

**Centro de Investigación Científica y de Educación
Superior de Ensenada, Baja California**



**Maestría en Ciencias
en Óptica con orientación en optoelectrónica**

**Coordenadas cromáticas producidas por absorción y
esparcimiento en nanopartículas plasmónicas**

Tesis

para cubrir parcialmente los requisitos necesarios para obtener el grado de
Maestro en Ciencias

Presenta:

Corinne Luna Llanes

Ensenada, Baja California, México

2019

Tesis defendida por

Corinne Luna Llanes

y aprobada por el siguiente Comité

Dr. Eugenio Rafael Méndez Méndez

Director de tesis

Dra. Paulina Segovia Olvera

Dr. Roger Sean Cudney Bueno

Dra. Patricia Juárez Camacho



Dr. Israel Rocha Mendoza

Coordinador del Posgrado en Óptica

Dra. Rufina Hernández Martínez

Director de Estudios de Posgrado

Corinne Luna Llanes © 2019

Queda prohibida la reproducción parcial o total de esta obra sin el permiso formal y explícito del autor y director de la tesis

Resumen de la tesis que presenta Corinne Luna Llanes como requisito parcial para la obtención del grado de Maestro en Ciencias en Óptica con orientación en optoelectrónica.

Coordenadas cromáticas producidas por absorción y esparcimiento en nanopartículas plasmónicas

Resumen aprobado por:

Dr. Eugenio Rafael Méndez Méndez

Director de tesis

En este trabajo de tesis, se presenta un estudio teórico y experimental sobre los colores que se pueden generar con suspensiones coloidales de nanopartículas de oro y plata. Después de una introducción al problema de la interacción de luz con partículas y sistemas de partículas, así como la discusión de algunos métodos de cálculo, se presenta una breve introducción a la teoría del color. El énfasis es en los conceptos básicos requeridos para la descripción de los sistemas coloidales y la estimación de sus coordenadas de color. Posteriormente, se describen los métodos empleados para la fabricación de las nanopartículas, así como su caracterización por métodos ópticos y de microscopía electrónica. Los resultados obtenidos incluyen los cálculos de las secciones transversales de absorción, esparcimiento y extinción de partículas esféricas mediante cálculos de Mie, con los que se pueden estimar las propiedades ópticas inherentes del medio coloidal. Las propiedades ópticas aparentes se calculan utilizando la Ley de Beer-Lambert para partículas pequeñas y el método de Montecarlo para suspensiones con partículas más grandes. Utilizando la información espectroscópica de las propiedades aparentes de transmitancia y reflectancia, tanto teóricas como experimentales, se calculan las coordenadas de color de la muestra en geometrías de transmisión y reflexión. Se ubican las coordenadas en el diagrama de cromaticidad y se describen las trayectorias obtenidas al variar el tamaño de las nanopartículas. Finalmente, se considera el caso de mezclas de suspensiones coloidales con propiedades inherentes distintas.

Palabras clave: colores, plasmónica, coordenadas cromáticas, diagrama de cromaticidad

Abstract of the thesis presented by Corinne Luna Llanes as a partial requirement to obtain the Master of Science degree in OPTICS with orientation in optoelectronics.

Chromatic coordinates produced by absorption and scattering of plasmonic nanoparticles

Abstract approved by:

Dr. Eugenio Rafael Méndez Méndez

Thesis Director

In this thesis, we present a theoretical and experimental study of the colors that can be generated using colloidal suspensions of gold and silver nanoparticles. After an introduction to the problem of the interaction of light with particles and systems of particles, as well as a discussion on some calculation methods, we present a brief introduction to color theory. The emphasis is on the basic concepts required to describe colloidal systems and the estimation of their color coordinates. Subsequently, we describe the methods employed for the fabrication of the nanoparticles, as well as their characterization by optical and electron microscopy methods. The results obtained, include the calculations of the cross sections of absorption, scattering, and extinction of the particles using the expressions derived by Mie, and the calculated cross sections are used to estimate the inherent optical properties of the colloidal medium. The apparent optical properties of the samples are calculated using the Beer-Lambert law for small particles, and the Monte Carlo method for suspensions with larger particles. Based on the spectroscopic information of the experimental and theoretical properties of transmittance and reflectance, we calculate the color coordinates of the samples in geometries of transmission and reflection and locate them in the chromaticity diagram, mapping also the trajectories obtained by varying the particle size. Finally, we consider the case of mixtures of colloidal particles with different inherent optical properties.

Keywords: colors, plasmonics, chromatic coordinates, chromaticity diagram

Dedicatoria

***A mi familia: mi mami, mi papi, mis padres, mis her-
manos y mis padrinas.***

Agradecimientos

A mi Asesor, el Dr. Eugenio R. Mendez por su apoyo, dedicación, paciencia y compromiso a mi formación dentro y fuera del área técnica.

A mi comité, Al Dr. Roger Cudney, por compartir su conocimiento conmigo, toda convivencia con usted fue enriquecedora y divertida. A la Dra. Paulina Segovia, por sus comentarios tan acertados y compromiso con la calidad y excelencia. A la Dr. Patricia Juárez, por su inmensa calidad humana, entusiasmo y sabiduría.

A Marielos, la amistad más sincera y solidaria que hice durante mi tiempo en el posgrado. Nunca lo hubiera logrado sin tu apoyo y espero siempre poder ser la amiga que mereces.

A mi grupo de trabajo, en especial a Miguel y Carlos. Gracias por compartir conmigo su tiempo y conocimiento, regalos que nunca podré pagarles.

A mis amigos, Abraham, Annita, Alma, Cindy, Gibraham, Gabby, Ivan, Jacob, Lambo, Nayeli, Ochoa y Yahaira. Gracias por siempre hacerme sentir parte de esta gran familia. A Ricardo, gracias por tu tiempo y apoyo durante estos años, tu amistad es invaluable para mí.

Al Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada por brindarme todo lo necesario para realizar mis estudios de posgrado.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por brindarme el apoyo económico para realizar mis estudios de maestría.

Tabla de contenido

	Página
Resumen en español	ii
Resumen en inglés	iii
Dedicatoria	iv
Agradecimientos	v
Lista de figuras	viii
Lista de tablas	xi

Capítulo 1. Introducción

Capítulo 2. Esparcimiento de luz por partículas y sistemas de partículas

2.1. Propiedades ópticas de partículas	6
2.2. Partículas esféricas	9
2.3. Medios no homogéneos	12
2.3.1. Beer-Lambert	12
2.3.2. Propiedades ópticas de medios no homogéneos	14
2.3.3. Medio con dos tipos de partículas	15
2.4. El método de Montecarlo	15

Capítulo 3. Teoría del color

3.1. El ojo humano	20
3.2. Valores triestímulo	21
3.3. Coordenadas cromáticas y diagrama de cromaticidad	24

Capítulo 4. Métodos experimentales

4.1. Síntesis de nanopartículas por métodos químicos	27
4.1.1. Nanopartículas de oro (AuNPs)	29
4.1.2. Nanopartículas de plata (AgNPs)	29
4.2. Caracterización por microscopía electrónica	30
4.3. Caracterización óptica de las muestras	32
4.3.1. Estimación de fracción volumétrica de llenado	36

Capítulo 5. Resultados y discusión

5.1. Secciones transversales de partículas esféricas	40
5.2. Colores que se obtienen con muestras que tienen partículas pequeñas	44
5.3. Colores que se obtienen con muestras que presentan esparcimiento	46
5.4. Mezclas de suspensiones coloidales de oro y plata	50

Tabla de contenido (continuación)

Capítulo 6. Resumen y conclusiones

Literatura citada	55
-------------------------	----

Lista de figuras

Figura	Página
1. El color estructural de la mariposa <i>Morpho rhetenor</i> . Fotografía de la parte superior de una mariposa <i>M. rhetenor</i> (izquierda) e imagen de microscopía electrónica de transmisión que muestra la sección transversal de una escama de ala (derecha). Reproducido de Vukusic y Sambles (2003) y Ball (2012).	2
2. Fotografías de la copa de Licurgo con luz reflejada (izquierda) y transmitida (derecha).	2
3. Rosetón central del vitral norte de la Catedral de Chartres.	3
4. Diagrama esquemático del esparcimiento de luz por una partícula iluminada con una onda plana de irradiancia I_0 . Se ilustran la pérdidas de potencia por absorción P_a y esparcimiento P_s	7
5. Diagrama esquemático que ilustra la descomposición de un medio no homogéneo en una serie de capas delgadas.	12
6. Ilustración del experimento de la aguja de Buffon.	16
7. Esquema de posibles trayectorias de un fotón al atravesar un medio. El fotón interactúa con el medio y puede ser transmitido (T), absorbido (A) o reflejado (R).	17
8. Comparación de espectros obtenidos mediante cálculos tipo Montecarlo y Beer-Lambert para medios con partículas esféricas de oro.(a) Espectros para nanopartículas de 5 nm de radio. (b) Espectros para nanopartículas de 50 nm de radio.	18
9. Esquema de la anatomía del ojo humano.	21
10. Funciones de igualación de color $\bar{x}(\lambda)$, $\bar{y}(\lambda)$ y $\bar{z}(\lambda)$ de la CIE 1964.	23
11. Diagrama de cromaticidad CIE 1964.	25
12. Ilustración del mecanismo de crecimiento de nanopartículas de oro con el método de Turkevich.	28
13. Nanopartículas de oro sintetizadas mediante métodos químicos. Puede verse que las nanopartículas tienen radios de 10nm y forma aproximadamente esférica, (a) barra de escala a 100nm y (b) barra de escala a 50nm.	31
14. Nanopartículas de plata sintetizadas mediante método de reducción química, con medidas de 15nm hasta 40nm vistas desde un TEM.(a) Imagen magnificada 70x. (b) Imagen magnificada 100x.	32
15. Arreglo experimental utilizado para la caracterización óptica de las suspensiones coloidales.	33
16. Espectros de transmitancia con pérdidas por extinción (T_e) y transmitancia con pérdidas por absorción (T_a). (a) Mediciones correspondientes a nanopartículas esféricas de oro de 20 nm de diámetro y (b) mediciones correspondientes a nanopartículas de plata de 40 nm de diámetro.	35

Lista de figuras (continuación)

Figura	Página
17. Espectros de transmitancia directa para muestras coloidales comparadas con ajustes teóricos para partículas esféricas de un solo tamaño. (a) Curvas correspondientes a nanopartículas de oro, suponiendo para el ajuste teórico esferas de 10 nm de radio y con una fracción de llenado de 4×10^{-6} . (b) Curvas correspondientes a nanopartículas de plata, suponiendo para el ajuste teórico esferas de 40 nm de radio y una fracción de llenado de 2.5×10^{-6}	36
18. Mediciones de transmitancia para muestras de oro en diferentes diluciones.	38
19. $\ln T_a$ vs Fracción volumetrica de llenado en suspensiones coloidales de oro con nanopartículas de 10nm de radio.	38
20. Evolución de secciones transversales de extinción (C_e), absorción (C_a) y esparcimiento (C_s) para partículas esféricas de oro. (a) Radio de 5nm, (b) radio de 20nm, (c) radio de 50nm y (d) radio de 100nm.	42
21. Evolución de secciones transversales de extinción (C_e), absorción (C_a) y esparcimiento (C_s) para partículas esféricas de plata. (a) Radio de 5nm, (b) radio de 20nm, (c) radio de 50nm y (d) radio de 100nm.	43
22. Transmitancia de muestras coloidales con diferentes fracciones de llenado. (a) Nanopartículas de oro de 5 nm de radio. (b) Nanopartículas de plata de 5 nm de radio.	45
23. Coordenadas colorimétricas y colores correspondientes a muestras coloidales con diferentes fracciones de llenado. (a) Nanopartículas de oro de 5 nm de radio. (b) Nanopartículas de plata de 5 nm de radio.	45
24. Colores y espectros de transmitancia y reflectancia calculados con MCML para suspensiones coloidales. (a) Partículas de oro con radio 40 nm y fracción de llenado de 3×10^{-6} . (b) Partículas de oro con radio 40 nm y fracción de llenado de 6×10^{-6} . (c) Partículas de plata con radio 40 nm y fracción de llenado de 3×10^{-6} . (d) Partículas de plata con radio 40 nm y fracción de llenado de 6×10^{-6}	47
25. Colores y espectros de transmitancia y reflectancia calculados con MCML para suspensiones coloidales. (a) Partículas de oro con radio 60 nm y fracción de llenado de 3×10^{-6} . (b) Partículas de oro con radio 60 nm y fracción de llenado de 6×10^{-6} . (c) Partículas de plata con radio 60 nm y fracción de llenado de 3×10^{-6} . (d) Partículas de plata con radio 60 nm y fracción de llenado de 6×10^{-6}	48
26. Coordenadas colorimétricas y colores presentados por muestras con nanopartículas de oro (Au) y plata (Ag) con radios de 40 nm y 60 nm, y fracciones volumétricas de llenado $f_1 = 3 \times 10^{-6}$ y $f_2 = 6 \times 10^{-6}$. (a) Geometría de transmisión. (b) Geometría de reflexión.	49

Lista de figuras (continuación)

Figura	Página
27. Fotografía de las muestras preparadas a través de mezclas de las suspensiones originales con nanopartículas de oro y plata. La primera muestra de izquierda a derecha representa la muestra que tiene solamente nanopartículas de oro, mientras que la última es la que tiene solamente nanopartículas de plata.	50
28. Espectros de transmitancia para muestras preparadas a través de mezclas de las suspensiones originales con nanopartículas de oro y plata. (a) Proporción suspensiones oro:plata de 0:10. (b) Proporción suspensiones oro:plata de 4:6. (c) Proporción suspensiones oro:plata de 7:3. (d) Proporción suspensiones oro:plata de 10:0.	51
29. Ilustración de la trayectoria que siguen las coordenadas colorimétricas en el diagrama de cromaticidad al cambiar las proporciones de las mezclas de las suspensiones coloidales de oro y plata.	52

Lista de tablas

Tabla	Página
1.	Información de pesos (P_0), concentraciones (M_0), masa molar del compuesto (MM) y volumen de agua bidestilada (V_0) utilizada durante la síntesis de nanopartículas de oro. 29
2.	Información de pesos (P_0), concentraciones (M_0), masa molar del compuesto (MM) y volumen de agua bidestilada (V_0) utilizada durante la síntesis de nanopartículas de plata. 30

Capítulo 1. Introducción

La percepción del color a través de nuestros ojos es una de las herramientas más poderosas que tenemos para obtener información sobre lo que nos rodea. En el modelo ondulatorio de la luz, los colores del arcoiris se asocian a la longitud de onda, que es la distancia espacial entre crestas sucesivas en un tren de onda periódico. Los colores que vemos son, en general, mezclas de estos colores puros y la luz reflejada o transmitida por un objeto no tiene el mismo contenido espectral de la iluminación; a través de la interacción se producen cambios que pueden ser debidos a absorción, difracción, esparcimiento o sus combinaciones. En general, el color de un objeto depende tanto del contenido espectral de la iluminación (luz blanca, por ejemplo) como de las propiedades del objeto. A través del color, recibimos información sintética del espectro, que aprendemos a interpretar de manera empírica. De esta manera, con el color podemos estimar el grado de madurez de alguna fruta o detectar la posible enfermedad de una persona, por ejemplo.

Para darle color a un material, como un líquido o una tela, se utilizan normalmente colorantes y pigmentos que absorben, parte de la luz incidente. Ejemplos de esto son los pigmentos orgánicos de plantas e insectos, y los inorgánicos, como las anilinas que se utilizan en la industria textil y de pinturas (Garfield, 2000). Sin embargo, como se ha mencionado, también es posible generar colores por efectos de esparcimiento y difracción. El color azul del cielo, por ejemplo, fue explicado por Rayleigh en términos del esparcimiento por moléculas y pequeñas partículas en la atmósfera, que tienen una eficiencia de esparcimiento que sigue una dependencia con la frecuencia que va como la cuarta potencia. Asimismo, los objetos periódicos como las rejillas de difracción y los cristales fotónicos pueden generar colores a través de la interferencia constructiva que ocurre para algunos colores. Los materiales micro y nanoestructurados pueden producir lo que se conoce como colores estructurales que, a diferencia de los colorantes y pigmentos, son más perdurables y pueden resistir el paso del tiempo sin cambiar su coloración.

Es posible encontrar en la naturaleza muchos ejemplos de insectos y animales que producen colores por la presencia de micro y nanoestructuras en su piel o escamas. Por ejemplo, el color de los escarabajos se debe a la microestructura de su caparazón y el de algunas mariposas a la estructura de la parte superior de las alas (ver figura 1). También, los colores de las plumas de algunas aves, como el pavoreal, se deben a efectos estructurales. En general, el color se debe a una mezcla de la absorción con efectos de difracción y esparcimiento.

Desde hace varios siglos, se sabe de la posibilidad de utilizar partículas metálicas para dar

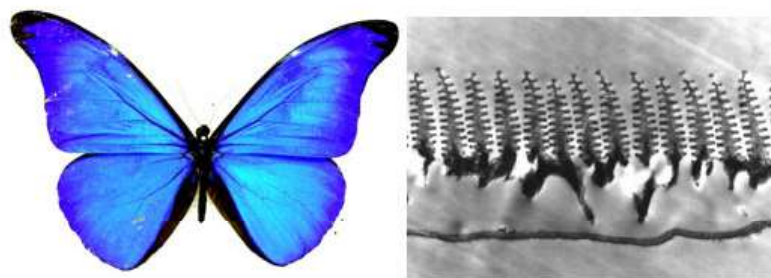


Figura 1. El color estructural de la mariposa *Morpho rhetenor*. Fotografía de la parte superior de una mariposa *M. rhetenor* (izquierda) e imagen de microscopía electrónica de transmisión que muestra la sección transversal de una escama de ala (derecha). Reproducido de Vukusic y Sambles (2003) y Ball (2012).

color a vidrios y objetos de cerámica. Un ejemplo muy citado es la llamada copa de Licurgo (ver Figura 2), que está hecha de un vidrio dicróico y tiene la peculiaridad de verse roja cuando se observa en transmisión y verde cuando se observa en reflexión. Se cree que la copa fue hecha en Roma en el siglo IV DC. Ahora se sabe que este vidrio tiene nanopartículas de aleaciones de oro y plata, además de cobre (Freestone *et al.*, 2007).



Figura 2. Fotografías de la copa de Licurgo con luz reflejada (izquierda) y transmitida (derecha).

Otro ejemplo muy citado es el de los vitrales de las catedrales medievales. Los vitrales consisten de pequeñas piezas de vidrio de color sostenidas por tiras de plomo, que se ensamblan para representar formas e imágenes. Los vidrieros de aquella época, ya sabían que podían darle color al vidrio agregando sales metálicas durante el proceso de fabricación. En la figura 3, se muestra la fotografía de un detalle del vitral norte de la Catedral de Chartres, fabricado alrededor de 1230.

Los colores que se observan en los ejemplos mencionados se deben a las propiedades de absorción y esparcimiento selectivo de las nanopartículas. Estas propiedades dependen del tamaño, la forma y el material del que está compuesta la partícula, entre otros factores. Para partículas muy pequeñas (algunos nanómetros), los efectos de absorción son dominantes, pero a medida que se incrementa el tamaño, los efectos de esparcimiento empiezan a tener contribuciones sig-

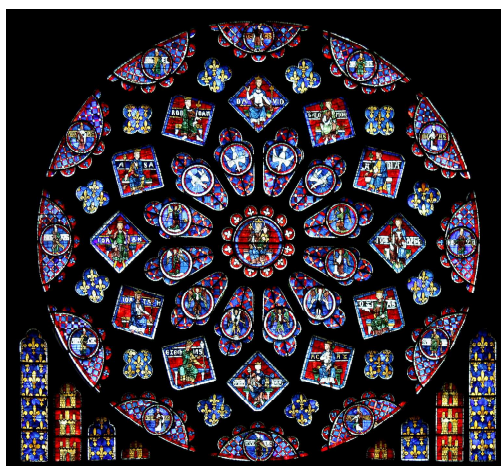


Figura 3. Rosetón central del vitral norte de la Catedral de Chartres.

nificativas, hasta que llegan a ser dominantes cuando el tamaño de nanopartícula es muy grande (algunos cientos de nanómetros). De interés especial para los aspectos de color es el cálculo de las propiedades espectrales de absorción y esparcimiento de la partícula.

El concepto de la absorción resonante de luz en nanopartículas metálicas, se desarrolló gracias al los trabajos de Faraday y Mie, quienes exploraron estos mecanismos de generación de color. Esto dio origen al campo que hoy se conoce como la plasmónica, que estudia la excitación de resonancias y oscilaciones colectivas de los electrones libres en metales. De manera general, y tal vez algo simplista, se puede decir que la plasmónica estudia la interacción de la luz con nanopartículas metálicas, interfaz metal-dieléctrico y nanoestructuras.

Para el caso de partículas aisladas de forma esférica, el problema de esparcimiento tiene solución analítica (Mie, 1908; Bohren, 2008). Aunque la solución está dada en forma de una serie infinita, la convergencia numérica es buena para partículas pequeñas comparadas con la longitud de onda y los cálculos son útiles para mejorar nuestra intuición sobre el problema, además de que establecen una referencia para los cálculos numéricos. Por otra parte, salvo contadas excepciones, para partículas de forma no esférica no es posible proceder de manera analítica, por lo que es necesario abordar el problemas de manera numérica. Para esto, se han desarrollado varios métodos de cálculo electromagnético.

Cuando se trata de medios con muchas partículas, debido a la dificultad de tomar en cuenta efectos de esparcimiento múltiple, la situación es aún más compleja. En el límite de partícula pequeña, en el que dominan los efectos de absorción, es posible utilizar conceptos de medio efectivo, lo cual simplifica el modelado del problema. Sin embargo, a medida que los efectos de

esparcimiento cobran importancia, el problema electromagnético se torna demasiado complicado para ser tratado de manera rigurosa, por lo que normalmente es necesario recurrir a métodos heurísticos de solución. En nuestro caso, hemos estudiado este tipo de medios por medio de simulaciones tipo Monte Carlo.

Una vez encontrados los espectros de transmitancia y reflectancia de una muestra, ya sea por métodos teóricos o experimentales, los datos pueden ser convertidos a coordenadas cromáticas y ubicadas en el diagrama de cromaticidad. Dicho diagrama permite representar en el plano (x, y) todos los colores que percibimos. De esta manera, podemos relacionar el color de la muestra coloidal con la forma, el tamaño y la densidad de nanopartículas que la conforman.

Recientemente, la generación de colores estructurales por efectos plasmónicos ha llamado la atención por sus posibles aplicaciones en las artes gráficas. Se han reportado trabajos, por ejemplo, en los que se han logrado imprimir imágenes a color a escalas que están por debajo del límite de resolución de la óptica convencional. La búsqueda de métodos estructurales de producción de color es un problema multiparamétrico que no tiene una solución única o ideal (Sun *et al.*, 2017). Algunos indicadores del desempeño son la resolución espacial, la vivacidad de los colores, la dependencia del color con la geometría de iluminación y observación, la facilidad de manufactura y la durabilidad. Variando la forma y el tamaño de las nanopartículas de un material dado, es posible sintonizar la resonancia para generar una gama de colores, pero siempre habrá colores que están fuera de su alcance. Para ampliar la gama, se pueden utilizar mezclas de nanopartículas de diferentes metales e incluso introducir cierto orden en la muestra.

En esta tesis, estudiamos la generación de colores estructurales en sistemas relativamente sencillos, que consisten de suspensiones metálicas coloidales. El objetivo general involucra realizar un estudio numérico y experimental sobre la generación de colores en dichas suspensiones coloidales, donde los colores se presentan por fenómenos selectivos de absorción y esparcimiento de luz blanca. Durante el desarrollo, el estudio se enfoca en conocer las características de las suspensiones, tales como: tamaños, formas, materiales y fracción volumétrica de llenado. Lo anterior, con el fin de entender como se ve afectado el color y los cálculos de sus coordenadas cromáticas y ampliar el espacio de colores alcanzable mediante variaciones de dichas características.

Para alcanzar nuestro objetivo abordamos primero el caso de partículas esféricas de diferentes tamaños y materiales, realizando cálculos de Mie para las secciones transversales de absorción y esparcimiento resueltas en función de la longitud de onda. Las muestras se modelan como

suspensiones de nanopartículas que, en un inicio, se suponen iguales. Las propiedades ópticas de las muestras dependen entonces de las propiedades ópticas de las partículas en el medio y de su densidad volumétrica. Para partículas muy pequeñas, con las que se puede despreciar el esparcimiento, es posible calcular el espectro de transmitancia de la muestra utilizando la ley de Beer-Lambert. De esta manera, es relativamente sencillo calcular las coordenadas colorimétricas de la muestra. Con partículas más grandes los efectos de esparcimiento cobran importancia, por lo que es necesario recurrir a cálculos tipo Monte Carlo para encontrar los espectros de transmitancia y reflectancia difusa de las muestras.

Para los aspectos experimentales del proyecto, fue necesario sintetizar nanopartículas por métodos químicos. Dependiendo del tamaño, las muestras fueron caracterizadas por espectroscopía de absorción o de transmitancia y reflectancia difusa. Esta información fue utilizada para calcular las coordenadas colorimétricas y también para comparar con los resultados de los modelos teóricos. De esta manera, fue posible explorar tanto de manera teórica como experimental el espacio de color alcanzable con mezclas de nanopartículas de diferentes materiales, tamaños y formas.

La tesis está organizada de la siguiente manera. Después de esta introducción, en el capítulo 2 se presentan algunos conceptos teóricos necesarios para abordar los problemas estudiados en el trabajo. En particular, se introducen cuestiones básicas de plasmónica y de la propagación de luz en medios no homogéneos que consisten de sistemas de partículas. Se introduce la Ley de Beer-Lambert y se describe a grandes rasgos el método de Monte Carlo utilizado como herramienta para obtener las propiedades de transmitancia y reflectancia correspondientes a las muestras estudiada. En el capítulo 3 se describen también conceptos básicos de la teoría del color, que incluye aspectos fundamentales del funcionamiento del ojo humano y donde también se introduce el diagrama de cromaticidad y se describe el procedimiento para calcular las coordenadas colorimétricas a partir de un espectro obtenido, ya sea teórico o experimental. En el capítulo 4, se describen aspectos experimentales a la síntesis de nanopartículas y en particular, los protocolos utilizados para fabricar partículas de oro y plata y la caracterización de las muestras, así como los arreglos utilizados para esto. Posteriormente, los principales resultados de los métodos numéricos utilizados son presentados y discutidos en el capítulo 5. Finalmente, en el capítulo 6 se presentan las conclusiones principales de este trabajo de tesis.

Capítulo 2. Esparcimiento de luz por partículas y sistemas de partículas

En este capítulo se presenta una discusión general sobre el problema del esparcimiento de luz por partículas y medios no homogéneos. En primera instancia, se introducen las principales cantidades que permiten la descripción de propiedades ópticas para partículas tanto esféricas como no esféricas. Primero, se presenta una introducción y se definen también las características que permiten la caracterización óptica de medios no homogéneos. Posteriormente, se aborda el problema de medios con más de un tipo de partícula y las mezclas de suspensiones coloidales. Finalmente, se describe el método de Montecarlo en su implementación para estudiar la propagación de luz y las interacciones en medios no homogéneos.

2.1. Propiedades ópticas de partículas

La materia está compuesta por átomos, que consisten del núcleo (carga positiva) y los electrones (carga negativa). Los electrones son mucho más ligeros que el núcleo, por lo que es mucho más fácil acelerarlos al aplicar un campo eléctrico. Visualizando a la luz como una onda electromagnética vemos que, en su interacción con la materia, el campo eléctrico asociado puede provocar un movimiento oscilatorio de los electrones que, en consecuencia, re-radiarán ondas electromagnéticas de la misma frecuencia incidente (óptica lineal). Este es el proceso básico que genera los fenómenos de reflexión, refracción, difracción, esparcimiento y absorción. Un ejemplo de este último ocurre cuando la luz interactúa con partículas pequeñas, esparciendo luz en diferentes direcciones. Sin embargo, el esparcimiento no es el único proceso que resulta de esa interacción pues parte de la luz puede ser absorbida por la partícula, generando calor.

Para establecer las bases y definir los parámetros que nos permitirán caracterizar ópticamente a la partícula, consideramos la geometría mostrada en la Fig. 4. Tenemos un detector óptico que produce una señal proporcional a la potencia que llega su superficie y que denotamos por P_0 . La partícula actúa como un obstáculo que reduce la señal que llega al detector, que denominamos la potencia medida P_m y que necesariamente es menor o igual a P_0 . La diferencia entre estas dos potencias es la extinción o potencia de extinción $P_e = P_0 - P_m$, que también se puede representar

como la suma de las pérdidas por esparcimiento y absorción; es decir,

$$P_e = P_a + P_s, \quad (1)$$

donde P_a y P_s representan las potencias absorbida y esparcida respectivamente.

La medición experimental de la potencia de extinción es relativamente sencilla. Sin embargo, es más difícil cuantificar por separado las potencias de absorción y esparcimiento. Estas pérdidas dependen de diferentes factores y propiedades de la partícula, tales como su composición, tamaño, forma, además de la longitud de onda, la polarización, la dirección de iluminación y el medio en el que está inmersa.

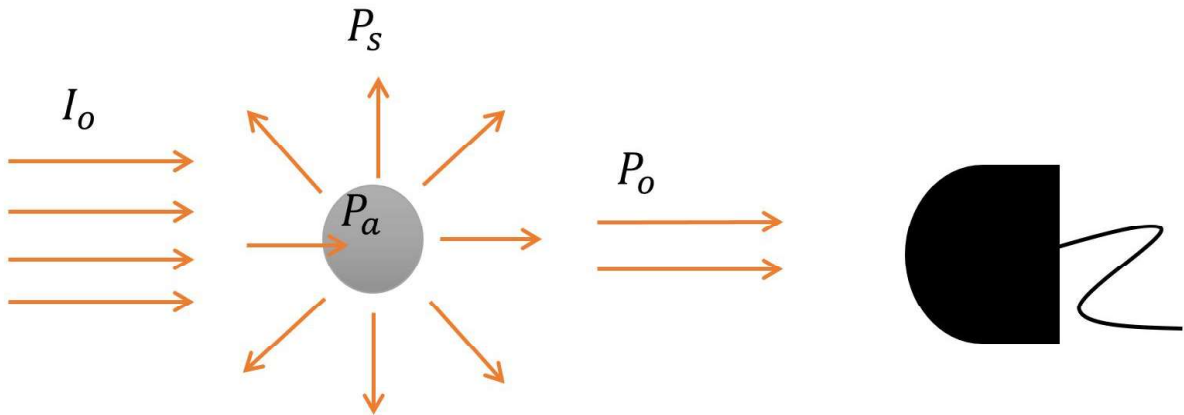


Figura 4. Diagrama esquemático del esparcimiento de luz por una partícula iluminada con una onda plana de irradiancia I_0 . Se ilustran la pérdidas de potencia por absorción P_a y esparcimiento P_s .

Considerando que se trata de un problema de óptica lineal, podemos concluir que la potencia que no llega al detector debe ser proporcional a la irradiancia incidente I_0 (potencia por unidad de área). Esto quiere decir que si duplicamos la irradiancia de la iluminación, las pérdidas se duplican, etc. Por otro lado, del análisis dimensional de las cantidades involucradas (irradiancia y potencia), también es claro que la constante de proporcionalidad debe tener unidades de área. Podemos definir entonces las secciones transversales de extinción, absorción y esparcimiento de

la siguiente manera:

$$C_e = \frac{P_e}{I_0}, \quad (2a)$$

$$C_a = \frac{P_a}{I_0}, \quad (2b)$$

$$C_s = \frac{P_s}{I_0}. \quad (2c)$$

La sección transversal de extinción es una medida del “tamaño” óptico del obstáculo que, curiosamente, puede ser mayor que la sección transversal geométrica.

Por otra parte, empleando como referencia la sección transversal geométrica G de la partícula, podemos definir las eficiencias de extinción (Q_e), absorción (Q_a) y esparcimiento (Q_s) de la partícula (Bohren, 2008)

$$Q_e = \frac{C_e}{G}, \quad (3a)$$

$$Q_a = \frac{C_a}{G}, \quad (3b)$$

$$Q_s = \frac{C_s}{G}. \quad (3c)$$

Vale la pena mencionar que, aún en el caso de partículas grandes, la eficiencia puede ser mayor a la unidad.

Otra propiedad importante es la distribución angular de la luz esparcida o intensidad (potencia por unidad de ángulo sólido) de esparcimiento, que denotaremos por $\mathcal{I}(\theta_s, \varphi_s)$, donde θ_s y φ_s son los ángulos polar y azimutal de esparcimiento, respectivamente. Podemos expresar la potencia total esparcida en términos de esta cantidad, de la siguiente manera

$$P_s = \int_{4\pi} \mathcal{I}(\theta_s, \varphi_s) d\Omega, \quad (4)$$

donde $d\Omega$ representa la diferencial de ángulo sólido. Normalizando esta expresión y utilizando la ecuación (2c), podemos escribir

$$\int_{4\pi} p(\theta_s, \varphi_s) d\Omega = 1, \quad (5)$$

donde

$$p(\theta_s, \varphi_s) = \frac{\mathcal{I}(\theta_s, \varphi_s)}{I_0 C_s}.$$

La función $p(\theta_s, \varphi_s)$ se conoce como la función de fase y, dado que su integral está normalizada,

puede ser interpretada como una función de densidad de probabilidad (Bohren, 2008). Podemos entonces considerar que esta función nos indica la probabilidad de tener esparcimiento en la dirección definida por (θ_s, φ_s) .

Finalmente, otra propiedad óptica importante de las partículas es el parámetro de anisotropía g , definido como

$$g = \int_{4\pi} p(\theta_s, \varphi_s) \cos \theta_s d\Omega = \langle \cos \theta_s \rangle. \quad (6)$$

Vemos que este parámetro, que toma valores entre -1 y 1 , está dado por el promedio del coseno del ángulo polar de esparcimiento. Si la partícula esparce más luz en las direcciones frontales, el parámetro g toma valores positivos y si la partícula esparce más luz hacia el lado de la fuente, g toma valores negativos. En los casos límite, si toda la luz sale esparcida en la dirección de incidencia $g = 1$, si toda la luz sale en la dirección de retroesparcimiento $g = -1$ y si el esparcimiento es isotrópico $g = 0$.

2.2. Partículas esféricas

Sin importar su forma, todas las partículas se pueden caracterizar ópticamente en términos de los parámetros definidos en la sección anterior. Como ya se mencionó, el caso de partículas esféricas es particularmente práctico por la disponibilidad de soluciones analíticas. En esta sección, consideramos el esparcimiento por partículas esféricas.

Iniciamos considerando una situación en la que el tamaño de la partícula es mucho menor que la longitud de onda de iluminación. En esta situación, podemos considerar que en un instante dado el campo eléctrico que actúa sobre la partícula es uniforme. Es decir, que el problema que nos atañe se reduce a considerar el caso de una esfera en un campo eléctrico uniforme. Se trata entonces de un problema de electrostática, pero como posteriormente permitiremos que el campo oscile con la frecuencia óptica, se habla de una “aproximación cuasiestática.”

En el contexto de la óptica lineal, el momento dipolar inducido en la partícula es proporcional al campo aplicado y la constante de proporcionalidad representa su polarizabilidad. Por medio de un cálculo electrostático se puede mostrar que la polarizabilidad de una partícula esférica en un

campo uniforme está dada por (Bohren, 2008; Hedayati y Elbahri, 2017):

$$\alpha = 4\pi a^3 \frac{\varepsilon_{par} - \varepsilon_{med}}{\varepsilon_{par} + 2\varepsilon_{med}}, \quad (7)$$

donde a es el radio de la partícula, ε_{par} es la función dieléctrica correspondiente al material (metal) de la partícula y ε_{med} es la función dieléctrica del medio que la rodea. Para el caso de metales, tenemos que $\Re\{\varepsilon_{par}\} < 0$, mientras que $\Re\{\varepsilon_{med}\} > 0$. Inspeccionando la forma del denominador, vemos que cuando es cero, o muy pequeño, la polarizabilidad puede aumentar mucho y se tiene una condición de resonancia. Esta resonancia es atribuida a el Plasmón Localizado de Superficie (PLS).

Las secciones transversales de extinción y esparcimiento, se pueden expresar en términos de la polarizabilidad α (Bohren, 2008)

$$C_a = k \Im\{\alpha\}, \quad (8a)$$

$$C_s = \frac{k^4}{6\pi} |\alpha|^2, \quad (8b)$$

donde $k = 2\pi/\lambda$ representa el número de onda. Utilizando la ecuación (7), tenemos que para el caso de partículas esféricas en la aproximación cuasiestática, las secciones transversales se pueden expresar de la forma

$$C_e = \pi a^2 4x \Im\left\{ \frac{\varepsilon_{par} - \varepsilon_{med}}{\varepsilon_{par} + 2\varepsilon_{med}} \right\}, \quad (9a)$$

$$C_s = \pi a^2 \frac{8}{3} x^4 \left| \frac{\varepsilon_{par} - \varepsilon_{med}}{\varepsilon_{par} + 2\varepsilon_{med}} \right|^2, \quad (9b)$$

donde $x = ka$ representa el parámetro de tamaño de la partícula. Dado que la sección transversal geométrica de la partícula $G = \pi a^2$, las expresiones para las eficiencias se siguen de manera inmediata.

De estas expresiones, vemos que $C_e \propto x$ y que $C_s \propto x^4$. Por un lado, esto indica que para partículas muy pequeñas ($x \ll 1$), el esparcimiento es despreciable y la extinción está dominada por los efectos de absorción. Por otro lado, la dependencia del esparcimiento como la cuarta potencia de x (o de la frecuencia) es la misma encontrada por Rayleigh y a la que se le atribuye el color azul del cielo.

Para el caso de partículas más grandes, es posible utilizar los resultados analíticos encontra-

dos por Mie (1908) (Kerker, 1969; Bohren, 2008), que en principio son válidos para esferas de cualquier tamaño e índice de refracción. La metodología se encuentra descrita en varios artículos y libros (notablemente en los de Kerker (1969); Bohren (2008)), por lo que aquí solamente la explicamos brevemente y nos limitamos a citar los resultados que utilizamos.

Para encontrar la solución al problema de esparcimiento por una esfera, se parte de las ecuaciones de Maxwell, lo cual lleva al establecimiento de ecuaciones de Helmholtz vectoriales para los campos $\mathbf{E}$ y $\mathbf{H}$. El acercamiento evita tratar directamente con las ecuaciones vectoriales, introduciendo una función escalar, de la cual se derivan funciones vectoriales que cumplen con todas las propiedades requeridas para los campos electromagnéticos. Además de esto, se cumple que si la función escalar satisface la ecuación de onda escalar, también lo harán las funciones vectoriales derivadas de ella. Procediendo de esta manera, el problema se reduce entonces a encontrar una solución de la ecuación de onda escalar que satisfaga las condiciones del problema.

Las secciones transversales están dadas por las siguientes expresiones (Bohren, 2008)

$$C_e = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \Re \{a_n + b_n\}, \quad (10a)$$

$$C_s = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) (|a_n|^2 + |b_n|^2), \quad (10b)$$

donde

$$a_n = \frac{m\psi_n(mx)\psi'_n(x) - \psi_n(x)\psi'_n(mx)}{m\psi_n(mx)\xi'_n(x) - \xi_n(x)\psi'_n(mx)}, \quad (11a)$$

$$b_n = \frac{\psi_n(mx)\psi'_n(x) - m\psi_n(x)\psi'_n(mx)}{\psi_n(mx)\xi'_n(x) - m\xi_n(x)\psi'_n(mx)}, \quad (11b)$$

$\psi_n(x)$ y $\xi_n(x)$ son las funciones de Riccati-Bessel

$$\psi_n(x) = xj_n(x), \quad \xi_n(x) = xh_n^{(1)}(x),$$

$j_n(x)$ es la función esférica de Bessel de orden n y $h_n^{(1)}(x)$ es la función esférica de Hankel de primera especie y orden n .

2.3. Medios no homogéneos

Para modelar las propiedades ópticas de medios no homogéneos, iniciamos visualizando al medio como una colección de partículas idénticas en posiciones aleatorias, inmersas en un medio dieléctrico transparente. Puede tratarse, por ejemplo, de una suspensión de esferas metálicas en agua. Para el análisis del problema, es conveniente visualizar el medio como una sucesión de capas muy delgadas.

2.3.1. Beer-Lambert

Consideramos entonces la interacción de luz con un medio que consiste de n capas de espesor Δz (ver figura 5), de manera que la longitud total del medio es $L = n\Delta z$.

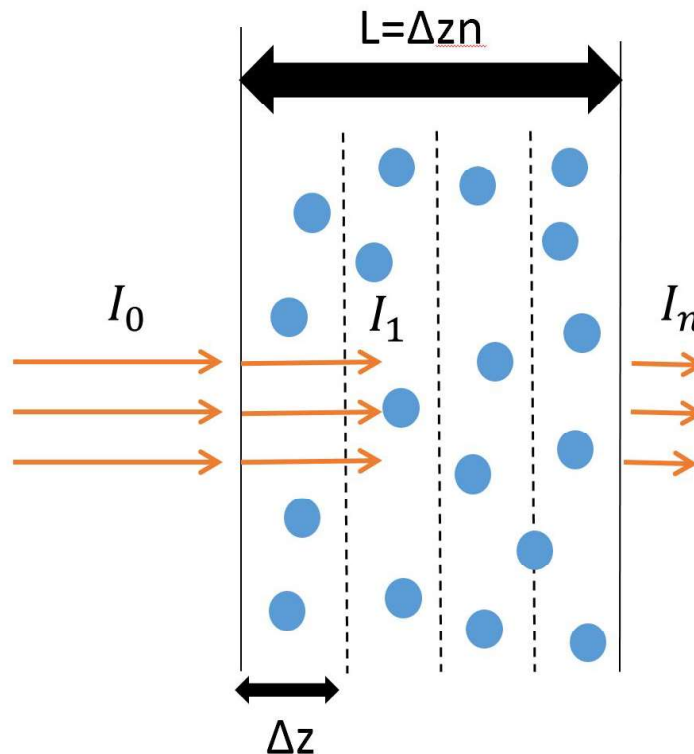


Figura 5. Digrma esquemático que ilustra la descomposición de un medio no homogéneo en una serie de capas delgadas.

Para cada capa de espesor Δz , denotamos por m_s y m_a las probabilidades de que un rayo o “fotón” sea esparcido o absorbido por la muestra. La probabilidad de interacción es entonces

$m_t = m_a + m_s$. Suponemos también que la densidad de partículas es baja y que el espesor de la capa es pequeño, de manera que m_s y $m_a \ll 1$.

Con estas suposiciones consideramos primero lo que pasa con la absorción (es decir, despreciamos el esparcimiento). Podemos ver que la irradiancia inicial I_0 , de una onda de iluminación, decae por un factor $(1 - m_a)$ y que después de atravesar las n capas, la irradiancia saliente sería

$$I_n = I_0(1 - m_a)^n. \quad (12)$$

Desarrollando el binomio,

$$\begin{aligned} (1 - x)^n &= 1 - nx + \frac{n(n-1)}{2!}x^2 - \frac{n(n-1)(n-2)}{3!}x^3 + \dots \\ &\approx 1 - nx + \frac{n^2}{2!}x^2 - \frac{n^3}{3!}x^3 + \dots = e^{-nx}, \end{aligned}$$

donde hemos supuesto que $n \gg 1$. Con este resultado, tenemos que después de n capas, la irradiancia que se tiene a la salida está dada por:

$$I_n = I_0 e^{-nm_a}. \quad (13)$$

Definiendo $\mu_a = m_a/\Delta z$, podemos concluir que la luz que atraviesa un medio absorbedor de longitud L sufre una atenuación que obedece la siguiente ecuación

$$I_L = I_0 e^{-\mu_a L}. \quad (14)$$

Este resultado, es una versión de una ley que se conoce con varios nombres (Bouger, Lambert y Beer), pues ha sido descubierta de manera independiente y en diferentes contextos por varios autores. Aquí adoptaremos la denominación que quizás es la más usual, la *Ley de Beer-Lambert*.

De la ecuación (14), vemos que μ_a representa una propiedad óptica del medio, que se puede interpretar como la probabilidad de absorción por unidad de longitud; se dice que μ_a es una propiedad intrínseca del medio, que se debe diferenciar de las propiedades ópticas de la muestra, como podrían ser la transmitancia y la absorbancia. De manera análoga, podemos proceder con la componente de esparcimiento. Sin embargo, es necesario hacer notar que aquí hay una limitante, pues el desarrollo presentado no toma en cuenta que la luz que se pierde por esparcimiento puede volver a interactuar con la muestra para incrementar la fracción de luz transmitida. Es decir

que una fórmula análoga a la Ley de Beer-Lambert para el esparcimiento sólo es válida para el caso de medios diluidos y ópticamente delgados.

2.3.2. Propiedades ópticas de medios no homogéneos

Independientemente de si se cumple o no la ley de atenuación exponencial, es posible caracterizar un medio homogéneo en términos de μ_a , μ_s y g , el parámetro de anisotropía de las partículas. Por extensión, es claro que μ_s se puede interpretar como la probabilidad de esparcimiento por unidad de longitud. Su inverso representa el camino libre medio entre eventos de esparcimiento l . Tenemos además que la μ_t del medio esta dada por $\mu_t = \mu_a + \mu_s$.

Adoptando una aproximación de esparcimiento independiente, que indica que cada partícula esparce luz (que puede ser producto de esparcimiento múltiple) sin ser perturbada por las vecinas, podemos relacionar las propiedades ópticas del medio con las de las partículas. Tenemos entonces que

$$\mu_s = \rho C_s, \quad (15a)$$

$$\mu_a = \rho C_a, \quad (15b)$$

donde $\rho = n/V_m$ es el número de partículas por unidad de volumen, V_m es el volumen total del medio, y C_s y C_a corresponden a las secciones transversales de esparcimiento y absorción, respectivamente. También es a veces conveniente expresar estas cantidades en términos de la fracción volumétrica de llenado f . Para un medio con n partículas con volumen V_p , tenemos que

$$f = \frac{nV_p}{V_m}. \quad (16)$$

Podemos entonces escribir

$$\mu_s = fS, \quad (17a)$$

$$\mu_a = fK, \quad (17b)$$

donde $S = C_s/V_p$ y $K = C_a/V_p$.

2.3.3. Medio con dos tipos de partículas

Con estos antecedentes, podemos ahora considerar medios con partículas de diferentes tamaños o formas. Iniciamos con el caso de dos clases de partículas. Suponemos un medio no homogéneo de volumen V_m que contiene n_1 partículas de la especie 1 y n_2 partículas de la especie 2. Las densidades volumétricas correspondientes son $\rho_1 = n_1/V_m$ y $\rho_2 = n_2/V_m$. Los coeficientes de esparcimiento y absorción del medio están entonces dados por

$$\mu_s = \frac{n_1 C_s^{(1)} + n_2 C_s^{(2)}}{V_m} = \mu_s^{(1)} + \mu_s^{(2)}, \quad (18a)$$

$$\mu_a = \frac{n_1 C_a^{(1)} + n_2 C_a^{(2)}}{V_m} = \mu_a^{(1)} + \mu_a^{(2)}, \quad (18b)$$

La extensión de este resultado a medios con más partículas es evidente.

Supongamos ahora que se desea preparar una muestra que consiste de una mezcla de dos suspensiones de partículas. Tomamos un volumen V_1 de la primera muestra y V_2 de la segunda, de manera que $V_m = V_1 + V_2$. En este caso, tenemos que los coeficiente están dados por

$$\mu_s = \frac{n_1 C_s^{(1)} + n_2 C_s^{(2)}}{V_m} = p_1 \mu_s^{(1)} + p_2 \mu_s^{(2)}, \quad (19a)$$

$$\mu_a = \frac{n_1 C_a^{(1)} + n_2 C_a^{(2)}}{V_m} = p_1 \mu_a^{(1)} + p_2 \mu_a^{(2)}, \quad (19b)$$

donde los pesos están dados por la expresión

$$p_j = \frac{V_j}{V_m}, \quad j = 1, 2. \quad (20)$$

La manera de extender esto a más de dos medios también es clara.

2.4. El método de Montecarlo

Como ya se ha mencionado, el problema de modelar la propagación y absorción de luz en un medio no homogéneo es demasiado complejo para proceder de manera rigurosa con base en las ecuaciones de Maxwell. Para estudiar las propiedades ópticas de muestras de medios no homogéneos utilizamos un método heurístico basado en la propagación de “fotones” (trazo de

rayos, esencialmente), modelando el medio en términos estadísticos y utilizando sus propiedades intrínsecas; μ_a , μ_s y g . Se trata de un método de tipo Montecarlo que hablando en general, esta constituido de métodos estadísticos y numéricos utilizados para resolver problemas matemáticos complejos y difíciles de evaluar por otros métodos. El nombre hace referencia al casino de Montecarlo y, en particular, a la ruleta como generador de números aleatorios. Su uso en investigación es famoso por los trabajos asociados al desarrollo de la bomba atómica. El Método proporciona soluciones aproximadas a una gran variedad de problemas matemáticos

Para ejemplificar los principios del método frecuentemente se menciona el experimento de la “aguja de Buffon,” realizado por Georges Louis LeClerc, Conde de Buffon, en el siglo XVIII. El experimento, diseñado para estimar el valor de π , consiste en tirar agujas sobre una superficie plana con líneas paralelas de manera repetida (vease figura 6). Cuando la longitud de la aguja es igual a la separación entre líneas la probabilidad de que la aguja intercepte una línea nunca puede ser mayor que 2π (Harrison, 2010). Después de n realizaciones del experimento se puede estimar π de los resultados. Se tiene que

$$\pi \approx \frac{2n}{X}, \quad (21)$$

donde n es la cantidad de veces que se realizó el experimento y X es el número de veces en que la aguja intercepta una línea.

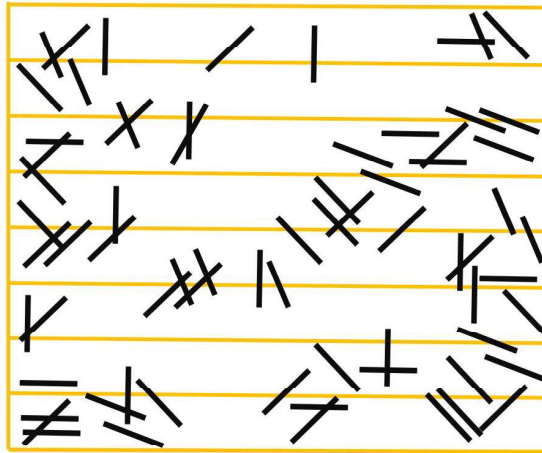


Figura 6. Ilustración del experimento de la aguja de Buffon.

En el contexto de la óptica de medios no homogéneos, el método fue introducido por Wilson y Adam (1983) para estudiar la propagación de luz en tejidos. En los cálculos presentados aquí, utilizamos la implementación de acceso libre descrita por Wang y Jacques (1992). El programa considera fotones que inciden de manera normal sobre medios estratificados con superficies planas. En la interacción del fotón con el medio se puede presentar los procesos de propagación,

esparcimiento y absorción. Para cada capa es necesario especificar el espesor Δz , el índice de refracción n , los coeficiente de absorción μ_a y esparcimiento μ_s , además del parámetro de anisotropía g . Se sigue la trayectoria de los fotones considerando la probabilidad de recorrer una cierta distancia entre interacciones, la probabilidad de absorción y esparcimiento, y después de tal evento, la probabilidad de que el fotón sea esparcido con un cierto ángulo.

Los cálculos se hacen con base en la intensidad de los fotones o rayos. Es decir que se está suponiendo que, al promediar las cantidades asociadas al campo electromagnético sobre las posiciones aleatorias de las partículas sobre longitudes de onda, todos los efectos de interferencia desaparecen. Al terminar la interacción con el medio, el fotón pudo ser absorbido, reflejado o transmitido. Estos posibles resultados se ilustran en la figura 7. Utilizando este modelo probabilístico, se pueden estimar la fracción de luz absorbida por la muestra, la reflectancia y transmitancia, la distribución angular de la luz transmitida o reflejada, etc. (Bobadilla, 2010).

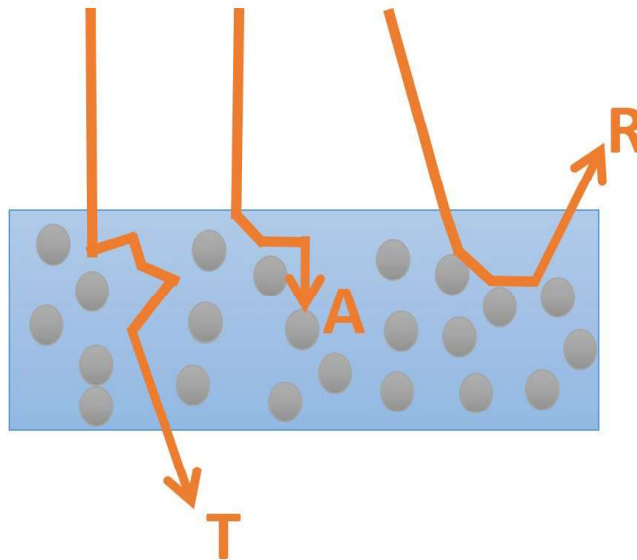
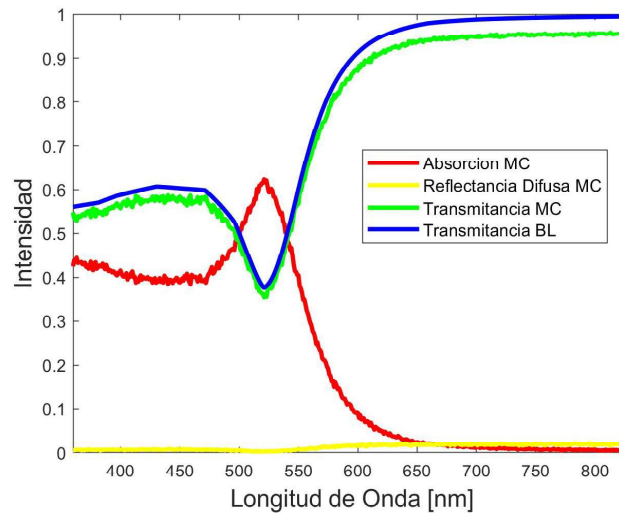


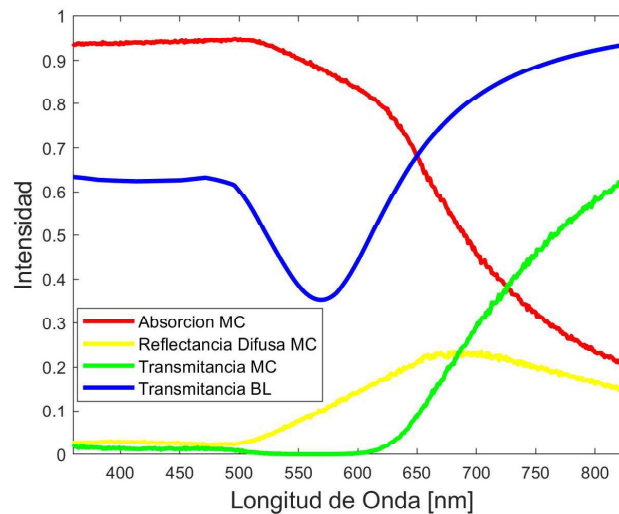
Figura 7. Esquema de posibles trayectorias de un fotón al atravesar un medio. El fotón interactúa con el medio y puede ser transmitido (T), absorbido (A) o reflejado (R).

Ejemplos de espectros de transmisión y reflexión obtenidos con el programa Montecarlo multicapa (MCML por sus siglas en inglés, Wang y Jacques (1992)) se muestran en la figura 8. Las gráficas representan los espectros de reflexión y transmisión (fracción de la luz reflejada o transmitida por la muestra), así como de la fracción de la luz que es absorbida por la muestra. para los cálculos se considera que las partículas están inmersas en agua (índice de refracción 1.33) y que

se tiene una fracción volumétrica de llenado de $1 \cdot 10^{-6}$.



(a)



(b)

Figura 8. Comparación de espectros obtenidos mediante cálculos tipo Montecarlo y Beer-Lambert para medios con partículas esféricas de oro. (a) Espectros para nanoesferas de 5 nm de radio. (b) Espectros para nanoesferas de 50 nm de radio.

En la grafica 8(a) se muestran cuatro curvas, que corresponden al caso de un medio con partículas esféricas de oro de 5 nm de radio. Con el método MCML se obtuvieron tres curvas; la curva de color verde corresponde a la transmitancia, la reflectancia difusa se muestra en amarillo y a la fracción de luz absorbida se encuentra en rojo. Finalmente, la curva azul, muestra la transmitancia obtenida con cálculos de Beer-Lambert. Vemos que con estos cálculos se tiene un pico de absorción alrededor de los 520 nm y que las curvas de absorción y reflexión son complementarias

y los efectos de esparcimiento son despreciables. En consecuencia, la ley de Beer-Lambert debe ser apropiada para modelar las propiedades ópticas del sistema, lo cual es congruente con el hecho de que la transmitancia calculada con esta fórmula sencilla concuerda bastante bien con los resultados de Montecarlo. En la figura 8(b), se muestra el caso de partículas de 50nm de radio. Vemos que la transmitancia calculada con la fórmula de Beer-Lambert, curva azul, no concuerda con la curva de transmitancia obtenida con MCML, curva verde. También se observa que la absorción, mostrada en rojo, depende de la mayoría de longitudes de onda dentro del espectro visible antes de los 580 nm y que el esparcimiento tiene contribuciones considerables. Estos dos ejemplos demuestran que cuando el medio contiene nanopartículas muy pequeñas, el espectro de transmitancia puede ser encontrado con cualquiera de los dos métodos propuestos, MCML o Beer-Lambert. Pero cuando el medio contiene partículas más grandes, la ley de Beer-Lambert no es suficiente y es necesario recurrir a un método como MCML que utiliza las contribuciones por esparcimiento para el cálculo de los espectros.

Capítulo 3. Teoría del color

3.1. El ojo humano

A grandes rasgos, el ojo humano puede verse como un sistema óptico sencillo (Atchison *et al.*, 2000). La luz entra a través de la cornea y a consecuencia de la curvatura de ésta es refractada hasta la retina, que se encuentra en la parte posterior del ojo (figura 9). En el camino, se encuentra con el iris, que funciona como una apertura capaz de modificar su tamaño dependiendo de la cantidad de luz que se requiere para formar la imagen. Después del iris se encuentra el cristalino, que es una lente que se puede ajustar de manera dinámica para enfocar la imagen de objetos cercanos o lejanos. La forma circular del globo ocular se mantiene por medio del humor vítreo, que es un medio gelatinoso que constituye la mayor parte del ojo. Para finalizar se encuentra la retina, en donde se forma una imagen que, al igual que en una cámara, está invertida y tiene una escala representativa del objeto observado. La retina se puede describir como una capa sensorial que tiene células fotosensibles; los conos y los bastones. Los conos se clasifican en tres tipos dependiendo de su curva de respuesta. El primer tipo tiene pigmentos centrados con absorben en la región del rojo, el segundo tipo tiene una sensibilidad centrada en la región del verde y el tercer tipo de conos en la región del color azul. Los bastones por otro lado, no son sensibles al color, pero funcionan mejor que los conos con niveles bajos de la intensidad de la luz (Feynman *et al.*, 1965). La sensación del color está entonces dada por una mezcla de las tres señales a los cuales los bastones son sensibles. Es decir, que está dada por una mezcla de señales del rojo, verde y azul, con los cuales podemos igualar cualquier color. Este es el concepto de tricromaticidad.

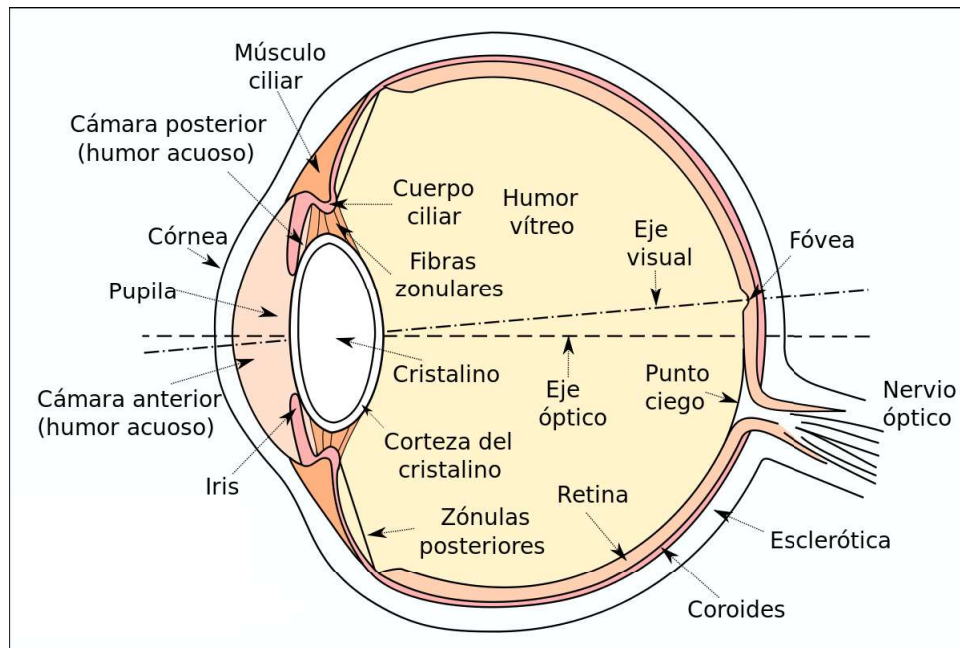


Figura 9. Esquema de la anatomía del ojo humano.

El color se describe como una percepción que depende de aspectos físicos y fisiológicos del observador (Feynman *et al.*, 1965), y la sensación de color es el resultado de procesos foto-neuronales complejos. A un nivel más básico, si nos enfocamos sólo en los aspectos físicos, necesitamos al menos comprender la formación de imágenes en el ojo y la sensibilidad de los pigmentos de la retina a los diferentes colores.

3.2. Valores triestímulo

La medición del color es un tema de gran importancia en varias áreas de las ciencias aplicadas. Es tema fundamental en la industria de pinturas, la de iluminación, los “displays” (monitores) de computadora y en las artes gráficas. Como ya se mencionó, el color es una percepción y, como tal, es imposible conocer la sensación de un observador, ni si ésta es igual a la de otro observador. Para darle la vuelta a este problema y poder hacer mediciones de color, la comisión internacional de la iluminación (CIE por sus siglas en francés) se ha encargado de especificar ciertas convenciones y definir las condiciones necesarias para tener mediciones de color repetibles y que sean consistentes entre diferentes laboratorios. De acuerdo a la estandarización de la CIE, la luz visible del espectro electromagnético tiene longitudes de onda entre 380 nm a 780 nm, aunque frecuentemente se utiliza el intervalo de 360 nm a 830 nm para cálculos numéricos.

Existen dos formas de producir un color mediante mezclas de otros colores. La primera es mediante el método aditivo que consiste en superponer ondas con diferente contenido espectral (color). El segundo método es el subtractivo, donde se crea un color mediante la eliminación o disminución de la cantidad de luz de algunas de longitudes de onda. Esto se puede lograr por efectos de absorción en filtros o partículas. Probablemente fueron Young (1793) y Grassmann (1853), los primeros en proponer que cualquier estímulo de color en el ojo humano se puede replicar a través de mezclas de tres componentes básicas o “colores primarios.” Por lo regular, se considera que estos colores corresponden al rojo, verde y azul ó RGB, por sus siglas en inglés, aunque es posible seleccionar otros esquemas, dando origen a otros espacios de color. El espacio RGB es en cierta forma natural porque estos colores caen cerca de los máximos de sensibilidad de los conos y es el que emplearemos en esta tesis.

Aunque la teoría tricromática tiene algunos problemas, es adecuada para tratar los problemas que se abordan en esta tesis. Para ilustrar uno de los problemas, supongamos que tratamos de reproducir colores monocromáticos (los colores del arco iris) con base en la combinación aditiva de luz con tres longitudes de onda proyectada sobre una pantalla; una luz roja ($\lambda_r = 700.0 \text{ nm}$), otra verde ($\lambda_g = 546.1 \text{ nm}$) y otra azul ($\lambda_b = 435.8 \text{ nm}$) de acuerdo a Volz y Simon (2001). Las cantidades de luz de cada uno de estos colores proyectados sobre la pantalla para igualar un color que corresponde a la longitud de onda λ se representan por $\bar{r}(\lambda)$, $\bar{g}(\lambda)$ y $\bar{b}(\lambda)$, respectivamente. Estos valores se denominan valores triestímulo (Volz y Simon, 2001) y sus unidades se definen de manera que la suma de un tercio de cada color debe producir luz blanca con la misma irradiancia del color que se desea igualar (Malacara, 1989).

Al tratar de hacer la igualación para ciertos colores se encuentra que esto es imposible con los tres colores escogidos. Además, el problema persiste para cualquier tercia de colores primarios que se escoja (Malacara, 1989). Sin embargo, siempre es posible igualar los colores si uno de los estímulos se añade al color que se desea igualar, en vez de a la mezcla. Matemáticamente, esto equivale a restar este estímulo de la mezcla.

Los valores triestímulo requeridos para igualar colores monocromáticos se conocen como “funciones de igualación de color.” Estas funciones nos dicen qué tanto se requiere de cada uno de los tres colores primarios para igualar un color monocromático dado. En el esquema que acabamos de describir, ya hemos mencionado que para los primarios en rojo ($\lambda_r = 700.0 \text{ nm}$), verde ($\lambda_g = 546.1 \text{ nm}$) y azul ($\lambda_b = 435.8 \text{ nm}$), hay una gama de colores que tiene que añadirse a la muestra contra la que se hace la comparación, en vez de a la mezcla (es decir, una resta). Esto

representa una gran desventaja para aplicaciones prácticas. Para evitar este problema, la CIE ha definido funciones de igualación de color imaginarias, denotadas por $\bar{x}(\lambda)$, $\bar{y}(\lambda)$ y $\bar{z}(\lambda)$, que hacen que todas las mezclas sean aditivas. En la figura 10 se presentan las funciones de igualación de color del sistema CIE 1964 que están centradas en longitudes de onda de 600 nm para el rojo, 546.1 nm para el verde y 435.8 nm para el azul. El sistema representa una mejora sobre los valores de la convención de 1931, pues corrige los llamados errores de iluminación (Stiles y Burch, 1959).

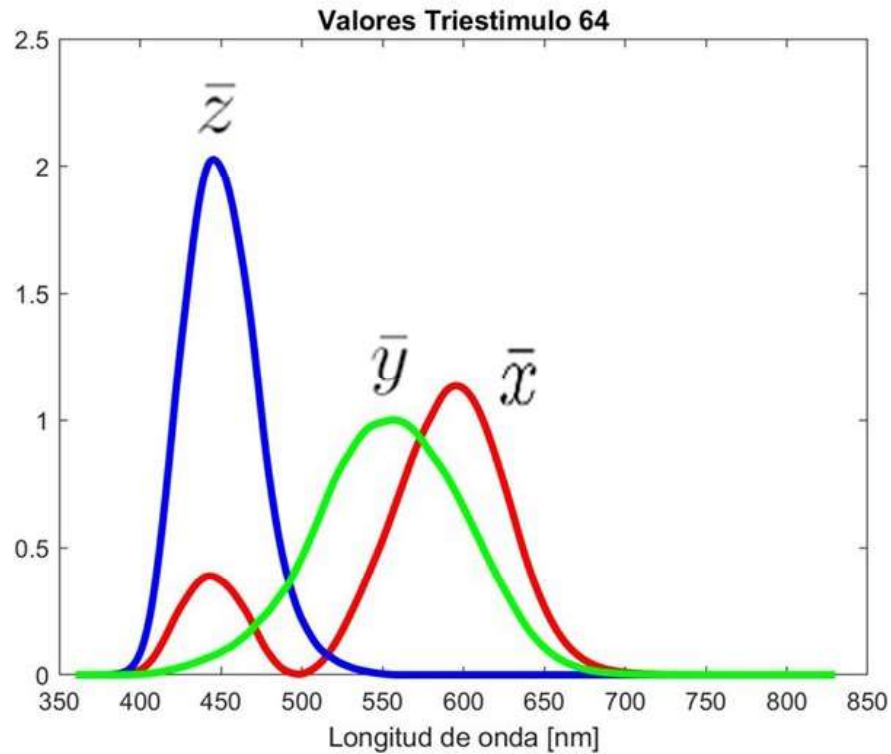


Figura 10. Funciones de igualación de color $\bar{x}(\lambda)$, $\bar{y}(\lambda)$ y $\bar{z}(\lambda)$ de la CIE 1964.

3.3. Coordenadas cromáticas y diagrama de cromaticidad

Ahora extendemos el concepto de valores triestímulo al caso de campos de luz no monocromáticos, especificados en términos de su distribución espectral de potencia $P(\lambda)$ (potencia luminosa relativa emitida, reflejada o transmitida por un objeto). Esta distribución espectral define de manera clara el color. Cabe mencionar, que es posible tener dos distribuciones espectrales distintas asociadas a un mismo color, pero no dos colores distintos para una distribución espectral.

En términos de la distribución espectral $P(\lambda)$, los valores triestímulo están dados por

$$X = \int \bar{x}(\lambda)P(\lambda)d\lambda \quad (22a)$$

$$Y = \int \bar{y}(\lambda)P(\lambda)d\lambda \quad (22b)$$

$$Z = \int \bar{z}(\lambda)P(\lambda)d\lambda, \quad (22c)$$

donde las integrales se toman normalmente entre $\lambda = 380 \text{ nm}$ y $\lambda = 780 \text{ nm}$. Como es de esperarse, si el objeto es monocromático los valores triestímulo reproducen las funciones de igualación de color. Es importante apuntar que lo importante de estos valores triestímulo son sus valores relativos y no sus valores absolutos (Malacara, 1989).

Normalizando los valores triestímulo, se obtienen las coordenadas de cromaticidad, que no tienen unidades y son independientes de la luminosidad del objeto:

$$x = \frac{X}{X + Y + Z}, \quad (23a)$$

$$y = \frac{Y}{X + Y + Z}, \quad (23b)$$

$$z = \frac{Z}{X + Y + Z}. \quad (23c)$$

Las coordenadas cromáticas cumplen con la relación $x + y + z = 1$, de manera que solo es necesario especificar dos de ellas para describir el estímulo de color. Graficando las coordenadas de cromaticidad x, y en un sistema rectangular, se obtiene el diagrama de cromaticidad que se muestra en la figura 11.

El diagrama de cromaticidad es una de las herramientas más importantes de la colorimetría. En él, se pueden ubicar todos los colores generados mediante la suma de estímulos positivos (Malacara, 1989). El diagrama muestra las coordenadas cromáticas en dos dimensiones aunque,

como ya se mencionó, para cada espectro se deben calcular tres coordenadas cromáticas, una para cada color primario. La curva en forma de herradura que delimita este diagrama corresponde a los estímulos espectrales o locus espectral (spectrum locus por su nombre en inglés), que corresponde a colores puros o monocromáticos. La forma se puede obtener graficando las coordenadas x contra y . En el diagrama también se observa la línea recta que une las extremidades del diagrama; al color púrpura con el rojo. Esta línea se conoce como límite de púrpuras o “purple boundaries” por su nombre en inglés y no corresponde al locus espectral porque no tiene una longitud de onda pura asociada, sino que corresponde a las combinaciones aditivas entre el rojo y el púrpura (Schanda, 2007). Este principio se puede aplicar también cuando existen dos colores cualquiera. Digamos que tenemos el color A y el color B, representados por dos puntos en el diagrama de cromaticidad. Si estos dos puntos se unen en el diagrama por una línea recta, todos los colores que se encuentran sobre la línea se pueden generar mediante la mezcla aditiva de los colores A y B (Malacara, 1989). Vemos entonces que el diagrama de cromaticidad es una herramienta muy útil para clasificar y diferenciar colores.

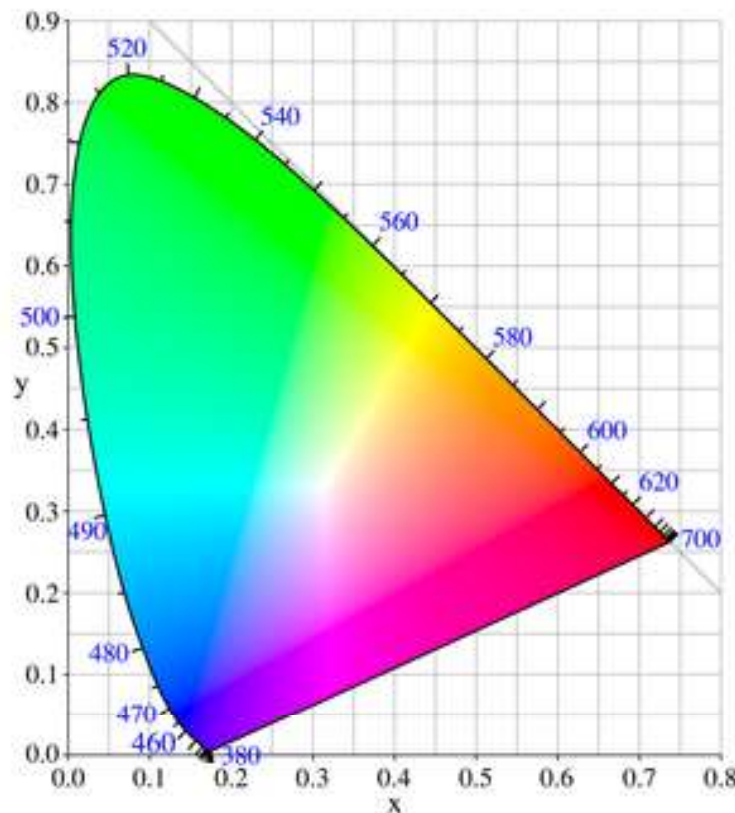


Figura 11. Diagrama de cromaticidad CIE 1964.

En los siguientes capítulos haremos uso de la herramientas aquí descritas para ubicar en el diagrama de cromaticidad los colores producidos por la interacción de luz blanca con nanopartí-

culas de oro y plata de diferentes formas y tamaños. La idea consiste en determinar, por métodos teóricos, numéricos o experimentales, la densidad espectral de potencia $P(\lambda)$ asociada a alguna geometría (reflexión, transmisión, etc.). Con esta información, utilizando las ecuaciones (22), se pueden determinar los valores triestímulo y con ellos (ecuaciones (23)) las coordenadas cromáticas.

Capítulo 4. Métodos experimentales

Las nanopartículas (NPs) tienen una gran cantidad de usos y aplicaciones en disciplinas tan variadas como ciencia de materiales, óptica, química y medicina. Específicamente, las nanopartículas de metales nobles son de gran interés por su compatibilidad con sistemas biológicos y porque sus resonancias plasmónicas caen dentro del espectro visible, además de que se pueden sintonizar por efectos de forma y tamaño (Larm *et al.*, 2018). Quizás las nanopartículas más comúnmente utilizadas son las nanopartículas esféricas, pues, además de que se pueden fabricar fácilmente, sus secciones transversales y propiedades ópticas se pueden calcular de manera relativamente sencilla, con base en el desarrollo teórico de Mie, a diferencia de nanopartículas de geometría no esférica.

En este capítulo se describe el método experimental utilizado para la síntesis química de nanopartículas de oro y plata. Además se muestran las imágenes de las nanopartículas de oro y plata, obtenidas por microscopía electrónica, que permiten visualizar las morfologías obtenidas con este método de fabricación. Finalmente se estudian las características ópticas de estas suspensiones de partículas de oro y plata midiendo el espectro de transmitancia y estimando el esparsamiento de las muestras fabricadas. Estos espectros serán utilizados para calcular las coordenadas colorimétricas de las muestras.

4.1. Síntesis de nanopartículas por métodos químicos

A mediados del siglo veinte Turkevich (Turkevich *et al.*, 1951) introdujo un método de reducción química para la síntesis de suspensiones coloidales, que actualmente es el método más popular de síntesis de nanopartículas. El mecanismo de reducción se encuentra dentro de la clasificación de “abajo hacia arriba” (“bottom-up” en inglés). Como el nombre lo sugiere, el procedimiento consiste en hacer crecer moléculas de un par de nanómetros (las partículas “semilla”) hasta tener el tamaño de nanopartícula deseado, usualmente entre 5nm y 10nm (Zhang *et al.*, 2016). En principio, este método se diseñó para sintetizar partículas esféricas de oro con radios de 5 nanómetros en adelante pero, con el paso de los años, el procedimiento se ha podido adaptar para otros metales y tamaños gracias a su relativa simplicidad.

En la figura 12 se ilustra esquemáticamente el proceso de fabricación de NP por síntesis química

en el esquema de “abajo hacia arriba,” que consta de cuatro etapas. La primera etapa, consiste en una reducción química del precursor, en nuestro caso las materias primas utilizadas para la síntesis son: la sal de oro y el nitrato de plata. Dependiendo del material de partícula deseada. Debido a la reducción del precursor, se forman partículas con radios de apenas un par de nanómetros. Durante la segunda etapa, estas partículas comparten iones, aglomerándose y formando “partículas semilla ” de radios menores a 5nm. La tercera etapa del proceso es el crecimiento lento de las partículas semilla, en el que los iones libres restantes (que no lograron formar partículas), son atraídos y se adhieren a las partículas semilla anteriormente formadas. La última etapa consiste en un crecimiento rápido de las partículas semilla. Este es excitado por el agente estabilizador, que en nuestro caso es el citrato de sodio. El citrato provoca un efecto químico que favorece la adherencia de los monómeros restantes aún libres a las partículas semilla (Wuithschick *et al.*, 2015). En principio, características como el tamaño, la forma, y las distribuciones de tamaños de las nanopartículas a sintetizar son controlados variando en la concentración del reductor y el agente estabilizador. El número final de nanopartículas en la suspensión coloidal esta determinado por el número de partículas semilla y, a pesar de estar asociado con la concentración de los compuestos utilizados, no es posible tener un control absoluto de la densidad de partículas resultante. (Zanella, 2012).

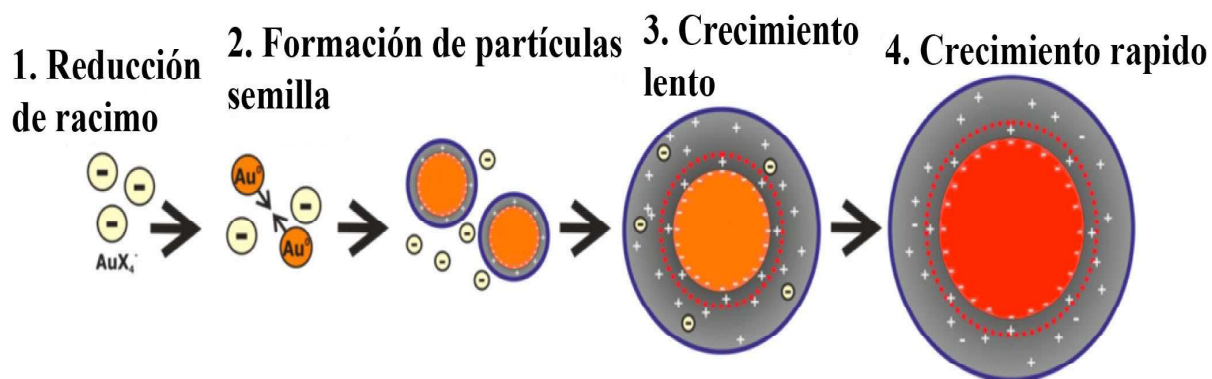


Figura 12. Ilustración del mecanismo de crecimiento de nanopartículas de oro con el método de Turkevich.

Es importante mencionar que los detalles específicos del procedimiento pueden cambiar entre usuarios y como consecuencia, es posible encontrar muchas variaciones del procedimiento en la literatura. Por eso, a continuación se describirá el proceso específico utilizado durante el desarrollo del presente trabajo.

4.1.1. Nanopartículas de oro (AuNPs)

En esta sección se describirá el procedimiento utilizado durante la fabricación de 40mL de suspensión coloidal de nanopartículas esféricas de oro con 5nm de radio.

Durante la síntesis se utilizan dos compuestos: el precursor, que es una sal de oro ($HAuCl_4$), y el agente estabilizador, que es el citrato ($Na_3C_6H_5O_7$), además del agua bidestilada. Con estos, se forman dos soluciones: Primero, dentro de un vial ponemos 0.0048 g de la sal de oro y agregamos 100 μ L de agua bidestilada, agitando en un movimiento circular hasta obtener la solución I. Para la solución II, empezamos con 10 mL de agua bidestilada en un vial al que se agregan 0.1290 g de citrato, agitando hasta tener una mezcla homogénea. En la tabla 1 se muestran los compuestos y concentraciones utilizados para obtener cada solución.

Tabla 1. Información de pesos (P_0), concentraciones (M_0), masa molar del compuesto (MM) y volumen de agua bidestilada (V_0) utilizada durante la síntesis de nanopartículas de oro.

Solución	compuesto	P_0 [g]	M_0 [mol/L]	MM [g/mol]	V_0
I	$HAuCl_4$	0.0048	0.123	393.83	100 μ L
II	$Na_3C_6H_5O_7$	0.1290	0.05	258.06	10 mL

Posteriormente, en un vaso de precipitado se agregan 39.9 mL de agua bidestilada más la solución I. Se coloca el vaso de precipitado en una base térmica con agitación magnética. La mezcla debe ser agitada a aproximadamente 400 rpm. Al llegar al punto de ebullición, se agrega 1 mL de la solución II y se continúa aplicando calor por 5 minutos más. Durante este tiempo, el color de la solución cambiará gradualmente de color amarillo casi transparente a un color vino o rojo intenso. Este color rojo intenso indica la presencia de nanopartículas esféricas de oro.

4.1.2. Nanopartículas de plata (AgNPs)

En esta sección se describe el procedimiento para la síntesis de 99.5mL de suspensión coloidal de nanoesferas de plata de aproximadamente 15nm de radio. La fabricación de suspensiones coloidales de plata se lleva a cabo mediante la adaptación del mecanismo de “abajo hacia arriba” introducido por Turkevich.

Durante la síntesis se utilizan tres compuestos: El precursor, que es el nitrato de plata ($AgNO_3$), el agente reductor, que es la hidroxilamina (NH_2OH) y un agente estabilizador, que en este caso es el Hidróxido de sodio ($NaOH$), además de agua bidestilada utilizada durante las soluciones. Primero es necesario crear las tres soluciones. La solución I se obtiene agregando en un vial 5 mL de agua bidestilada, 0.0198 g de hidroxilamina y agitando hasta homogenizar la muestra. Para la solución II, se agregan 0.018 g de hidróxido de sodio en un vial con 4.5 mL de agua bidestilada y se mezclan. Finalmente, para la solución III se agregan, en un vaso de precipitado 90 mL de agua bidestilada y 0.0177 g de nitrato de plata. En la tabla 2, se muestra la información de los compuestos y concentraciones de cada solución involucrada.

Tabla 2. Información de pesos (P_0), concentraciones (M_0), masa molar del compuesto (MM) y volumen de agua bidestilada (V_0) utilizada durante la síntesis de nanopartículas de plata.

Solución	compuesto	P_0 [g]	M_0 [mol/L]	MM [g/mol]	V_0 [mL]
I	NH_2OH	0.0198 μ L	0.06	33.03	5
II	$NaOH$	0.018	0.1	40.00	4.5
III	$AgNO_3$	0.0177	0.00116	169.87	90

Con las tres soluciones preparadas, en un vial independiente, se mezclan 5 mL de la solución I y 4.5 mL de la solución II, agitando suavemente en un movimiento circular hasta tener una mezcla uniforme. Después, la solución III se coloca en una base térmica con agitación magnética. Es necesario aplicar calor suficiente para que el agua esté a aproximadamente 45° C y agitar a 350 rpm. Al llegar a la temperatura deseada, se agregan los 9.5 mL de la mezcla entre la solución I y II. Se continúa agitando por aproximadamente 5 minutos más. Al finalizar se remueve el vaso de precipitado de la fuente de calor. En este punto se puede observar que la muestra presenta un cambio significativo de color, pasando de ser transparente, a un color gris, para llegar posteriormente a un amarillo que es un color característico que indica la presencia de nanoesferas de plata.

4.2. Caracterización por microscopía electrónica

La caracterización por microscopía consiste en observar una imagen de las nanopartículas para conocer su tamaño y morfología. Uno de los métodos usados para la caracterización de nanopartículas es la microscopía electrónica de transmisión. Para esto, se utiliza un microscopio

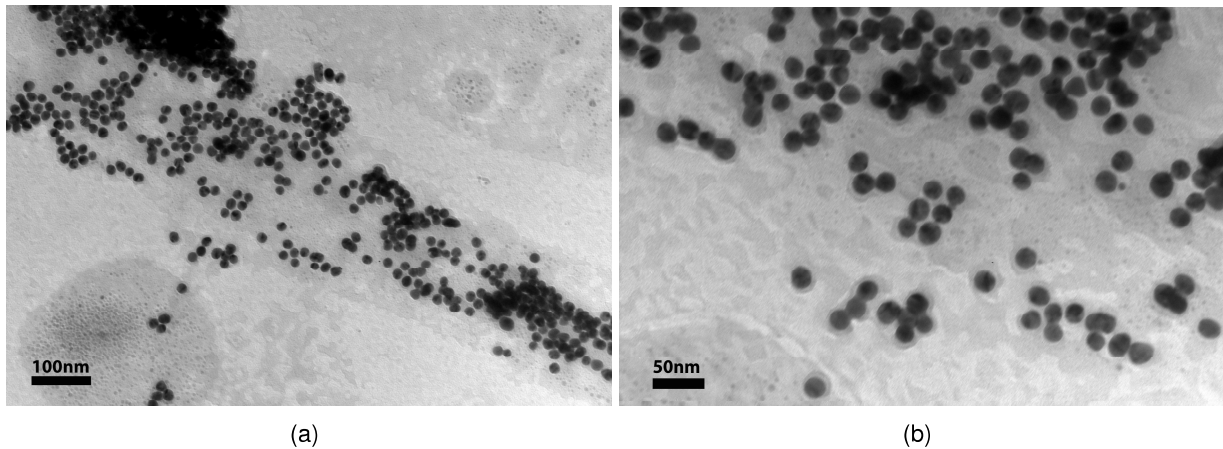


Figura 13. Nanopartículas de oro sintetizadas mediante métodos químicos. Puede verse que las nanopartículas tienen radios de 10nm y forma aproximadamente esférica, (a) barra de escala a 100nm y (b) barra de escala a 50nm.

electrónico de transmisión, también conocido como TEM por sus siglas en inglés. El microscopio produce internamente un haz de electrones que se hace incidir sobre la muestra. Los electrones transmitidos por la muestra son captados con un sistema de lentes que consiste de electroimanes que proyectan las imágenes sobre una pantalla fluorescente. Dado que la longitud de onda de los electrones es mucho menor que la de la luz visible, el TEM tiene mayor resolución que los microscopios ópticos, brindando la oportunidad de llegar a las capas atómicas.

La cámara del TEM se encuentra en vacío para facilitar el flujo de electrones, por lo que es necesario preparar las muestras antes de introducirlas siguiendo un protocolo específico para cada tipo de muestra. Considerando que se trata de un microscopio de transmisión, preferentemente las muestras deben ser relativamente pequeñas y delgadas. En el caso específico de las nanopartículas, se coloca una gota de suspensión coloidal sobre una malla de cobre diseñada para la observación de este tipo de muestras en el TEM. La gota se deja bajo una lámpara de luz blanca hasta que toda el agua de la gota se haya evaporado, dejando así sólo nanopartículas sobre de la malla. En las figuras 13 y 14 se muestran algunas imágenes TEM obtenidas con las muestras de oro y plata respectivamente. Dichas muestras fueron fabricadas como parte del trabajo de tesis.

En la figura 13 se muestran imágenes representativas obtenidas de las partículas de oro fabricadas con el procedimiento descrito en la sección 4.1.1, obtenidas con el TEM. Se puede observar que las partículas tienen formas esféricas. Utilizando un software comercial abierto al público, se midieron los tamaños de las partículas en las imágenes y se concluyó que sus diámetros son de aproximadamente 20 nm. entonces, podemos decir que se trata de una muestra monodispersa.

En la figura 14 se muestran un par de imágenes TEM, que son representativas de las nanopar-

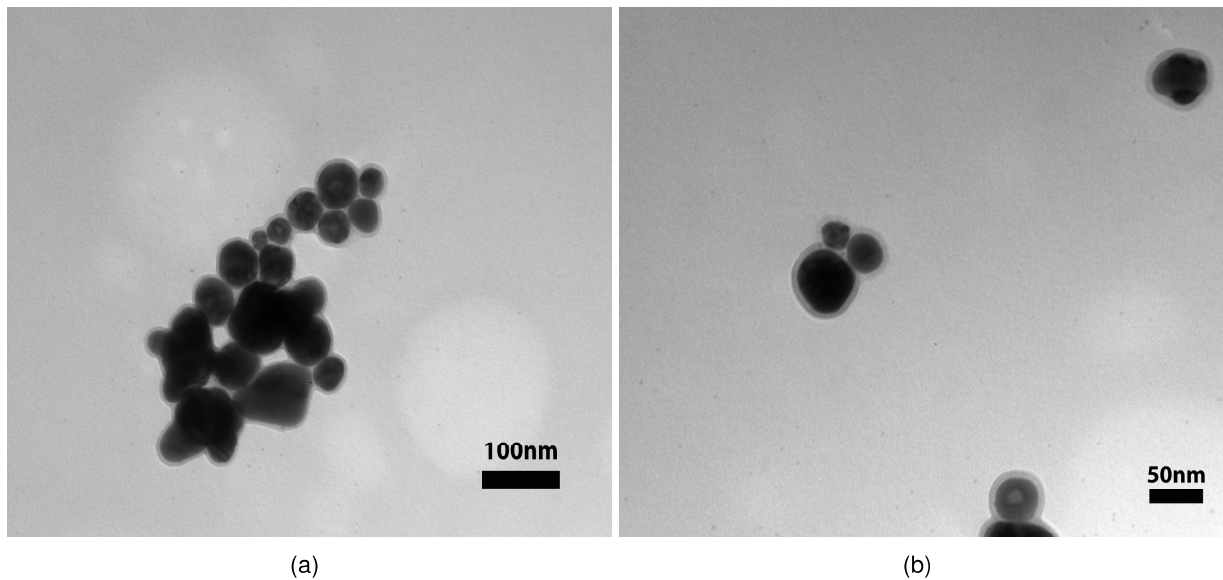


Figura 14. Nanopartículas de plata sintetizadas mediante método de reducción química, con medidas de 15nm hasta 40nm vistas desde un TEM. (a) Imagen magnificada 70x. (b) Imagen magnificada 100x.

tículas de plata fabricadas mediante el método de reducción química descrito en la sección 4.1.2. Se puede observar que la densidad de nanopartículas es más baja que en la muestra de nanoesferas de oro. Además es claro que presenta una distribución de tamaños más amplia (comparada con la muestra de oro), e incluso aparecen formas cúbicas y, en general, no esféricas. Lo anterior se puede atribuir a la falta de un control preciso en el proceso de síntesis, ya que como se explicó en la sección 4.1, el método utilizado es una adaptación del método de Turkevich para la plata. Las variaciones en tamaño y forma de las partículas se generan probablemente por fluctuaciones y falta de homogeneidad en las soluciones durante las diferentes etapas de síntesis.

4.3. Caracterización óptica de las muestras

La caracterización óptica de suspensiones coloidales de oro y plata consiste, básicamente, en la medición espectral de su transmitancia y su reflectancia (difusas o direccionales) en la región visible del espectro. El arreglo experimental utilizado para ambos casos se muestra en la figura 15. El arreglo muestra la luz proveniente de una lámpara de luz blanca de tungsteno-halógeno (0 – 150 W) que pasa por un condensador y se enfoca sobre un pequeño orificio (~ 1 mm de diámetro) que sirve como fuente secundaria. Utilizando una lente con una distancia focal $f = 25$ cm, se forma una imagen de la fuente secundaria sobre la abertura de entrada de un espectrómetro

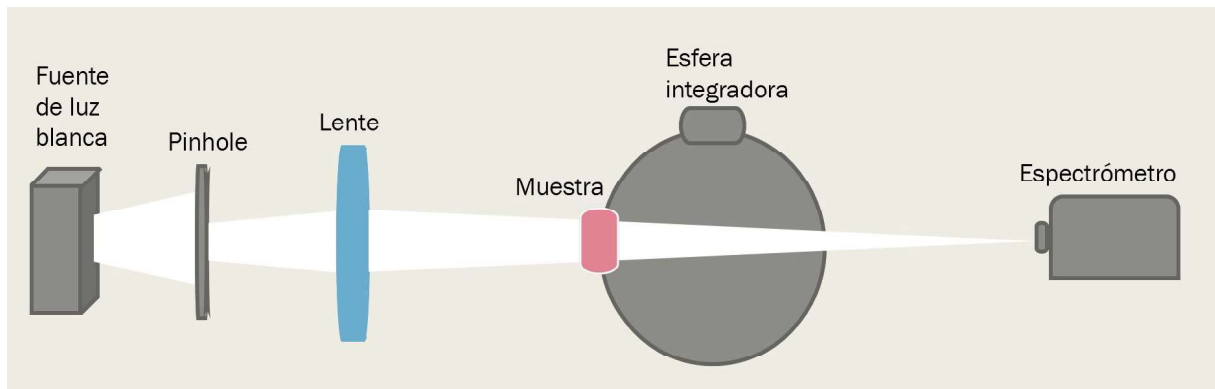


Figura 15. Arreglo experimental utilizado para la caracterización óptica de las suspensiones coloidales.

Ocean Optics USB4000-UV-VIS. En el camino se coloca la muestra, que consiste de una celda de plástico (mostrada en color rosa) que contiene la suspensión coloidal. Para estandarizar las mediciones, en todos los casos se utilizaron celdas cuadradas de 0.4 cm de longitud en la dirección propagación de la luz. La potencia óptica que llega al espectrómetro es menor a la incidente debido las pérdidas por absorción y esparcimiento introducidas por la muestra y, de alguna manera, ayuda a cuantificarlas.

En este punto, se miden la potencia incidente (en ausencia de la muestra) y la potencia que se tiene en presencia de la muestra. La diferencia entre estas dos mediciones representa la extinción, que cuantifica las pérdidas por absorción y esparcimiento. Normalizando la potencia medida en presencia de la muestra P_m por la potencia incidente P_0 , obtenemos una transmitancia que está asociada a la extinción y que denotamos por $T_e = P_m/P_0$. La atenuancia, o densidad óptica de la muestra, está entonces definida por:

$$D = -\log T_e. \quad (24)$$

En la figura se muestra también una esfera integradora que tiene una abertura de entrada (ubicada donde está la muestra), una abertura de salida (por donde sale la luz transmitida de manera directa) y un pequeño puerto con un conector de fibra óptica, que se usa para medir la iluminación dentro de la esfera. La esfera integradora es un dispositivo óptico que se utiliza para coleccionar luz esparcida y homogeneizar el campo de luz dentro de ella. Consiste de una esfera hueca recubierta por dentro por una capa de un material especial que refleja de manera difusa alrededor del 99 % de la luz incidente sobre la superficie. En nuestro caso, la esfera integradora mostrada en la figura 15 ayuda a coleccionar la luz esparcida por la muestra (al menos la esparcida hacia adelante).

Utilizando la esfera, es posible tratar de estimar la fracción de la luz incidente que es absorbida por la muestra. Para esto, se cierra la abertura de salida de la esfera y se conecta el espectrómetro al puerto con el conector de fibra. La potencia óptica medida de esta manera incluye la contribución de la luz esparcida hacia adelante, de manera que las pérdidas que se tienen son, al menos idealmente, solo debidas a la absorción de luz en las nanopartículas. Denotamos entonces la potencia medida de esta manera por P_{me} , que normalizada por la potencia incidente define una transmitancia asociada a efectos de absorción, que denotaremos por $T_a = P_{me}/P_0$. La absorbancia de la muestra, estará entonces definida por:

$$A = -\log T_a. \quad (25)$$

En la figura 16(a) se muestran mediciones de transmitancia para una muestra con nanopartículas de oro. La primera, en color naranja, corresponde a la transmitancia que tiene solamente pérdidas por absorción (T_a), mientras que la segunda, en línea punteada de color azul, representa la transmitancia que tiene pérdidas por absorción y esparcimiento (T_e). Vemos que estas dos curvas son prácticamente iguales, lo cual indica que los efectos de esparcimiento son despreciables. Es decir que la pérdida de luz observada en los espectros de transmisión se debe exclusivamente a efectos de absorción en las nanopartículas. Esto es consistente con las conclusiones extraídas de las imágenes TEM, que indican que las muestras tiene nanopartículas de alrededor de 10 nm de radio. Por otro lado, el caso de nanopartículas de plata se presenta en la figura 16(b). Dado que las nanopartículas de plata son más grandes y se tiene además una distribución de tamaños, es de esperarse que los efectos de esparcimiento cobren importancia. En consecuencia, no es ninguna sorpresa que las curvas para T_a y T_e sean diferentes y que T_e sea menor que T_a .

Es importante mencionar que el espectro de la luz transmitida no es, en general, igual al de la luz reflejada y que, en consecuencia, los colores observados en transmisión y reflexión pueden ser distintos. Por otro lado, también vale la pena mencionar que, una vez fabricadas, las muestras de nanopartículas pueden seguir evolucionando. A pesar de que se agregó un agente estabilizador a la suspensión, las nanopartículas pueden crecer, aglomerarse, sedimentarse y hasta a deshacerse. En consecuencia, las curvas espectrales de transmitancia pueden cambiar. Un ejemplo de esto se presenta en la figura 17, en donde presentamos curvas espectrales de transmitancia directa de las mismas muestras empleadas para los datos de la figura 16, obtenidas un par de semanas después de la fabricación.

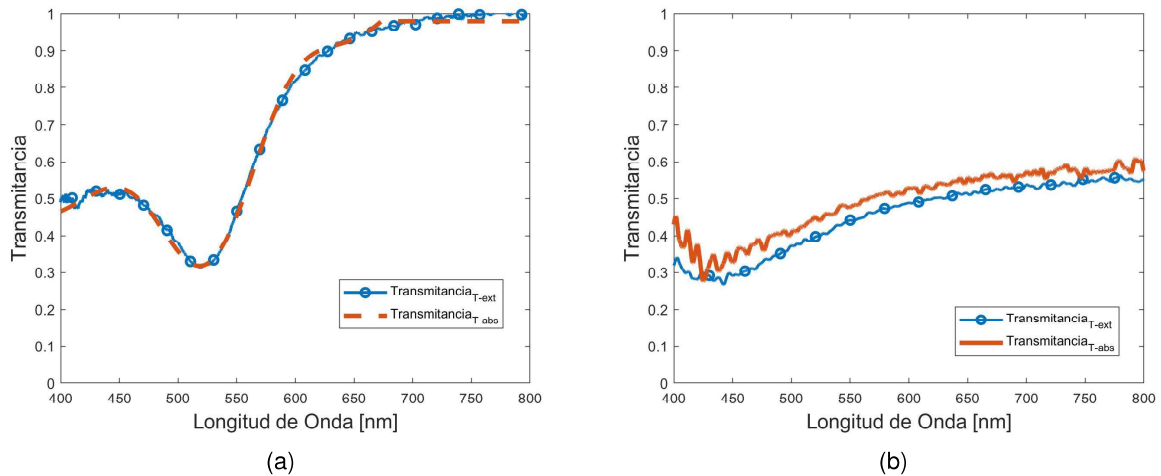


Figura 16. Espectros de transmitancia con pérdidas por extinción (T_e) y transmitancia con pérdidas por absorción (T_a). (a) Mediciones correspondientes a nanopartículas esféricas de oro de 20 nm de diámetro y (b) mediciones correspondientes a nanopartículas de plata de 40 nm de diámetro.

La figura 17(a) corresponde a la medición experimental del espectro de transmitancia de la muestra coloidal de oro. Aunque la forma es muy parecida a la de la figura 16, con un mínimo de transmitancia alrededor de los 520 nm, que corresponde a la resonancia plasmónica de nanosferas de oro, la transmitancias a un poco menor que la obtenida con la muestra inicial. En la figura, comparamos la curva experimental con una curva teórica que corresponde a esferas de oro de 10 nm de radio y una fracción de llenado de 4×10^{-6} . Estos parámetros se escogieron tratando de hacer un ajuste visual de las curvas con base en la expresión (14). El ajuste es muy bueno, lo cual indica que la muestra es bastante monodispersa y que predomina la forma esférica. Esto, además, concuerda con las observaciones de microscopía electrónica.

La figura 17(b) corresponde al espectro de transmitancia de la muestra coloidal de plata. Debido a que tanto las fotografías de microscopía electrónica como las curvas espectrales presentadas en la figura 16(b) indicaban la presencia de partículas grandes, las muestras fueron centrifugadas, esperando conservar solamente las partículas más pequeñas y de forma esférica. Vemos que la transmitancia tiene un mínimo alrededor de los 430 nm, que es la longitud de onda característica de la resonancia plasmónica de nanoesferas de plata. El ajuste teórico que visualmente logró acercarse más a la curva experimental, corresponde a nanoesferas de plata de 40 nm de radio con una fracción de llenado de 2.5×10^{-6} . Vemos que, aunque los mínimos de las curvas experimental y teórica coinciden, la curva experimental muestra una resonancia más ancha. Esto probablemente indica que, a pesar de la centrifugación, la muestra no es monodispersa y que, además de partículas de 40 nm de radio, contiene partículas más grandes y posiblemente de otras

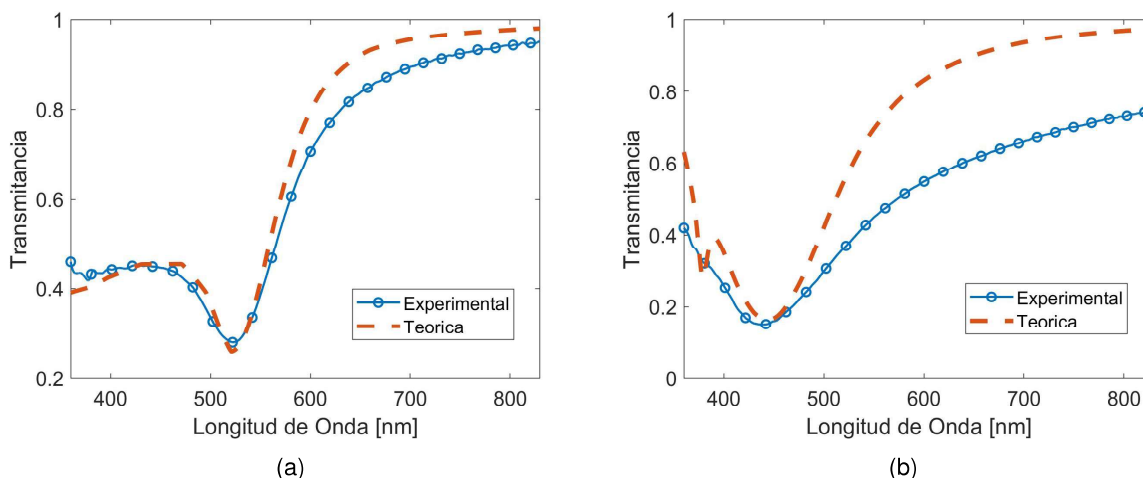


Figura 17. Espectros de transmitancia directa para muestras coloidales comparadas con ajustes teóricos para partículas esféricas de un solo tamaño. (a) Curvas correspondientes a nanopartículas de oro, suponiendo para el ajuste teórico esferas de 10 nm de radio y con una fracción de llenado de 4×10^{-6} . (b) Curvas correspondientes a nanopartículas de plata, suponiendo para el ajuste teórico esferas de 40 nm de radio y una fracción de llenado de 2.5×10^{-6} .

formas. Esta conclusión también es congruente con la observación de que se tiene pérdida de luz en todo el espectro visible.

Finalmente, mencionamos que desde el punto de vista colorimétrico, los espectros de transmitancia son relevantes porque brindan información sobre la interacción de la luz con el objeto para cada longitud de onda del espectro visible. Los mínimos de transmitancia nos dicen qué longitudes de onda se absorben y esparcen, modulando de esta manera el color de la suspensión. Por otro lado, las longitudes de onda que se transmiten determinan qué colores dominarán el color que aprecia el observador.

4.3.1. Estimación de fracción volumétrica de llenado

En principio, las cantidades y proporciones de los compuestos químicos empleados en el proceso de síntesis de nanopartículas determinan la fracción de llenado de nanopartículas que tendremos en la suspensión resultante. Sin embargo, el nivel de control que teníamos en los pesos, volúmenes y quizás otras variables físicas como la temperatura, resultó ser insuficiente para tener una estimación confiable de esta cantidad.

Suponiendo que se pueden fabricar nanopartículas de la forma y tamaño deseado, el otro

parámetro que es crucial para la determinación de su color aparente es la fracción volumétrica de llenado. Debido a esto, consideramos importante explorar un método óptico para la estimación de la fracción de llenado. Considerando que la ley de Beer-Lambert es válida (efectos de esparcimiento despreciables), la transmitancia de la muestra se puede expresar de la siguiente manera

$$T_a = e^{-\mu_a L}. \quad (26)$$

Poniendo el coeficiente de absorción en términos de la fracción de llenado (ver ecuación (16)), podemos escribir

$$T_a = \exp \left\{ -f \frac{C_a}{V_p} L \right\}, \quad (27)$$

por lo que despejando encontramos que

$$\ln T_a = -f \frac{C_a L}{V_p}. \quad (28)$$

Esta expresión muestra que si conocemos la transmitancia y la constante $m = -C_a L/V_p$, que representa la pendiente de la recta en una gráfica de $\ln T_a$ vs. f , podemos calcular la fracción volumétrica de llenado f . Sin embargo, dado que no conocemos con certeza el tamaño de partícula, dicha constante es en principio desconocida.

Para probar esta relación lineal y tratar de estimar la pendiente, se realizaron diluciones de las suspensiones coloidales originales en diferentes proporciones. Estas van desde la muestra original (proporción 10 a 0), hasta una dilución de 1 parte de la muestra original en 9 partes de agua destilada. En la figura 18, se muestra un ejemplo de mediciones de transmitancia para las diluciones descritas para una muestra con nanopartículas de oro. Denominamos f_0 a la fracción de llenado original, por lo que las diluciones sucesivas tendrán fracciones de llenado $0.9f_0$, $0.8f_0$, etc. Vemos de la gráfica que, como es de esperarse, entre mayor es la dilución, más alta es la transmitancia.

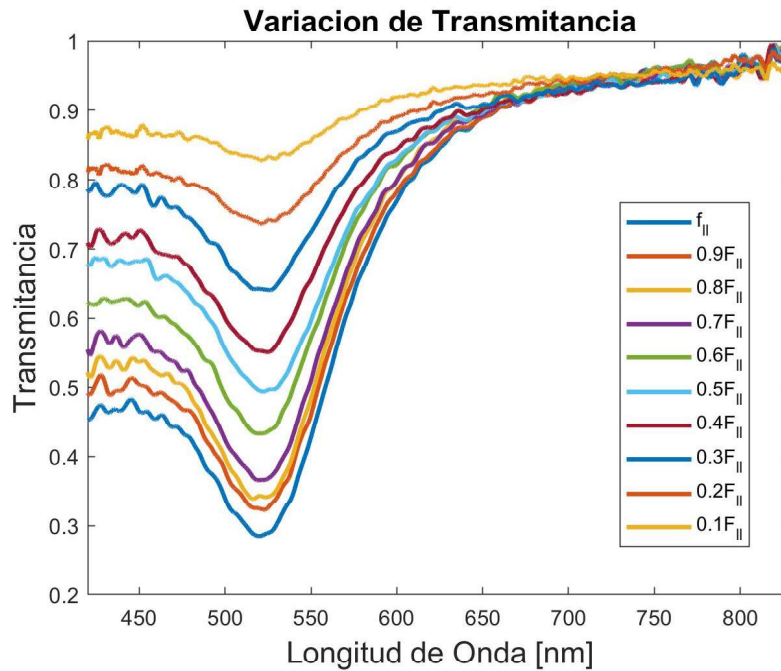


Figura 18. Mediciones de transmitancia para muestras de oro en diferentes diluciones.

En la figura 19 se muestra el comportamiento del logaritmo de la transmitancia en función de la fracción de llenado. Para esto, consideramos el valor de la transmitancia a la longitud de onda de 525 nm, que es en donde se presenta el mínimo de las curvas. Es de suponerse, sin embargo, que se tendrá un comportamiento similar para otras longitudes de onda. Vemos que el comportamiento es bastante lineal y que fácilmente se puede ajustar una línea recta que determina la pendiente, aunque ésta queda en términos de la fracción de llenado original f_0 .

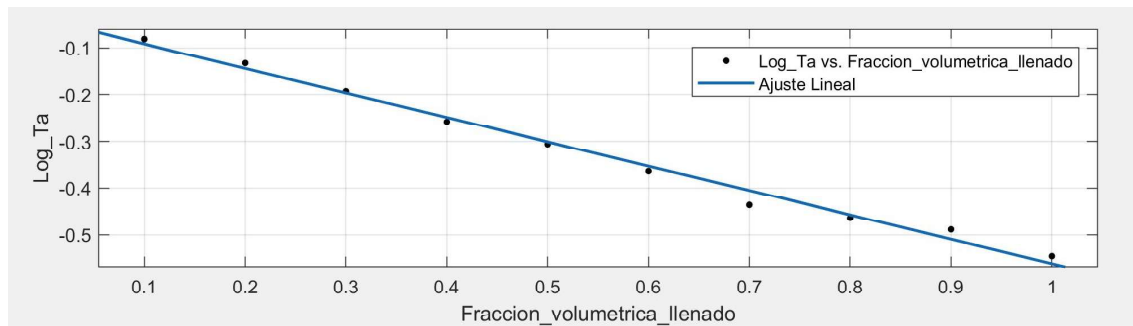


Figura 19. $\ln T_a$ vs Fracción volumetrica de llenado en suspensiones coloidales de oro con nanopartículas de 10nm de radio.

De la gráfica, vemos que la pendiente vendría entonces dada por

$$m = \frac{\ln T_{a_0}}{f_0}, \quad (29)$$

donde T_{a_0} es el el logaritmo de la transmitancia que resulta del ajuste para la fracción de llenado

original. Con esto, tenemos quevar

$$\ln T_{a_0} = -f_0 \frac{C_a L}{V_p}. \quad (30)$$

Esta expresión se puede usar para estimar tanto la fracción de llenado como el tamaño de partícula (tanto V_p como C_a dependen del tamaño de partícula). La propuesta del tamaño y la fracción de llenado deben de ser congruentes con las mediciones de transmitancia, de manera que se cumpla la igualdad (30). En el caso descrito, la igualdad se cumple bastante bien si consideramos partículas esféricas de 10 nm de radio y una fracción volumétrica de llenado de $f_0 = 3 \times 10^{-6}$. Esta es una de la fracciones de llenado típicas que utilizamos en el trabajo.

El procedimiento descrito permite una caracterización más completa de las muestras y ayuda en la estimación de la fracción volumétrica de llenado. Esta caracterización es también importante para ajustar las cantidades de material utilizado en el proceso de síntesis.

Capítulo 5. Resultados y discusión

En este capítulo se presentan y discuten resultados representativos del estudio realizado en esta tesis. Se presentan cálculos de las secciones transversales de nanopartículas de oro y plata de diferentes tamaños. Con base en estos resultados, se calculan las propiedades de los medios no homogéneos que contienen a las partículas, así como la transmitancia y/o reflectancia de las muestras, que consisten de las suspensiones de partículas en las celdas de medición. Subsecuentemente, empleando los procedimientos descritos en el capítulo 3, se calculan las coordenadas colorimétricas de las muestras. Se consideran también mezclas de suspensiones coloidales con propiedades ópticas distintas. Variando el tamaño de las nanopartículas y la fracción volumétrica de llenado, se explora el espacio de color que se puede cubrir con las suspensiones coloidales en el diagrama de cromaticidad.

5.1. Secciones transversales de partículas esféricas

En el capítulo 2, se presentaron los conceptos básicos asociados al esparcimiento de luz por partículas, así como los parámetros que definen las propiedades ópticas de éstas, que son principalmente las secciones transversales y el parámetro de anisotropía. En esta sección, considerando partículas de forma esférica, se presentan cálculos que ilustran el comportamiento de las secciones transversales de extinción (C_e), absorción (C_a) y esparcimiento (C_s) en la región visible del espectro electromagnético. Los cálculos están basados en la solución de Mie para el esparcimiento por partículas esféricas. La evolución de las secciones transversales al cambiar el tamaño de las nanopartículas se ilustra en las figuras 20 y 21 para el oro y la plata, respectivamente.

Un punto que vale la pena mencionar es que cuando las partículas son muy pequeñas es necesario considerar correcciones al valor de la función dieléctrica del material que dependen del tamaño. Las constantes ópticas encontradas en la literatura corresponden a mediciones experimentales para metales en bulto, que tienen, en general, contribuciones debidas a los electrones libres y a las transiciones intrabanda. Cuando las partículas tienen dimensiones inferiores al camino libre medio de los electrones en el bulto, es necesario introducir correcciones a su contribución a la función dieléctrica (ver, por ejemplo Haiss *et al.* (2007) y Kreibig y Frangstein (1969)). Los cálculos mostrados en la figura 17 y, en general, todos los cálculos presentados en esta tesis,

toman en cuenta estas correcciones.

Iniciando con los resultados para el oro, en la figura 20 se muestran cuatro casos correspondientes a diferentes radios de partícula. En 20(a), se muestran las secciones transversales para una partícula de 5 nm de radio. Se puede observar que la sección transversal de esparcimiento es muy pequeña comparada con la de absorción, que es prácticamente igual a la de extinción. Observamos también, que el máximo de absorción se encuentra en 520 nm, que corresponde a la longitud de onda a la que se tiene la resonancia del plasmón localizado de superficie. Las gráficas 20(b) y 20(c) corresponden a partículas de radio de 20 nm y 50 nm respectivamente. Estas gráficas muestran que, a medida que se incrementa el tamaño de la partícula las contribuciones del esparcimiento aumentan considerablemente. También se observa un corrimiento del máximo de la resonancia del plasmón localizado de superficie hacia longitudes de onda más grandes. Finalmente, para partículas de 100 nm de radio (figura 20(c)) la sección transversal de esparcimiento domina sobre los efectos de absorción que, a partir de los 570 nm, tienden a ser relativamente pequeños.

Vale la pena hacer notar que este comportamiento de las secciones transversales es congruente con lo esperado con base en las soluciones cuasiestáticas presentadas en el capítulo 2 (ecuaciones 9a y 9b). Como ya se discutió en ese capítulo, $C_e \propto x$ y que $C_s \propto x^4$, donde $x = ka$ representa el parámetro de tamaño. Cuando el parámetro de tamaño es muy pequeño, la sección transversal de esparcimiento es despreciable comparada con la de absorción, mientras que al aumentar el tamaño, la dependencia de la sección transversal de esparcimiento como la cuarta potencia de x hace que esta domine sobre la sección transversal de absorción. Por otro lado, como ya también se discutió en el capítulo 2, en la aproximación cuasiestática, la resonancia del plasmón localizado de superficie ocurre cuando el módulo del denominador de las ecuaciones 9a

y 9b tiene un mínimo, que para el caso del oro ocurre alrededor de los 520 nm.

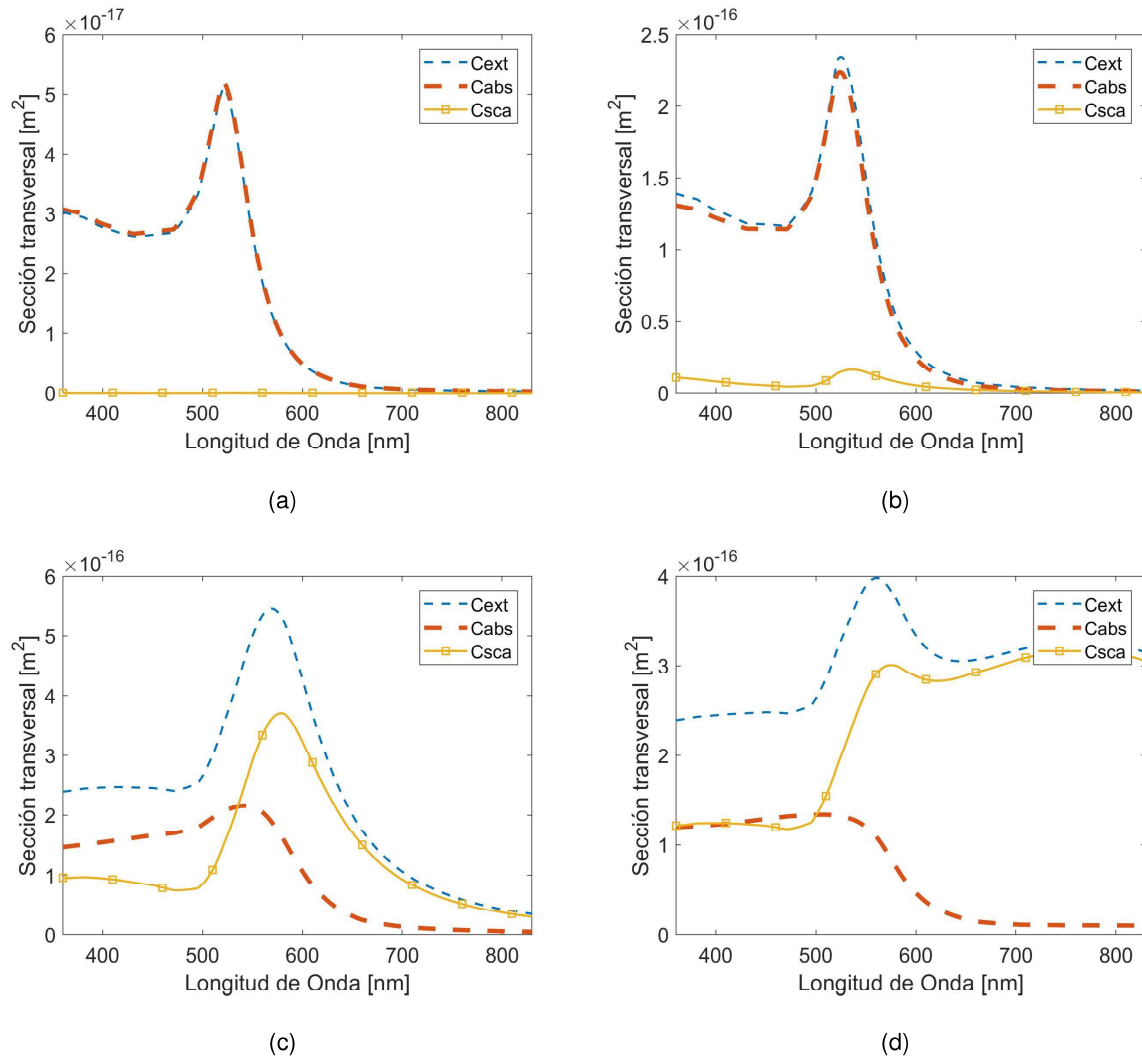


Figura 20. Evolución de secciones transversales de extinción (C_e), absorción (C_a) y esparcimiento (C_s) para partículas esféricas de oro. (a) Radio de 5nm, (b) radio de 20nm, (c) radio de 50nm y (d) radio de 100nm.

Continuando con la discusión de los resultados de las secciones transversales, en la figura 21 se muestran las curvas obtenidas para partículas esféricas de plata. En la figura 21(a), que corresponde a una partícula con radio de 5 nm, se puede observar un pico de absorción bien definido y bastante estrecho en los 390 nm, así como una escasa contribución de esparcimiento. El pico de la sección transversal de absorción de la plata es bastante mas estrecho que que se obtiene partículas de oro debido a que, en esa región espectral, la parte imaginaria de la función dieléctrica de la plata es bastante más pequeña que la del oro. En la figura 21(b), se muestran las secciones transversales para una partícula de plata con un radio de 20 nm. Podemos ver que para este radio de partícula el esparcimiento ya es dominante. A su vez, en la figura 21(c) y 21(d) presentamos los resultados para partículas de radios de 50 nm y 100 nm , respectivamente.

Podemos hacer notar en estos casos dos características importantes: la primera es que los picos se ensanchan y la segunda es que el espaciamiento es considerable para longitudes de onda largas.

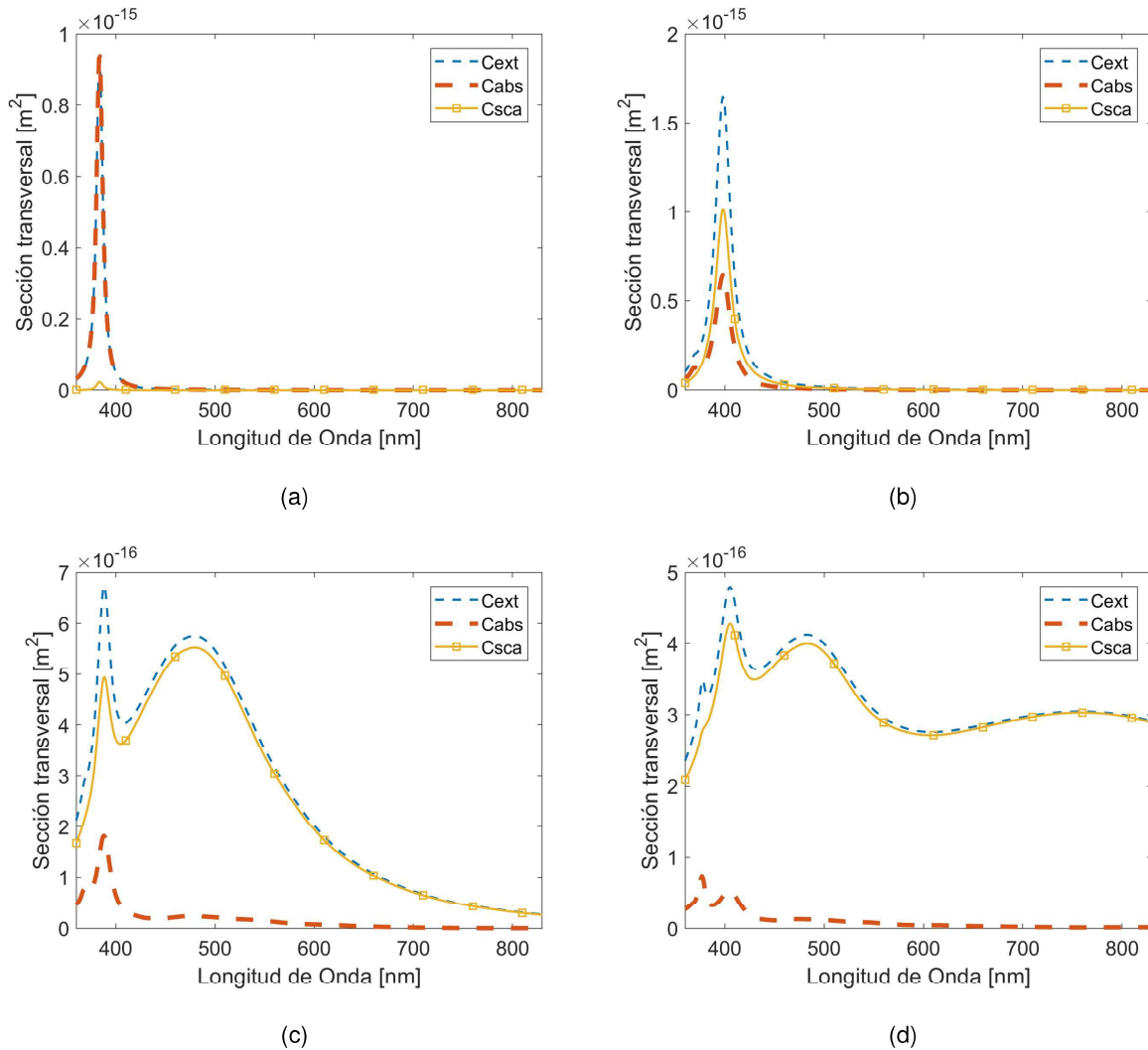


Figura 21. Evolución de secciones transversales de extinción (C_e), absorción (C_a) y espaciamiento (C_s) para partículas esféricas de plata. (a) Radio de 5nm, (b) radio de 20nm, (c) radio de 50nm y (d) radio de 100nm.

Los cálculos presentados en las gráficas 20 y 21 correspondientes a las secciones transversales de oro y plata nos permiten hacer tres observaciones. La primera: cuando la partícula tiende a ser mucho menor que la longitud de onda, la sección transversal de absorción es muy cercana a la sección transversal de extinción, es decir los efectos de absorción son dominantes. La segunda: que cambiando el tamaño o el material de la partícula se pueden sintonizar las resonancias. La tercera: que, a medida que el radio se incrementa, hasta que se llega a tener una nanopartícula muy grande, las contribuciones por efectos de espaciamiento se incrementan y se vuelven dominantes. El conocer las secciones transversales y los efectos causados por la modificación de

los radios ayuda a comprender la relación entre las contribuciones por los efectos de absorción y esparcimiento con el tamaño de partícula, así como reconocer una técnica para la sintonización y ubicación del plasmón localizado de superficie. El propósito principal de calcular las secciones transversales es, además de ganar intuición sobre el problema, es el poder utilizar estos resultados para obtener los espectros de transmitancia y asociar un color a la muestra. De esta manera, será posible determinar el espacio de color accesible al variar el tamaño de partícula y la fracción volumétrica de llenado.

5.2. Colores que se obtienen con muestras que tienen partículas pequeñas

Para determinar numéricamente los espectros de transmitancia, es crucial decidir el método de cálculo más apropiado a utilizar. Como ya se mencionó en la sección 2.3, si consideramos que tenemos partículas muy pequeñas, el medio presentará mayormente pérdidas por absorción. Es entonces posible calcular la transmitancia de una muestra mediante la ley de Beer-Lambert (14). En nuestro caso, ilustramos estos cálculos con dos ejemplos: el primero, consiste de una suspensión coloidal que contiene partículas esféricas de oro con radios de 5 nm, (véase figura 22(a)). El segundo, es un ejemplo en el que consideramos partículas esféricas de plata con radio de 5 nm, (véase figura 22(b)). En los dos casos, se muestran los espectros de transmitancia obtenidos con base en la ley de Beer-Lambert para distintas fracciones de llenado. Observamos que, como es de esperarse, al aumentar la fracción volumétrica de llenado la curva de transmitancia disminuye y los valles tienden a ensancharse.

Utilizando estos resultados, y para asociar un color a cada espectro de transmitancia, se calcularon las coordenadas cromáticas asociadas a cada una de las curvas. En las figuras 23(a) y 23(b), para oro y plata respectivamente, se muestran las coordenadas calculadas en los diagramas de cromaticidad, así como una representación de los colores que se obtienen para las diferentes fracciones volumétricas de llenado. En este punto, vale la pena hacer notar que, puesto que la impresora o la pantalla en la que se despliegan estas imágenes no necesariamente está calibrada para mostrar fielmente los colores, no podemos pretender que los colores que se muestran constituyan una representación real.

En los diagramas de cromaticidad que se muestran, se puede observar la trayectoria que

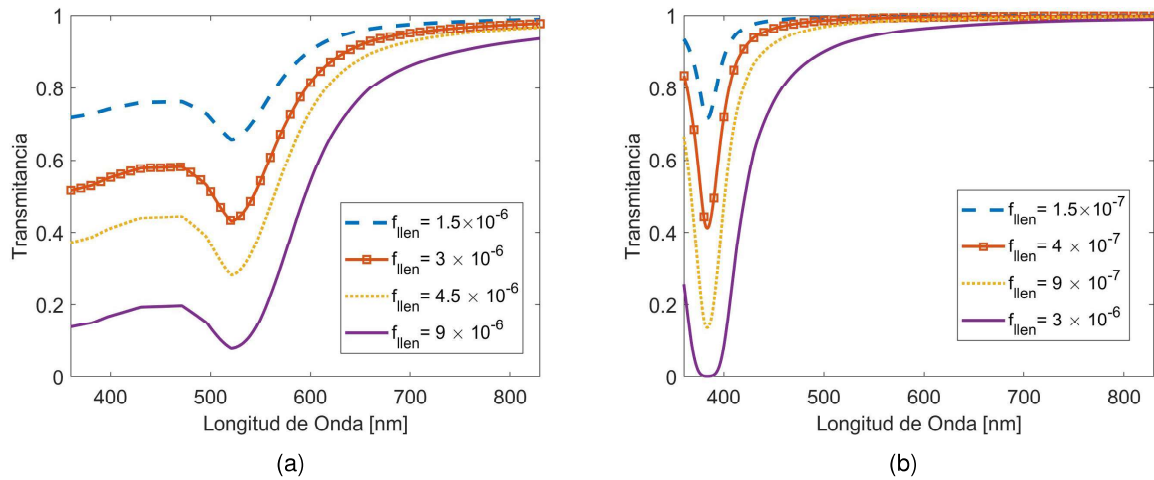


Figura 22. Transmitancia de muestras coloidales con diferentes fracciones de llenado. (a) Nanopartículas de oro de 5 nm de radio. (b) Nanopartículas de plata de 5 nm de radio.

representa el cambio de tonalidad en los colores a medida que la fracción volumétrica de llenado se incrementa. Podemos ver que los colores asociados a las partículas de oro tienden a cambiar de tonalidades rosa pastel hacia los rojos, mientras que los colores asociados a las partículas de plata, se mueven hacia los amarillos. Es importante mencionar que la fracción volumétrica de llenado necesaria para moverse de las tonalidades pastel hacia los colores más puros o vibrantes depende del material de las partículas.

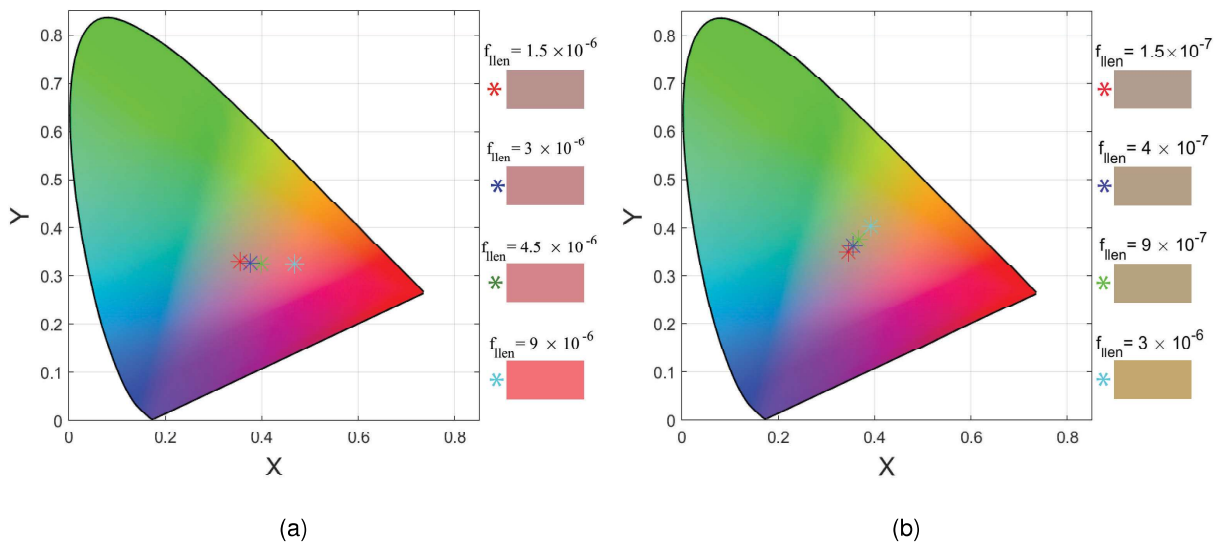


Figura 23. Coordenadas colorimétricas y colores correspondientes a muestras coloidales con diferentes fracciones de llenado. (a) Nanopartículas de oro de 5 nm de radio. (b) Nanopartículas de plata de 5 nm de radio.

5.3. Colores que se obtienen con muestras que presentan esparcimiento

En casos en los que los tamaños de partícula son más grandes, el esparcimiento de las muestras no puede ser despreciado. En consecuencia, la Ley de Beer-Lambert no es válida o, en el mejor de los casos, no puede ser aplicada con confianza. Para tratar este tipo de muestras procedemos, como se describe en el capítulo 2, por medio de simulaciones tipo Montecarlo. Para esto es necesario determinar, con base en los cálculos de las secciones transversales, las propiedades ópticas del medio, es decir sus coeficientes de esparcimiento (μ_s) y absorción (μ_a), además del parámetros de anisotropía. Utilizando el método de Montecarlo es entonces posible estimar la transmitancia y reflectancias de las muestras para las longitudes de onda de interés. Una vez hecho esto, es posible determinar los colores que presentan las muestras en diferentes geometrías de observación (transmisión y reflexión). En esta sección, presentamos algunos ejemplos que ilustran las propiedades ópticas de las muestras (y en particular su color) al cambiar la fracción volumétrica de llenado, el tamaño y los materiales de las partículas que componen las muestras.

Presentamos primero el caso de medios con partícula de 40 nm de radio y dos fracciones volumétricas de llenado: 3×10^{-6} y 6×10^{-6} . En las figuras 24(a) y 24(b) se muestran los espectros de transmitancia y reflectancia para partículas de oro. En ambos casos, el mínimo de transmitancia se encuentra alrededor de los 550 nm y al espectro se le puede asociar un color rosado. Por otro lado, los espectros de reflectancia no tienen un mínimo bien definido y presentan contribuciones más importantes por arriba de los 500 nm, presentando colores naranja. Similarmente, en las figuras 24(c) y 24(d) se muestran los resultados obtenidos para las partículas de plata. Los mínimos de transmitancia se encuentran alrededor de los 450 nm y los cálculos indican que las muestras presentan un color amarillo vibrante. Las curvas espectrales de reflectancia son, en cierta forma, complementarias a las de transmitancia y están cargadas hacia la región azul del espectro, con contribuciones en longitudes de onda desde 380 nm hasta 580 nm. En consecuencia, los colores que se obtienen están en tonos azul o azul grisáceo.

El segundo caso que presentamos corresponde a suspensiones coloidales con nanopartículas esféricas de 60 nm de radio y fracciones volumétricas de llenado: 3×10^{-6} y 6×10^{-6} . Las figuras 25(a) y 25(b) muestran los resultados correspondientes a suspensiones con partículas de oro. Observamos que los mínimos de transmitancia en ambas gráficas se encuentran alrededor de los 580 nm y que los colores asociados a los espectros en transmitancia son púrpura. En reflectancia, por otro lado, se tiene un espectro que mayormente refleja longitudes de onda en el intervalo entre 520 nm y 720 nm, produciendo un color naranja. Similarmente, en las figuras 25(c) y 25(d), se

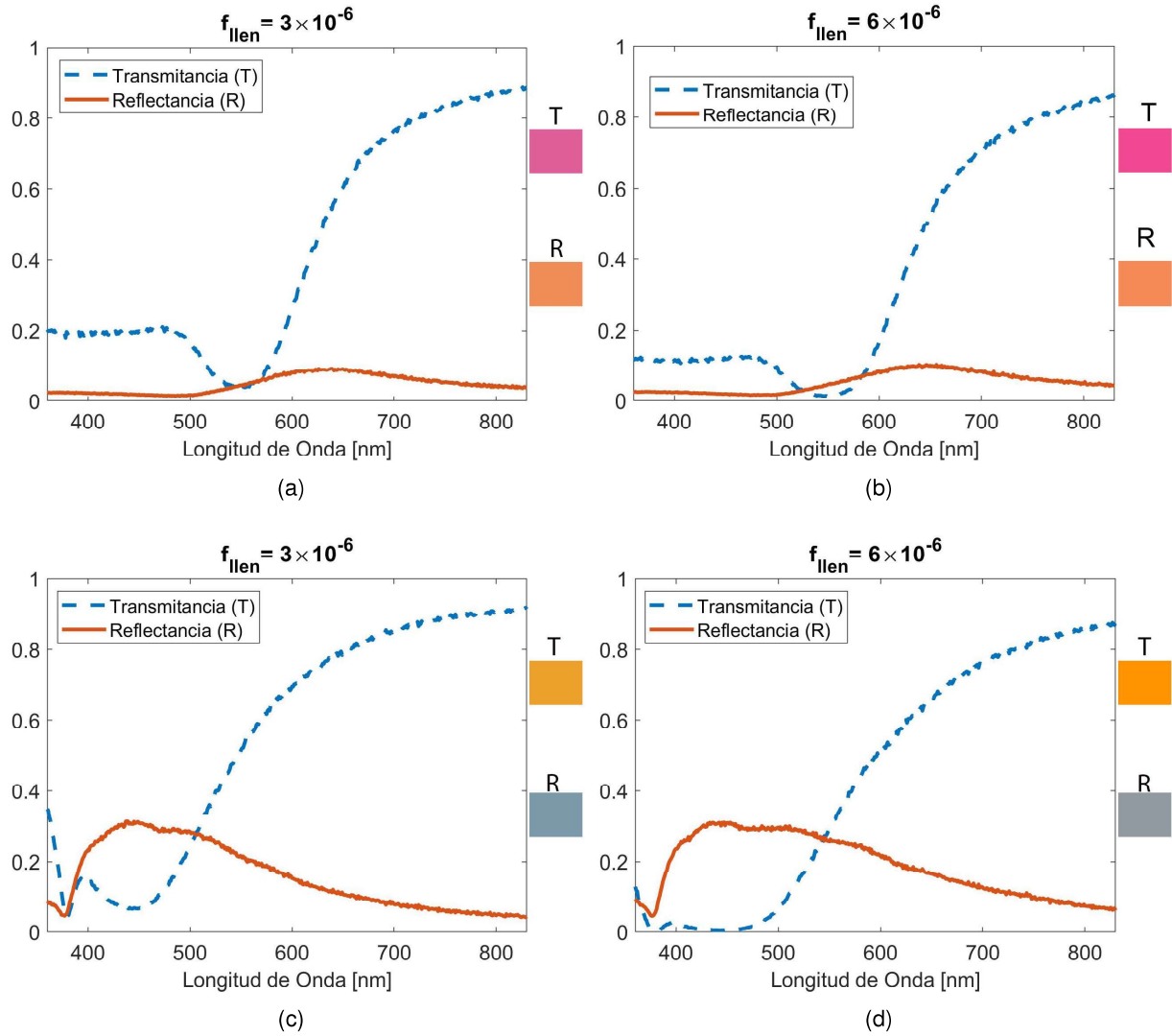


Figura 24. Colores y espectros de transmitancia y reflectancia calculados con MCML para suspensiones coloidales. (a) Partículas de oro con radio 40 nm y fracción de llenado de 3×10^{-6} . (b) Partículas de oro con radio 40 nm y fracción de llenado de 6×10^{-6} . (c) Partículas de plata con radio 40 nm y fracción de llenado de 3×10^{-6} . (d) Partículas de plata con radio 40 nm y fracción de llenado de 6×10^{-6} .

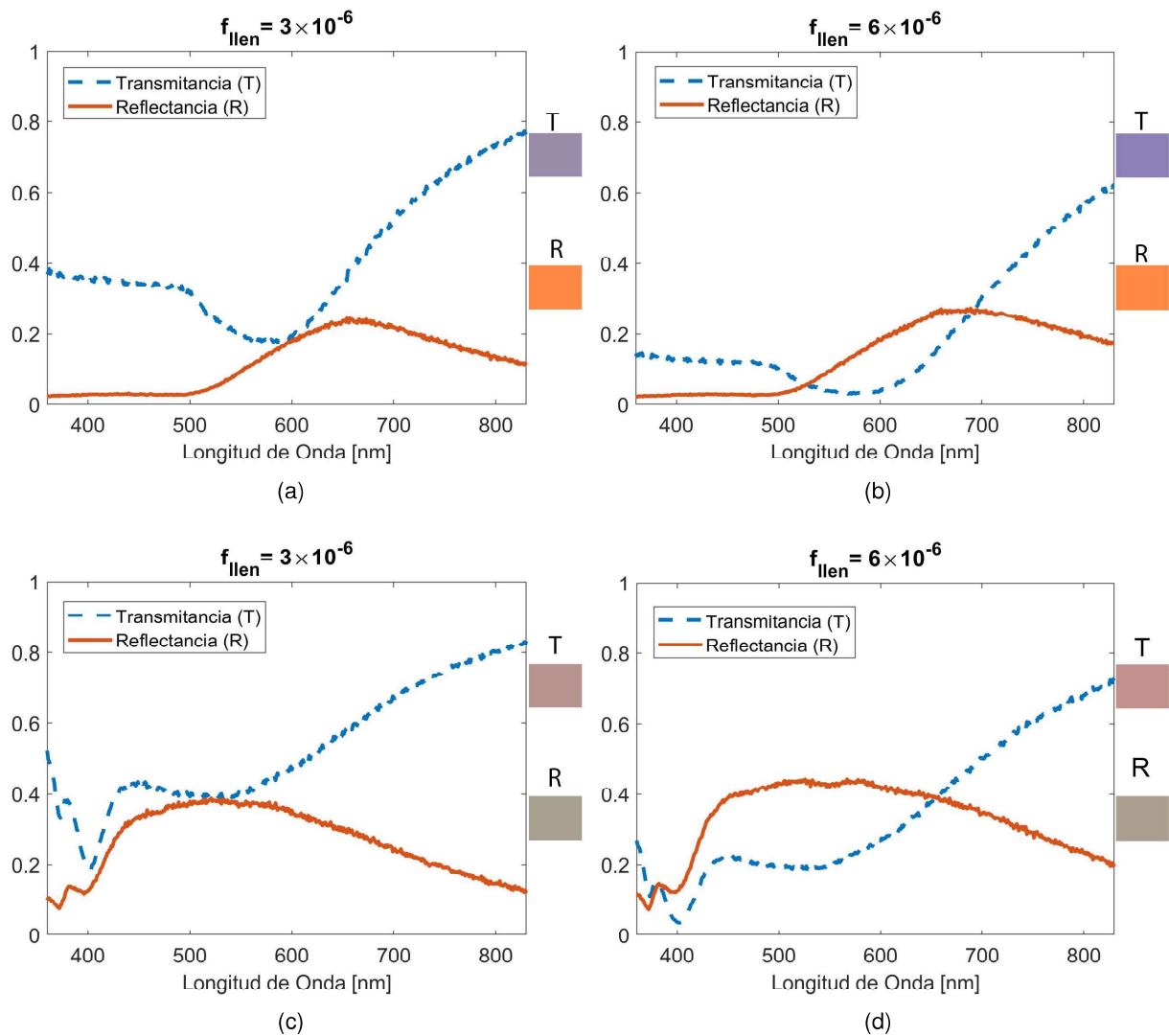


Figura 25. Colores y espectros de transmitancia y reflectancia calculados con MCML para suspensiones coloidales. (a) Partículas de oro con radio 60 nm y fracción de llenado de 3×10^{-6} . (b) Partículas de oro con radio 60 nm y fracción de llenado de 6×10^{-6} . (c) Partículas de plata con radio 60 nm y fracción de llenado de 3×10^{-6} . (d) Partículas de plata con radio 60 nm y fracción de llenado de 6×10^{-6} .

presentan los espectros encontrados para suspensiones con partículas de plata. Se observa que los espectros de transmitancia indican que se tiene mayoritariamente luz con longitudes de onda por arriba de los 580 nm, lo cual concuerda con los colores rosados asociados a estos espectros. En reflectancia se observa que el espectro refleja primordialmente la luz con longitudes de onda entre 430 nm y 630 nm, otorgándole a la muestra un color con tonos verde olivo.

Utilizando los espectros 24 y 25 se calcularon las coordenadas cromáticas correspondientes de cada espectro. Al conocer las coordenadas no solo se conoce el color, sino la trayectoria de las coordenadas al variar características de las muestras. En las figuras 26(a) y 26(b) se muestran las coordenadas encontradas para transmitancia y reflectancia, respectivamente. Con base en

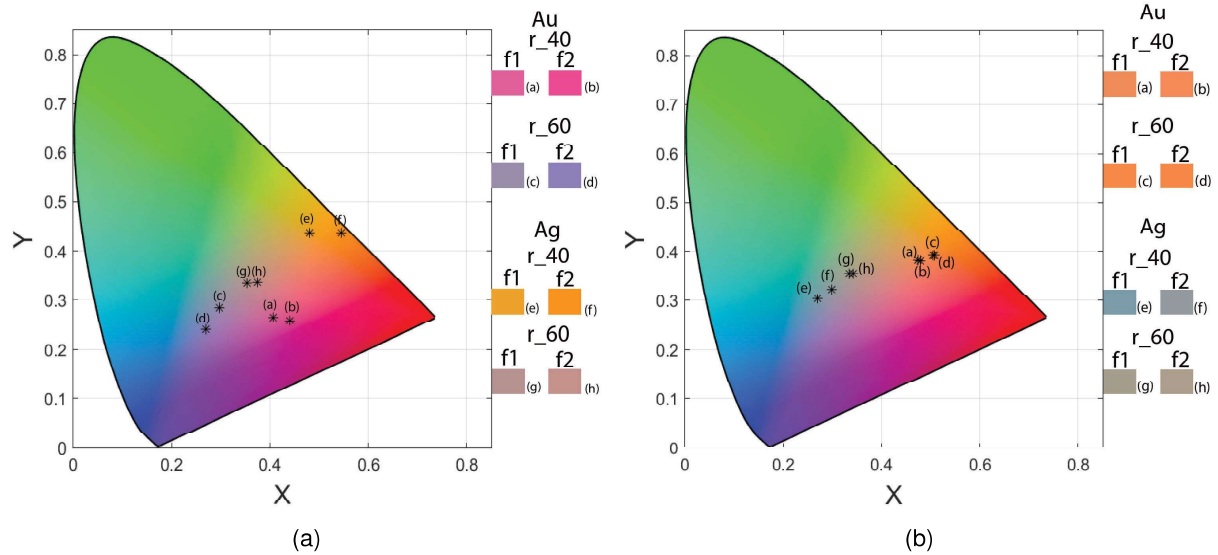


Figura 26. Coordenadas colorimétricas y colores presentados por muestras con nanopartículas de oro (Au) y plata (Ag) con radios de 40 nm y 60 nm, y fracciones volumétricas de llenado $f_1 = 3 \times 10^{-6}$ y $f_2 = 6 \times 10^{-6}$. (a) Geometría de transmisión. (b) Geometría de reflexión.

esta información podemos ver que la distribución de los colores encontrados en transmitancia es relativamente amplia. Por otro lado, en los espectros de reflectancia, podemos observar que para partículas de oro los colores encontrados son más limitados, para oro se mantienen en tonalidades naranja mientras que para la plata los colores se encuentran inclinados hacia las tonalidades azules.

En los ejemplos anteriores se demuestran dos puntos importantes por considerar: el primero, es que la fracción volumétrica de llenado de las suspensiones coloidales, no sólo influye en medios donde la absorción es dominante sino también en medios altamente esparcidores, modificando los colores percibidos. Por ejemplo, variando este parámetro, se pueden tener colores que van desde tonalidades pastel hasta vibrantes. El segundo punto importante por resaltar es la diferencia de colores encontrados para la misma suspensión al evaluar los espectros en transmitancia y en reflectancia. Cabe mencionar que este hallazgo coincide con el fenómeno dicroico observado en la famosa copa de Lycurgo, donde la geometría de observación es clave para conocer la percepción de color pues el color asociado a un medio u objeto, no necesariamente coinciden en reflexión y transmisión.

5.4. Mezclas de suspensiones coloidales de oro y plata

Esta sección está dedicada a explorar el espacio de color que se puede alcanzar por medio de mezclas de suspensiones coloidales con propiedades ópticas distintas. En términos de colores, se trata de mezclas substractivas, al menos para casos en los que el esparcimiento es despreciable. Cuando se tiene esparcimiento, y sobre todo en geometrías de reflexión, el efecto del mezclado ya no es tan claro y es necesario hacer cálculos detallados para cada caso. Con esta motivación, estudiamos los colores se puede obtener por medio de mezclas de las suspensiones coloidales oro y plata fabricadas. Se prepararon muestras de 100 mL que contienen mezclas de las suspensiones originales en razones que van desde 0:10 hasta 10:0 (oro:plata) en incrementos de una unidad. Una fotografía de las mezclas preparadas se muestra en la figura 27. Dado que las muestras tienen poco esparcimiento, solamente se realizaron mediciones de transmitancia.



Figura 27. Fotografía de las muestras preparadas a través de mezclas de las suspensiones originales con nanopartículas de oro y plata. La primera muestra de izquierda a derecha representa la muestra que tiene solamente nanopartículas de oro, mientras que la última es la que tiene solamente nanopartículas de plata.

En la figura 28 se muestran resultados que ilustran la evolución de los espectros en función de las proporciones de la mezcla. La figura (a) corresponde al caso en el que solamente se tienen partículas de plata y la (d) a la que contiene solamente nanopartículas de oro. Los espectros de transmitancia de estas dos muestras presentan el comportamiento esperado para nanopartículas de plata y oro con formas aproximadamente esféricas. Se observan mínimos alrededor de los 430 nm para la plata y 520 nm para oro, que corresponden a las resonancias del plasmón localizado de superficie para esferas de estos materiales.

En las figuras 28(b) y (c) se presentan resultados de transmitancia para mezclas intermedias. En (b), la razón de la mezcla entre las suspensiones originales de nanopartículas de oro y plata es de 4 a 6, mientras que en (c), es de 7 a 3. Se puede ver que los espectro tienen ahora dos mínimos que corresponden a las resonancias de las nanopartículas de plata y oro. Como era de esperarse, se observa que en (b) el espectro de transmitancia es más parecido al de la plata,

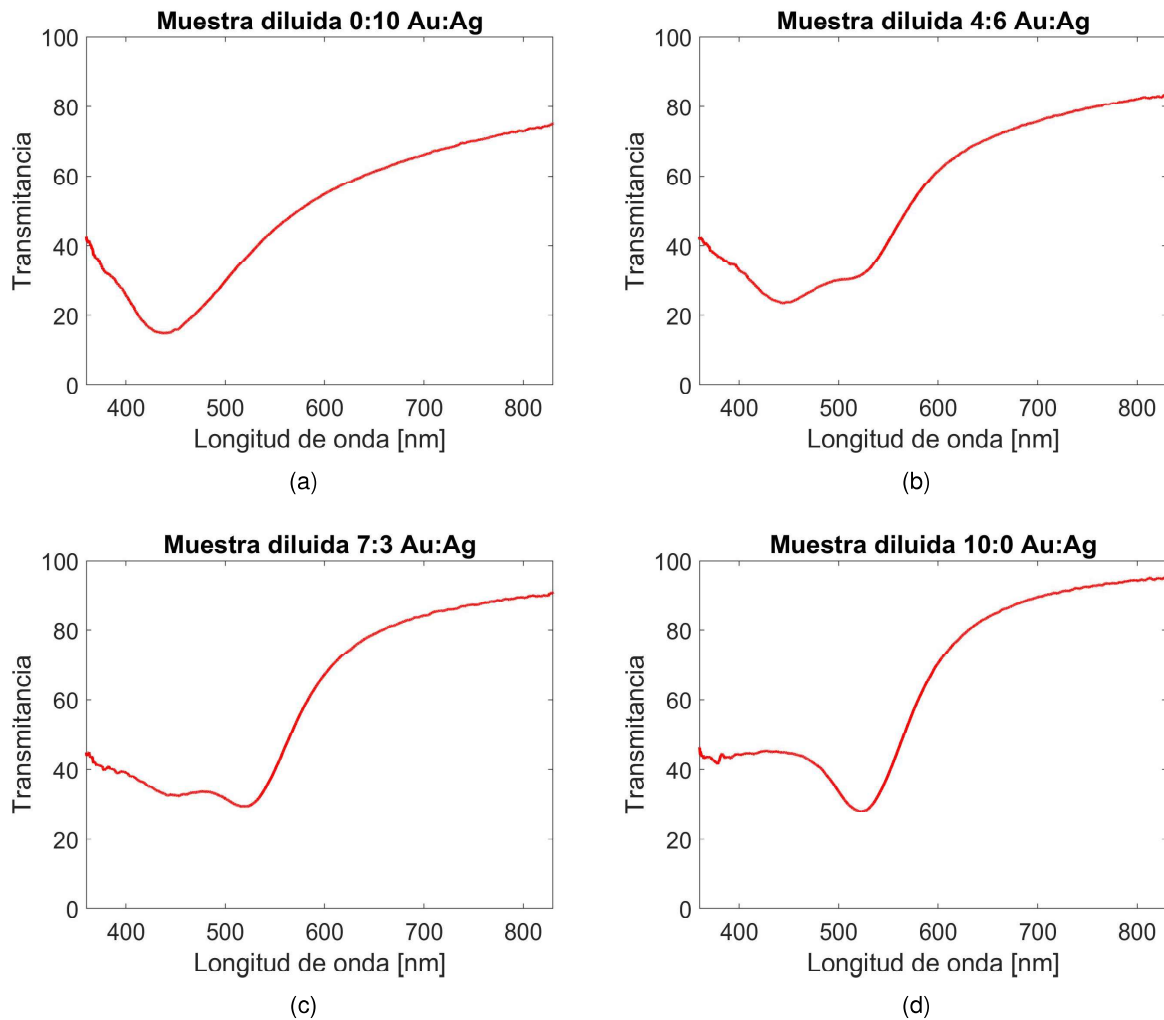


Figura 28. Espectros de transmitancia para muestras preparadas a través de mezclas de las suspensiones originales con nanopartículas de oro y plata. (a) Proporción suspensiones oro:plata de 0:10. (b) Proporción suspensiones oro:plata de 4:6. (c) Proporción suspensiones oro:plata de 7:3. (d) Proporción suspensiones oro:plata de 10:0.

mientras que en (c) es mas parecido al del oro.

Como era de esperarse, debido que el esparsimiento es despreciable, la transmitancia resultante de las mezclas es claramente substractiva y las propiedades ópticas se pueden modelar con base en la Ley de Beer-Lambert. En consecuencia, en los espectros presentados se pueden identificar claramente los mínimos característicos de las especies involucradas, lo cual hace posible detectar el tipo de partículas presentes. Sin embargo, vale la pena mencionar que para muestras que presentan esparsimiento la situación puede cambiar radicalmente.

En la figura 29 se ilustra la evolución de las coordenadas de cromaticidad al cambiar las proporciones de la mezcla. La gama de colores va desde el amarillo característico de los coloides de plata hasta el rojo asociado a los de oro. A través de las mezclas se pueden alcanzar todos los co-

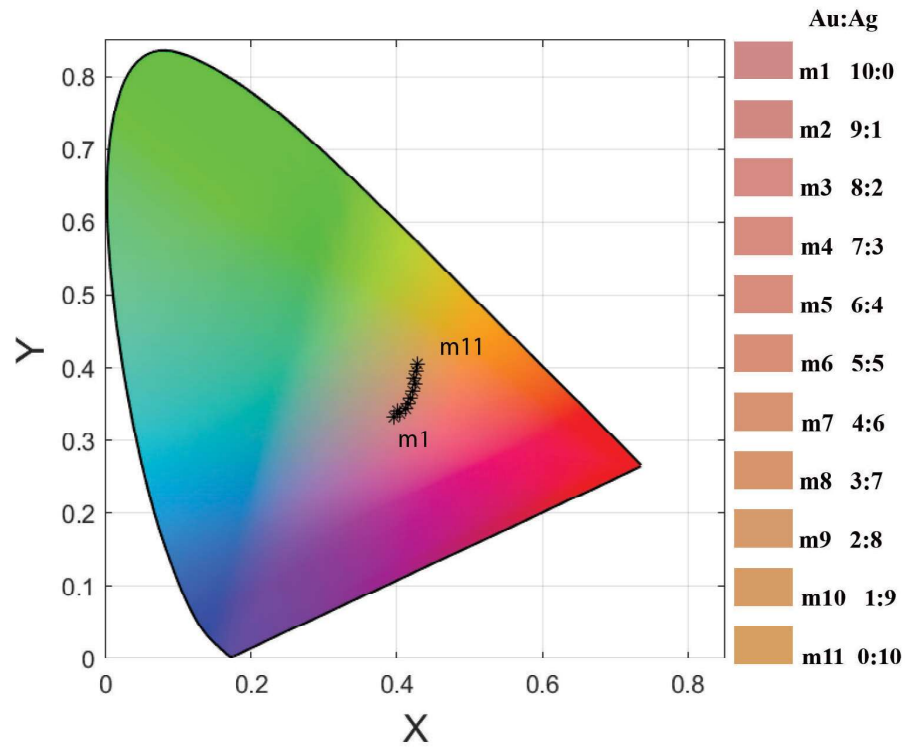


Figura 29. Ilustración de la trayectoria que siguen las coordenadas colorimétricas en el diagrama de cromaticidad al cambiar las proporciones de las mezclas de las suspensiones coloidales de oro y plata.

lores intermedios que se ilustran con la trayectoria que se presenta en el digrama de cromaticidad de la figura, y que se pueden también apreciar en la fotografía mostrada en la figura 27.

Capítulo 6. Resumen y conclusiones

En esta tesis, hemos presentado un trabajo teórico y experimental sobre los colores que se pueden alcanzar con suspensiones coloidales de oro y plata, predominantemente de forma esférica. El color de las suspensiones de nanopartículas se debe, principalmente a las resonancias del plasmón localizado de superficie que presentan las nanopartículas y se puede modificar por efectos debido a forma, tamaño y los cambios en la fracción volumétrica de llenado.

Utilizando el cálculo de Mie, se estudió la evolución de las secciones transversales de absorción y esparsamiento resueltas en longitud de onda y restringiéndonos al espectro visible. Para esto, consideramos nanopartículas esféricas de oro y plata con radios desde 5, hasta 100 nm. Encontramos que para partículas de menos de 10 nm de radio, la sección transversal está dominada por efectos de absorción y que los efectos de esparsamiento se vuelven más importantes conforme la partícula crece. En consecuencia, para partículas pequeñas es posible modelar las propiedades de una muestra empleando la ley de Beer-Lambert, mientras que para partículas más grandes fue necesario proceder mediante simulaciones tipo Montecarlo.

Con los espectros encontrados, se calcularon las coordenadas colorimétricas y se analizaron las trayectorias que se obtienen al cambiar el tamaño de las nanopartículas y la fracción de llenado. Esto nos permitió estudiar el espacio de color que se puede alcanzar con suspensiones de nanopartículas esféricas de oro y plata. Encontramos que el color puede variar desde una tonalidad tipo pastel, hasta un color vibrante, y que se puede alcanzar una region relativamente grande del diagrama de cromaticidad.

Por medio de las simulaciones tipo Montecarlo, encontramos que los espectros que se obtienen en geometría de transmisión y reflexión son distintos y, por lo tanto, los colores que se observan también lo son. Esto evoca los colores que se observan con la famosa copa de Licurgo, que se ve roja en transmisión y verde en reflexión.

Por el lado experimental, se sintetizaron suspensiones de partículas de oro y plata utilizando variaciones del método de Turkevich. Las muestras fueron caracterizadas por métodos ópticos, a través de sus espectros de transmitancia, así como por microscopía electrónica de transmisión. Utilizando las mediciones de transmitancia, y mediante diluciones sucesivas, se estimó también la fracción volumétrica de llenado, lo cual permitió asociar esta cantidad con las cantidades de material utilizadas en el método de síntesis.

Encontramos que las nanopartículas de oro tiene forma bastante esférica, que la dispersión en tamaños es pequeña, y que el radio promedio es de alrededor de 10 nm. Por otro lado, las muestras con nanopartículas de plata resultaron ser más complejas de modelar teóricamente, pues contienen partículas de varias formas y tamaños. Para tener muestras con partículas más pequeñas y colores más vibrantes, las suspensiones coloidales de plata fueron centrifugadas.

Finalmente, se llevaron a cabo estudios de mezclas de partículas de oro y plata en diferentes proporciones, las mezclas se caracterizaron ópticamente para conocer el cambio de los espectros de transmitancia y asociar así un color a cada mezcla. Dicho experimento permitió extender la gama de colores que se obtienen con nanopartículas de un solo material.

Como conclusión general, podemos decir que el uso de partículas plasmónicas puede tener aplicaciones importantes en el diseño de pantallas ("displays") y, en general, dispositivos de visualización que utilicen colores y que requieran alta resolución. En nuestro caso, consideramos solo dos materiales, oro y plata, y primordialmente partículas de forma esférica. La gama de colores alcanzada se puede ampliar utilizando partículas de otras formas, así como otros metales como cobre, plomo y aluminio.

Literatura citada

- Adams, E. Q. 1942. Xz planes in the 1931 ici system of colorimetry1.*JOSA*,**32**(3), 168–173.
- Atchison, D. A., Smith, G., y Smith, G., 2000.*Optics of the human eye*. Butterworth-Heinemann Oxford.
- Ball, P. 2012. Understanding how animals create dazzling colors could lead to brilliant new nano-technologies. *Scientific American*, **306**(5).
- Bobadilla, E. T. 2010. *Consecuencias del esparcimiento múltiple en la absorción de algunos sistemas biológicos*. Tesis de Doctorado en Ciencias. Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, B.C. 21pp.
- Bohren, C. F., Huffman, D. R. 2008. Absorption and scattering of light by small particles. John Wiley & Sons.
- Cheng, F., Gao, J., Stan, L., Rosenmann, D., Czaplewski, D., Yang, X. 2015. Aluminum plasmonic metamaterials for structural color printing. *Optics express*, **23**(11), 14552–14560.
- Doucet, A., De Freitas, N., Gordon, N. 2001. *Sequential Monte Carlo methods in practice*. Springer.
- Fairchild, M. D. 2013. *Color appearance models*. John Wiley & Sons.
- Feynman, R. P., Leighton, R. B., Sands, M. 1965. The feynman lectures on physics; vol. i. *American Journal of Physics*, **33**(9), 750–752.
- Flauraud, V., Reyes, M., Paniagua-Dominguez, R., Kuznetsov, A. I., y Brugger, J. 2017. Silicon nanostructures for brightfield full color prints. *Acs Photonics*, **4**(8), 1913–1919.
- Freestone, I., Meeks, N., Sax, M., Higgitt, C. 2007. The lycurgus cup—a roman nanotechnology. *Gold bulletin*, **40**(4), 270–277.
- Garfield, S. 2000. *Mauve: How one man invented a color that changed the world*. Faber and Faber Ltd.
- Grassmann, H. 1853. Zur theorie der farbenmischung. *Annalen der Physik*, **165**(5), 69–84.
- Haiss, W., Thanh, N. T., Aveyard, J., Fernig, D. G. 2007. Determination of size and concentration of gold nanoparticles from uv- vis spectra. *Analytical chemistry*, **79**(11), 4215–4221.
- Harrison, R. L. 2010. Introduction to monte carlo simulation.*AIP conference proceedings*, **1204**(1), 17–21.
- Hedayati, M. K., Elbahri, M. 2017. Review of metasurface plasmonic structural color.*Plasmonics*, **12**(5), 1463–1479.
- Kerker, M. 1969. *The Scattering of Light and Other Electromagnetic Radiation*. Academic Press.
- Kreibig, U., Fragstein, C. v. 1969. The limitation of electron mean free path in small silver particles. *Zeitschrift für Physik*, **224**(4), 307–323.
- Larm, N. E., Essner, J. B., Pokpas, K., Canon, J. A., Jahed, N., Iwuoha, E. I., Baker, G. A. 2018. Room-temperature turkevich method: Formation of gold nanoparticles at the speed of mixing using cyclic oxocarbon reducing agents. *The Journal of Physical Chemistry C*, **122**(9), 5105–5118.
- MacAdam, D. L. 2013. *Color measurement: theme and variations*, Vol. 27. Springer.

- Malacara, D. 1989. *Óptica básica*. Fondo de Cultura Económica, SA, CV Mexico.
- Mie, G. 1908. Articles on the optical characteristics of turbid tubes, especially colloidal metal solutions. *Annals of Physics*, **25**(3), 377–445.
- Pepper, D. W. y Heinrich, J. C. 2017. *The Finite Element Method: Basic Concepts and Applications with MATLAB, MAPLE, and COMSOL*. CRC Press.
- Reimer, L. 2013. *Transmission electron microscopy: physics of image formation and microanalysis*, Vol. 36. Springer.
- Robinson, J. W. 1996. *Atomic spectroscopy*. CRC Press.
- Schanda, J. 2007. *Colorimetry: understanding the CIE system*. John Wiley & Sons.
- Stiles, W. S., Burch, J. M. 1959. N.p.l. colour-matching investigation: final report (1958). *Optica Acta*, **6**(1), 1–26.
- Sun, S., Zhou, Z., Zhang, C., Gao, Y., Duan, Z., Xiao, S., Song, Q. 2017. All-dielectric full-color printing with tio_2 metasurfaces. *ACS nano*, **11**(5), 4445–4452.
- 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.
- Volz, H. G., Simon, F. T. 2001. *Industrial color testing*, Vol. 2. Wiley-VCH, New York.
- Vukusic, P., Sambles, J. R. 2003. Photonic structures in biology. *Nature*, **424**, 852–855.
- Wang, L., Jacques, S. L. 1992. Monte carlo modeling of light transport in multi-layered tissues in standard c. *The University of Texas, MD Anderson Cancer Center, Houston*, 4–11.
- Wilson, B. C., Adam, G. 1983. A monte carlo model for the absorption and flux distributions of light in tissue. *Medical Physics*, **10**(6), 824–830.
- Wuithschick, M., Birnbaum, A., Witte, S., Sztucki, M., Vainio, U., Pinna, N., Rademann, K., Emmerling, F., Kraehnert, R., Polte, J. 2015. Turkevich in new robes: key questions answered for the most common gold nanoparticle synthesis. *ACS nano*, **9**(7), 7052–7071.
- Young, T. 1793. Xvi. observations on vision. *Philosophical transactions of the Royal Society of London*, (83), 169–181.
- Zanella, R. 2012. Metodologías para la síntesis de nanopartículas: controlando forma y tamaño. *Mundo Nano. Revista Interdisciplinaria en Nanociencias y Nanotecnología*, **5**(1).
- Zhang, X.-F., Liu, Z.-G., Shen, W., Gurunathan, S. 2016. Silver nanoparticles: synthesis, characterization, properties, applications, and therapeutic approaches. *International journal of molecular sciences*, **17**(9), 1534.