la nanopartícula.

y no absorbente con constante dieléctrica ε_m . En este caso, la polarizabilidad α de una esfera metálica es (Maier, 2007):

$$\alpha = 4\pi a^3 \left[\frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} \right], \quad (11)$$

donde ε es la constante dieléctrica de la esfera y ε_m es la constante dieléctrica del medio en el cual está suspendida.

Es evidente que la polarizabilidad alcanza un máximo (resonancia) cuando $\varepsilon(\omega) + 2\varepsilon_m$ pasa por un mínimo. Para el caso de que $lm[\varepsilon]$ sea pequeña o que varíe lentamente alrededor de la resonancia, se simplifica a $\text{Re}[\varepsilon(\omega)] = -2\varepsilon_m$ teniendo así la resonancia del plasmón. Esta relación se conoce como la condición de Frohlich. Tal polarizabilidad es responsable tanto de efectos de absorción como de esparcimiento de las partículas. Los efectos de esta polarizabilidad pueden ser descritos por las secciones transversales de absorción y esparcimiento.

$$C_{abs} = k \text{Im}[\alpha] = 4k\pi a^3 \text{Im} \left[\frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} \right], \quad (12)$$

con $k = 2\pi/\lambda$

$$C_{sca} = \frac{k^4}{6\pi} |\alpha|^2 = \frac{8\pi}{3} k^4 a^6 \left[\frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} \right]^2. \quad (13)$$

La suma de las secciones transversales de absorción y esparcimiento es la sección transversal de extinción $C_{ext} = C_{abs} + C_{sca}$, que se puede escribir como

$$C_{ext} = 9 \frac{w}{c} \varepsilon_m^{3/2} V \frac{\varepsilon_2}{[\varepsilon_1 + 2\varepsilon_m]^2 + \varepsilon_2^2}. \quad (14)$$

Donde V es el volumen de las nanopartículas.

La consecuencia más notable de la excitación de plasmones son los vivos colores que exhiben las nanopartículas de metales nobles. Estos dependen del tamaño, la forma y el medio ambiente en que se encuentran las partículas. Para partículas pequeñas ($a \ll \lambda$), la eficiencia de absorción, que se escala como a^3 , predomina sobre la eficiencia de esparcimiento, que se escala como a^6 .

2.2 Picos de resonancias de nanopartículas esféricas y nanobarras

Es conocido que las partículas metálicas con dimensiones nanométricas pueden exhibir resonancias a ciertas longitudes de onda. En estos casos, la permitividad del metal es negativa y la longitud de onda en el espacio libre es grande comparada con las dimensiones de las partículas. La intensidad de los picos de absorción depende de la forma, tamaño y material de la partícula. Tales picos se encuentran en longitudes de onda del visible e infrarrojo cercano, a las cuales estas partículas entran en resonancia con el campo eléctrico variable que las excita. En la Figura 3 se presenta el espectro de absorción de una nanopartícula esférica de oro bajo la influencia del campo eléctrico de una onda electromagnética. En este caso, se presenta una mayor cantidad de energía absorbida con luz de una longitud de onda de alrededor de 520 nm. También se observa que en la respuesta en absorbancia de una nanovarilla tenemos dos longitudes de onda en las que aparecen picos de absorción. Estos corresponden a dos tipos de oscilaciones,

a lo largo de los ejes transversal y longitudinal.

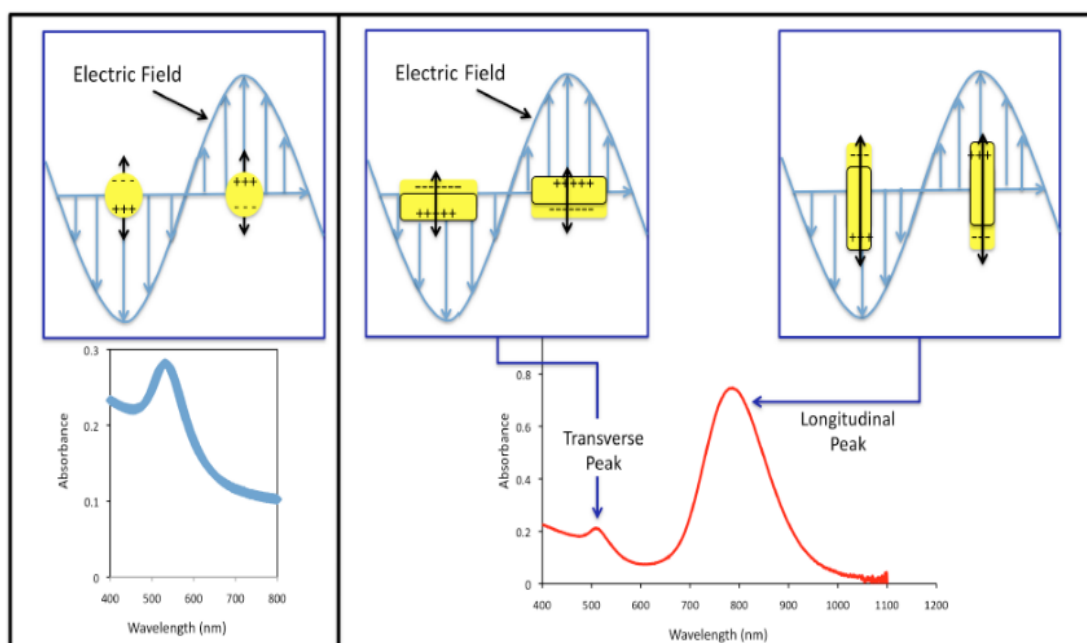


Figura 3. Esquema de los picos de resonancias de nanopartículas de oro. Espectro típico de absorción de nanopartículas esféricas (izquierda). Espectro típico de absorción de nanobarras e interacción del campo eléctrico con la nanovarilla dependiendo de su orientación (derecha) (Mohammad Alkilany (2010), p. 3).

El pico transversal representa la oscilación a lo largo del eje corto de la nanovarilla, el cual se encuentra alrededor de los 520 nm ya que por la orientación de la nanovarilla la onda electromagnética interactúa con ella de la misma manera que con una esfera, por tal motivo, la amplitud del pico transversal depende del ancho de la nanovarilla. La oscilación a lo largo del eje más largo es conocido como pico longitudinal. La longitud de onda donde se centra este pico y su amplitud, dependen de la relación entre el ancho y el largo de la nanovarilla.

2.3 Ley de Beer-Lambert-Bouguer

Cuando un haz de luz monocromático pasa por un medio absorbente y homogéneo, una fracción de su potencia es absorbida. La ley de Beer-Lambert-Bouguer se refiere a la dependencia de la intensidad de luz transmitida por un medio absorbente en función de la longitud de propagación,

$$I = I_0 e^{-\alpha z} \rightarrow \ln \left(\frac{I}{I_0} \right) = -\alpha z, \quad (15)$$

donde I_0 es la intensidad de luz incidente, I es la intensidad de luz que se propaga una longitud z por un medio que absorbe, y α es el coeficiente de absorción. En el caso de un líquido, podemos suponer que la dispersión se limita a solo esparcimiento simple ya que cada partícula absorbe la misma cantidad de luz. El de Lambert-Beer (o ley de Beer) se basa en esta hipótesis y relaciona la intensidad de la luz con la concentración:

$$I = I_0 e^{-\varepsilon cl} \rightarrow \ln \left(\frac{I}{I_0} \right) = -\varepsilon cl, \quad (16)$$

donde c es la concentración, l es la longitud del camino óptico y ε es el coeficiente de extinción molar.

Las unidades de c y ε dependen de cómo se exprese la concentración del medio absorbente. En el caso de las soluciones, c es por lo general la concentración molar [moles litro⁻¹] y ε es el coeficiente de absorción molar (o coeficiente de extinción molar) [litros moles⁻¹ cm⁻¹]. En el caso de un gas, la concentración se expresa en términos de la densidad de número (número de moléculas por unidad de volumen) y ε (mejor indicado con la letra griega σ) es la sección transversal de absorción (o de extinción), que tiene unidades de longitud al cuadrado. La ley de Lambert-Beer puede también expresarse en términos de la absorbancia (A) (Baldini y Giannetti, 2005).

La absorbancia o densidad óptica es un concepto más relacionado con la muestra puesto que nos indica la cantidad de luz absorbida por la misma. La absorbancia es una de las mediciones más comunes y se define como el logaritmo base diez de $1/T$. En consecuencia:

$$A = \log \frac{1}{T} = -\log T = -\log \frac{I_t}{I_0}. \quad (17)$$

Cuando la intensidad incidente y transmitida son iguales ($I_0 = I_t$), la transmitancia es del 100 % e indica que la muestra no absorbe a una determinada longitud de onda. En estos casos $A = 0$. La cantidad de luz absorbida dependerá de la distancia que atraviesa la luz a través de la solución y de la concentración de ésta (Kirk, 1994).

2.4 Métodos para la síntesis de nanopartículas metálicas

Existen diferentes formas de sintetizar nanopartículas metálicas con las cuales se puede modificar su morfología y tamaño. Básicamente estas técnicas de síntesis se dividen en dos ramas. Las técnicas descendentes que consiste en ir reduciendo el tamaño de las partículas y las ascendentes que consisten en hacerlas crecer. Estas técnicas se pueden realizar utilizando métodos químicos, a través de surfactantes y agentes estabilizantes o métodos físicos. En esta sección mencionaremos algunas de las técnicas que más se utilizan.

2.4.1 Ablación láser

La ablación láser es el proceso donde un láser arranca o vaporiza material de la superficie de un *blanco* sólido al incidir sobre él en soluciones acuosas. Una vez que las nanopartículas están suspendidas en soluciones acuosas, con una segunda irradiación

láser se puede cambiar el tamaño y la morfología de las partículas. La ablación láser es muy útil para grabar micro-estructuras en materiales, y otras muchas aplicaciones, pero en algunas situaciones puede ser un problema a evitar, por ejemplo, en las superficies de los cristales y demás elementos ópticos de los sistemas de amplificación de láseres ultraintensos. Tal fabricación y modificación de los nanomateriales en un líquido por medio de la irradiación con láser se ha convertido en un campo de rápido crecimiento (Zeng *et al.*, 2012).

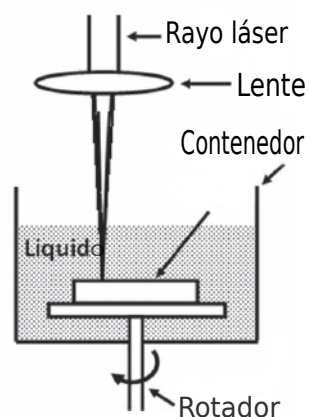


Figura 4. Esquema del arreglo experimental para la elaboración de nanopartículas por ablación láser en un medio acuoso (Zeng *et al.* (2012), p. 1335).

2.4.2 Reducción fotoquímica y radioquímica

El método de síntesis por medio de reducciones fotoquímicas y radioquímicas es una combinación del método químico pero utilizando a la vez luz. La diferencia entre la fotoquímica y la radioquímica es el nivel de energía que se utiliza en la síntesis.

En la reducción de metales nobles por este método se aprovechan las propiedades donantes de electrones radicales libres generados fotoquímicamente, como por ejemplo los radicales cetilo, que han demostrado ser buenos para la elaboración de nanopartículas de plata fácilmente. En este método se exponen semillas de plata de aproximadamente

3.3 nm a fuentes LEDs (*light-emitting diode*) de diferentes longitudes de onda para sintetizar nanopartículas de diferentes formas. Por ejemplo para obtener nanopartículas en forma de triángulos se exponen las semillas de plata a la luz de LED de 590 o 627 nm, para obtener nanobarras se utiliza un LED de 720 nm, para esferas grandes (mayores a 40 nm) se utiliza un LED de 405 nm, para decahedros un LED de 455 nm y para hexágonos un LED de 505 nm, este proceso tiene una duración diferente dependiendo de la longitud de onda que se utiliza. La duración del proceso si se trabaja con un LED de 455 nm para sintetizar decahedros, sería poco menos de 2 horas mientras que para sintetizar nanobarras con un LED de 720 nm duraría alrededor de una semana (Stamplecoskie y Scaiano, 2012).

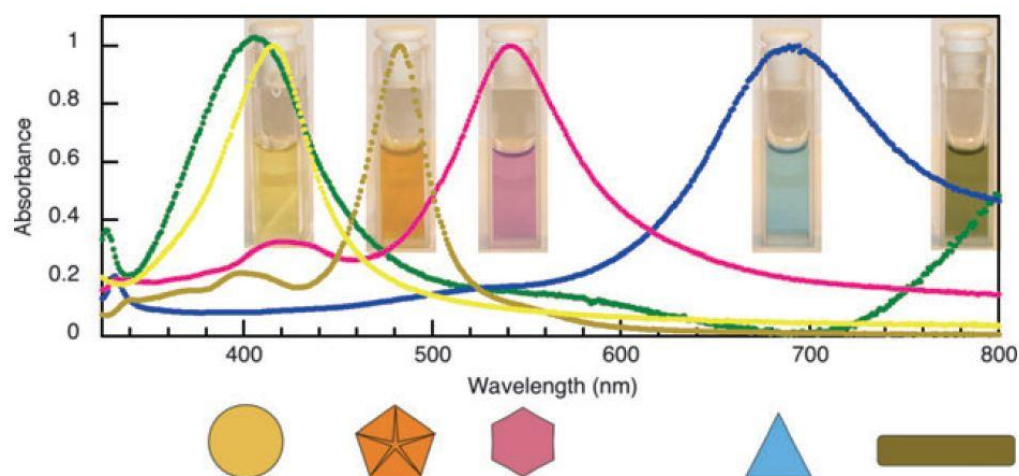


Figura 5. Espectros de absorción dependiendo de la morfología de las nanopartículas sintetizadas por el método fotoquímico. Utilizando semillas de Ag de 3 nm de diámetro para modificar su morfología (Stamplecoskie y Scaiano (2012), p.764).

2.4.3 Síntesis química

El método más común y sencillo para sintetizar nanopartículas metálicas es la síntesis química. Éste método consiste en realizar una reacción óxido-reducción en la cual una sal metálica funciona como oxidante y en él, el metal de la sal es reducido hasta su estado

de oxidación más bajo. Como ejemplo de sales metálicas utilizadas tenemos al ácido cloroáurico (HAuCl_4) como precursor de nanopartículas de oro y el nitrato de plata (AgNO_3) como precursor de nanopartículas de plata. Como ejemplos de agentes reductores más comunes existen el citrato de sodio ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$), el ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) y el borohidruro de sodio (NaBH_4).

En nuestro trabajo, nos enfocamos a la síntesis de nanopartículas de oro. Por lo que se empleó el ácido cloroáurico tri hidratado ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) como oxidante y citrato de sodio o citrato trisódico ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) como agente reductor. La función del agente reductor es llevar al oro del estado de oxidación Au^{3+} a su estado de oxidación cero Au^0 , como se ilustra en la figura 6. Una vez que el oro alcanza su estado de oxidación más bajo comienza el proceso de nucleación, que consta de la aglomeración de átomos libres de oro en arreglos periódicos característicos de la celda unitaria del oro. El proceso de nucleación es un fenómeno termodinámico que minimiza la energía del sistema al formar cúmulos de oro y reduce la temperatura de la solución. La síntesis de nanopartículas concluye con el crecimiento de los cúmulos hasta el agotamiento del reactivo limitante.

Una vez concluida la síntesis se agrega a la solución un agente estabilizador, por lo general es un polímero, el cual limita el tamaño de las partículas y evita que se unan entre sí.

La síntesis química es capaz de producir un amplio espectro de formas y tamaños de nanopartículas, desde las más simples como esferas y discos, pasando por hexágonos y triángulos planos, hasta estructuras complejas como estrellas volumétricas y nanobarras. Una parte de nuestro trabajo está enfocada a la síntesis de nanobarras de oro.

El proceso de síntesis de nanobarras comprende dos etapas; la primera presenta el proceso de crecimiento semejante al expuesto previamente, por medio del proceso

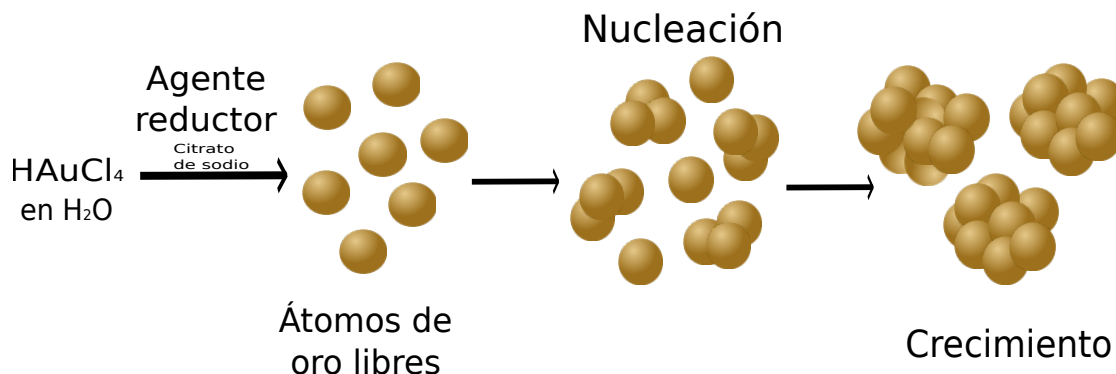


Figura 6. Esquema del proceso de reducción de una sal de oro por medio de un agente reductor para la formación de nanopartículas de oro.

de nucleación de agregados de nanopartículas que funcionan como semillas para el crecimiento de estas en la etapa dos.

Durante la etapa uno de la formación de nanobarras, se sintetizan las semillas que serán los centros de nucleación de los nanobarras. La fabricación de las semillas consta de la reducción drástica de la sal metálica por un agente con carácter reductor mayor al del citrato de sodio. El agente reductor fuerte más común para la fabricación de nanopartículas metálicas es el NaBH_4 (Samal *et al.*, 2010). La reacción de la sal de oro con el NaBH_4 produce que las nanopartículas formadas sean de diámetros menores a las obtenidas con el citrato de sodio como agente reductor. Además de ser mas pequeñas, las nanopartículas formadas con NaBH_4 como agente reductor muestran una distribución de tamaño bastante homogéneo.

En la segunda etapa se prepara una solución de crecimiento que contiene ácido cloroáurico, Bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB) y ácido ascórbico. Las nanopartículas sintetizadas en la etapa uno (semillas), se utilizan como centros de nucleación. En la figura 7 se muestra un esquema del proceso de crecimiento de nanobarras. Las semillas presentan aristas características de un polígono regular. El arreglo de micelas

de CTAB forma enlaces preferenciales sobre las caras 100 de las semillas y al agregarse al arreglo más iones del metal éste crece unidimensionalmente dando como resultado nanobarras (Murphy *et al.*, 2005).

Paso 1: Rompimiento de la simetría en metales con estructura cúbica centrada en las caras.

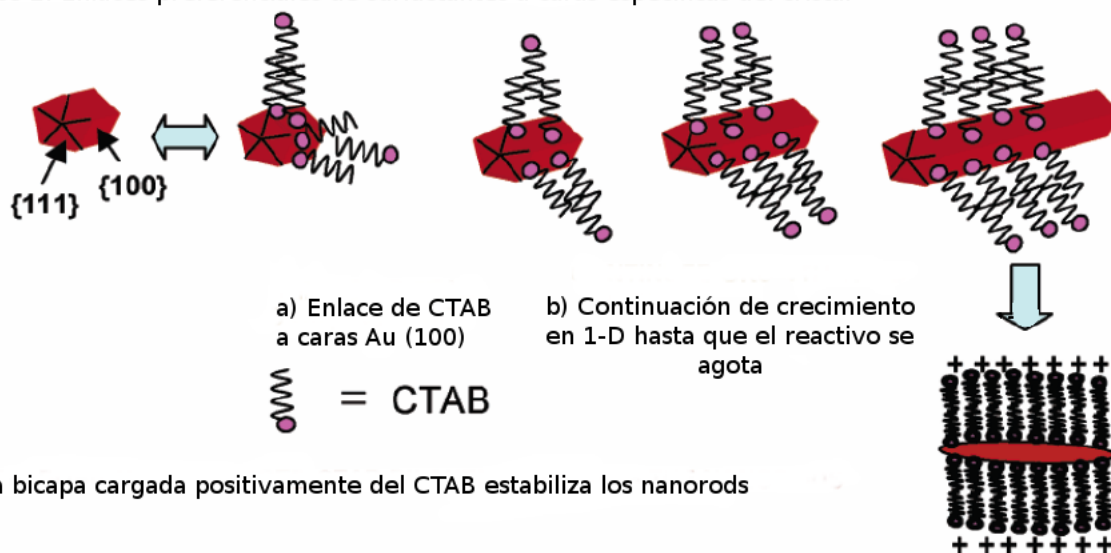
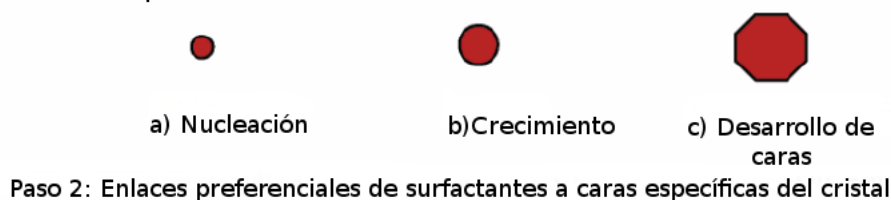


Figura 7. Esquema del proceso de crecimiento de semillas utilizando un surfactante para la formación de nanobarras de oro (Murphy *et al.* (2005), p. 13863).

La ventaja más notable de los métodos de síntesis por reducción química es su reproducibilidad y la posibilidad de obtener coloides monodispersos con una distribución estrecha de tamaño de las partículas (Sifontes *et al.*, 2010). Existen diferentes métodos de síntesis que producen diferentes formas, el método a utilizar estará en función de la forma deseada. Por ejemplo en este trabajo se utilizó el método por síntesis química de Turkevich para esferas y el método de crecimiento de semillas para nanobarras.

2.5 Efectos en nanopartículas por cambio de pH

El potencial de hidrógeno (pH) es un indicador de la concentración de iones de hidrógeno en una disolución, que nos dice que tan ácida o alcalina es una solución. El pH se define como el logaritmo de la concentración de iones de hidrógeno, $[H^+]$:

$$pH = -\log([H^+]), \quad (18)$$

donde $[H^+]$ es la concentración de iones de hidrógeno en moles por litro. En el agua pura existe la misma cantidad de iones de hidróxido e hidrógeno donde la concentración de cada uno es 10^{-7} moles/litro. Por lo tanto, el pH de agua pura es $-\log(10^{-7})$ que es igual a 7. Las soluciones básicas presentan valores mayores a 7, mientras que las soluciones alcalinas presentan valores menores a 7 por la concentración de iones de hidrógeno que presentan. Un ejemplo de ácido fuerte es el ácido clorhídrico (HCl), que es incoloro y altamente corrosivo. Por ser un ácido fuerte, el HCl se disocia por completo al disolverse en agua, obteniéndose la siguiente reacción



de manera que la concentración molar del ácido clorhídrico determina la acidez de la solución por la siguiente ecuación

$$pH = -\log([H^+]) = -\log([HCl]). \quad (20)$$

De manera opuesta al ácido, una base es una solución con $pH > 7$ y aprovechamos para introducir el concepto de potencial de hidróxido (pOH), en una base, el valor de pOH será siempre menor a 7. Un ejemplo de una base fuerte es el hidróxido de sodio (NaOH), que de manera similar al HCl, se disocia por completo al disolverse en agua. La alcalinidad de una solución está determinada por

$$pOH = -\text{Log}([OH^-]) = -\text{Log}([NaOH]). \quad (21)$$

La discusión previa nos lleva a la relación entre potenciales, dada por

$$pH + pOH = 14. \quad (22)$$

En el trabajo de Patungwasa y Hodak (2008) se concluye que el cambio de pH de la solución de nanopartículas afecta en el tamaño y menormente la morfología de las mismas.

El estudio realizado por Lien *et al.* (2011) muestra que el cambio de pH afecta considerablemente el tamaño de la partícula. Se observa además que con $pH > 7$ el tamaño de las nanopartículas no aumenta de manera significativa y por lo tanto, la absorción permanece constante. Por otro lado, a $pH < 7$ el tamaño de las nanopartículas se reduce de manera notable y como consecuencia la absorción de las nanopartículas disminuye considerablemente (figura 8). Las muestras preparadas por el método Turkevich son estables en soluciones alcalinas y su estabilidad se reduce al bajar el pH. La disminución de estabilidad se manifiesta en la formación de cúmulos amorfos de nanopartículas, que forman un precipitado.

2.6 Fuerzas de agotamiento

Park *et al.* (2010) proponen un método eficiente y robusto de separación de nanopartículas por forma y tamaño. A partir de la formación reversible de flóculos por medio de agotamiento de interacción inducida por micelas surfactantes. El agotamiento de interacciones entre partículas coloidales se percibe cuando la distancia de separación entre coloides es del orden del tamaño de la partícula o menor. La reducción del tamaño entre los coloides produce un gradiente de concentración local que produce una presión osmótica atractiva. Las nanopartículas de oro se aglutinan a una concentración molar crítica de micelas C_m^* donde el número de micelas surfactantes es suficiente para in-

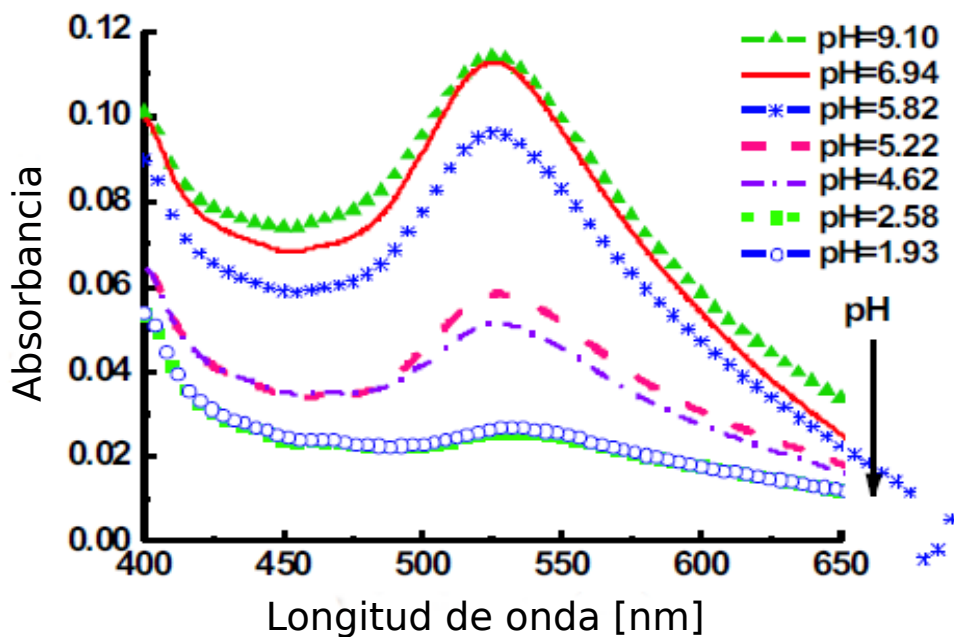


Figura 8. Espectro de absorción de nanopartículas de oro con diferente pH. imagen tomada de Lien *et al.* (2011), p. 65.

ducir una energía potencial atractiva entre las nanopartículas de oro. Debido a que la magnitud de este potencial depende del área de contacto interpartícula, la separación se lleva a cabo aún para nanopartículas de la misma masa con diferente geometría solo modificando la concentración de surfactante y extrayendo flóculos del sedimento por centrifugación o sedimentación gravitacional. En la figura 9 se ilustra la aglomeración y posterior precipitación de nanobarras en presencia de nanopartículas esféricas de diferentes tamaños en la misma solución. Las nanopartículas separadas son redispersadas debido a la reducción de la concentración de surfactante para disminuir el potencial atractivo efectivo.

La separación por exceso de surfactante es un método físico debido a que los potenciales atractivos entre las partículas dependen del tamaño y forma de las mismas y no de su composición química, por lo que procesos de separación basados en ago-

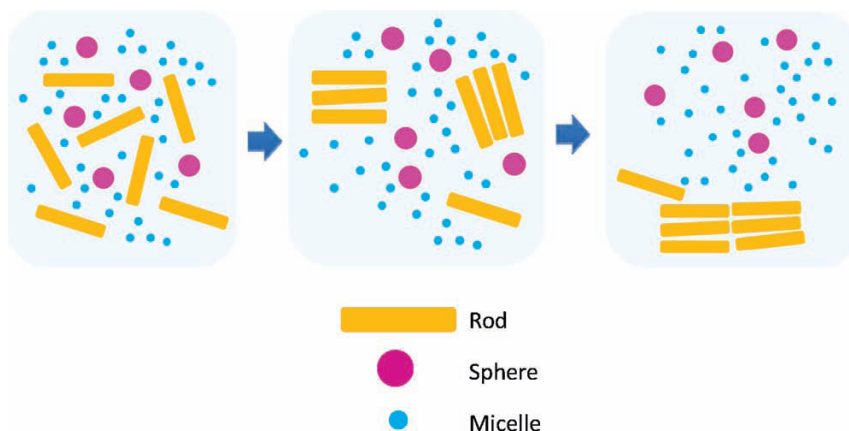


Figura 9. Ilustración de la separación de nanopartículas por sedimentación gravitacional (Park *et al.* (2010), p. 1434).

tamiento reversibles de interacciones puede ser aplicado a cualquier sistema mezclado de nanopartículas, por ejemplo, metálico, semiconductor u óxido. La capacidad de predecir cuantitativamente, medir experimentalmente y ajustar reversiblemente el potencial de interacción controlando la cantidad de surfactante (y la temperatura) implica que puede realizarse la separación de nanopartículas a travez de un método refinado basado en pequeñas diferencias en estructura, tales como la longitud de los nanobarras.

2.7 Microscopio electrónico de transmisión (TEM)

El TEM es un dispositivo que permite obtener imágenes con resoluciones mayores a las accesibles con un microscopio óptico. Los electrones de un filamento metálico se someten a una diferencia potencial que desprende los electrones y los acelera a lo largo de una columna vertical sometida a alto vacío. Los electrones acelerados alcanzan energías suficientemente altas (80-200KV) que produce una longitud de onda por debajo del límite óptico incrementando la resolución, el TEM utilizado alcanza una resolución del orden de 1.4 Å.

En un TEM, los electrones transmitidos se utilizan para crear una imagen de la

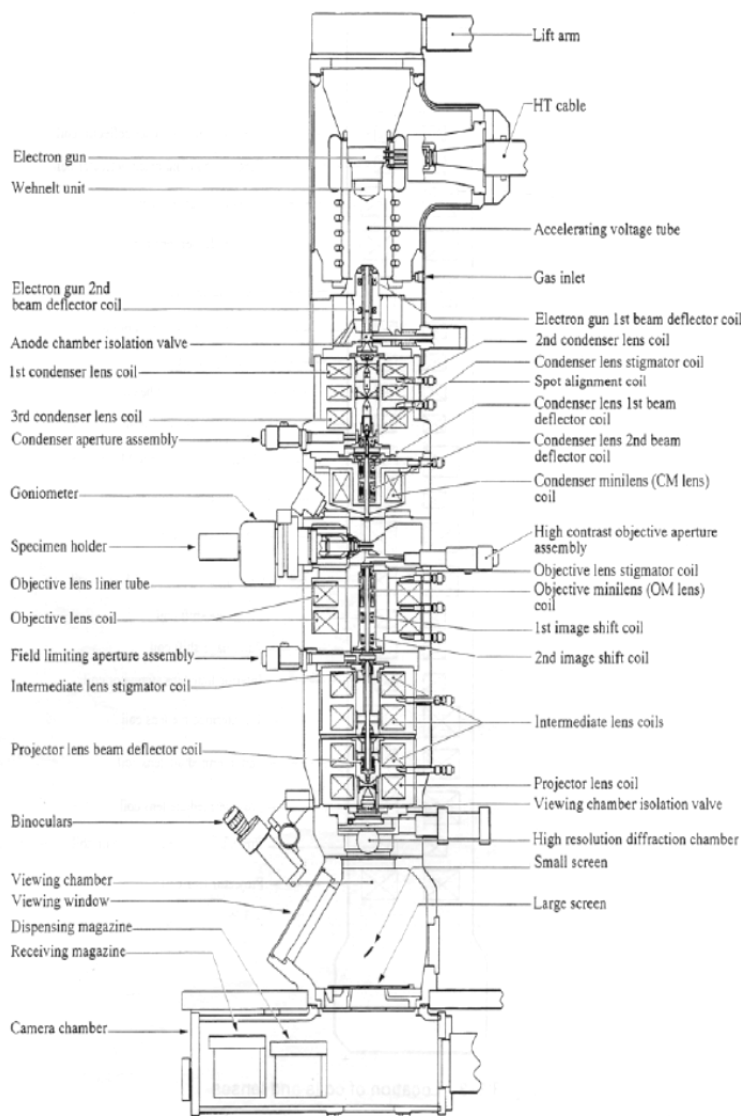


Figura 10. Esquema de la sección transversal de un microscopio electrónico de transmisión Jeol JEM 2010 (man (2009), p. 4).

muestra. La dispersión se produce cuando el haz de electrones interactúa con la materia. La dispersión puede ser elástica (sin cambio de energía) o inelástica (con cambio de energía). La dispersión elástica puede ser a la vez coherente e incoherente (con y sin relación de fase) y ocurre a partir de arreglos de átomos bien ordenados como en un cristal, dando como resultado una dispersión coherente y patrones de punto. Esto puede ser en forma de anillos en el caso de un material policristalino. Sin embargo, también

ocurre la dispersión inelástica, lo que también da las pautas regulares como en el caso de los patrones de Kikuchi. Los procesos inelásticos producen la absorción característica o emisión, específica al compuesto o elemento o estructura química (figura 10) (Venables y Harland, 1973).

El cañón de electrones, es la fuente emisora del haz de electrones. Se encuentra ubicado en la parte superior de la columna. Está constituido por un filamento (cátodo), un cilindro con una apertura central, llamado cilindro de Wehnelt que rodea al filamento y tiene un potencial ligeramente más negativo que éste. El ánodo se encuentra por debajo del cilindro de Wehnelt. El filamento es calentado (alrededor de 2800K) por el paso de corriente. Los electrones emitidos termoiónicamente por el cátodo son acelerados hacia el ánodo, pasan por la apertura circular central de éste y un haz de alta energía es emitido hacia la columna del microscopio.

El sistema óptico está formado por lentes condensadoras, objetivas, intermedias y proyectoras. Las lentes condensadoras en los microscopios más modernos son dos. La primera proyecta el haz, punto de entrecruzamiento demagnificada (spot size), mientras que la segunda controla su diámetro y el ángulo de convergencia en que incide sobre la muestra, limita al haz que incide sobre la muestra. La lente objetiva forma la primera imagen, localizada debajo de la muestra. Es considerada el componente más importante del microscopio electrónico. Cualquier defecto en ésta, será magnificado y transmitido al resto del sistema óptico. Por lo tanto, de ella dependen, en gran medida, la resolución final y la corrección de las aberraciones. Las lentes intermedia y proyectora son las encargadas de amplificar la imagen dada por la lente objetivo y proyectarla sobre la pantalla fluorescente (Salcido Monteverde, 2009).

2.8 Aproximación de dipolos discretos (DDA)

Para realizar cálculos numéricos de las propiedades ópticas de nanopartículas con formas arbitrarias y en nuestro caso para nanobarras se utilizó un conjunto de subrutinas llamadas openDDA. Este programa está basado en el método de aproximación de dipolos discretos, el cual se describe más adelante.

Para la implementación de este programa es necesario introducir en un archivo de información con los datos requeridos para realizar el cálculo. Estos datos son el tamaño de la partícula, su forma, la polarización del haz de luz incidente, la orientación de la partícula en coordenadas, el radio efectivo de la partícula, la constante dieléctrica del medio y la definición de la dirección a la cual se realizará el cálculo de esparcimiento.

El método de Aproximación de Dipolos Discretos (Discrete Dipole Approximation DDA) considera una estructura de geometría arbitraria de dimensiones menores a la longitud de onda, como un arreglo de dipolos polarizables discretos ordenados periódicamente. Esto para obtener valor de la sección transversal y coeficientes de eficiencia de absorción, extinción y esparcimiento. El método DDA esta basado en la idea de DeVoe (1964) que inicialmente la introdujo para estudiar las propiedades ópticas de agregados moleculares. Ésta idea fue retomada algunos años después por Purcell y Pennypacker (1973) quienes contribuyeron al DDA con efectos de retardamiento y lo aplicaron a granos de polvo estelar. Un lustro después, Draine (1988) propone la base teórica del DDA incluyendo correcciones a reacciones radiativas.

Durante la primera década del siglo XX Lorentz mostró que las propiedades dieléctricas de las sustancias están relacionadas con las polarizabilidades de los átomos individuales que las conforman. De una manera simple, elegante y exacta, se obtiene la relación Clausius-Mossotti (o Lorentz-Lorenz) al caso en el que los átomos estén en

una red cúbica. En cada sitio ocupado en la red cúbica por un dipolo representa un subvolumen cúbico d^3 del material centrado su origen en ese sitio. El DDSCAT es un conjunto de rutinas que realizan estos cálculos numéricos, no distingue entre lugares en la red. Por lo tanto, se necesita cambiar la escala de la matriz ajustando la separación entre esferas como:

$$d = (V/N)^{1/3}, \quad (23)$$

de modo que el volumen Nd^3 de los sitios ocupados es igual al volumen V del objeto original y N es el número de partículas a considerar en el cálculo.

Purcell y Pennypacker (1973) utilizaron el método de Clausius-Mossotti para la asignación de la polarizabilidad de los dipolos:

$$\alpha^{CM} = \frac{3d^3\varepsilon_j - 1}{4\pi\varepsilon_j + 2}, \quad (24)$$

donde ε_j es la función dieléctrica del material localizado a una distancia r_j de un origen determinado.

Hay dos criterios para la validación del DDA, el primero que $d \ll \lambda$, con esto se puede obtener que $kd \rightarrow 0$, así que $|\sqrt{\varepsilon}| kd \ll 1$ (con $|\varepsilon| \ll 1$). La segunda es que d debe de ser lo suficientemente pequeña (y N lo suficientemente grande) para describir la geometría deseada satisfactoriamente. También se define el radio efectivo de nuestra estructura como $a_{eff} = (3V/4\pi)^{1/3}$. Entonces, el primer criterio es equivalente a :

$$N > (3V/4\pi)|\sqrt{\varepsilon}|^3 (ka_{eff})^3. \quad (25)$$

Con esta ecuación se puede saber la cantidad de dipolos necesarios para poder representar la geometría deseada.

El problema de esparcimiento electromagnético debe resolverse la matriz de destino de los dipolos puntuales ($j = 1, \dots, N$) con una polarizabilidad α_j , localizada en r_j . Cada dipolo con polarización $P_j = \alpha_j E_j$, donde E_j es el campo eléctrico incidente. Este campo incidente es $E_{inc,j} = E_0 e^{ikr_j - i\omega t}$, más la combinación de los campos de los otros $N - 1$ dipolos, por lo que el campo total que afecta a cada esfera está dado por

$$E_j = E_{inc,j} - \sum_{j \neq k} A_{jk} P_k, \quad (26)$$

donde $A_{jk} P_k$ es el campo eléctrico en r_j debido al dipolo P_k localizado en r_k , incluyendo los efectos de retardado. Cada elemento A_{jk} es una matriz de 3×3 definida como:

$$A_{jk} = \frac{e^{ikr_{jk}}}{r_{jk}} \times \left[k^2 (\hat{r}_{jk} \hat{r}_{jk} - I_3) + \frac{ikr_{jk} - 1}{r_{jk}^2} (3\hat{r}_{jk} \hat{r}_{jk} - I_3) \right], j \neq k, \quad (27)$$

donde $k = \omega/c$, $\hat{r}_{jk} = (r_j - r_k)/|r_j - r_k|$ e I_3 la matriz identidad de 3×3 . Definiendo $A_{jj} = \alpha_j^{-1}$ reduces el problema de esparcimiento para encontrar la polarización P_j y obtenemos que

$$\sum_{k=1}^N A_{jk} P_k = E_{in,j}, \quad (28)$$

de donde es posible resolver a P_j y evaluar las secciones transversales de absorción C_{abs} y la de extinción C_{ext} como:

$$C_{ext} = \frac{4\pi k}{|E_0|^2} \sum_{j=1}^N \text{Im}(E_{inc,j} \cdot P_j), \quad (29)$$

$$C_{abs} = \frac{4\pi k}{|E_0|^2} \left\{ \sum_{j=1}^N \text{Im}[P_j \cdot (\alpha_j^{-1})^* P_j] - \frac{2}{3} k^3 |P_j|^2 \right\}. \quad (30)$$

La sección transversal de esparcimiento C_{sca} se puede tener de la diferencia que hay entre las secciones transversales de extinción y absorción $C_{sca} = C_{ext} - C_{abs}$, aunque

también se puede obtener directamente por medio de

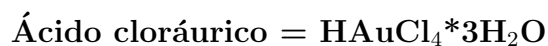
$$E_{sca} = \frac{k2e^{ikr}}{r} \sum_{j=1}^N e^{-ik\hat{r}\cdot r_j} (\hat{r}\hat{r} - I_3) P_j. \quad (31)$$

Capítulo 3

Desarrollo experimental

En éste capítulo se describe detalladamente el desarrollo experimental del trabajo realizado en el laboratorio que consta de la síntesis de las muestras de nanopartículas esféricas y nanobarras. Adicionalmente se describe el efecto producido en la forma y tamaño al modificar el pH de la solución de nanopartículas sintetizadas por el método Turkevich. Finalmente se describe el método que separa por forma las nanopartículas. Las nanopartículas empleadas en éste trabajo fueron sintetizadas en nuestro laboratorio por métodos químicos. La fabricación óptima de nanopartículas requirió de un estudio de varios métodos de síntesis reportados en la literatura, el resultado obtenido está basado principalmente en el reporte de Jana *et al.* (2001).

Es indispensable que durante el proceso de síntesis de nanopartículas por métodos químicos se determine la correcta estequiometría de las reacciones intermedias. Es necesario realizar los correspondientes cálculos estequiométricos que indican la masa necesaria de cada uno de los reactivos. Por ejemplo, la masa de un mol de $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ se calcula a partir de la cantidad individual de átomos en la fórmula química y la correspondiente masa atómica como se muestra a continuación:

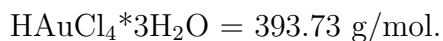


$$\text{Hidrógeno H} = 1 \text{ g/mol} \longrightarrow \text{H}_7 = 7 \text{ g/mol}$$

$$\text{Oro Au} = 196.96 \text{ g/mol} \longrightarrow \text{Au} = 196.96 \text{ g/mol}$$

$$\text{Cloro Cl} = 35.45 \text{ g/mol} \longrightarrow \text{Cl}_4 = 141.8 \text{ g/mol}$$

$$\text{Oxígeno O} = 15.99 \text{ g/mol} \longrightarrow \text{O}_3 = 47.97 \text{ g/mol}$$



Empleamos la siguiente ecuación

$$P = P_m VM. \quad (32)$$

para determinar la masa necesaria de cada uno de los reactivos utilizados, donde P_m es el peso molecular de cada reactivo, V el volumen deseado en litros y M es la concentración molar a la cual queremos cada solución, un cálculo similar se realizó en cada una de las síntesis de nanopartículas presentadas en este trabajo. La masa de los reactivos se midió en una balanza analítica digital *AND HR-60* con precisión de 0.0001g, el agua de las soluciones fue desionizada comercial (18 Ω) en todos los experimentos y agua regia para lavar toda la cristalería utilizada en el laboratorio. La temperatura y frecuencia de agitación fue controlada por un termoplato agitador *Thermo Scientific* con un rango de temperatura de 5°C a 540°C y un rango de agitación de 60 a 1200 RPM.

3.1 Síntesis de nanopartículas esféricas de oro

La elaboración de nanopartículas esféricas de oro se basó en el método de síntesis química publicado por el Dr. John Turkevich *et al.* (1951) el cual es el más utilizado hasta nuestros días. Éste método utiliza agua desionizada, ácido cloráudrico y citrato de sodio. En la tabla 1 se muestran los valores estequiométricos utilizados en la síntesis, para determinar la cantidad en gramos que necesitamos de cada reactivo dependiendo del volumen y concentración que se desea obtener.

En la figura 11 se muestra un esquema del procedimiento de síntesis de nanopartículas. En primer lugar se colocan en un vaso de precipitado 25ml de $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ con una

Tabla 1. Valores estequiométricos de los reactivos utilizados en la síntesis de nanopartículas esféricas por el método de Turkevich.

Reactivos	Fórmula	Peso molecular	Molaridad	Volumen	Peso
Ácido cloráurico	$\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	393.73g/mol	$0.5 \times 10^{-3}\text{M}$	25ml	4.92mg
Citrato de sodio	$\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$	245.93g/mol	$0.5 \times 10^{-3}\text{M}$	25ml	3.07mg

concentración $0.5 \times 10^{-3}\text{M}$, el vaso se coloca sobre un termoplato agitador, para incrementar la solubilidad de la sal de oro se aumenta la temperatura hasta alcanzar entre 90°C y 100°C , permitiendo una mayor cantidad de iones libres en la solución. Después se añaden 25ml de $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ a una concentración $0.5 \times 10^{-3}\text{M}$. El efecto del citrato de sodio en la solución es reducir los iones de oro presentes, al alcanzar un estado de oxidación menor, los átomos de Au comienzan un proceso termodinámico denominado nucleación que aumenta la entropía del sistema y baja la temperatura de la solución hasta 70°C para estabilizarse. La temperatura del termoplato se aumenta hasta que la solución alcanza entre 80°C y 90°C y se deja 7 minutos en agitación constante. Durante el periodo de reacción se observa un cambio de color de la solución de amarillo pálido a gris oscuro y finalmente rojo tinto. Una vez concluido el tiempo de reacción se transfiere la solución a un termoplato a temperatura ambiente para mantenerlo en una agitación suave mientras la solución se termaliza.

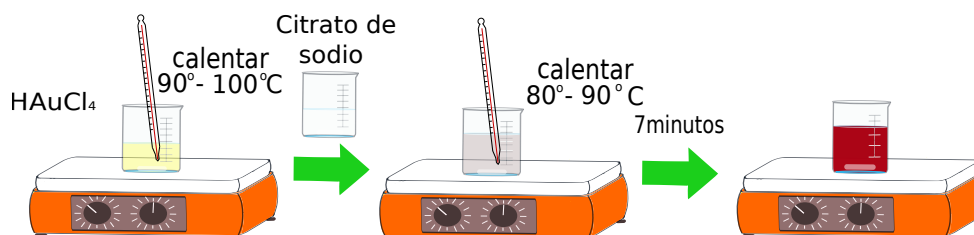


Figura 11. Diagrama de síntesis de nanopartículas esféricas utilizando el método Turkevich.

3.1.1 Cambio de pH a nanopartículas esféricas de oro

Después del proceso de elaboración de nanopartículas esféricas por el método de Turkevich descrito en la sección anterior, se prosiguió con la variación sistemática del pH de las muestras. Para aumentar la acidez de la solución se utilizó HCl, se tomaron varias muestras de 2ml de la solución de nanopartículas esféricas y se agregaron diferentes cantidades de HCl con una concentración 5M. En la tabla 2 se muestran las cantidades en μl de HCl 5M agregadas a cada muestra, las cantidades de HCl requieren ser muy bajas debido a su alta concentración. En este trabajo se descartó el estudio de nanopartículas en soluciones alcalinas debido a que a pHs altos, las nanopartículas no muestran cambios significativos ni en morfología ni en tamaño. Para la medición del pH de cada muestra se utilizó un medidor de pH *ORION DUAL STAR pH/ISE Benchtop Meter Kits, Thermo Scientific* que cuenta con un electrodo de platino, este realiza la conversión proporcional de la concentración de iones de hidrógeno en un voltaje eléctrico. Transduce la diferencia de potencial eléctrico entre el electrodo interno y la membrana.

Tabla 2. Valores estequiométricos de HCl para el cambio de pH.

Cantidad de HCl	pH	Cantidad de HCl	pH
0.00 μl	7.147	0.50 μl	7.091
0.20 μl	6.980	0.80 μl	4.994
1.00 μl	4.625	2.00 μl	3.190

3.2 Síntesis de nanobarras de oro

En base al trabajo de Pérez-Juste *et al.* (2004) que utiliza el método de síntesis química de Jana *et al.* (2001) para fabricar nanobarras por el método de crecimiento de semillas, el cual consiste en dos pasos principales; el primero, la elaboración de las semillas y el segundo, la elaboración de la solución de crecimiento. La investigación de Pérez-Juste *et al.* (2004) modifica el método de Jana referente a las concentraciones de reactivos durante y después de la síntesis de las semillas. Una vez obtenidas las semillas, éstas son transferidas a una solución de CTAB que provee de estabilidad a las nanopartículas.

3.2.1 Primer paso: Elaboración de semillas

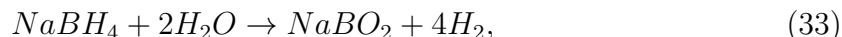
En la figura 12 se muestra un esquema del primer paso de la elaboración de nanobarras, que corresponde a la síntesis de semillas esféricas (las semillas pueden ser cubos o triángulos, dependiendo la morfología que se necesite). Los cálculos estequiométricos para esta síntesis se muestran en la tabla 3.

Tabla 3. Valores estequiométricos de los reactivos utilizados en la síntesis de semillas esféricas.

Reactivos	Fórmula	Peso molecular	Molaridad	Volumen	Peso
Ácido cloráurico	$\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	393.73g/mol	$1.25 \times 10^{-4}\text{M}$	20ml	0.98mg
Citrato de sodio	$\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$	245.93g/mol	$2.5 \times 10^{-4}\text{M}$	20ml	1.23mg
Borohidruro de sodio	NaBH_4	37.79g/mol	0.01M	0.3ml	0.11mg

Para la síntesis de las semillas es necesario colocar un vaso de precipitado con 10ml de solución de $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ $1.25 \times 10^{-4}\text{M}$ y $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ $2.5 \times 10^{-4}\text{M}$. Se añaden 0.3ml de NaBH_4 0.01M previamente enfriado para evitar que reaccione con el agua, ya que la

siguiente reacción



es exotérmica y se puede evitar enfriando el NaBH_4 permitiendo que se consuma al reducir los iones de Au. Una vez que han reaccionado el NaBH_4 y el $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ la solución se mantiene a una temperatura de entre 40°C y 45°C por 15 minutos. Se transfieren las semillas gota a gota (0.3ml) a 0.3ml de CTAB con una concentración 0.1M. Las semillas concluyen en una solución con concentración $6.25 \times 10^{-5}\text{M}$ y el CTAB a 0.05 M, estabilizando el tamaño de las semillas sintetizadas.

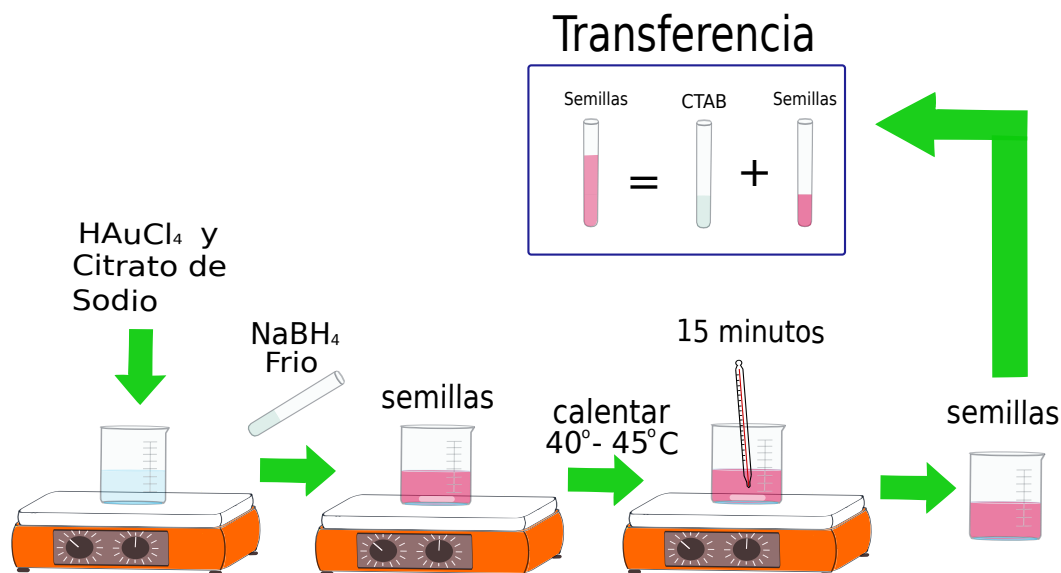


Figura 12. Diagrama de síntesis de semillas esféricas base para la fabricación de nanobarras.

3.2.2 Segundo paso: solución de crecimiento

En la figura 13 se ilustra la preparación de la solución de crecimiento en donde las semillas sintetizadas anteriormente son los centros de nucleación para el crecimiento de nanobarras. Los cálculos estequiométricos se muestran en la tabla 4.

Tabla 4. Valores estequiométricos de los reactivos utilizados en la elaboración de la solución de crecimiento.

Reactivos	Fórmula	Peso molecular	Molaridad	Volumen	Peso
Ácido cloráurico	$\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	393.73g/mol	$1.25 \times 10^{-4}\text{M}$	10ml	0.49mg
CTAB	$\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{NBr}$	364.09g/mol	0.008M	10ml	29.13mg
Ácido Ascórbico	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$	176.73g/mol	0.1M	0.025ml	0.44mg

La solución de crecimiento favorece la agrupación estructurada de átomos de Au en una dirección preferencial, se comienza con un vaso de precipitado al cual se le agregan 10ml de solución de $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ $1.25 \times 10^{-4}\text{M}$ y CTAB 0.008M (color amarillo). La función del CTAB en ésta reacción es formar micelas que forma complejos alrededor de las caras 100 de la estructura de las nanopartículas, atraídas por fuerzas electrostáticas, permitiendo la agrupación unidimensional de los átomos de Au. Después, se añade el $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ (vitamina C) 0.1M que funciona como agente reductor débil, este procedimiento se realizó a temperatura ambiente (20°C). El Au sufre una reducción de la forma



dando una solución incolora. Se adicionan $15\mu\text{l}$ de la solución de semillas transferidas. Instantáneamente comienza el cambio de color de la solución incolora hasta alcanzar un color semejante al de las semillas.

El crecimiento de nanopartículas presenta una distribución en tamaño y se pueden observar nanobarras desde 60 nm hasta 120 nm de longitud, además de estar acompañadas por nanopartículas con otras formas. A continuación se discute un mecanismo para separar las nanopartículas por su forma y menormente por su tamaño.

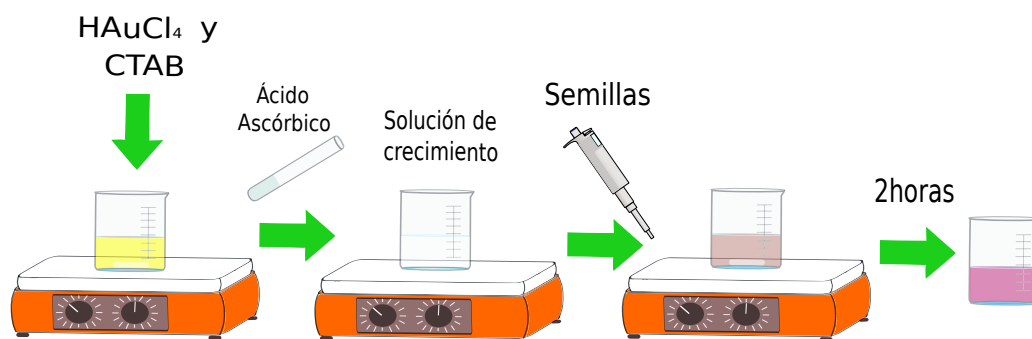


Figura 13. Diagrama de la elaboración de la solución de crecimiento de los nanobarras.

3.3 Separación de nanopartículas por su forma

Las nanopartículas sintetizadas presentan una distribución de tamaño, para conocer las dimensiones reales, es necesario tomar una fotografía de las nanopartículas, pero debido a que las dimensiones son menores a la longitud de onda, se requiere de una técnica más detallada, en nuestro caso una imagen de TEM (*Transmission Electron Microscope*). Para tomar las imágenes del TEM es necesario preparar una muestra, se toma 1 ml de la solución de nanobarras y se somete a centrifugación a 6000 rpm durante 17 minutos. Posteriormente se sustrajeron aproximadamente 0.85ml del sobrenadante transparente dejando sedimentadas las nanopartículas y diluyéndolas nuevamente en agua desionizada, obteniendo 1 ml nuevamente de nanopartículas (figura 14). Las imágenes obtenidas a partir del TEM permitieron determinar las dimensiones reales de las nanopartículas y realizar los cálculos estadísticos para determinar la cantidad de CTAB necesario para la separación de éstas nanopartículas por su forma mediante fuerzas de agotamiento. La muestra que se introduce al TEM consta de unas gotas de la solución diluida tomadas con una micropipeta y colocadas sobre una rejilla, se dejó secar y así se analizó en el TEM (*Jeol JEM 2010 operado a 200 kV*).

A partir de las imágenes de la muestra obtenidas por el TEM se midieron la longitud



Figura 14. Preparación de la muestra para obtener imágenes por TEM.

y el diámetro de las partículas, tanto de los nanobarras como de las esferas. De esta manera se obtienen los parámetros estadísticos importantes como la desviación estándar y la media de las longitudes de las partículas en la muestra. Con la información estadística obtenida es posible calcular la energía potencial entre dos partículas en contacto debido al agotamiento de micelas y emplear el modelo de Asakura Oosawa (AO) que determina la concentración de micelas, en nuestro caso la cantidad de CTAB necesaria para la separación efectiva de las partículas. El modelo de AO muestra un carácter selectivo que permite separar diferentes nanopartículas a diferentes concentraciones de CTAB y diferentes temperaturas, por lo que se logra precipitar las nanopartículas deseadas y mantener en solución las no deseadas. Este procedimiento se muestra en la figura 15 y se explica en (Park *et al.*, 2010).

La solución de nanopartículas se sometió a centrifugación a 6000 rpm durante 20 minutos, se extrajo el sobrenadante obteniendo alrededor de 1.2 ml de sedimentos por la suma de los sedimentos de cada vial. Se colocaron los viales en el baño ultrasónico por 5 minutos para poder retirar los sedimentos del fondo de cada vial. Después, se

sometió a centrifugación nuevamente hasta que el sobrenadante quedó transparente de nuevo, se extrajo este último y el sedimento se colocó una vez más en el baño ultrasónico durante 15 minutos para despegar las nanopartículas. Estas centrifugaciones repetidas se realizaron para limpiar la muestra y eliminar el exceso de reactivo, así como de esferas y otras partículas con formas no deseadas de tamaños inferiores a los nanobarras.

Una vez concluido el baño ultrasónico se colocó en baño maria entre 60°C y 80°C en un termo-plato, una vez que el agua llega a esta temperatura se quitó del termo-plato y se dejó reposar la muestra por 24 horas. Durante éste periodo los nanobarras se aglutinan y precipitan. Se extrajo por última vez el sobrenadante y se redispersó el precipitado con agua desionizada.

Las propiedades ópticas de ésta muestra, tales como sus espectros de absorción y extinción se midieron en los arreglos ópticos descritos en la siguiente sección.

3.4 Arreglos experimentales

Las propiedades ópticas importantes para nuestro trabajo son el espectro de extinción, esparcimiento y absorción de las nanopartículas, para realizar las mediciones, es necesario emplear un sistema óptico adecuado. En la figura 16 se ilustra el arreglo óptico empleado para la medición de absorción y en la figura 17 se describe esquemáticamente el arreglo óptico empleado para medir extinción. En ambos arreglos se utilizó un espectrómetro *Ocean Optics USB4000* con un rango de operación de 200nm-1100nm separado en 3648 pixeles, cada pixel con dimensiones físicas de $8\mu\text{m} \times 200\mu\text{m}$. También se utilizó una esfera integradora *Ocean Optics ISP-50-8-R-GT* con un rango espectral de 200 a 2500nm.

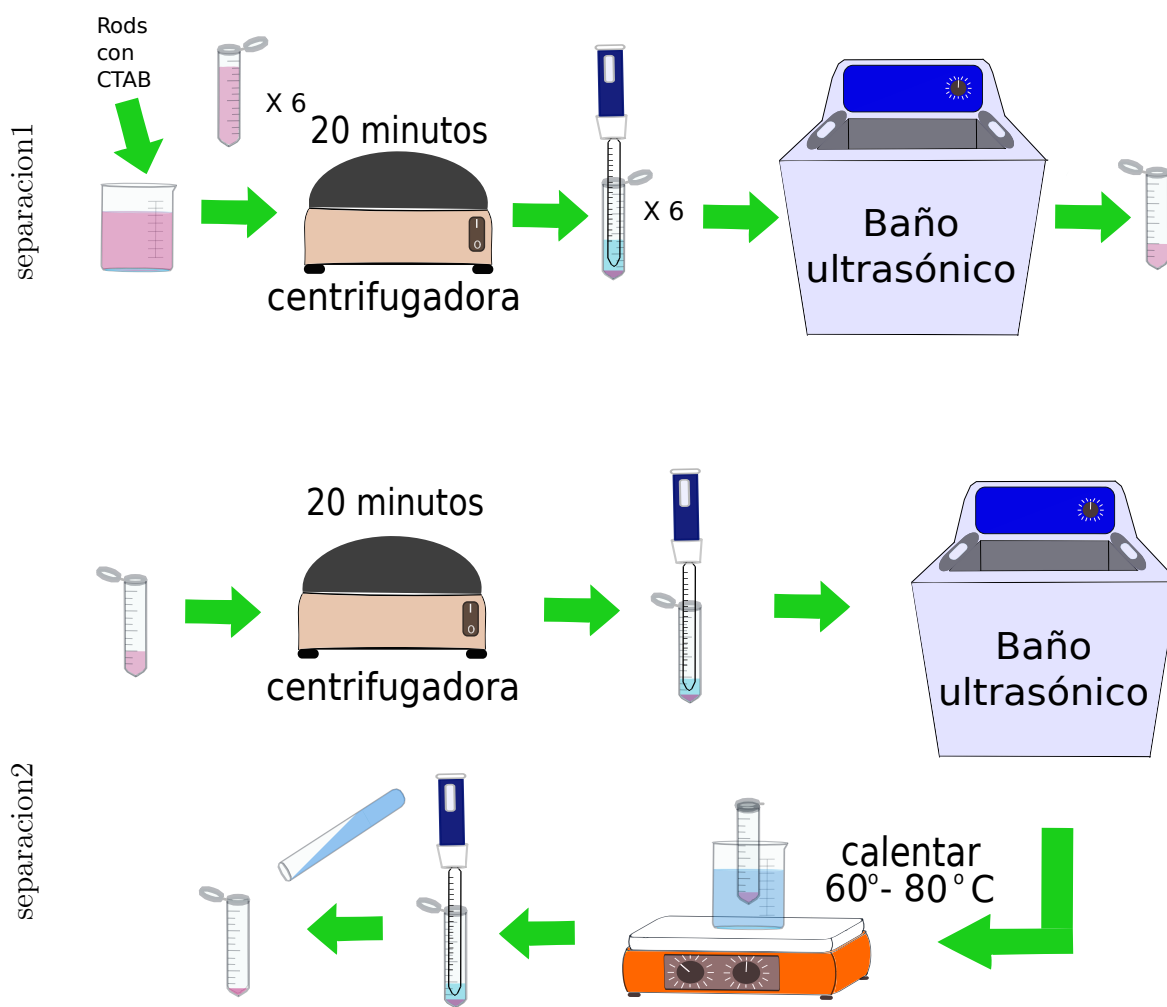


Figura 15. Procedimiento para la separación de nanopartículas con respecto a su forma.

3.4.1 Arreglo experimental para la medición de la absorbancia

Para medir la absorbancia de las nanopartículas se utilizó el dispositivo experimental mostrado en la figura 16, que consta de una fuente de luz blanca que ilumina la muestra, la cantidad de luz que ingresa al sistema está controlado por un diafragma circular. La cantidad de luz que se desea que entre al sistema pasa por una lente con distancia focal f_1 que enfoca la luz en la muestra ubicada a la entrada de la esfera integradora. La esfera integradora colecta la luz transmitida por la muestra y la envía

a un espectrómetro USB4000 por medio de una fibra óptica. El espectrómetro recibe la luz sobre los 3648 pixeles idénticos y la transforma en corrientes que envía a una computadora que interpreta ésta corriente con el software Spectra Suite y produce un espectro correspondiente a la luz transmitida en la muestra. Un segundo diafragma se coloca entre la lente y la muestra para evitar que luz reflejada o proveniente de otra fuente afectara las mediciones de la muestra.

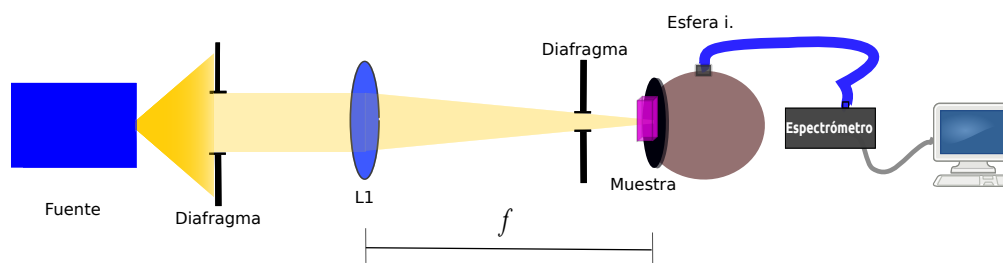


Figura 16. Arreglo experimental para la medición de absorbancia de la muestra.

Utilizando el mismo arreglo de la figura 16 se midió el “*blanco*”, que es la señal de entrada en una cubeta igual a la que se utilizó para medir la muestra con la misma agua que se realizó la síntesis de las muestras. Se midió la corriente de oscuridad para restarla de la señal de la muestra para obtener datos reales. Una vez determinados los parámetros que influyen de manera directa en las mediciones, se tomaron las mediciones de transmitancia de la muestra.

De acuerdo con la ecuación (17) la absorbancia representa la cantidad de luz absorbida por la muestra. Se tomó esta ecuación y se tomó en cuenta la contribución de la corriente de oscuridad a las mediciones de las muestras y *blancos* por tanto, se restó la corriente de oscuridad como se muestra en la ecuación (35):

$$A = -\log \frac{I_t - I_d}{I_0 - I_d} \quad (35)$$

donde I_t es la intensidad de luz transmitida después de pasar por la muestra y llega al detector, I_0 es la intensidad de luz que incide en la muestra e I_d es la intensidad de la corriente de oscuridad de nuestro sistema.

Para el caso de la sección transversal de absorción se utilizó

$$-\frac{\ln \left(\frac{I_t - I_d}{I_b - I_d} \right)}{\eta} = C_a. \quad (36)$$

donde η es el número de nanopartículas por área.

3.4.2 Arreglo experimental para la medición de extinción

Para la medición del espectro de extinción de las nanopartículas se utilizó el arreglo mostrado en la figura 17, que consta de una fuente de luz blanca, la cantidad de luz que incide sobre la muestra es controlada por un diafragma circular. La luz de la lamara que pasa por el diafragma incide sobre una lente que enfoca a una distancia focal f en la cara de una fibra. La muestra es colocada entre la lente $L1$ y la fibra. La fibra envia al espectrómetro la luz transmitida por la muestra.

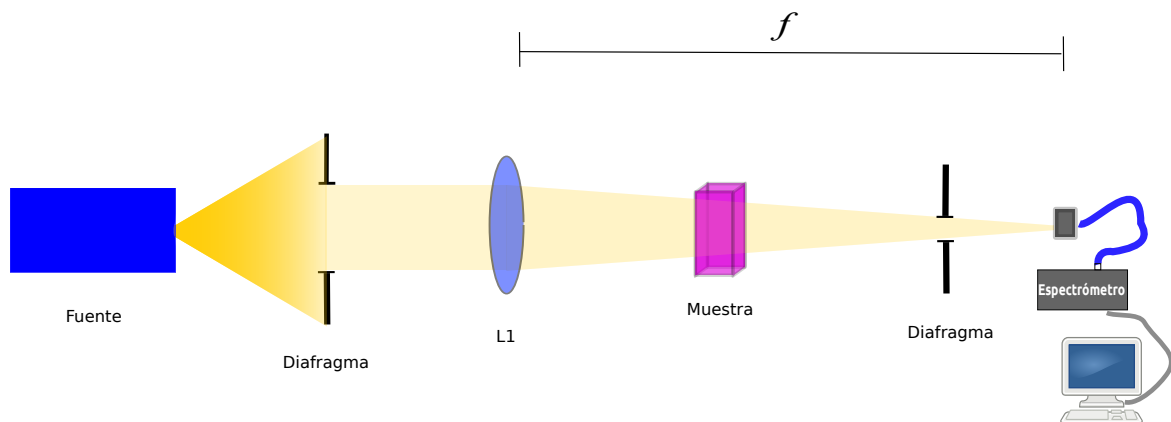


Figura 17. Arreglo experimental para la medición de extinción de la muestra.

Utilizando el arreglo de la figura 17 se midió la corriente de oscuridad, el “blanco” que es la cubeta con agua igual a la que se utilizó para la síntesis y posteriormente se midió la muestra en una cubeta.

De acuerdo con la ecuación (14) la sección transversal de extinción representa la intensidad de luz perdida con relación a la intensidad de entrada al sistema por absorción y esparcimiento de un material, entonces se tiene que

$$I_t = I_0 - I_f, \quad (37)$$

donde I_t es la intensidad de luz transmitida por la muestra, I_0 es la intensidad de la fuente que incide en la muestra e I_f es la intensidad que llega al detector después de pasar por la muestra. Entonces se puede decir que

experimentalmente tomamos la siguiente expresión ya que se debe de tomar en consideración la corriente de oscuridad del sistema

$$-\frac{\ln\left(\frac{I_t - I_d}{I_0 - I_d}\right)}{\eta} = C_e. \quad (38)$$

Donde I_t es la intensidad de la muestra, I_d es la corriente de oscuridad, I_0 es la intensidad base del “blanco” y η es el número de partículas iluminadas por área.

La sección transversal de esparcimiento se puede obtener realizando una resta, ya que la sección transversal de extinción es la suma de las pérdidas por absorción y esparcimiento, entonces se tiene que:

$$C_s = C_e - C_a \quad (39)$$

En nuestro caso no se obtuvo η , por tal motivo los resultados experimentales en este trabajo de las secciones transversales quedan en función de η ; este valor sólo afecta en magnitud nuestras curvas. Esto no nos perjudica ya que nos interesa más el resultado cualitativo de las muestras que el cuantitativo.

Capítulo 4

Resultados y discusión

En este capítulo se presentan los resultados experimentales obtenidos por medio del método Turkevich *et al.* (1951) para la síntesis de nanopartículas esféricas, así como la modificación del pH de las soluciones coloidales de nanopartículas esféricas. También se muestra el conjunto de resultados relacionados con la síntesis de nanobarras basada en el método de crecimiento de semillas (Jana *et al.*, 2001) con las modificaciones reportadas por Pérez-Juste *et al.* (2004). Los resultados experimentales se comparan con los resultados teóricos obtenidos a partir de simulaciones numéricas realizadas con *Mieplot* para las nanopartículas esféricas y *OpenDDA* en C+, desarrollado por Donald J. Mc para las nanobarras.

4.1 Simulaciones numéricas de nanoesferas y nanobarras de oro

Los cálculos numéricos referentes a las propiedades ópticas de nanopartículas esféricas se realizaron con la ayuda del programa *Mieplot*. El programa *Mieplot* debe su nombre a que los resultados que se obtienen están basados en la teoría de Mie (1908) que determina las secciones transversales y coeficientes de absorción, extinción y esparcimiento para partículas esféricas con diámetros menores a las longitudes de onda a las que son expuestas.

En la figura 18 se muestran los resultados numéricos de los valores de la sección transversal en absorción de nanopartículas esféricas de oro de diferentes tamaños suspendidas en agua a temperatura ambiente. Al cambiar el diámetro de las nanopartículas en un rango entre 10 a 30 nm, se presenta un decremento en la magnitud de la sección

transversal de absorción, mas no una modificación en la longitud de onda a la cual se presenta la resonancia del plasmón corresponde a 521.1 nm.

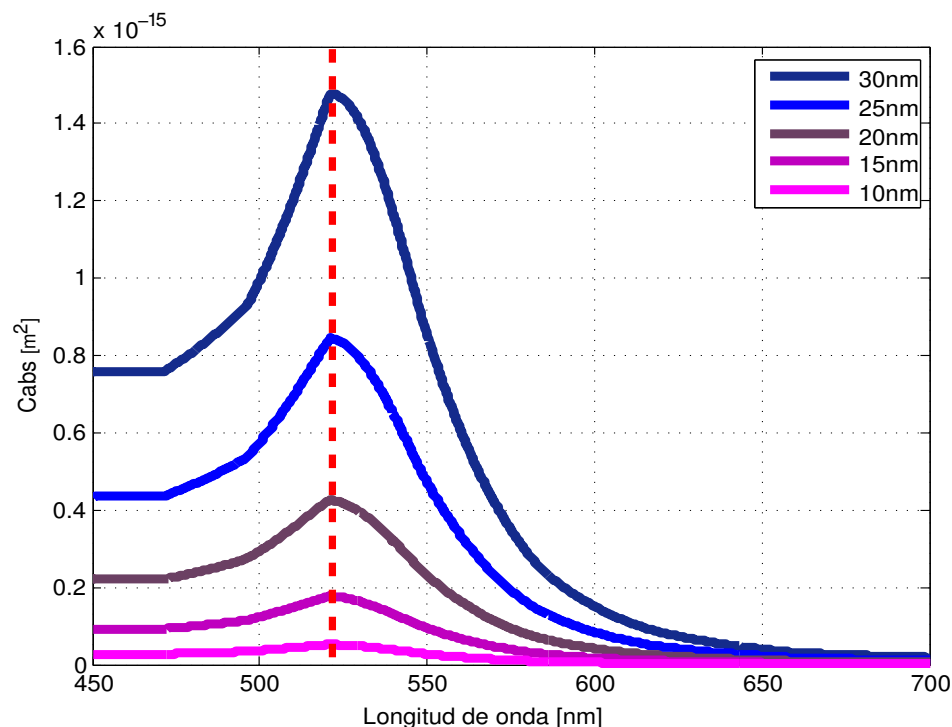


Figura 18. Resultados numéricos de los valores de secciones transversales en absorción de nanopartículas esféricas de oro suspendidas en agua a temperatura ambiente (20°C) con diámetros de 30, 25, 20, 15 y 10 nm.

Se realizó el cálculo numérico de las secciones transversales de extinción y esparcimiento que se ilustran en la figura 19. Las nanopartículas esféricas contempladas en este cálculo tienen diámetros en el rango de 10 a 30 nm. Se puede apreciar en la figura 18 que representa la sección transversal de absorción una semejanza notable comparada con la figura 19a que representa la de sección transversal de extinción. Una de las semejanzas radica en la longitud de onda a la cual se encuentra el pico resonante, la segunda semejanza es referente a la amplitud, que podemos decir que son prácticamente iguales. En la figura 19b se muestra el esparcimiento, y de acuerdo a la relación entre absorción y extinción se aprecia que la diferencia es prácticamente insignificante con respecto a

las magnitudes de las secciones transversales de nanopartículas con un diámetro de 30 nm, puesto que la magnitud de las secciones transversales de esparcimiento son dos ordenes de magnitud inferiores a las secciones transversales de extinción. El resultado anterior se debe en gran medida a que las nanopartículas de estas dimensiones casi no esparcen luz.

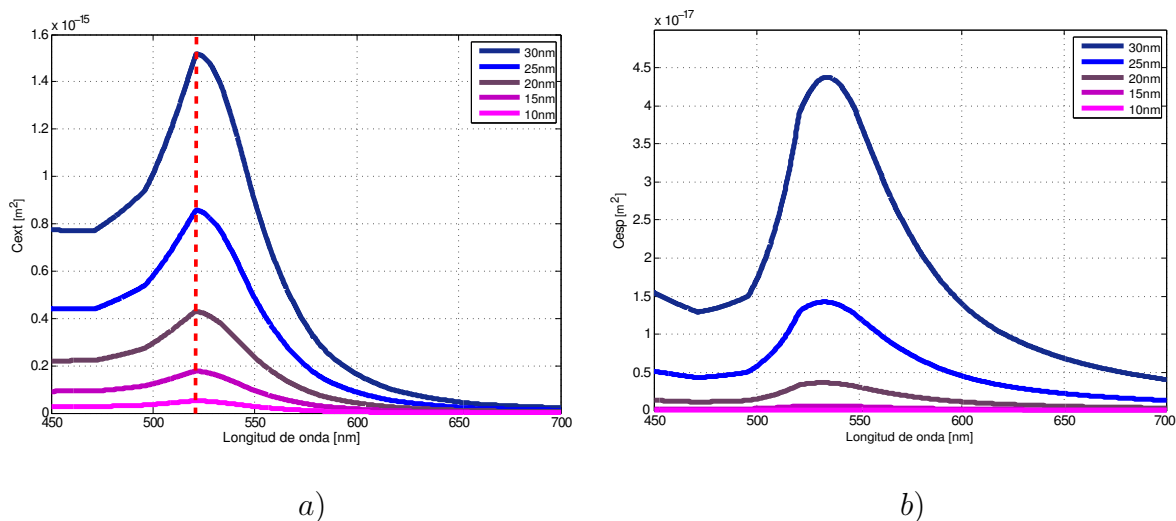


Figura 19. Resultados numéricos de los valores de secciones transversales de nanopartículas esféricas de oro suspendidas en agua a temperatura ambiente (20°C) con diámetros de 30, 25, 20, 15 y 10 nm. a) Extinción de nanopartículas. b) Esparcimiento de nanopartículas.

De la misma manera que el caso anterior se realizó el cálculo numérico de la sección transversal de absorción de nanopartículas esféricas de oro con diámetro en el rango de entre 30 y 70 nm, cuyas gráficas se muestran en la figura 20. En la figura 20a se observa que para los casos en que las nanopartículas exceden los 40 nm de diámetro se presenta un corrimiento de la longitud de onda a la cual se ubica el máximo que corresponde a la resonancia del plasmón, que va desde 521.1 nm a 538.9 nm. En la parte derecha de la figura 20a se muestra el cambio de la longitud de onda a la que se encuentra el plasmón en función del diámetro de las nanopartículas. Se puede apreciar en la figura 20b que corresponde a la sección transversal de extinción que existe un pequeño corrimiento en la posición de la resonancia del plasmón. En este par de gráficas se observa que

la respuesta en extinción es diferente a la de absorción, destaca la diferencia en el corrimiento en la resonancia del plasmón, que va de 521.1 nm a 543.7 nm. En la figura 20c se observa contribución en esparcimiento de las nanopartículas debido a los diámetros de las nanopartículas siendo comparables con una fracción de la longitud de onda.

Ya que las nanopartículas esféricas que se utilizaron como semillas para el crecimiento de nanobarras cuentan con diámetros menores a 10nm, se realizaron los cálculos numéricos de nanopartículas de diámetros de 1 nm hasta 10 nm. La figura 21 muestra los resultados numéricos de los valores de la sección transversal en absorción, extinción y esparcimiento de nanopartículas esféricas de oro para diferentes tamaños en este rango suspendidas en agua a temperatura ambiente.

Se puede notar que aunque los diámetros de las nanopartículas sean tan pequeños, se presenta el mismo comportamiento que en nanopartículas de entre 10 y 30 nm, donde hay un decremento en la magnitud de las secciones transversales de absorción y extinción conforme disminuye su diámetro. Vale la pena notar que tampoco presentan esparcimiento significativo y el plasmón se encuentra en 521.1 nm, como corresponde a nanopartículas menores de 30 nm de diámetro.

Como fue mencionado en el capítulo 2 de este trabajo, el espectro de absorción de una nanobarra presenta dos líneas de absorción que corresponden a dos tipos de resonancia a lo largo de cada eje. El primer pico que se encuentra alrededor de los 520 nm es el resultado de la interacción del campo eléctrico con el eje más corto de la nanobarra denominado pico transversal. A su vez, este campo interactúa con el eje más largo de la nanobarra generando el segundo pico denominado pico longitudinal. Este pico longitudinal está vinculado con la relación entre el largo y lo ancho de la nanobarra (Aspect Ratio $AR = \text{longitud}/\text{ancho}$).

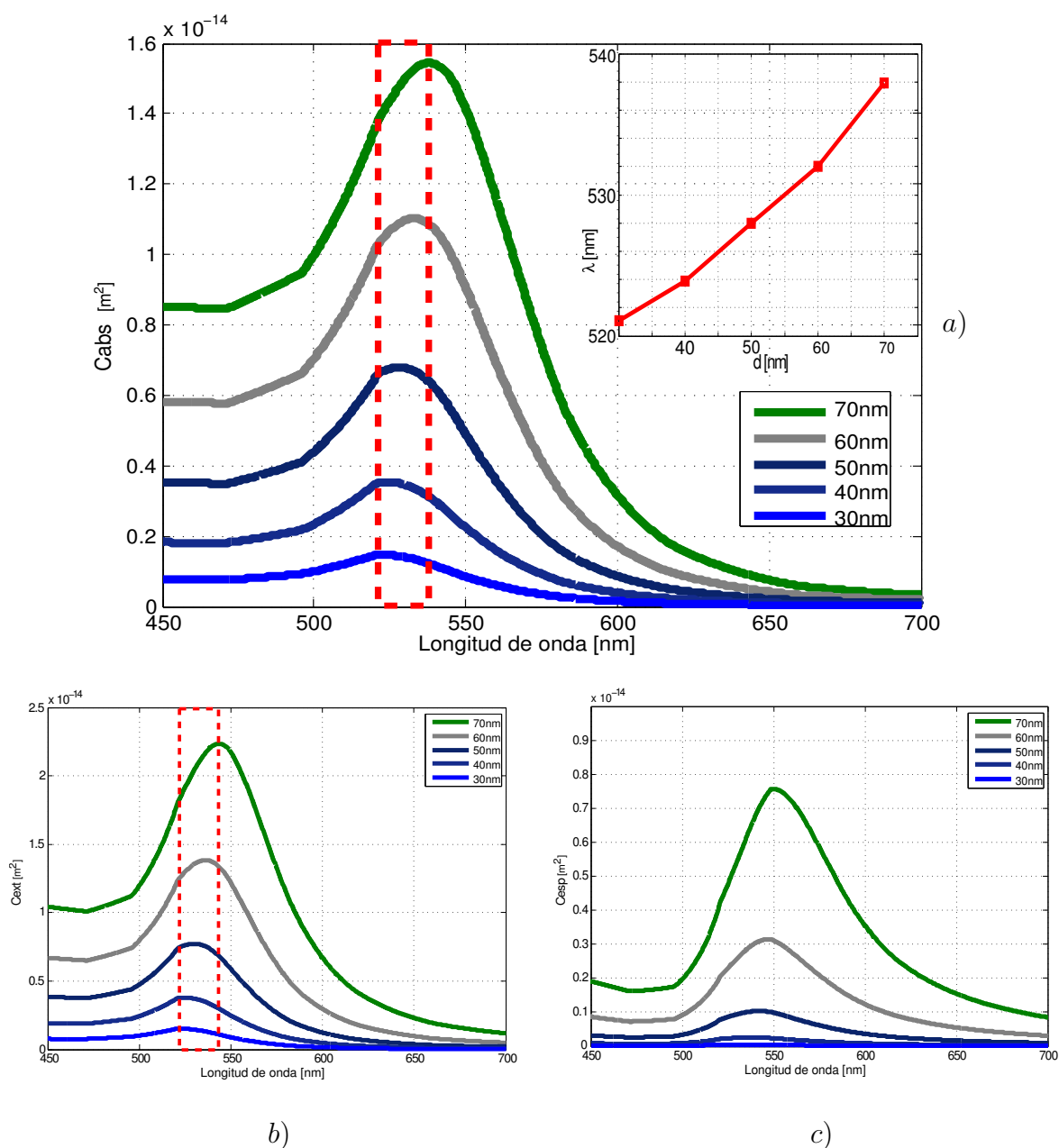


Figura 20. Resultados numéricos de secciones transversales de nanopartículas esféricas de oro suspendidas en agua a temperatura ambiente (20°C) con diámetros de 70, 60, 50, 40 y 30 nm. a) Absorción. b) Extinción. c) Esparcimiento.

Los cálculos numéricos referentes a las propiedades ópticas de los nanobarras se realizaron mediante la implementación del programa OpenDDA. Este programa utiliza el método de aproximación de dipolos discretos (DDA), pudiendo determinar las secciones transversales y coeficientes de absorción, extinción y esparcimiento entre otros

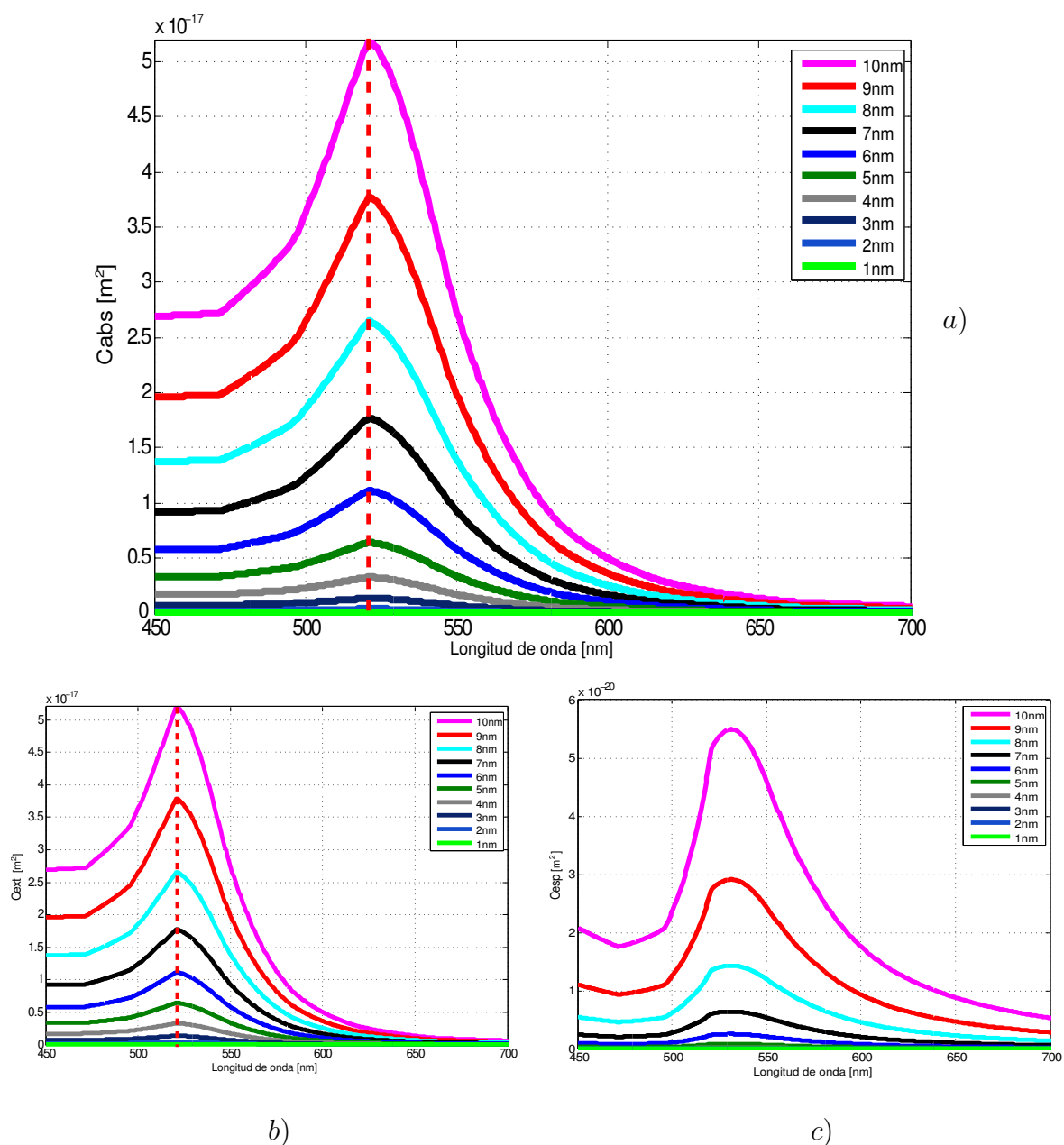


Figura 21. Resultados numéricos de secciones transversales de nanopartículas esféricas de oro suspendidas en agua a temperatura ambiente (20°C) con diámetros de 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 y 10 nm. a) Absorción. b) Extinción. c) Esparcimiento.

parámetros, de nanopartículas que presentan distintas geometrías.

En la figura 22 se presenta el resultado numérico de la simulación de nanobarras con AR de 2.65, 3.85 y 4.57 respectivamente. Se puede observar que conforme aumenta el AR, el pico de absorción longitudinal de las nanobarras es desplazado de la región

del visible hacia el infrarrojo cercano; mientras que el pico transversal de absorción se mantiene en la misma posición, alrededor de los 520 nm ya que la sección transversal de una nanobarra es esférica y presenta las mismas características ópticas que las nanopartículas esféricas mencionadas anteriormente.

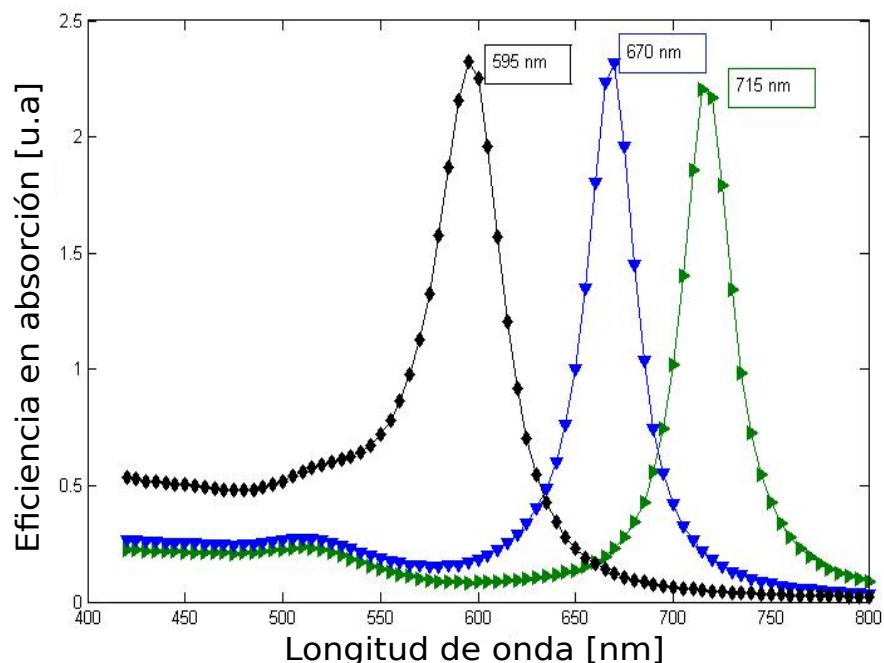


Figura 22. Resultados numéricos de la eficiencia en absorción de nanobarras de oro con AR= 2.65 (línea negra), 3.85 (línea azul) y 4.57 (línea verde). Se utilizó la constante dieléctrica del oro de Johnson y Christy(1972).

En la figura 23 se presenta el cambio de la posición en longitud de onda del pico longitudinal de absorción, con respecto al aspect ratio de las nanobarras calculado numéricamente. Se puede observar que la dependencia entre estos dos parámetros es lineal, esto quiere decir que, conforme se aumenta la relación entre el largo y el ancho de una nanobarra, la posición del pico longitudinal de absorción se presentará a longitudes de onda mayores.

A continuación se describen los resultados experimentales de los parámetros discu-

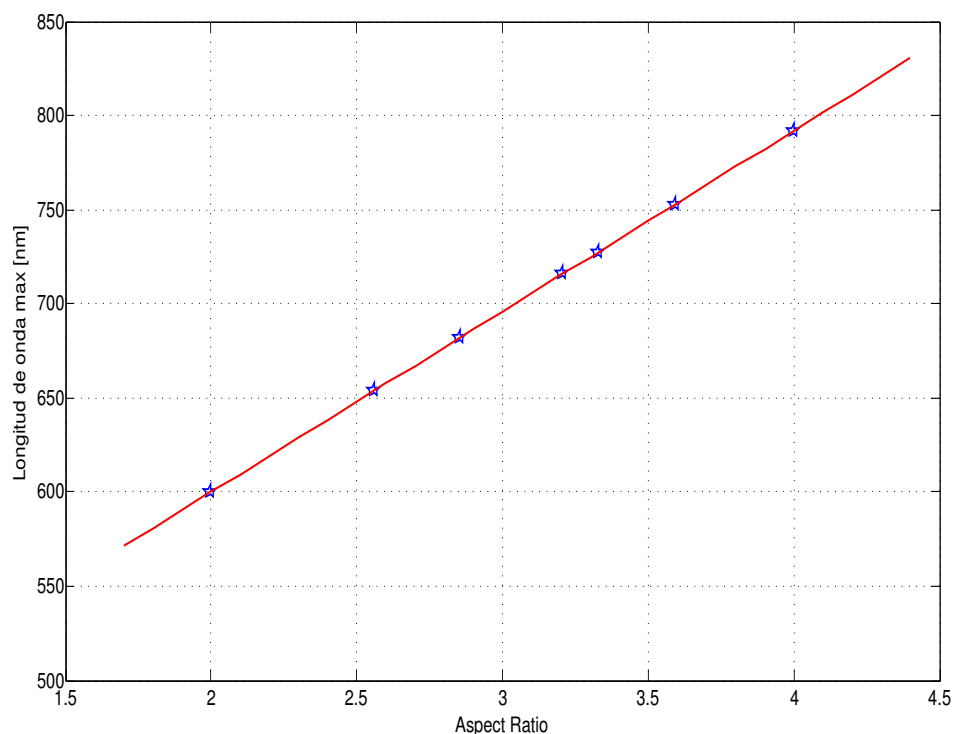


Figura 23. Cálculo numérico del cambio de posición del pico longitudinal dependiendo de su AR. (estrella azul) y el ajuste correspondiente (línea recta roja).

tidos en esta sección y posteriormente se comparan.

4.2 Mediciones de nanoesferas y nanobarras

Las nanopartículas sintetizadas en nuestro trabajo pueden ser identificadas por curvas de absorbancia, para determinar la presencia de nanopartículas y estimar su tamaño empleamos un arreglo óptico que provee de dicha información a través de la ubicación de los picos de absorbancia. En la figura 24 se presenta el resultado experimental de la absorbancia de nanopartículas esféricas sintetizadas por medio del método de reducción química de Turkevich. La figura indica que la longitud de onda a la cual se encuentra localizado el plasmón de esta muestra, coincide con la longitud de onda teórica del plasmón que presentan las nanopartículas esféricas de oro con diámetros menores a

30 nm, cuyos resultados determinaron que es $\lambda = 521.1$ nm. Cabe destacar la calidad de la gráfica obtenida, que podemos percibir gracias a la intensidad del plasmón muy bien definido en $\lambda = 521.1$ nm, adicionalmente se aprecia que el resto de la curva es suave, por lo que podemos inferir que los diámetros de las nanopartículas son bastante homogéneos, ya que si el tamaño de las nanopartículas no es homogéneo se presenta un ensanchamiento del plasmón.

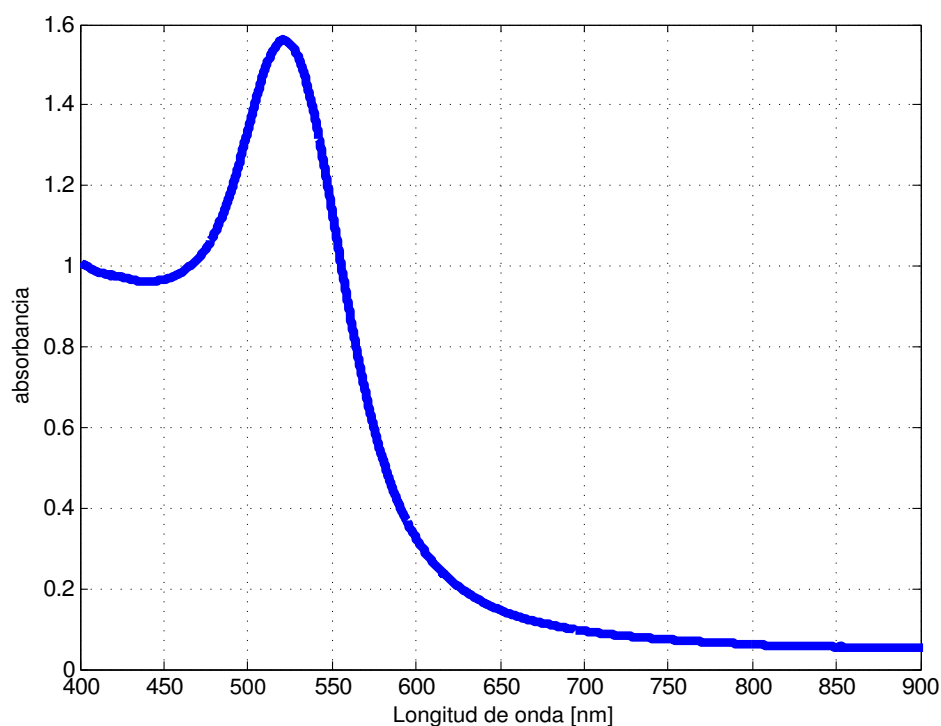


Figura 24. Absorbanza de nanopartículas esféricas elaboradas por el método de Turkevich.

Una vez que las nanopartículas esféricas de oro fueron sintetizadas por el método de Turkevich se dividieron varias muestras, agregando a cada una diferentes cantidades de HCl, para estudiar el efecto del pH en las nanopartículas. Las cantidades de HCl agregadas a cada muestra se mencionan en la tabla 2.

Es sabido que la absorción de las nanopartículas está en función del pH, en la figura 25a se observa que conforme el pH disminuye, la absorción también se reduce, debido a

que el cambio de pH modifica el diámetro de las partículas aunque no así su geometría. La línea negra de cada gráfica de la figura 25 que representa la muestra con pH de 3.190, muestra un comportamiento diferente al resto, debido a que a valores de pH menores de 3, las nanopartículas son menos estables y tienden a aglomerarse en arreglo amorfo, interactuando con la luz de una manera inesperada. Cabe recordar que la respuesta teórica tanto de absorción (figura 25a) como de extinción (figura 25b) para partículas de diámetros menores a 30 nm deben ser iguales y por lo tanto prácticamente no debe haber esparcimiento (figura 25c).

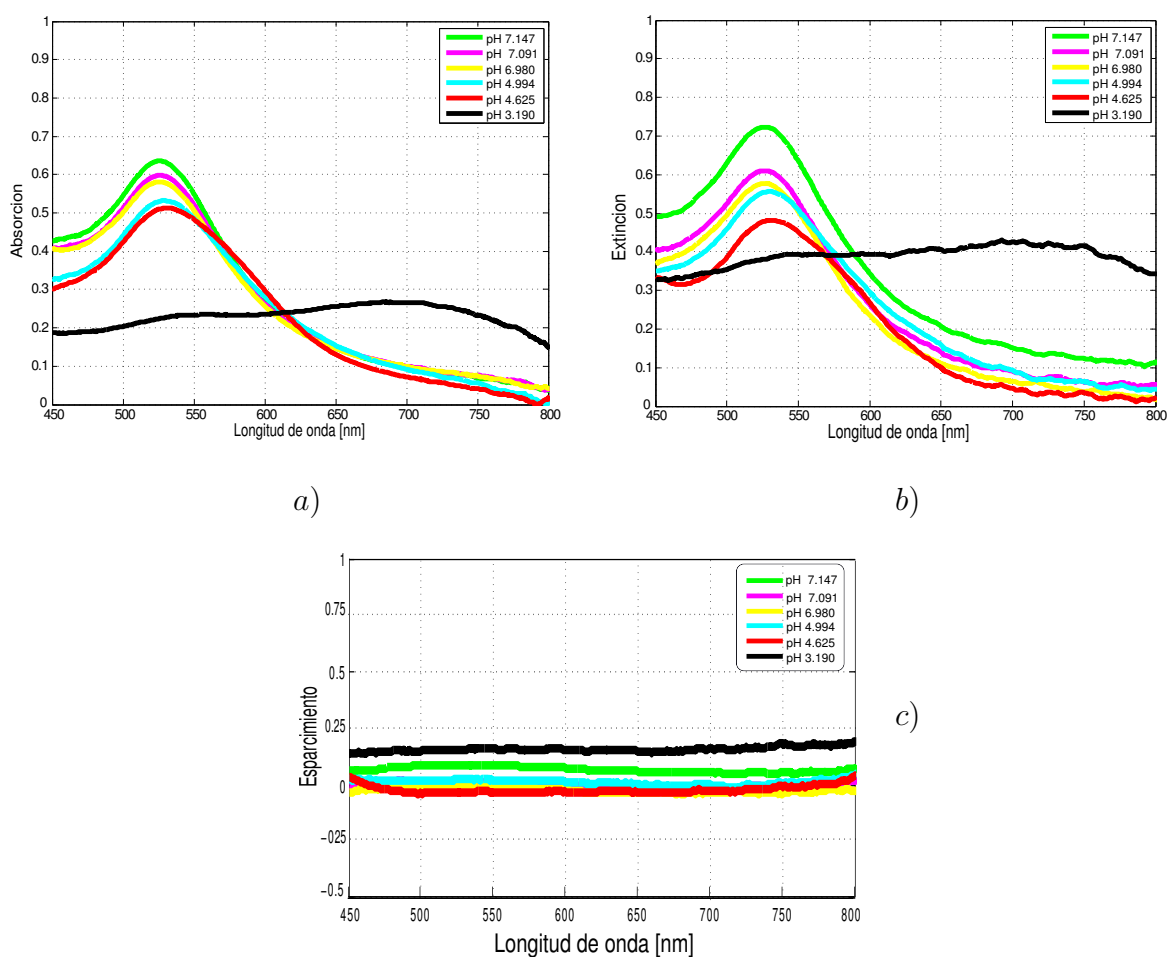
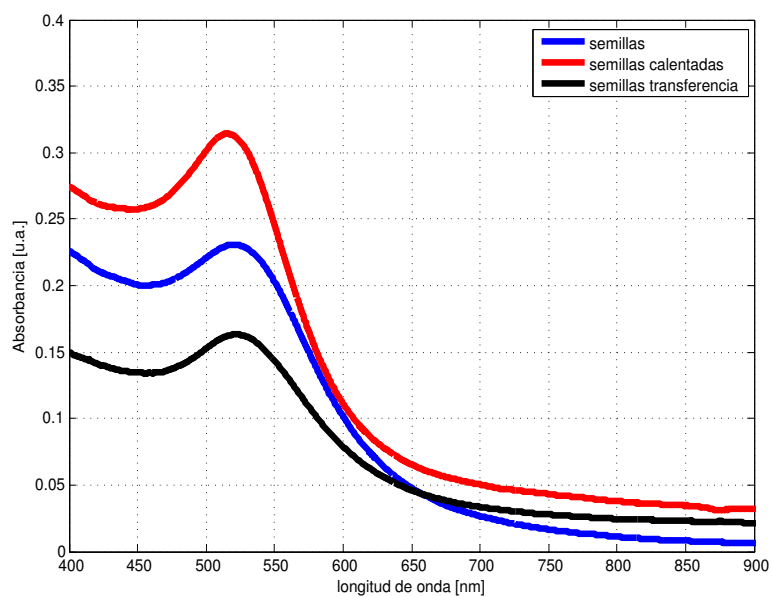


Figura 25. a) Absorción de nanopartículas con diferente pH. b) Extinción de nanopartículas con diferente pH. c) Esparcimiento de nanopartículas con diferente pH.

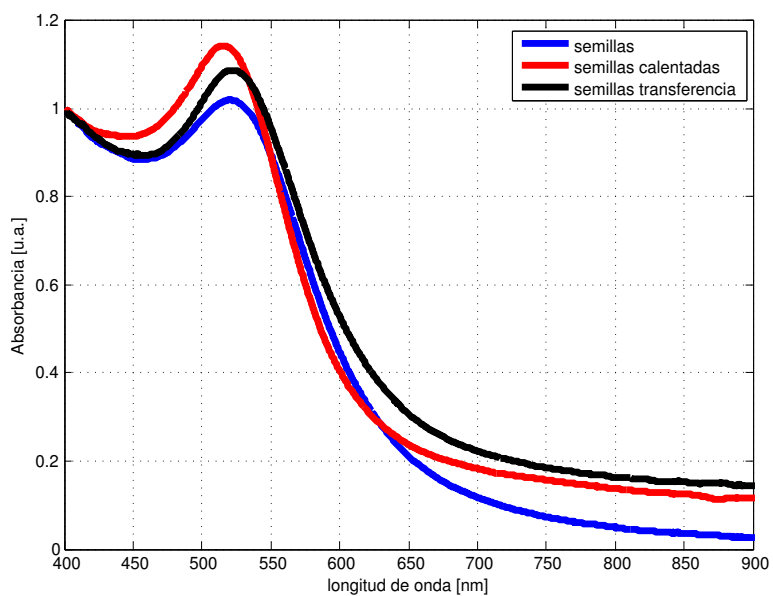
Las semillas empleadas para la síntesis de nanobarras presentan propiedades ópticas

importantes, en nuestro trabajo estamos interesados principalmente en medir la absorbancia para identificar las propiedades físicas de las semillas, particularmente su distribución en tamaño. La figura 26 muestra dos gráficas experimentales de absorbancia de las semillas en cada etapa de la fabricación. La diferencia entre las gráficas nos da información de cambios que sufre la distribución de tamaños de semillas durante cada proceso. La línea azul representa la primera etapa de las semillas que consta de la síntesis de las semillas, se preparó una solución de $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ y NaBH_4 . La línea roja representa la segunda etapa de las semillas, que consiste en incrementar la temperatura de la solución desde temperatura ambiente (20°C) hasta alcanzar entre 40° y 45°C con agitación moderada constante durante 15 minutos. El incremento de la temperatura facilita que el NaBH_4 reaccione con el agua y de esta manera se elimine el exceso de este reductor. La línea negra representa la tercera etapa de las semillas que corresponde a la posterior transferencia a CTAB. Estas últimas fueron utilizadas en la etapa de crecimiento.

Al comparar las gráficas de las mediciones, se puede apreciar que la absorbancia de las semillas sintetizadas (línea azul) al compararla con la absorbancia de las semillas calentadas (línea roja) son diferentes en la intensidad del pico. Cuando graficamos (figura 26a) no es muy evidente, sin embargo en las gráficas normalizadas (26b) se aprecia que la altura del pico azul es menor a la del pico rojo. Éste resultado indica la presencia de un pico en $\lambda = 400$ nm que representa el Au^0 (cantidad de oro) por su pico característico alrededor de 400nm. Se normalizaron las gráficas para obtener información de la concentración de Au. El incremento de temperatura disminuye la cantidad de agua, mientras que la cantidad de Au^0 permaneció constante, por lo tanto aumentó su concentración y como resultado la altura de la curva azul en las gráficas normalizadas es menor. La curva negra correspondiente a la absorbancia de las semillas



(a) Medidas



(b) Normalizadas

Figura 26. a) Absorbancia de semillas experimentales sintetizadas, semillas calentadas (40° y 45°C) y semillas de la transferencia. b) Curvas de semillas experimentales normalizadas a su valor correspondiente a 400.2 nm.

transferidas a CTAB muestra el efecto producido por la disminución de concentración debido al aumento de volumen de disolvente. En la gráfica se aprecia que la intensidad del pico disminuyó a la mitad respecto a la curva roja. Se preparó la solución de crecimiento, a la cual se le agregaron las semillas previamente sintetizadas y transferidas para dar paso a la formación de nanobarras.

En la figura 27 se muestran dos curvas que representan la absorbancia de las semillas (azul) utilizadas para el crecimiento de nanobarras y la absorbancia de la solución coloidal que contiene nanobarras (negra) sintetizada en nuestro laboratorio. La curva azul muestra la absorbancia de las semillas que se emplearon para el crecimiento de los nanobarras. La longitud de onda a la cual se ubica el máximo de absorción se encuentra en $\lambda = 521.1\text{nm}$ y que se espera que el pico conocido como transversal de una muestra pura de nanobarras coincida con éste pico. La curva negra de la figura 27 muestra dos máximos de absorción, los picos son característicos de la presencia de nanobarras en la solución. En una muestra pura de nanobarras, la altura del pico conocido como transversal es de menor magnitud que el segundo pico, que se conoce como longitudinal. La absorbancia de nuestra muestra presenta una magnitud invertida respecto a la esperada, el pico longitudinal ($\lambda = 642.8\text{ nm}$) es de menor magnitud al pico transversal. La posición del pico longitudinal depende a la proporción que existe entre el diámetro y la longitud de la nanobarra. Además, la posición del pico transversal ($\lambda = 535.2\text{ nm}$) se encuentra desplazado respecto a la posición del pico de absorbancia de las semillas.

El desplazamiento de la posición del pico transversal respecto a la posición del pico de las semillas y diferencia de alturas entre los pico transversal y longitudinal sugieren la presencia de nanopartículas con diferentes geometrías y tamaños, como nanobarras, nanoesferas con diámetros mayores a 30nm y nanoplatos. La evolución de la morfología

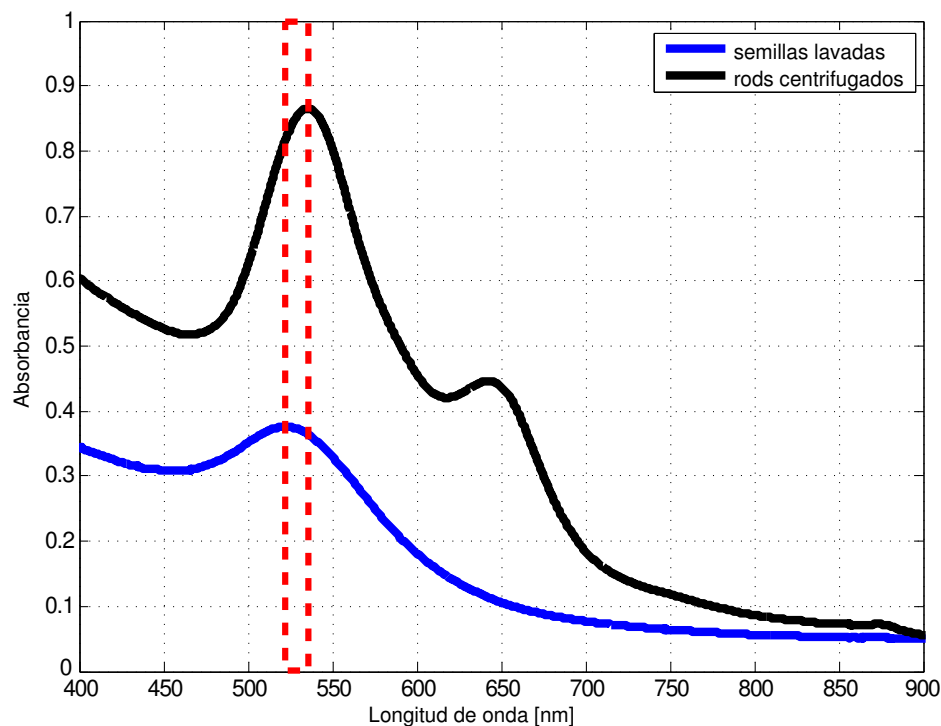


Figura 27. Comparación de pico de absorción de las semillas experimentales (línea azul) con el pico transversal de los nanobarras centrifugados (línea negra).

de las nanopartículas depende de varios factores sistemáticos, por lo que la presencia de nanopartículas de diferentes formas en la solución final, prácticamente no puede evitarse. Es por eso que existen algunas técnicas tanto físicas como químicas para la separación de nanopartículas por su morfología.

Para corroborar la presencia de nanopartículas de diferentes formas y tamaños, se prepararon muestras para analizarlas en el TEM. Las imágenes del TEM se muestran en la columna izquierda de la figura 28 y exhiben la presencia de varias especies de nanopartículas. Se realizó un estudio estadístico con varias imágenes tomadas en el TEM, los resultados se muestran en la columna derecha de la figura 28.

La figura 28b muestra, la frecuencia de diámetros de nanobarras que van de 20 nm hasta 40 nm aproximadamente (barras rojas), así como la frecuencia con la cual se encontraron nanobarras con longitudes de 52 nm a 117.96 nm (barras azules). A partir

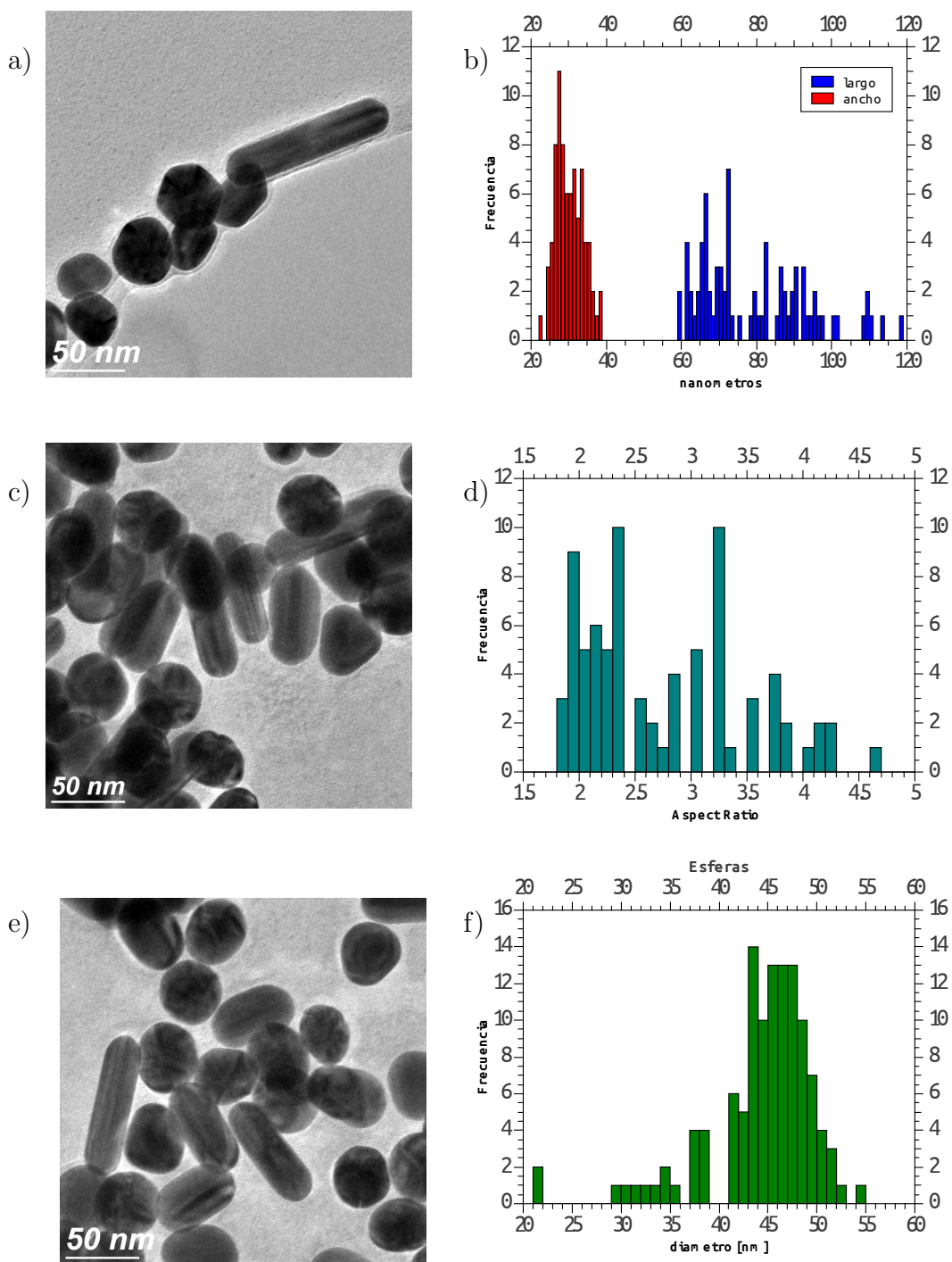


Figura 28. a), c) y e) Imágenes de la muestra obtenida en el TEM. b) Frecuencia de diámetros de nanobarras (barras rojas), frecuencia de longitudes de nanobarras (barras azules). d) Frecuencia de nanobarras por AR. f) Frecuencia de nanoesferas por diámetro.

de las imágenes obtenidas por el TEM, pudimos obtener la frecuencia estadística de la proporción entre diámetro y longitud de los nanobarras (figura 28d). Se determinó que el diámetro promedio es de 29.69nm, mientras que la longitud promedio fue de 78.96nm. La proporción entre éstos dos parámetros está determinada por longitud/anchura y para nuestra muestra es de 2.73.

En las imágenes obtenidas en el TEM se observa que las geometrías predominantes son los nanobarras y las nanoesferas, por tal motivo también se analizaron los diámetros de las esferas encontradas en la muestra (figura 28f) y se observaron nanoesferas con diámetros de entre 21 y 54 nm teniendo un diámetro promedio de 43.84 nm.

El tamaño experimental de las semillas concuerda de manera sustancial con el tamaño teórico simulado para el caso de diámetros menores a 30 nm. En los cálculos numéricos se determinó que en nanopartículas mayores a 30 nm existe un corrimiento en la longitud de onda del pico de absorbancia, que corresponde a la longitud de onda a la cual entra en resonancia el plasmón. Con los cálculos numéricos y las imágenes obtenidas en el TEM se comprobó que se presenta un crecimiento de nanopartículas esféricas (de un diámetro de 44nm en promedio) que contribuyen en la gráfica presentando un efecto de corrimiento del pico transversal de absorción debido a una contribución de estas esferas crecidas que se manifiesta en la cantidad de luz absorbida.

Con los datos de las imágenes obtenidas por TEM, se realizó el cálculo numérico de nanoesferas y nanobarras con las dimensiones que presentaron las nanopartículas en nuestra muestra, y la suma de la contribución de cada una de estas, para así comparar esta suma de contribuciones con la respuesta en absorbancia obtenida de nuestra muestra. En la figura 29 se presentan la suma de contribuciones de nanoesferas y nanobarras calculada numéricamente, a partir de los valores experimentales (línea roja) y la respuesta en absorbancia de nuestra muestra (línea negra). Comparando cualitativa-

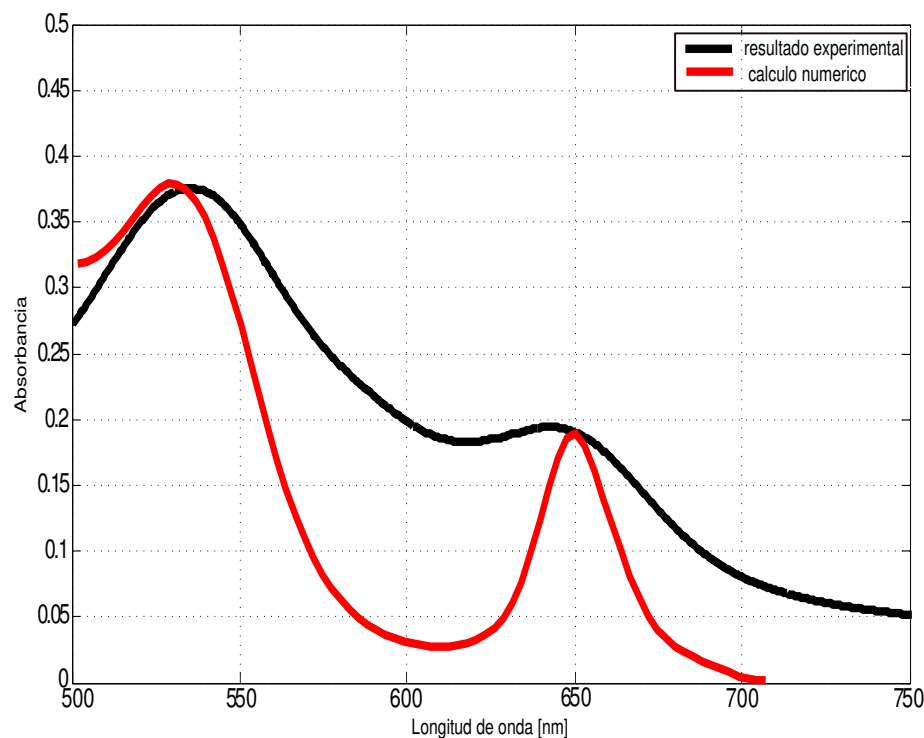


Figura 29. Cálculo numérico basado en datos experimentales de nanobarras y nanoesferas (línea roja). Respuesta en absorbancia de nuestra muestra (línea negra).

mente el cálculo numérico y el resultado experimental, se puede observar que la posición de los picos transversales y longitudinales de los cálculos numéricos concuerdan con los picos de absorbancia de nuestra muestra.

Las diferencias que existen entre la curva numérica y la experimental, se debe a la contribución de nanopartículas con otro tipo de geometrías, como triángulos y hexágonos que se encuentran presentes en nuestra muestra en menor cantidad que las nanoesferas y nanobarras, así como a variaciones en el tamaño de nuestras nanopartículas.

Para obtener solamente el tipo de morfología deseado, algunos autores (Akbulut *et al.*, 2012) sugieren la centrifugación como método de separación de nanopartículas por su morfología. Empleamos éste método sometiendo nuestra muestra a una centrifugación de 6000 rpm. En la figura 30 se muestra en color turquesa la absorbancia de nanobarras. Mientras que la curva verde representa la absorbancia de los mismos

nanobarras pero después de ser centrifugados. En esta gráfica se puede apreciar que el efecto neto del proceso de centrifugado no modifica sustancialmente las gráficas.

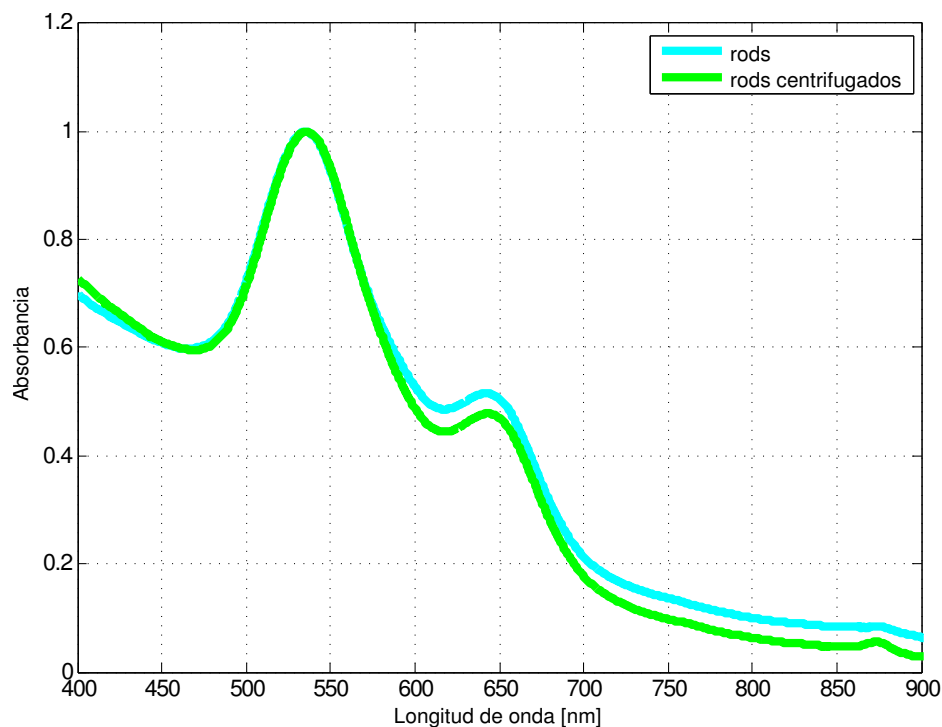


Figura 30. Absorbancia de nanobarras antes (línea turquesa) y después de ser centrifugados (línea verde) a temperatura ambiente (20°C).

El proceso de separación a partir de la variación de velocidades de centrifugado resulta ser un estudio empírico y la exploración de éste parámetro, se ha descrito en la literatura sin un proceso sistemático, dificultando la implementación de ésta técnica en nuestro laboratorio.

En el laboratorio se implementaron otras técnicas para la separación de nanopartículas por su morfología, basadas en métodos químicos reportados en la literatura (Park et al., 2010). Nuestra implementación resultó poco exitosa debido al reducido volumen de las muestras.

Capítulo 5

Conclusiones

La idea de este trabajo de tesis era principalmente la obtención de nanopartículas por síntesis química y la caracterización óptica de las muestras. Esto se llevó a cabo por primera vez en nuestro laboratorio con la obtención de soluciones coloidales que contienen nanopartículas esféricas y nanobarras de oro, en base a los métodos de síntesis de Turkevich y por crecimiento de semillas de Jana, respectivamente.

- Para la caracterización óptica de las soluciones coloidales se montaron dos arreglos experimentales.
 - El primer arreglo nos permitió conocer el comportamiento característico de las nanopartículas relacionado a la absorción de luz dependiendo de su composición, tamaño y forma. Su implementación fue satisfactoria y cumple con la función de un espectrómetro comercial.
 - El segundo arreglo se utilizó para conocer las pérdidas que se tienen por absorción y esparcimiento de las nanopartículas. Una vez obtenidos los datos sobre absorción, extinción y esparcimiento de las nanopartículas esféricas se cotejaron dichos datos con los cálculos numéricos realizados previamente. Con esto se pudo concluir que la síntesis de nuestras nanopartículas se realizó satisfactoriamente ya que los resultados experimentales concuerdan con los resultados de los cálculos numéricos.
- Posteriormente a la síntesis de nanopartículas esféricas se realizó el cambio de pH de las soluciones coloidales en nanopartículas afecta primordialmente el tamaño

de las nanopartículas, esto se observa al realizar el cambio a valores de pH menores que el inicial (comúnmente pH 7). A valores de pH mayores no se tienen cambios significativos en el tamaño. Se observó que a valores de pH menores que 3 las partículas no son estables y se aglomeran formando flóculos que tienden a depositarse en el fondo del recipiente.

- En la síntesis de nanobarras es importante monitorear el proceso de elaboración de las semillas que se utilizarán para el crecimiento. El crecimiento de las nanobarras depende en gran medida de la calidad de las semillas. Las semillas son más estables si se realiza la transferencia a CTAB que si se dejan solo en citrato de sodio. Es mejor utilizar las semillas recién hechas ya que puede que aún sean estables después de unas semanas pero no son funcionales para el crecimiento.
- La elaboración de nanobarras en base al método de crecimiento de semillas de Jana con las modificaciones reportadas por Pérez- Juste tuvo resultados favorables ya que se obtuvieron soluciones coloidales que, por medio de el espectro de absorción y de imágenes tomadas en un TEM se corroboró la presencia de nanobarras de 78 nm, así como nanoesferas de alrededor de 44 nm.
- Se realizaron los cálculos numéricos para realizar la simulación de nanoesferas y nanobarras para realizar la comparación cualitativa de estas con los resultados experimentales, con lo cual se corroboró la geometría, tamaño y características ópticas de nuestras muestras.
- Para la separación de nanopartículas por formas se implementaron dos técnicas, una de ellas fue la separación por centrifugación de la muestra pero no se obtuvo un resultado significativo ya que para esta técnica se puede tener un resultado

favorable si se cuenta con una centrifugadora donde se puede controlar las revoluciones por minuto a las cuales se somete la muestra. Otra técnica fue la separación química pero esta implementación resultó poco exitosa debido al reducido volumen de las muestras que dificultó el procedimiento.

- A partir de estas técnicas de separación, se puede realizar trabajo a futuro del estudio y realización de la separación de nanopartículas con respecto a su tamaño y geometría por métodos químicos y centrifugación. Así como la síntesis de nanopartículas con geometrías distintas a las elaboradas en este trabajo como estrellas, cubos, triángulos.

Referencias bibliográficas

- (2009). *Jeol JEM 2010 Training Transmission Electron Microscope, User Manual*. Massachusetts Institute of Technology.
- Akbulut, O., Mace, C. R., Martinez, R. V., Kumar, A. A., Nie, Z., Patton, M. R., y Whitesides, G. M. (2012). Separation of nanoparticles in aqueous multiphase systems through centrifugation. *Nano Letters*, **12**(8): 4060–4064.
- Baldini, F. y Giannetti, A. (2005). Optical chemical and biochemical sensors: new trends. En *OPTO-Ireland*, páginas 485–499. International Society for Optics and Photonics.
- de Abajo, F. G. y Howie, A. (2002). Retarded field calculation of electron energy loss in inhomogeneous dielectrics. *Physical Review B*, **65**(11): 115418.
- DeVoe, H. (1964). Optical properties of molecular aggregates. i. classical model of electronic absorption and refraction. *The Journal of Chemical Physics*, **41**: 393–400.
- Draine, B. T. (1988). The discrete-dipole approximation and its application to interstellar graphite grains. *The Astrophysical Journal*, **333**: 848–872.
- Faraday, M. (1857). The bakerian lecture: experimental relations of gold (and other metals) to light. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, **147**: 145–181.
- Jana, N. R., Gearheart, L., y Murphy, C. J. (2001). Wet chemical synthesis of high aspect ratio cylindrical gold nanorods. *The Journal of Physical Chemistry B*, **105**(19): 4065–4067.
- Kirk, J. T. O. (1994). *Light and photosynthesis in aquatic ecosystems*. Cambridge University Press.
- Lien, N. T. H., Hoa, V. X., Duong, V. T. T., Tinh, N. V., y Nhung, T. H. (2011). Synthesis and optical properties of colloidal gold nanoparticles for biomedical applications. *Communications in Physics*, **21**(1): 63–69.
- Maier, S. A. (2007). *Plasmonics: fundamentals and applications*. Springer.
- Maxwell, J. C. (1865). A dynamical theory of the electromagnetic field. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, **155**: 459–512.
- Mie, G. (1908). Contributions to the optics of turbid media, particularly of colloidal metal solutions. *Ann. Phys.*, **25**(3): 377–445.

- Mohammad Alkilany, A. (2010). *Molecular engineering of gold nanorod surfaces: Towards improved physical properties and understanding nanoparticle-cell interactions*. Tesis de doctorado, University of Illinois at Urbana-Champaign.
- Murphy, C. J., Sau, T. K., Gole, A. M., Orendorff, C. J., Gao, J., Gou, L., Hunyadi, S. E., y Li, T. (2005). Anisotropic metal nanoparticles: synthesis, assembly, and optical applications. *The Journal of Physical Chemistry B*, **109**(29): 13857–13870.
- Novotny, L. y Hecht, B. (2012). *Principles of nano-optics*. Cambridge university press.
- Park, K., Koerner, H., y Vaia, R. A. (2010). Depletion-induced shape and size selection of gold nanoparticles. *Nano letters*, **10**(4): 1433–1439.
- Patungwasa, W. y Hodak, J. H. (2008). pH tunable morphology of the gold nanoparticles produced by citrate reduction. *Materials Chemistry and Physics*, **108**(1): 45–54.
- Pérez-Juste, J., Liz-Marzan, L., Carnie, S., Chan, D. Y., y Mulvaney, P. (2004). Electric-field-directed growth of gold nanorods in aqueous surfactant solutions. *Advanced Functional Materials*, **14**(6): 571–579.
- Purcell, E. M. y Pennypacker, C. R. (1973). Scattering and absorption of light by nonspherical dielectric grains. *The Astrophysical Journal*, **186**: 705–714.
- Salcido Monteverde, M. A. (2009). *Fabricación y caracterización de un material compuesto basado en nanocatalizadores metálicos (Au) soportados en una matriz cerámica (SiO₂ nanoestructurado), y la evaluación de sus propiedades catalíticas..* Tesis de maestría, Univerddad de Sonora.
- Samal, A. K., Sreeprasad, T. S., y Pradeep, T. (2010). Investigation of the role of nabh 4 in the chemical synthesis of gold nanorods. *Journal of Nanoparticle Research*, **12**(5): 1777–1786.
- Sifontes, A. B., Melo, L., Maza, C., Mendes, J. J., Mediavilla, M., Brito, J. L., Zoltan, T., y Albornoz, A. (2010). Preparación de nanopartículas de plata en ausencia de polímeros estabilizantes. *Quim. Nova*, **33**(6): 1266–1269.
- Stamplecoskie, K. G. y Scaiano, J. C. (2012). Silver as an example of the applications of photochemistry to the synthesis and uses of nanomaterials. *Photochemistry and photobiology*, **88**(4): 762–768.
- Taflove, A. y Hagness, S. C. (2000). *Computational electrodynamics*, Vol. 160. Artech house Boston.
- Thompson, D. (2007). Michael faraday's recognition of ruby gold: the birth of modern nanotechnology. *Gold Bulletin*, **40**(4): 267–269.

- Turkevich, J., Stevenson, P. C., y Hillier, J. (1951). A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold. *Discussions of the Faraday Society*, **11**: 55–75.
- Venables, J. y Harland, C. (1973). Electron back scattering patterns a new technique for obtaining crystallographic information in the scanning electron microscope. *Philosophical Magazine*, **27**(5): 1193–1200.
- Zeng, H., Du, X.-W., Singh, S. C., Kulinich, S. A., Yang, S., He, J., y Cai, W. (2012). Nanomaterials via laser ablation/irradiation in liquid: a review. *Advanced Functional Materials*, **22**(7): 1333–1353.