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



Doctorado en Ciencias en Óptica con orientación en Óptica Física

Resonancias plasmónicas en nanopartículas: Esparcimiento inverso y aspectos térmicos.

Tesis

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

> Presenta: Juana Gabriela Calvillo Vázquez

Ensenada, Baja California, México 2020 Tesis defendida por

Juana Gabriela Calvillo Vázquez

y aprobada por el siguiente Comité

Dr. Eugenio Rafael Méndez Méndez Director de tesis

Dr. Israel Rocha Mendoza Dr. Víctor Ruiz Cortés Dr. Helmut Maske Rubach Dr. José Antonio Sánchez Gil Dr. Santiago Sánchez Cortés



Dr. Israel Rocha Mendoza Coordinador del Posgrado en Óptica

Dra. Rufina Hernández Martínez Directora de Estudios de Posgrado

Juana Gabriela Calvillo Vázquez © 2020

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 **Juana Gabriela Calvillo Vázquez** como requisito parcial para la obtención del grado de Doctor en Ciencias en Óptica con orientación en Óptica Física.

Resonancias plasmónicas en nanopartículas: Esparcimiento inverso y aspectos térmicos.

Resumen aprobado por:

Dr. Eugenio Rafael Méndez Méndez Director de tesis

En esta tesis, se presenta un estudio de las propiedades de esparcimiento electromagnético de nanopartículas metálicas con distintas geometrías, tamaños y materiales, así como algunos aspectos térmicos que describen la relación entre la absorción y el incremento en la temperatura de las nanopartículas en un medio acuoso. Como es ya conocido, la resonancia plasmónica de las nanopartículas depende fuertemente de la geometría, la constante dieléctrica de las nanopartículas, y el índice de refracción del medio. Con el objetivo de sintonizar la resonancia dentro de la primera ventana biológica, se realizaron cálculos son distintas geometrías, tamaños y materiales. El cálculo de las secciones transversales de partículas esféricas está basado en el desarrollo de Mie, mientras que, para otras geometrías, como estrellas sólidas, estrellas huecas, cilindros y cubos, se utilizaron métodos numéricos como el DDA y el SCUFF-EM. Con base en estos resultados teóricos, se desarrolló un método de esparcimiento inverso que permite estimar la distribución de tamaños de partícula presentes en una muestra coloidal de nanopartículas metálicas. Aunque con ciertas limitaciones, el algoritmo también permite obtener información sobre la forma y el material de las nanopartículas. El algoritmo genético desarrollado utiliza una biblioteca con propiedades ópticas calculadas para nanopartículas de varios tamaños y formas, y no requiere de aproximaciones en la descripción de la interacción de la luz con ellas. Por el lado experimental, se fabricaron nanopartículas y se caracterizaron tanto ópticamente, como por medio de microscopía electrónica. La viabilidad del algoritmo de inversión fue probada utilizando datos experimentales de absorbancia y atenuancia.

Palabras clave: Esparcimiento, Resonancia Plasmónica, Nanopartículas Metálicas, Temperatura, Algoritmo Genético Abstract of the thesis presented by **Juana Gabriela Calvillo Vázquez** as a partial requirement to obtain the Doctor of Science degree in Optics with orientation in Physical Optics.

Plasmonic resonances in nanoparticles: Inverse scattering and thermal aspects.

Abstract approved by:

Dr. Eugenio Rafael Méndez Méndez Thesis Director

In this thesis, a study of the electromagnetic scattering properties of metallic nanoparticles with different geometries, sizes, and materials is presented, as well as some thermal aspects that describe the relationship between absorption and temperature increase of nanoparticles in an aqueous environment. It is known that the plasmon resonance of nanoparticles depends strongly on the geometry, the dielectric constant of the nanoparticles, and the refractive index of the medium. In order to tune the resonance within the first biological window, calculations were made for different geometries, sizes, and materials. The calculation of the cross-section of spherical particles is based on the development of Mie, while for other geometries, such as solid stars, hollow stars, cylinders, and cubes, numerical methods such as DDA and SCUFF-EM were used. Based on these theoretical results, an inverse scattering method was developed to estimate the particle size distribution present in a colloidal sample of metallic nanoparticles. Although with certain limitations, the algorithm also allows to obtain information about the shape and material of the nanoparticles. The genetic algorithm developed uses a library with optical properties calculated for nanoparticles of various sizes and shapes, and does not require approximations in the description of the interaction of light with them. On the experimental side, nanoparticles were manufactured and characterized both optically and by electron microscopy. The feasibility of the inversion algorithm was tested using experimental data on absorbance and attenuation.

Keywords: Scattering, Plasmonic Resonance, Metallic Nanoparticles, Temperature, Genetic Algorithm

Dedicatoria

A Hugo y Elena, los amores de mi vida.

A mis hermanas, mis grandes pilares.

Agradecimientos

Agradezco enormemente a mi asesor, el Doctor Eugenio Méndez, por su gran paciencia y apoyo a lo largo del desarrollo de esta tesis. Su guía y consejos me ayudaron sin duda a lograr mis objetivos y finalizar este proyecto profesional.

Le doy las gracias también a los sinodales que conforman mi comité de tesis, quienes me han apoyado y ayudado a desarrollar mi proyecto.

Gracias a mis maestros y amigos de CICESE con quienes tuve el honor de aprender y convivir a lo largo de estos años. Gracias al Dr. Pedro Negrete, por su apoyo y consejos que me ayudaron a continuar mi camino profesional y personal. Gracias a la Dra. Chaikina, quien me apoyó en muchos aspectos de mi vida, sobretodo como mamá.

Al personal técnico de laboratorio de óptica, en particular a Marcia, Fabián y Javier, mis amigos, quienes me enseñaron mucho y me apoyaron en mis experimentos. Gracias a mis compañeros del laboratorio de CSIC, quienes me enseñaron un mundo nuevo en la química, Ely y Rodrigo.

Gracias al personal administrativo que sin su ayuda muchas cosas no serían posibles. Gracias a las secretarias por su dedicación, paciencia y orientación. También gracias al personal de cómputo por todo su apoyo.

Agradezco infinitamente a mi familia, a mis padres que ya no están, y a mis hermanas por el apoyo incondicional que siempre me han brindado. Gracias por creer en mi y siempre estar juntas a pesar de la distancia.

A mi esposo le agradezco mucho su apoyo y comprensión, sobretodo su paciencia

y cariño durante todos estos años. Por supuesto a mi hija, a quien le debo mucho de lo que soy ahora, le agradezco haberme dado la motivación para salir adelante.

Gracias a mis amigos y compañeros de laboratorio Migue, Anita, Ángel, Lili, Alma, Corinne, Naye, Yahaira, Pamela, Claudia, Cindy, Gina, y todos los que no terminaría de enlistar aquí. Gracias por su apoyo, cariño y grandes momentos juntos.

Al gobierno español y al CSIC por su apoyo para mi estancia en Madrid mediante el proyecto NANOPHOTOPLAS, i-COOP LIGHT 2015CD0011.

Al Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada por permitirme realizar mis estudios de doctorado y a los profesores del posgrado por su guía y enseñanzas.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por brindarme el apoyo económico para realizar mis estudios de doctorado. No. de becario: 210960

Tabla de contenido

Página

Resumen en español	ii
Resumen en inglés	iii
Dedicatoria	iv
Agradecimientos	v
Lista de figuras	ix
Lista de tablas	xv

Capítulo 1. Introducción

Capítulo 2. Marco Teórico

2.1.	Propiedades ópticas de los metales
2.2.	Esparcimiento de luz por partículas
2.3.	La aproximación cuasi-estática para esferas.
2.4.	La solución de Mie
	2.4.1. Coeficientes de Mie
	2.4.2. Secciones transversales de esparcimiento
2.5.	Partículas no esféricas
2.6.	Correcciones de la función dieléctrica debidas al tamaño
	2.6.1. Funciones dieléctricas del oro y la plata
2.7.	Medios no homogéneos

Capítulo 3. Métodos de cálculo

3.1.	La Aproximación de Dipolos Discretos (DDA)	27
	3.1.1. Ejemplos	30
3.2.	Método basado en ecuaciones integrales	34
	3.2.1. Ejemplo: Nanocubos de plata	36
	3.2.2. Nanopartículas con resonancias en la primera ventana biológica	37

Capítulo 4. Desarrollo Experimental

4.1.	Caracterización óptica de las muestras	44
4.2.	Fabricación y caracterización de Nanoesferas de plata (AgNsp)	48
4.3.	Fabricación y caracterización de Nanoestrellas de plata (AgNst)	50
4.4.	Fabricación y caracterización de Nanoesferas de Oro (AuNsp)	52
4.5.	Fabricación y caracterización de Nanoestrellas de oro huecas (Nh)	53
4.6.	Fabricación y caracterización de Nanobarras de Oro (AuNr)	55

Capítulo 5. Esparcimiento inverso

5.1.	El algoritmo de inversión	58
	5.1.1. La función objetivo o la función de aptitud	59

	5.1.2. El algoritmo genético (GA)
5.2.	Pruebas con datos generados numéricamente
	5.2.1. Nanoesferas de oro y plata
	5.2.2. Combinación de nanoesferas de oro y plata 69
5.3.	Resultados experimentales
	5.3.1. Nanoesferas de oro
	5.3.2. Nanobarras de oro
	5.3.3. Nanoesferas con nanoestrellas de plata
Capítulo	6. Aspectos térmicos

6.1.	Termodinámica a nanoescala	79
6.2.	Estado estacionario	80
6.3.	Efectos colectivos	82
6.4.	Medición de temperatura por anisotropía de fluorescencia	83
6.5.	Estimación de la temperatura con SERS	88
	6.5.1. Experimentos con adenina y nanopartículas metálicas	91
6.6.	Incrementos de temperatura relativos para partículas de varias formas.	100

Capítulo 7. Resumen y Conclusiones

Literatura citada		107
-------------------	--	-----

Lista de figuras

Fig

ix

jura	Págir	na
1.	Esquema del campo eléctrico que ilumina a una nanopartícula de un ta- maño mucho menor que la longitud de onda incidente	11
2.	Esfera iluminada por una onda plana linealmente polarizada en y y que viaja a lo largo de x .	13
3.	Secciones transversales de absorción y esparcimiento para nanoesferas de oro (a) y (b); y de plata, (c) y (d), respectivamente.	19
4.	Resonancias plasmónicas de nanopartículas con distintas geometrías (Stamplecoskie y Scaiano, 2012).	20
5.	Constante dieléctrica en función de la longitud de onda y correcciones debidas al tamaño para oro (a) y plata (b). Las líneas sólidas corresponden a la parte real de la función dieléctrica y las líneas segmentadas a la parte imaginaria.	23
6.	Representación de la geometría como un conjunto de N dipolos ordena- dos como una red cúbica simple, cuya distancia interdipolar, <i>d</i> , es mucho menor que la longitud de onda incidente.	28
7.	Esquema representativo de la geometría utilizada y las variaciones en los parámetros geométricos lx , ly y lz , que son las longitudes a lo largo de los ejes coordenados x , y y z .	31
8.	Secciones transversales de absorción (a) y esparcimiento (b) de nano- partículas rectangulares de oro con dimensiones $lx \times 140 \times 30$, donde $lx \in [40, 140]$ nm.	32
9.	Secciones transversales de absorción (a) y esparcimiento (b) de nanopar- tículas rectangulares de oro con dimensiones $30 \times ly \times 30$, donde $ly \in$ [30,140] nm	33
10.	Secciones transversales de absorción (a) y esparcimiento (b) de nano- partículas rectangulares de oro con dimensiones $30 \times 140 \times lz$, donde $lz \in [40, 140]$ nm.	34
11.	Configuración de las direcciones de incidencia y polarizaciones considera- das para estimar los promedios de las secciones transversales. En verde se muestra la dirección de incidencia del campo k y en rojo la dirección de polarización del campo eléctrico E . El símbolo \odot señala la dirección perpendicular hacia afuera del plano de la hoja	36
12.	Secciones transversales de absorción y esparcimiento para nanocubos de plata	37
13.	Configuración de las direcciones de incidencia y polarizaciones considera- das para estimar los promedios de las secciones transversales. En verde se muestra la dirección de incidencia del campo k y en rojo la dirección de polarización del campo eléctrico E . El símbolo \odot señala la dirección perpendicular hacia afuera del plano de la hoja	38

Figura

Página

14.	Secciones transversales de absorción y esparcimiento para nanoestrellas de plata con 8 picos
15.	Secciones transversales de absorción y esparcimiento para nanoestrellas huecas de oro con 8 picos
16.	Configuración de las direcciones de incidencia y polarizaciones considera- das para estimar los promedios de las secciones transversales. En verde se muestra la dirección de incidencia del campo k y en rojo la dirección de polarización del campo eléctrico E . El símbolo \odot señala la dirección perpendicular hacia afuera del plano de la hoja
17.	Secciones transversales de absorción y esparcimiento para nanobarras de oro con $d = 16$ nm
18.	Secciones transversales de absorción y esparcimiento para nanobarras de oro con $d = 11$ nm
19.	Mecanismo de crecimiento del método de reducción química de Turkevich. Ejemplo de crecimiento de nanoesferas de oro. Imagen modificada de (Wuithschick <i>et al.</i> , 2015)
20.	Mecanismo de reemplazamiento galvánico (Li <i>et al.</i> , 2010). Ejemplo de nanocascarones de oro y plata
21.	Diagrama esquemático del esparcimiento de luz por una partícula que es iluminada por una onda plana con irradiancia uniforme I_0 45
22.	Ilustración de una muestra coloidal que contiene nanopartículas de dis- tintas formas, tamaños y materiales suspendidas en agua 46
23.	Arreglo experimental para medir la atenuancia (a) y la absorbancia (b) de nanopartículas metálicas
24.	Imágenes TEM (a)-(b) y espectros de atenuancia y absorbancia (c) medi- dos en el laboratorio con el arreglo descrito en la figura 23 49
25.	Imágenes TEM (a)-(d) y espectro de atenuancia (c) medido en el labora- torio con un espectrómetro convencional
26.	Imágenes TEM (a)-(b) y espectros de atenuancia y absorbancia (c) medi- dos en el laboratorio con el arreglo descrito en la figura 23
27.	Espectro de absorción las nanoestrellas de oro huecas
28.	Imágenes TEM (a)-(b) de nanobarras de oro (la barra blanca indica 100 nm), y (c) espectro de atenuancia

xi

29.	Diagrama de flujo del algoritmo genético. El GA genera aleatoriamente una población inicial y calcula las funciones objetivo. En cada generación, se elijen pares de individuos como padres para producir descendientes a través de un proceso de recombinación y mutación. Los nuevos mejores individuos se elijen a través de una estrategia de selección elitista. El algoritmo continúa evolucionando hasta que encuentra la mejor solución al alcanzar el número de generaciones indicado
30.	Distribuciones de densidad de probabilidad de tamaños tipo lognormal, utilizadas para generar datos sintéticos de atenuancia y absorbancia. PD- FA tiene $a_m = 19.75$ nm y $\sigma_g = 0.16$ ($\mu = 20$ nm, $\sigma = 3.2$ nm), y PDFB tiene $a_m = 49.8$ nm y $\sigma_g = 0.09$ ($\mu = 50$ nm, $\sigma = 4.5$ nm)
31.	Atenuancia y absorbancia de oro y plata construidas a partir de la dis- tribución de probabilidad diseñada para partículas pequeñas, PDFA con $\mu = 20 \text{ nm}, \sigma = 3.2 \text{ nm}.$
32.	Atenuancia y absorbancia de oro y plata construidas a partir de la dis- tribución de probabilidad diseñada para partículas pequeñas, PDFB con $\mu = 50$ nm, $\sigma = 4.5$ nm
33.	(a) Comparación entre las PDFs original y estimada. (b) Atenuancia y ab- sorbancia de nanoesferas de oro construidas a partir de la distribución de probabilidad diseñada para esferas pequeñas, D y A , comparadas con las estimadas por GA \hat{D} y \hat{A}
34.	(a) Comparación entre las PDFs original y estimada. (b) Atenuancia y ab- sorbancia de nanoesferas de oro construidas a partir de la distribución de probabilidad diseñada para esferas grandes, D y A , comparadas con las estimadas por GA \hat{D} y \hat{A}
35.	(a) Comparación entre las PDFs original y estimada. (b) Atenuancia y ab- sorbancia nanoesferas de plata construidas a partir de la distribución de probabilidad diseñada para esferas pequeñas, D y A , comparadas con las estimadas por GA \hat{D} y \hat{A}
36.	(a) Comparación entre las PDFs original y estimada. (b) Atenuancia y ab- sorbancia de nanoesferas de plata construidas a partir de la distribución de probabilidad diseñada para esferas grandes, D y A , comparadas con las estimadas por GA \hat{D} y \hat{A}
37.	(a) Comparación entre las PDFs original, $0.9AgA + 0.1AgB$, y estimada, 0.91AgA + 0.09AgB. (b) Atenuancia y absorbancia "experimentales" de una combinación de nanoesferas de plata pequeñas y grandes, compara- das con las estimadas por GA \hat{D} y \hat{A} .
38.	(a) Comparación entre las PDFs original, $0.9AuA + 0.1AuB$, y estimada, 0.96AuA + 0.04AuB. (b) Atenuancia y absorbancia "experimentales" de una combinación de nanoesferas de oro pequeñas y grandes, comparadas con las estimadas por GA \hat{D} y \hat{A}

xii

39.	(a) Comparación entre las PDFs original, $0.9AgA + 0.1AuB$, y estimada, 0.62AgA + 0.38AuB. (b) Atenuancia y absorbancia "experimentales" de una combinación de nanoesferas de plata pequeñas y nanoesferas de oro grandes, comparadas con las estimadas por GA \hat{D} y \hat{A}
40.	(a) Comparación entre las PDFs original, $0.9AuA + 0.1AgB$, y estimada, 0.85AuA + 0.15AgB. (b) Atenuancia y absorbancia "experimentales" de una combinación de nanoesferas de oro pequeñas y nanoesferas de plata grandes, comparadas con las estimadas por GA \hat{D} y \hat{A}
41.	(a) Comparación entre las PDFs original, $0.5AuA + 0.5AgA$, y estimada, $0.33AuA + 0.67AgA$. (b) Atenuancia y absorbancia "experimentales" de una combinación de nanoesferas de oro y plata pequeñas, comparadas con las estimadas por GA \hat{D} y \hat{A}
42.	(a) Comparación entre las PDFs original, $0.5AuB + 0.5AgB$, y estimada, 0.92AuB + 0.08AgB. (b) Atenuancia y absorbancia "experimentales" de una combinación de nanoesferas de oro y plata grandes, comparadas con las estimadas por GA \hat{D} y \hat{A}
43.	(a) PDF estimada con el algoritmo, con $\mu = 5.0$ nm, $\sigma = 0.5$ nm. (b) Ate- nuancia y absorbancia de nanoesferas de oro fabricadas en el laboratorio D y A , comparadas con las estimadas por GA \hat{D} y \hat{A}
44.	(a) PDF estimada con el algoritmo, con $\mu = 9.4$ nm, $\sigma = 0.1$ nm. (b) Ate- nuancia y absorbancia de nanoesferas de oro fabricadas en el laboratorio D y A , comparadas con las estimadas por GA \hat{D} y \hat{A}
45.	(a) Histograma de tamaños y PDF estimada con el algoritmo, para esfe- ras: $\mu_{NSph} = 30.70$ nm, $\sigma_{NSph} = 4.04$ nm y $\alpha_{NSph} = 0.01$; para nanobarras: $\mu_{NR} = 42.1$ nm, $\sigma_{NR} = 2.61$ nm y $\alpha_{NR} = 0.99$. (b) Atenuancia y absorban- cia experimental de nanobarras D y A , comparadas con las estimadas por GA \hat{D} y \hat{A} . La leyenda "Tamaño" corresponde a radios para las esferas y longitudes para los nanobarras
46.	(a) Histograma de tamaños y PDF estimada con el algoritmo, para esfe- ras: $\mu_{NSph} = 43.2 \text{ nm}$, $\sigma_{NSph} = 8.2 \text{ nm}$ y $\alpha_{NSph} = 0.72$; para nanoestrellas: $\mu_{NSt} = 91.7 \text{ nm}$, $\sigma_{NSt} = 2.3 \text{ nm}$ y $\alpha_{NSt} = 0.28$. (b) Atenuancia y absorban- cia experimental de nanoestrellas con nanoesferas <i>D</i> y <i>A</i> , comparadas con las estimadas por GA \hat{D} y \hat{A}
47.	Ilustración de tres esquemas de iluminación de una muestra fluorescen- te. En los dos primeros, se tiene polarización lineal en las direcciones z (vertical) y x (horizontal), mientras que en el tercero se ilumina con luz no polarizada
48.	Esquema de un posible arreglo experimental para medir la anisotropía de la fluorescencia

Figura

Página

49.	Esquema del arreglo experimental utilizado para medir la anisotropía de emisión: [1] Láser, [2] atenuador, [3] polarizador, [4] diafragma, [5] mues- tra, [6] termopar y multímetro, [7] analizador (polarizador) y [8] espectró- metro.
50.	Fuentes utilizadas para iluminar los fluorocromos
51.	Espectros de excitación y fluorescencia de las moléculas utilizadas en los experimentos. (a) Fluoresceína y (b) Rodamina
52.	Mediciones de la anisotropía de fluorescencia en función de la tempera- tura para el caso de la rodamina
53.	Ilustración del efecto Raman en la interacción de luz con una molécula 88
54.	Esquema representativo del esparcimiento Raman
55.	Ilustración del esparcimiento Raman de la adenina y del efectos SERS en la adenina adsorbida en la superficie de la nanopartícula
56.	Espectros Stokes y anti-Stokes de la adenina en polvo utilizando un haz de iluminación con una potencia $P_0 = 12.2 \text{ mW}$.
57.	Espectros anti-Stokes (a) y Stokes (b) de la muestra MA (nanoesferas de oro con adenina) para una potencia incidente $P_0 = 1.2$ mW
58.	Espectros anti-Stokes (a) y Stokes (b) de la muestra MA (nanoesferas de oro con adenina) para una potencia incidente $P_0 = 2.4$ mW
59.	Espectros anti-Stokes (a) y Stokes (b) de la muestra MA (nanoesferas de oro con adenina) para una potencia incidente $P_0 = 6.3$ mW
60.	Espectros anti-Stokes (a) y Stokes (b) de la muestra MA (nanoesferas de oro con adenina) para una potencia incidente $P_0 = 12.2$ mW
61.	Espectros anti-Stokes (a) y Stokes (b) de la muestra MB (nanoestrellas de plata con adenina) para una potencia incidente $P_0 = 1.2$ mW 96
62.	Espectros anti-Stokes (a) y Stokes (b) de la muestra MB (nanoestrellas de plata con adenina) para una potencia incidente $P_0 = 2.4$ mW 96
63.	Espectros anti-Stokes (a) y Stokes (b) de la muestra MB (nanoestrellas de plata con adenina) para una potencia incidente $P_0 = 6.3$ mW 96
64.	Espectros anti-Stokes (a) y Stokes (b) de la muestra MB (nanoestrellas de plata con adenina) para una potencia incidente $P_0 = 12.2$ mW
65.	Estimación de la temperatura por espectroscopía Raman para la adenina y la adenina adsorbida en las nanoesferas de oro (a) y nanoestrellas de plata (b)
66.	Estimación de la temperatura empleando un factor de corrección $f = 3.3$ para el cociente de las señales Stokes y anti-Stokes

Figura

Página

67.	Parámetro τ en función del tamaño de la longitud de las nanobarras con diámetros (a) $d = 11$ nm y (b) $d = 16$ nm
68.	Parámetro τ en función del radio de los brazos de (a) nanoestrellas de plata y (b) nanoestrellas huecas de oro
69.	Parámetro τ en función de las dimensiones de nanocubos de plata (a) y de las dimensiones del largo de prismas rectangulares de oro (b) 102
70.	Parámetro $ au$ en función del radio de las nanoesferas de oro (a) y plata (b). 103

Lista de tablas

Tabla

D ′	
Pad	iina

1.	Trayectoria libre media para distintas geometrías
2.	Fabricación de nanoesferas de plata, AgNsp
3.	Fabricación de nanoestrellas de plata, AgNst
4.	Fabricación de nanoesferas de Oro, AuNsp
5.	Fabricación de nanoestrellas huecas de oro, Nh
6.	Parámetros originales y estimados para nanoesferas de oro y plata con distribuciones PDFA y PDFB 69
7.	Parámetros originales y estimados para nanoesferas de oro y plata con combinaciones de PDFA y PDFB
8.	Concentraciones de adenina utilizadas para las mezclas con las sus- pensiones coloidales de nanopartículas. V_{np} es volumen de la sus- pensión coloidal de nanopartículas añadida, M_i es la concentración de adenina y V_{mol} el volumen añadido a la mezcla. M_f es concentra- ción de adenina en la muestra resultante
9.	Temperatura estimada para la muestra MA (adenina con nanoesfe- ras de oro)
10.	Temperatura estimada para la muestra MB (adenina con nanoestre- llas de plata)

Capítulo 1. Introducción

La plasmónica es un área de la óptica de gran actividad reciente. Aborda principalmente problemas de la interacción de luz con superficies y nanoestructuras metálicas. El nombre de plasmónica se debe a que la respuesta óptica de los metales se puede describir con base en un modelo de gas de electrones libres (Drude, 1900), en el que el metal se modela como un plasma o fluido de partículas cargadas.

Aunque existen varios tipos de plasmones, los que nos conciernen en esta tesis son los llamados plasmones localizados de superficie (PLS), que se deben a la excitación de resonancias en la oscilación colectiva de los electrones libres del metal que conforma las nanopartículas metálicas (Maier, 2007). Ópticamente, estas resonancias se manifiestan como picos de absorción en la luz transmitida por coloides con nanopartículas metálicas. A un nivel más básico, las resonancias se manifiestan en el color que adquiere el coloide debido a la presencia de las nanopartículas.

El fenómeno de absorción selectiva por nanopartículas metálicas se conoce desde hace mucho tiempo. A pesar de que seguramente no se comprendía bien el origen, este es el tipo de fenómeno que se usaba para dar color al vidrio usado en los vitrales de las catedrales medievales (Horikoshi y Serpone, 2013; Molina *et al.*, 2013; Colomban, 2009). Uno de los ejemplos más antiguos que se conocen es el de la copa de Licurgo, que vista en reflexión tiene un tono verdoso, mientras que en transmisión es de un tono rojizo (Sciau, 2012; Barchiesi, 2015).

Actualmente se sabe que la resonancia de un plasmón depende no solamente del material y el tamaño de las nanopartículas, sino que también depende de su forma. Estas dependencias permiten sintonizar el pico de absorción en un intervalo relativamente grande de longitudes de onda del espectro visible y el cercano infrarrojo (Coronado y Schatz, 2003). El aumento creciente en la capacidad de procesamiento de las computadoras, junto con el desarrollo de nuevos métodos para resolver problemas numéricos de interacción de radiación electromagnética con estructuras, permite hoy en día realizar cálculos del esparcimiento de luz por partículas de forma arbitraria y, en consecuencia, el diseño de nanopartículas con propiedades ópticas particulares. Por otra parte, se han desarrollado métodos para fabricar, de manera controlada, nanopartículas de muchas formas. Utilizando métodos de síntesis química, por ejemplo, se han logrado fabricar nanopartículas en forma de esferas, cubos, prismas rectangulares, bastones, etc (Stamplecoskie y Scaiano, 2012). Por otra parte, la litografía de haz de electrones permite la fabricación de estructuras 2D con formas bastante arbitrarias soportadas por sustratos (Jensen *et al.*, 2000; Haynes y Van Duyne, 2001).

Estas capacidades de cálculo y fabricación han potencializado la investigación y el desarrollo de la plasmónica generando consecuentemente nuevas aplicaciones. Entre las más importantes, se puede mencionar las aplicaciones en sensores de variables físicas y en la detección de moléculas de origen biológico, como algunas proteínas asociadas a diferentes tipos de cáncer (Stoeva et al., 2006; Perfézou et al., 2012). Una aplicación, que cae dentro de temas abordados en esta tesis, tiene que ver con la posibilidad de usar las nanopartículas como fuentes térmicas a través de la absorción de luz. Ésta constituye un área de la plasmónica denominada termoplasmónica de la cual se han derivado aplicaciones importantes en áreas médicas y biológicas (Halas et al., 2011; Baffou, 2017). Otra de las aplicaciones que motivaron el trabajo desarrollado en esta tesis, es la posibilidad de matar células de cáncer, de manera selectiva por efectos térmicos, al funcionalizar las nanopartículas para tener afinidad con dichas células (Halas et al., 1999; Gobin et al., 2007). Para lograr esto, las nanopartículas deben ser iluminadas a través del tejido biológico, por lo que es importante diseñarlas de manera que tengan una resonancia plasmónica en una región espectral en la que los tejidos no absorban; las llamadas ventanas biológicas (Maestro et al., 2014).

Uno de los problemas que se encuentra en la fabricación de nanopartículas es la caracterización de las muestras. En particular, como se verá más adelante, el proceso de fabricación química puede ser difícil de controlar y, para saber qué tan exitoso fue, es necesario utilizar varios métodos; algunos de ellos involucran procedimientos que pueden tomar tiempo y/o equipo que no está al alcance de cualquier laboratorio, como la microscopía electrónica de transmisión (TEM) (Tang y Yang, 2017) y el esparcimiento dinámico de luz (Tomaszewska *et al.*, 2013; Souza *et al.*, 2016). Es deseable entonces el desarrollo de métodos accesibles y rápidos para estimar el tipo de nanopartículas que contiene una muestra. Esta situación constituye otra de las motivaciones para abordar uno de los temas de trabajo presentados en esta tesis. Se trata de un procedimiento de "esparcimiento inverso" para la estimación del tamaño y la forma de las nanopartículas presentes en una muestra coloidal.

La caracterización de sistemas de nanopartículas es un problema de gran importancia, tanto en proyectos científicos como industriales (Xu, 2001). Como ya se ha mencionado, se sabe que las resonancias plasmónicas que tienen las nanopartículas metálicas están determinadas por el tamaño, la forma y el material de las mismas. Por un lado, esto hace que la reproducibilidad de las geometrías durante la fabricación sea un tema de gran importancia en muchas aplicaciones (Khan *et al.*, 2019). Por el otro, esta sensibilidad de las propiedades ópticas con la forma y el tamaño permite el desarrollo de técnicas para obtener información sobre estas características a partir de mediciones ópticas. Entre los métodos propuestos para caracterizar sistemas de partículas pequeñas, se pueden mencionar las técnicas basadas en difracción (Gouesbet y Grehan, 2013; Hirleman y Bachalo, 1990; Wang *et al.*, 2018b) y esparcimiento dinámico de luz (Pecora, 1971, 2013; Berne y Pecora, 2000; Chu, 1970, 2007), además de las de sedimentación (Demeler *et al.*, 2014). Sin embargo, cabe resaltar que la información que se obtiene no es muy sensible a las geometrías presentes en la muestra.

El método de difracción permite estimar la función de densidad de probabilidad (PDF) de partículas de varios micrómetros a partir de mediciones de la distribución angular de la luz esparcida por la muestra. Para partículas submicrométricas, se puede utilizar la técnica de dispersión de luz dinámica (DLS), que está basada en la relación que existe entre la constante de difusión de una nanopartícula en movimiento Browniano y su tamaño. La constante de difusión se estima a partir de mediciones de las fluctuaciones temporales de la luz esparcida por la muestra. Aunque la técnica se desarrolló para muestras monodispersas y suponiendo partículas esféricas, también se ha aplicado a muestras polidispersas (Aragon y Pecora, 1976) y partículas con una alta relación de aspecto (cociente entre la longitud y el ancho de una partícula) (Rodríguez-Fernández et al., 2007). También se han explorado métodos de caracterización basados en la atenuación de la luz incidente como función de la longitud de onda, pero la mayoría están limitados al caso de partículas esferoidales, (Viera y Box, 1987; Box et al., 1992; Haiss et al., 2007; Sun et al., 2007) o en mediciones de difracción (Bertero et al., 1988; Chỳlek y Klett, 1991; Franssens et al., 2000; Qi et al., 2015; Xu, 2001).

En este trabajo de tesis se presenta un algoritmo de inversión que permite estimar

las distribuciones de tamaños, geometrías y materiales presentes en una muestra coloidal a partir del conocimiento experimental de su espectro de esparcimiento. Se trata de un método original que complementa los métodos mencionados y está basado en cálculos rigurosos del esparcimiento de luz por partículas de diferentes formas. Para implementar el algoritmo, fue necesario utilizar métodos rigurosos de cálculo electromagnético para crear bibliotecas de los coeficientes de absorción y esparcimiento de nanopartículas metálicas para diferentes geometrías, tamaños y materiales. Por otro lado, para la parte experimental fue necesario, entre otras cosas, fabricar nanopartículas de varias formas y, puesto que las muestras coloidales estudiadas consisten en nanopartículas en posiciones aleatorias, también fue necesario realizar promedios con la orientación de las nanopartículas y modelar las muestras como medios no homogéneos.

La tesis está organizada de la siguiente manera. Primero, en el capítulo 2 se describen los fundamentos teóricos necesarios para presentar posteriormente los métodos de cálculo de las propiedades ópticas de esparcimiento de las nanopartículas metálicas. Los métodos numéricos empleados se describen en el capítulo 3. Los cálculos presentados en esta tesis estarán concentrados en el intervalo de longitudes de onda 700 – 900 nm, conocido como *primera ventana biológica*, ya que es particularmente apropiada para aplicaciones en biología y medicina (Hemmer *et al.*, 2016; Venditti, 2019), tales como la terapia fototérmica y algunos métodos de diagnóstico (Wang *et al.*, 2018a; Kim y Lee, 2018; Baffou *et al.*, 2009, 2010a). En el capítulo 4, se presenta el desarrollo experimental asociado al trabajo. En este capítulo se describe la fabricación de nanopartículas metálicas por métodos químicos, así como los métodos de caracterización óptica y de microscopía electrónica.

En el capítulo 5 se describe el algoritmo de inversión, que inicia con pruebas basadas en datos sintéticos; es decir, datos generados numéricamente. Posteriormente, se prueba el algoritmo con datos experimentales, utilizando mediciones realizadas con las nanopartículas fabricadas en el laboratorio. Los resultados son muy interesantes e indican que, con ciertas limitaciones, el algoritmo puede ser utilizado para estimar formas, tamaños y materiales de nanopartículas presentes en una muestra coloidal.

Posteriormente, en el capítulo 6, se presenta un análisis de los aspectos térmicos asociados a la absorción de luz por nanopartículas y se describen un par de técnicas ópticas para tratar de estimar los cambios en temperatura asociados a la irradiación. Se presentan los resultados obtenidos con la técnica de "anisotropía de polarización de la fluorescencia," que relaciona los cambios en la anisotropía de la polarización de la luz emitida por una muestra fluorescente con la temperatura. Estos cambios de deben principalmente a la rotación de las moléculas del fluoróforo, que están en movimiento Browniano, durante el tiempo de vida media de la fluorescencia (Vinegoni *et al.*, 2019). También se describe un método basado en la medición del espectro Raman de moléculas orgánicas y, en particular de moléculas adsorbidas en nanopartículas metálicas (efecto SERS)(García-Vidal y Pendry, 1996; Moskovits, 2005; Aroca, 2006). La idea central de esto es que el cociente de las intensidades de las líneas Stokes y anti-Stokes está relacionado con la temperatura de la muestra. Finalmente, en el capítulo 7 se presenta un resumen y las principales conclusiones de este trabajo de tesis.

Capítulo 2. Marco Teórico

En este capítulo se aborda el problema de esparcimiento de luz por partículas metálicas inmersas en un medio con índice de refracción conocido. Se muestra el desarrollo analítico de la interacción de una onda electromagnética con una partícula (o un sistema de partículas) en agua, con el cual se calculan las propiedades ópticas de extinción, absorción y esparcimiento correspondientes.

Existen soluciones exactas para el problema de esparcimiento electromagnético con geometrías como esferas, esferoides y cilindros. El cálculo de Mie fue desarrollado para resolver el problema de esparcimiento de una partícula esférica iluminada por una onda plana. Posteriormente se han podido implementar soluciones para otras geometrías como elipsoides y cilindros. Sin embargo, para geometrías más complejas, es necesario emplear métodos numéricos. Este tema se abordará en el Capítulo 3.

2.1. Propiedades ópticas de los metales.

Las propiedades ópticas de los metales pueden describirse a través del modelo del gas de electrones libres en el que se considera que los electrones se pueden mover libremente a través de un fondo fijo de iones positivos. Este modelo es conocido como el modelo de Drude. Con este modelo, es posible encontrar una expresión analítica para la función dieléctrica, resolviendo la ecuación de movimiento de un electrón con amortiguamiento, en presencia de un campo externo, se tiene que

$$m_e \frac{\partial^2 \mathbf{r}}{\partial t^2} + m_e \gamma_0 \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial t} = e \mathbf{E},\tag{1}$$

donde m_e es la masa del electrón, $\gamma_0 = 1/\tau_s$ es la constante de amortiguamiento, τ_s es el tiempo promedio entre colisiones, *e* es la carga del electrón, **E** es el campo eléctrico de la onda electromagnética y ω es la frecuencia de oscilación. La ecuación 1 tiene como solución

$$\mathbf{r}(t) = \frac{e}{m_e(\omega^2 + i\gamma_0\omega)} \mathbf{E}(t).$$
(2)

En el caso clásico del modelo de Drude para electrones libres descrito anteriormente, el amortiguamiento γ_0 se debe al esparcimiento de los electrones por su interacción con fonones, electrones, defectos de la red o impurezas. En este caso,

$$\gamma_0 = \frac{\nu_F}{l_\infty} \tag{3}$$

donde v_F es la velocidad de Fermi y l_{∞} es la trayectoria libre media de los electrones de conducción en el bulto.

El electrón desplazado contribuye a la polarización macroscópica, por lo que si hay N_e electrones por unidad de volumen, la polarización total $\mathbf{P} = -N_e e \mathbf{r}$ se puede escribir como

$$\mathbf{P} = -\frac{N_e e^2}{m_e (\omega^2 + i\gamma_0 \omega)} \mathbf{E} = \epsilon_0 \chi_e \mathbf{E}, \tag{4}$$

y el vector de desplazamiento,

$$\mathbf{D} = (1 + \chi_e)\mathbf{E} = \left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma_0\omega}\right)\mathbf{E}.$$
 (5)

Se tiene entonces que

$$\epsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma_0\omega'},\tag{6}$$

donde $\omega_p^2 = N_e e^2 / \epsilon_0 m_e$, es la frecuencia natural de oscilación del gas de electrones o *frecuencia del plasma* y vale la pena mencionar que se está utilizando el sistema internacional de unidades.

El modelo de Drude describe bien la respuesta óptica de metales a frecuencias mucho menores que la frecuencia de plasma $\omega \ll \omega_p$. A frecuencias mayores, como el visible y el ultravioleta, se presentan normalmente transiciones intrabanda que hacen que el modelo pierda precisión. Para resolver este problema, Lorentz introdujo correcciones considerando la ecuación de movimiento para el electrón ligado,

$$m_e \frac{\partial^2 \mathbf{r}}{\partial t^2} + m_e \gamma_0 \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial t} + m_e \omega_0^2 \mathbf{r} = -e \mathbf{E}_0 e^{-i\omega t}.$$
(7)

Siguiendo un procedimiento análogo al presentado anteriormente, la función dieléctrica adquiere la forma

$$\epsilon(\omega) = 1 + \frac{\omega_p^2}{(\omega_0^2 - \omega^2) - i\gamma_0\omega}.$$
(8)

Este modelo es conocido como el modelo de electrones cuasi-libres o de Drude-Lorentz.

2.2. Esparcimiento de luz por partículas.

Cuando una onda electromagnética con una irradiancia I_0 incide sobre un obstáculo, parte de la energía se absorbe (P_{abs}) y otra se esparce (P_{sca}) en un proceso que depende de la forma, tamaño y materiales de los que esté compuesto el obstáculo, así como del medio en el que esté inmerso. Si el tamaño es mucho más pequeño que la longitud de onda de la luz, el campo electromagnético lo atravesará por completo, polarizándolo e induciendo oscilaciones colectivas de los electrones que lo componen. Para el caso de metales, esto puede excitar resonancias denominadas plasmónicas.

Las propiedades ópticas más importantes para la descripción de la respuesta óptica de una partícula en presencia de un campo electromagnético, son las secciones transversales de extinción C_{ext} , absorción C_{abs} y esparcimiento C_{sca} , además de la función de fase que describe el comportamiento angular de la luz esparcida. Todas estas propiedades dependen de la longitud de onda, polarización y orientación de la partícula. La suma de las secciones transversales de absorción y esparcimiento es la *sección transversal de extinción* C_{ext} , que es la fracción de la energía incidente que se pierde por la interacción, transformándose en calor y esparcimiento. De esta forma, las potencias de extinción, absorción y esparcimiento están dadas por:

$$C_{ext} = \frac{P_{ext}}{I_0},\tag{9}$$

$$C_{abs} = \frac{P_{abs}}{I_0},\tag{10}$$

$$C_{sca} = \frac{P_{sca}}{I_0},\tag{11}$$

donde I_0 es la irradiancia incidente. Denotando por G el área geométrica proyectada por el objeto en la dirección del haz, se definen las eficiencias de extinción, absorción

y esparcimiento como:

$$Q_{ext} = \frac{C_{ext}}{G},\tag{12}$$

$$Q_{abs} = \frac{C_{abs}}{G},\tag{13}$$

$$Q_{sca} = \frac{C_{sca}}{G},\tag{14}$$

Si el objeto es una esfera de radio *a*, la sección transversal geométrica sería $G = \pi a^2$.

Por otro lado, la distribución angular de la intensidad de luz esparcida (potencia por unidad de ángulo sólido) $\mathcal{I}(\theta_s, \varphi_s)$, permite expresar la potencia total esparcida de la siguiente manera

$$P_{s} = \int_{4\pi} \mathcal{I}(\theta_{s}, \varphi_{s}) d\Omega, \qquad (15)$$

donde θ_s y φ_s son los ángulos polares y azimutal del esparcimiento, respectivamente, y $d\Omega$ representa una diferencia de ángulo sólido. Normalizando esta expresión utilizando la ecuación (11), se puede escribir

$$\int_{4\pi} p(\theta_s, \varphi_s) d\Omega = 1, \tag{16}$$

donde

$$p(\theta_s, \varphi_s) = \frac{\mathcal{I}(\theta_s, \varphi_s)}{I_o C_{sca}}$$

La función $p(\theta_s, \varphi_s)$ se conoce como la función de fase y, dada la normalización expresada en la ecuación (16), puede interpretarse como una función de densidad de probabilidad (Bohren y Huffman, 2008) que determina la probabilidad de luz esparcida en la dirección (θ_s, φ_s) sobre un ángulo sólido dado.

Finalmente, otra propiedad importante de las partículas es el parámetro de anisotropía *g*, que se puede escribir como

$$g = \int_{4\pi} p(\theta_s, \varphi_s) \cos \theta_s d\Omega.$$
 (17)

Los límites de integración indican que la integral es sobre toda la esfera. Si la partícula esparce más luz hacia adelante, g > 0, y si esparce más luz hacia atrás (hacia la fuente), g < 0. Si toda la luz sale esparcida en la dirección de incidencia, g = 1, en el

caso contrario, g = -1. Si el esparcimiento es isótropo, g = 0.

Puede notarse entonces que el problema de esparcimiento de luz por partículas estriba en describir su interacción con un campo electromagnético. En el contexto de la física clásica, la solución está basada en las ecuaciones de Maxwell, que para el caso de ondas monocromáticas (dependencia temporal exp $(-i\omega t)$) puede escribirse de la forma:

$$\nabla \cdot \mathbf{D}(\mathbf{r}, \omega) = \rho(\mathbf{r}, \omega), \tag{18}$$

$$\nabla \times \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) = i\omega \mathbf{B}(\mathbf{r}, \omega), \tag{19}$$

$$\nabla \times \mathbf{H}(\mathbf{r},\omega) = \mathbf{J}(\mathbf{r},\omega) - i\omega \mathbf{D}(\mathbf{r},\omega), \qquad (20)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B}(\mathbf{r},\omega) = 0. \tag{21}$$

Estas ecuaciones están complementadas por las ecuaciones constitutivas que describen la respuesta del material, relacionando la densidad de corriente eléctrica (**J**) y el vector de desplazamiento eléctrico (**D**) con el campo eléctrico (**E**) y el vector de inducción magnética (**B**) con el campo magnético (**H**). Es decir

$$\mathbf{J} = \sigma \mathbf{E}, \quad \mathbf{D} = \epsilon \mathbf{E}, \quad \mathbf{B} = \mu \mathbf{H}, \tag{22}$$

donde σ , μ y ϵ son la conductividad, la permeabilidad magnética y la permitividad eléctrica. Estos coeficientes dependen del material y de la frecuencia de la onda electromagnética. Para un medio lineal y homogéneo, estos parámetros son independientes de la posición y, si además el material es isotrópico, no dependerán de la dirección del campo eléctrico.

Partiendo de las ecuaciones de Maxwell para ondas monocromáticas, eqs. (18)-(21), es posible mostrar que, en regiones libres de fuentes externas, los campos eléctrico y magnético satisfacen ecuaciones de Helmholtz homogéneas. Por ejemplo, suponiendo un espacio sin fuentes, aplicando el rotacional en la ecuación (20) y combinándola con (18), se obtiene la ecuación de Helmholtz para el campo eléctrico:

$$\nabla^2 \mathbf{E} + k^2 \mathbf{E} = 0. \tag{23}$$

Procediendo de manera análoga, se encuentra también una ecuación de Helmholtz

para el campo magnético,

$$\nabla^2 \mathbf{H} + k^2 \mathbf{H} = 0, \tag{24}$$

donde $k^2 = \epsilon \mu \frac{\omega^2}{c^2}$ es el número de onda.

El problema de esparcimiento por partículas consiste en encontrar soluciones a las ecuaciones de Helmholtz consistentes con las condiciones de frontera para los campos eléctrico y magnético, para con ello describir las propiedades de extinción, absorción y esparcimiento de la partícula.

2.3. La aproximación cuasi-estática para esferas.

Esta aproximación consiste en considerar una esfera con un tamaño mucho menor que la longitud de onda del campo eléctrico incidente, de tal manera que éste pueda considerarse uniforme sobre toda la esfera, y pueda resolverse el problema a través de un cálculo electrostático de un dipolo. Para ello, se considera que el campo aplicado induce un momento dipolar proporcional al campo eléctrico incidente $\mathbf{p} = \epsilon_m \alpha \mathbf{E}_0$ y que la polarizabilidad α está definida por (Bohren y Huffman, 2008):



Figura 1. Esquema del campo eléctrico que ilumina a una nanopartícula de un tamaño mucho menor que la longitud de onda incidente.

$$\alpha = 4\pi\alpha^3 \frac{\epsilon_p - \epsilon_m}{\epsilon_p + 2\epsilon_m} \tag{25}$$

donde *a* es el radio de la esfera, ϵ_p la constante dieléctrica de la nanopartícula y ϵ_m la del medio circundante. Denotando ahora como x = ka al parámetro de tamaño de la nanopartícula y expresando las secciones transversales correspondientes en función de la ecuación (25),

$$C_{abs} = 4\pi a^2 x \Im \left\{ \frac{\epsilon_p - \epsilon_m}{\epsilon_p + 2\epsilon_m} \right\},\tag{26}$$

$$C_{sca} = \frac{8}{3}\pi a^2 x^4 \left| \frac{\epsilon_p - \epsilon_m}{\epsilon_p + 2\epsilon_m} \right|^2.$$
⁽²⁷⁾

En tales circunstancias, para partículas pequeñas ($x \ll 1$) la sección transversal de esparcimiento es despreciable comparada con la sección transversal de absorción, por lo que la interacción está dominada por efectos de absorción. Conforme la partícula es más grande, debido a la dependencia de la sección transversal de esparcimiento con la cuarta potencia del parámetro de tamaño, el esparcimiento se vuelve más importante.

Los metales tienen funciones dieléctricas negativas de tal manera que si $\Re{\{\epsilon_p\}} < 0$ y $\Re{\{\epsilon_m\}} > 0$, la polarizabilidad descrita en la ecuación (25) aumenta considerablemente cuando el denominador tiende a cero, a esta situación se le conoce como resonancia plasmónica. La posición en longitud de onda y la intensidad de estas resonancias dependen fuertemente del material, forma y tamaño de la partícula. Estas resonancias en partículas metálicas o en superficies rugosas también se conocen como Plasmón Localizado de Superficie (LSP) (Zayats *et al.*, 2005).

2.4. La solución de Mie.

Para encontrar una solución formal para el caso de la esfera, se considera una partícula de radio *a* con una permitividad eléctrica $\epsilon_e(\omega)$, inmersa en un medio isotrópico no absorbente, ϵ_m . Además, se supone que la esfera está situada en el origen del sistema coordenado, y que es iluminada por una onda plana ($\mathbf{E}_0 = E_0 \exp^{ikx} \hat{e}_y$) polarizada a lo largo del eje \hat{e}_y , que viaja en la dirección de \hat{e}_x . La situación se muestra en la figura 2



Figura 2. Esfera iluminada por una onda plana linealmente polarizada en y y que viaja a lo largo de x.

Para encontrar la solución a este problema se tienen que resolver las ecuaciones de Helmholtz (23) y (24) en coordenadas esféricas. Es conveniente reducir el problema planteándolo en términos de soluciones de la ecuación de onda en su forma escalar. Por lo tanto, se define una función escalar arbitraria ψ y un vector constante arbitrario **b**, con lo que se puede construir una función vectorial **M**, ortogonal a **b**, tal que satisfaga la ecuación de Helmholtz. Se define **M** de la forma:

$$\mathbf{M} = \nabla \times (\mathbf{b}\psi). \tag{28}$$

Utilizando algunas identidades vectoriales y considerando que la divergencia de un rotacional es cero, se puede mostrar que **M** satisface la ecuación de Helmholtz vectorial homogénea si ψ satisface la ecuación escalar de Helmholtz,

$$\nabla^2 \mathbf{M} + k^2 \mathbf{M} = 0, \tag{29}$$

$$\nabla^2 \psi + k^2 \psi = 0. \tag{30}$$

Se define también otra función vectorial, de la forma:

$$\mathbf{N} = \frac{\nabla \times \mathbf{M}}{k}.$$
 (31)

Por su definición, esta función tiene divergencia cero y satisface las siguientes ecuaciones vectoriales

$$\nabla^2 \mathbf{N} + k^2 \mathbf{N} = 0, \tag{32}$$

$$\nabla \times \mathbf{N} = k\mathbf{M}.\tag{33}$$

Se puede observar entonces que **M** y **N** tienen todas las propiedades que caracterizan a los campos electromagnéticos: satisfacen la ecuación de onda, su divergencia es cero y sus rotacionales son proporcionales entre ellos. Así el problema de encontrar soluciones vectoriales a los campos, se reduce a encontrar soluciones de la ecuación de onda escalar, ecuación 30. La función escalar ψ se conoce como *función generadora* de los campos vectoriales armónicos **M** y **N** y el vector **b** se conoce como *vector guía*.

Supóngase ahora **r** como el vector guía y **M** como una solución a la ecuación de onda vectorial en coordenadas esféricas, la ecuación que satisface la función generadora en coordenadas esféricas es:

$$\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\psi}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\psi}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial^2\psi}{\partial\phi^2} + k^2\psi = 0.$$
(34)

El uso de coordenadas esféricas permite buscar una solución utilizando el método de separación de variables. Se escribe entonces que $\psi(r, \theta, \phi) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\phi)$. Sustituyendo esta expresión en la ecuación (34) se obtiene que

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \phi^2} + m^2 \Phi = 0, \tag{35}$$

$$\frac{1}{\sin\theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin\theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \left(n(n+1) - \frac{m^2}{\sin^2\theta} \right] \Theta = 0,$$
(36)

$$\frac{d}{dr}\left(r^{2}\frac{dR}{dr}\right) + \left[k^{2}r^{2} - n(n+1)\right]R = 0,$$
(37)

donde las constantes de separación *m* y *n* se determinan por las condiciones que ψ debe satisfacer. Las soluciones linealmente independientes, par *p* e impar *i*, para la ecuación (35), son

$$\Phi_{p} = \cos m\phi, \quad \Phi_{i} = \sin m\phi. \tag{38}$$

con m = 0, 1, 2, ... Por otro lado, las soluciones de (36) son funciones de Legendre de primer tipo $P_n^m(\cos \theta)$, grado n y orden m, con n = m, m + 1, ... Para la solución de la ecuación (37), las soluciones linealmente independientes se pueden expresar en términos de *funciones Bessel esféricas de primera y segunda especie*, J y Y, de la forma

$$j_n(kr) = \sqrt{\frac{\pi}{2kr}} J_{n+1/2}(kr),$$
 (39)

$$y_n(kr) = \sqrt{\frac{\pi}{2kr}} Y_{n+1/2}(kr).$$
 (40)

Las combinaciones lineales de las ecuaciones (39) y (40) también son solución, por lo que las *funciones esféricas de Hankel* o funciones Bessel de tercera especie,

$$h_n^{(1)}(kr) = j_n(kr) + iy_n(kr), \qquad (41)$$

$$h_n^{(2)}(kr) = j_n(kr) - iy_n(kr), \qquad (42)$$

también lo son. Por lo tanto, las funciones generadoras que satisfacen la ecuación de onda escalar en coordenadas esféricas son

$$\psi_{pmn} = \cos\left(m\phi\right) P_n^m\left(\cos\theta\right) z_n\left(kr\right),\tag{43}$$

$$\psi_{imn} = \sin\left(m\phi\right) P_n^m(\cos\theta) z_n(kr), \qquad (44)$$

donde z_n es cualquiera de las cuatro funciones Bessel mencionadas.

Con lo anterior, es posible construir completamente las soluciones escalares y vectoriales de la ecuación de onda y escribir, finalmente, la expansión de una onda plana en función de sus armónicos esféricos. La solución para los campos eléctrico y magnético es (suponiendo $\mu = 1$)

$$\mathbf{E}_{i} = E_{0} \sum_{n=1}^{\infty} i^{n} \frac{2n+1}{n(n+1)} \Big(\mathbf{M}_{i1n}^{(1)} - i \mathbf{N}_{p1n}^{(1)} \Big), \tag{45}$$

$$\mathbf{H}_{i} = \frac{-k}{\omega} E_{0} \sum_{n=1}^{\infty} i^{n} \frac{2n+1}{n(n+1)} \Big(\mathbf{M}_{\rho 1n}^{(1)} + i \mathbf{N}_{i1n}^{(1)} \Big), \tag{46}$$

donde se utilizó m = 1 debido a que, por la simetría del problema y la ortogonalidad de los armónicos, los términos con $m \neq 1$ desaparecen. Utilizando las condiciones de

frontera, los campos dentro de la esfera se pueden escribir de la forma:

$$\mathbf{E}_{p} = \sum_{n=1}^{\infty} E_{n} \left(c_{n} \mathbf{M}_{i1n}^{(1)} - i d_{n} \mathbf{N}_{p1n}^{(1)} \right), \tag{47}$$

$$\mathbf{H}_{p} = \frac{-k_{p}}{\omega} \sum_{n=1}^{\infty} E_{n} \Big(d_{n} \mathbf{M}_{p1n}^{(1)} + i c_{n} \mathbf{N}_{i1n}^{(1)} \Big), \tag{48}$$

donde $E_n = i^n E_0 (2n + 1)/n (n + 1)$ y k_p es el vector de onda dentro de la esfera. Para el campo esparcido fuera de la esfera, se encuentra que:

$$\mathbf{E}_{sca} = \sum_{n=1}^{\infty} E_n \left(i a_n \mathbf{N}_{p1n}^{(3)} - b_n \mathbf{M}_{i1n}^{(3)} \right), \tag{49}$$

$$\mathbf{H}_{sca} = \frac{k}{\omega} \sum_{n=1}^{\infty} E_n \left(i b_n \mathbf{N}_{i1n}^{(3)} + a_n \mathbf{M}_{p1n}^{(3)} \right).$$
(50)

Nótese entonces que el campo electromagnético puede escribirse como una serie infinita de armónicos esféricos, $\mathbf{M_n}$ y $\mathbf{N_n}$, cada uno ponderado por los coeficientes a_n y b_n , para el campo esparcido, y c_n y d_n para el campo dentro de la esfera. Para cada valor de n, existen dos tipos distintos de modos: uno de ellos no tiene componente radial del campo magnético y es llamado *modo transversal magnético*, mientras que el componente radial del campo eléctrico se le conoce como *modo transversal eléctrico*.

2.4.1. Coeficientes de Mie.

Los coeficientes de esparcimiento, a_n , b_n , c_n y d_n , constituyen propiedades ópticas importantes que determinan la respuesta de la esfera bajo la influencia de un campo electromagnético incidente. Una vez que se tienen, es posible hallar los campos **E** y **H** mediante las ecuaciones (45)-(50). Aplicando entonces las condiciones a la frontera entre la esfera (en r = a) y el medio que la rodea, (continuidad de las componentes tangenciales de los campos):

$$\mathbf{E}_{i\theta} + \mathbf{E}_{s\theta} = \mathbf{E}_{1\theta}, \quad \mathbf{E}_{i\phi} + \mathbf{E}_{s\phi} = \mathbf{E}_{1\phi}, \tag{51}$$

$$\mathbf{H}_{i\theta} + \mathbf{H}_{s\theta} = \mathbf{H}_{1\theta}, \quad \mathbf{H}_{i\phi} + \mathbf{H}_{s\phi} = \mathbf{H}_{1\phi}.$$
(52)

Utilizando estas condiciones de frontera, además de la ortogonalidad de los armó-

nicos esféricos y las ecuaciones (45)-(50), se encuentra que los coeficientes deben satisfacer el sistema de ecuaciones lineales:

$$j_n(mx)c_n + h_n^{(1)}(x)b_n = j_n(x),$$
(53)

$$[mxj_n(mx)]'c_n + [xh_n^{(1)}(x)]'b_n = [xj_n(x)]',$$
(54)

$$mj_n(mx)d_n + h_n^{(1)}(x)a_n = j_n(x),$$
 (55)

$$[mxj_{n}(mx)]'d_{n} + m[xh_{n}^{(1)}(x)]'a_{n} = m[xj_{n}(x)]',$$
(56)

donde la prima (') indica diferenciación con respecto al argumento entre el paréntesis, y

$$x = ka = \frac{2\pi a n_m}{\lambda},\tag{57}$$

$$m = \frac{k_p}{k} = \frac{n_p}{n_m},\tag{58}$$

donde x es un parámetro de tamaño que relaciona el radio de la partícula con la longitud de onda del haz incidente y n_m y n_p son los índices de refracción del medio y la partícula. Al resolver las ecuaciones lineales anteriores, se encuentra que

$$c_{n} = \frac{j_{n}(x) \left[x h_{n}^{(1)}(x) \right]' - h_{n}^{(1)}(x) \left[x j_{n}(x) \right]'}{j_{n}(n_{rel}x) \left[x h_{n}^{(1)}(x) \right]' - h_{n}^{(1)}(x) \left[n_{rel}x j_{n}(n_{rel}x) \right]'},$$
(59)

$$d_{n} = \frac{n_{rel}j_{n}(x) \left[xh_{n}^{(1)}(x)\right]' - n_{rel}h_{n}^{(1)}(x) \left[xj_{n}(x)\right]'}{n_{rel}^{2}j_{n}(n_{rel}x) \left[xh_{n}^{(1)}(x)\right]' - h_{n}^{(1)}(x) \left[n_{rel}xj_{n}(n_{rel}x)\right]'},$$
(60)

$$a_{n} = \frac{n_{rel}^{2} j_{n}(n_{rel}x) [xj_{n}(x)]' - j_{n}(x) [n_{rel}xj_{n}(n_{rel}x)]'}{2 + (1 + 1) [x + 1]' + (1) (x + 1) (x + 1)$$

$$n_{rel}^{2} j_{n}(n_{rel}x) [xh_{n}^{(1)}(x)]' - h_{n}^{(1)}(x) [n_{rel}xj_{n}(n_{rel}x)]'$$

$$i_{n}(n_{rel}x) [xi_{n}(x)]' - i_{n}(x) [n_{rel}xj_{n}(n_{rel}x)]'$$

$$b_n = \frac{\int_n (n_{rel}x) [x j_n(x)] - \int_n (x) [n_{rel}x j_n(n_{rel}x)]}{\int_n (n_{rel}x) [x h_n^{(1)}(x)]' - h_n^{(1)}(x) [n_{rel}x j_n(n_{rel}x)]'}.$$
(62)

Los coeficientes c_n y d_n determinan los campos dentro de la partícula y los coeficientes a_n y b_n los campos esparcidos. Los coeficientes de esparcimiento pueden reescribirse utilizando las funciones *Ricatti-Bessel*, como sigue:

$$\psi_n(\rho) = \rho j_n(\rho), \quad \psi'_n(\rho) = j_n(\rho) + \rho j'_n(\rho),$$
 (63)

$$\xi_n(\rho) = \rho h_n^{(1)}(\rho), \quad \xi'_n(\rho) = h_n^{(1)}(\rho) + \rho h'_n^{(1)}(\rho).$$
(64)

Se escribe entonces que,

$$a_{n} = \frac{m\psi_{n}(mx)\psi_{n}'(x) - \psi_{n}(x)\psi_{n}'(mx)}{m\psi_{n}(mx)\xi_{n}'(x) - \xi_{n}(x)\psi_{n}'(mx)},$$
(65)

$$b_n = \frac{\psi_n(mx)\psi'_n(x) - m\psi_n(x)\psi'_n(mx)}{\psi_n(mx)\xi'_n(x) - m\xi_n(x)\psi'_n(mx)}.$$
(66)

2.4.2. Secciones transversales de esparcimiento.

Con las expresiones anteriores se pueden calcular las secciones transversales de absorción y esparcimiento para esferas de cualquier material. Partiendo de las definiciones expresadas por las ecuaciones (9)-(11), se puede mostrar que (Bohren y Huffman, 1983):

$$C_{sca} = \frac{P_{sca}}{I_i} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \left(|a_n|^2 + |b_n|^2 \right), \tag{67}$$

$$C_{ext} = \frac{P_{ext}}{I_i} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \Re \{a_n + b_n\},$$
(68)

$$C_{abs} = C_{ext} - C_{sca}.$$
 (69)

2.5. Partículas no esféricas.

La solución de Mie permite resolver el problema electromagnético para esferas, esferoides y cilindros. Para geometrías más complejas se requiere la implementación de cálculos numéricos.

En la figura 3 se muestran algunos ejemplos para nanoesferas metálicas (oro y plata). Las nanoesferas de oro, por ejemplo, absorben luz en la región verde del espectro, 500—600 nm, es ahí donde se presentan las resonancias plasmónicas. Las nanoesferas de plata, presentan resonancias plasmónicas alrededor de 300—400 nm. Conforme el radio de la partícula se incrementa, la absorción y el esparcimiento también lo hacen; sin embargo, el pico de resonancia no se mueve considerablemente.



Figura 3. Secciones transversales de absorción y esparcimiento para nanoesferas de oro (a) y (b); y de plata, (c) y (d), respectivamente.

Por lo tanto, geometrías y tamaños diferentes permiten la sintonización de la resonancia plasmónica en cualquier parte del espectro (Stamplecoskie y Scaiano, 2012). Esta posibilidad se ilustra en la figura 4, donde se muestran los espectros asociados a distintas formas de partícula.

2.6. Correcciones de la función dieléctrica debidas al tamaño.

Cuando las partículas tienen dimensiones más pequeñas que la trayectoria libre media de los electrones de conducción, las constantes dieléctricas efectivas deben ser corregidas, teniéndose entonces una dependencia con el tamaño de la partícula. Si el tamaño de la partícula es igual o menor a l_{∞} , la trayectoria de los electrones se ve reducida a una trayectoria libre media efectiva, L_{eff} , que es menor a l_{∞} . Equivalen-



Figura 4. Resonancias plasmónicas de nanopartículas con distintas geometrías (Stamplecoskie y Scaiano, 2012).

temente, se tiene un amortiguamiento mayor, por lo que se puede escribir que

$$\gamma(L_{eff}) = \gamma_0 + A \frac{\nu_F}{L_{eff}},\tag{70}$$

donde *A* es un parámetro de ajuste adimensional, que generalmente es cercano a la unidad y v_F es la velocidad de Fermi.

Para metales reales, la función dieléctrica tiene la forma

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_D(\omega) + \epsilon_B(\omega), \tag{71}$$

donde ϵ_B es la contribución de los electrones ligados y ϵ_D la función dieléctrica de Drude, expresada por la ecuación (6). La contribución de los electrones libres es la que se ve afectada por el tamaño de la partícula y por lo que la función dieléctrica debe corregirse. Para el caso de esferas, la ecuación (71) en su forma compleja se escribe como (Haiss *et al.*, 2007),

$$\epsilon(a) = \epsilon_1(a) + i\epsilon_2(a) = (A_1(a) + B_1) + i(A_2(a) + B_2),$$
(72)

donde *a* es el radio de la esfera embebida en un medio con función dieléctrica ϵ_m .

$$A_{1} = 1 - \frac{\omega_{p}^{2}}{\omega^{2} + \gamma_{0}^{2}}, \quad A_{2} = \frac{\omega_{p}^{2} \gamma_{0}}{\omega (\omega^{2} + \gamma_{0}^{2})}.$$
 (73)
La frecuencia de plasma ω_p y la frecuencia de colisión γ_0 se definieron en la sección 2.1.

Para corregir la función dieléctrica primero se obtienen los valores de las variables A_1 y A_2 de las ecuaciones (73) y se restan de las partes real e imaginaria de la función dieléctrica original, para así obtener B_1 y B_2 . En seguida se calculan nuevamente los valores de las ecuaciones (73) pero utilizando la corrección dada por la ecuación (70). Finalmente, se calcula la ecuación (72).

Se denominan geometrías *tipo I*, aquellas en las que una dimensión es significativamente más pequeña que las otras dos, y *tipo II* cuando las partículas tienen dos dimensiones significativamente más pequeñas que la tercera. En ambos casos, la dimensión más pequeña se denota por *d* y la más grande por *D*, y se define un parámetro de tamaño $\zeta = d/D$ para ayudar en la clasificación de la geometría.

En el caso de los esferoides oblatos (tipo I) y prolatos (tipo II), d es el eje menor y D es el mayor (Kraus y Schatz, 1983), mientras que, para el caso de los tetraedros truncos, d es la altura y D es el bisector perpendicular de la base triangular. Para un prisma cuadrado tipo I, d es la altura y D es uno de los lados de la base, mientras que para un prisma cuadrado tipo II, d es uno de los lados de la base y D es la altura perpendicular a la base. Para un cilindro tipo I, d es la altura y D es la altura y D es el diámetro, mientras que para un cilindro tipo II, d es el diámetro y D es la altura (Coronado y Schatz, 2003).

El valor de L_{eff} se ha calculado para geometrías sencillas. Algunos casos se muestran en la Tabla 1, donde

$$e^2 = 1 - \zeta^2, \tag{74}$$

$$F1 = \frac{1 - e^2}{e} \ln\left(\frac{1 + e}{1 - e}\right),$$
(75)

$$F2 = \frac{\sin^{-1}e}{e}.$$
 (76)

Geometría	L _{eff}
Esfera	$L_{eff} = a$
Cubo	$L_{eff} = \frac{2}{3}L$
Prisma/Cilindro I	$L_{eff} = \frac{2d}{2\zeta + 1}$
Prisma/Cilindro II	$L_{eff} = \frac{2d}{\zeta + 2}$
Esferoide Oblato	$L_{eff} = \frac{2d}{\frac{3}{2} + \frac{3}{4}F1}$
Esferoide prolato	$L_{eff} = \frac{2d}{\frac{3}{2} + \frac{3}{2}F2}$
Tetraedro trunco	$L_{eff} = 2d \frac{8 - 6\sqrt{2}\zeta + 3\zeta^2}{8 + 12\sqrt{2}\zeta - 9\zeta^2}$

Tabla 1. Trayectoria libre media para distintas geometrías.

Para geometrías más irregulares o complejas, L_{eff} se puede aproximar por la ecuación (77)

$$L_{eff} = \frac{4V}{S},\tag{77}$$

donde V y S son el volumen y la superficie de la partícula, respectivamente (Genzel *et al.*, 1975).

2.6.1. Funciones dieléctricas del oro y la plata.

Para ejemplificar los resultados presentados en las secciones anteriores, se muestran ahora cálculos de la dependencia de la función dieléctrica del oro y la plata como función de la frecuencia y del tamaño de una partícula esférica. Para la función dieléctrica de bulto, se utiliza un ajuste a las mediciones de Johnson y Christy (Johnson y Christy, 1972; Polyanskiy, 2019). Para la corrección, se usa una velocidad de Fermi, $v_F = 1.4 \times 10^6$ m/s. Para el oro, $\tau_s = 3 \times 10^{-14}$ y $\omega_p = 13.52 \times 10^{15}$, mientras que para la plata $\tau_s = 3 \times 10^{-14}$ y $\omega_p = 13.56 \times 10^{15}$.

Los resultados se muestran en la figura 5, donde (a) corresponde al oro y (b) a la plata.



Figura 5. Constante dieléctrica en función de la longitud de onda y correcciones debidas al tamaño para oro (a) y plata (b). Las líneas sólidas corresponden a la parte real de la función dieléctrica y las líneas segmentadas a la parte imaginaria.

Se observa que las funciones dieléctricas tanto para oro figura 5(a) como para la plata figura 5(b), tienen alta dependencia para partículas pequeñas, sobretodo en la parte imaginaria de la constante dieléctrica (línea segmentada), que está asociada con las pérdidas por absorción. En particular, se observa que para partículas de menos de 50 nm de radio la corrección es importante, mientras que para tamaños más grandes la función dieléctrica ya no sufre cambios significativos.

2.7. Medios no homogéneos.

El tratamiento anterior describe la respuesta óptica de una nanopartícula aislada inmersa en un medio dieléctrico. Se considera ahora la interacción de luz con un medio con partículas idénticas, suponiendo que el medio tiene una densidad volumétrica de partículas $\rho = N/V$, donde N es el número de partículas y V el volumen. Se considera, específicamente, la interacción de luz con irradiancia I_0 con una capa delgada planoparalela del medio con espesor δz . El cambio en la potencia del haz incidente que pasa a través de esta capa es

$$\delta P = -NC_{ext}I_0 = -\rho C_{ext}P_0\delta z. \tag{78}$$

Definiendo $\mu_{ext} = \rho C_{ext}$, que representa una propiedad intrínseca del medio que podemos interpretar como la probabilidad de interacción por unidad de longitud, y dividiendo entre la sección transversal del área iluminada se encuentra que el cambio en la irradiancia del haz que pasa a través del medio es,

$$\delta I = -\mu_{ext} I \, \delta z. \tag{79}$$

Puesto que $C_{ext} = C_{abs} + C_{sca}$, es claro que se pueden definir parámetros $\mu_{abs} = \rho C_{abs}$ y $\mu_{sca} = \rho C_{sca}$ que representan las probabilidades de absorción y esparcimiento por unidad de longitud, de manera que

$$\mu_{ext} = \mu_{abs} + \mu_{sca}. \tag{80}$$

Las expresiones para las propiedades intrínsecas del medio, μ_{ext} , μ_{abs} y μ_{sca} , en términos de la densidad y las secciones transversales, están basadas en la noción de esparcimiento independiente. Es decir, que se ha supuesto que las partículas esparcen la luz que les llega (directamente del haz incidente o por interacción con otras partículas) sin ser perturbadas por otras partículas. Esta es una aproximación adecuada para medios diluidos, como los que se consideran en esta tesis, que vale la pena mencionar que no es equivalente a una suposición de esparcimiento sencillo.

Es interesante observar que para medios que solamente tienen absorción, no hay una interacción entre la luz que pasa por diferentes capas y la ecuación diferencial (79) se puede extender a todo el medio. La solución es una exponencial decreciente que representa la ley de Beer-Lambert.

También es conveniente definir la fracción volumétrica de llenado *f*, que representa el volumen del medio ocupado por las partículas. Se tiene que

$$f = \frac{NV_P}{V},\tag{81}$$

con lo que se pueden reescribir los coeficiente de absorción y esparcimiento de la forma

$$\mu_{abs} = fK, \qquad \qquad \mu_{sca} = fS, \tag{82}$$

donde

$$K = \frac{C_{abs}}{V_P},\tag{83}$$

$$S = \frac{C_{sca}}{V_P}.$$
(84)

La propagación de luz en medios no homogéneos, como los coloides considerados aquí, es un fenómeno complicado que salvo en casos relativamente sencillos no es posible describir de manera rigurosa con base en las ecuaciones de Maxwell. Para esto, es frecuente recurrir a métodos heurísticos que, quizás en su forma más completa, están representados por la ecuación de transporte radiativo de Boltzmann,

$$\frac{1}{c}\frac{\partial \mathcal{L}(\mathbf{r},\hat{s},t)}{\partial t} = -\hat{s} \cdot \nabla \mathcal{L}(\mathbf{r},\hat{s},t) - \mu_{ext}\mathcal{L}(\mathbf{r},\hat{s},t) + \mu_{sca} \int_{4\pi} \mathcal{L}(\mathbf{r},\hat{s},t)\psi(\hat{s},\hat{s}')d\Omega' + S(\mathbf{r},\hat{s},t),$$
(85)

que se establece esencialmente con argumentos de balance de energía. En esta ecuación, \mathcal{L} representa la radiancia en la posición **r** en la dirección \hat{s} al tiempo t con dimensiones de potencia por unidad de volumen por unidad de ángulo sólido. Los coeficientes μ_{sca} y μ_{ext} son los que ya hemos definido y la función de fase $\psi(\hat{s}, \hat{s}')$ describe la probabilidad de que un fotón viajando en la dirección \hat{s}' sea esparcido en la dirección \hat{s} y $S(\mathbf{r}, \hat{s}, t)$ representa la distribución de fuentes.

Como ya se ha mencionado, esta ecuación es una representación del balance de energía que entra y sale de un elemento de volumen en la posición **r** en la dirección \hat{s} . El término de la izquierda representa la tasa de cambio de la radiancia, mientras que el de la derecha describe el proceso por el cual se reduce (pérdidas por absorción, por ejemplo) o se incrementa (incrementos por esparcimiento). Debido a las dificultades para obtener soluciones analíticas para esta ecuación integrodiferencial, se han desarrollado estrategias para obtener soluciones aproximadas. Probablemente el método más común es la secuencia de aproximaciones que desemboca en las llamadas aproximaciones P_n , en las que las cantidades que tienen dependencias angulares se desarrollan en términos de armónicos esféricos Y_{lm} y polinomios de Legendre. La razón de adoptar estas funciones se debe básicamente a que en medios no homogéneos en los que el esparcimiento múltiple es dominante se espera que el campo de luz sea prácticamente isotrópico.

En la aproximación P_1 , se mantienen solo los dos primero términos de la expansión, que en el caso de la radiancia permiten definir dos cantidades importantes; la fluencia Φ y el flujo **j** (**r**, *t*) (Hull, 1999). De esta manera, se establecen dos ecuaciones

$$\frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t}\Phi(\mathbf{r},t) + \mu_{abs}\Phi(\mathbf{r},t) + \nabla \cdot \mathbf{j}(\mathbf{r},t) = S_0(\mathbf{r},t), \qquad (86)$$

$$\frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t}\mathbf{j}(\mathbf{r},t) + \left(\mu'_{sca} + \mu_{abs}\right)\mathbf{j}(\mathbf{r},t) + \frac{1}{3}\nabla\Phi(\mathbf{r},t) = \mathbf{S}_{1}(\mathbf{r},t), \qquad (87)$$

que combinadas resultan en la ecuación

$$-D\nabla^{2}\Phi(\mathbf{r},t) + c\mu_{abs}\Phi(\mathbf{r},t) + \frac{\partial\Phi(\mathbf{r},t)}{\partial t} + \frac{3D}{c} \left[\mu_{abs}\frac{\partial\Phi(\mathbf{r},t)}{\partial t} + \frac{1}{c}\frac{\partial^{2}\Phi(\mathbf{r},t)}{\partial t^{2}}\right] = cS_{0}(\mathbf{r},t) - 3D\nabla\cdot\mathbf{S}_{1}(\mathbf{r},t) + \frac{3D}{c}\frac{\partial S_{0}(\mathbf{r},t)}{\partial t}$$
(88)

donde $D = c/3(\mu_{abs} + \mu'_{sca})$ es el coeficiente de difusión y $\mu'_{sca} = \mu_{sca}(1-g)$ el coeficiente de esparcimiento reducido.

A pesar de que en esta tesis no intentaremos resolver la ecuación (88), ésta constituye un resultado interesante que vale la pena examinar. Por un lado, nos muestra que dada una fuente con $S_0(\mathbf{r}, t)$ y $\mathbf{S}_1(\mathbf{r}, t)$, las propiedades del medio que necesitamos para modelar la propagación de la luz en él son los coeficientes μ_{abs} , μ_{sca} , además del parámetro de anisotropía g que se definió en la ecuación (17). Por otro lado, nos muestra que los parámetros μ_{sca} y g, siempre aparecen combinados de la forma $\mu_{sca}(1-g)$, lo cual implica que es posible establecer equivalencias entre medios con diferentes parámetros de anisotropía (Hull, 1999; Star, 1989).

Capítulo 3. Métodos de cálculo

Como se ha visto, para el caso de partículas esféricas existen soluciones exactas a las ecuaciones de Maxwell para calcular sus propiedades de absorción y esparcimiento. También las hay para esferoides y cilindros, pero para otras geometrías es necesario recurrir a métodos computacionales. En este capítulo se mencionan las distintas herramientas computacionales utilizadas para calcular las secciones transversales de absorción, extinción y esparcimiento de nanopartículas metálicas de distintas geometrías, inmersas en agua. El objetivo es describir las propiedades ópticas de las partículas y buscar sintonizar la resonancia plasmónica dentro de la primera ventana biológica a través de su forma tamaño y constante dieléctrica. A lo largo del trabajo, se utilizaron dos métodos de cálculo para las simulaciones: La *Aproximación de Dipolos Discretos (DDA)* y el *Método de elementos de frontera (BEM) o de integrales de superficie* (ambos por sus siglas en inglés). A continuación, se presenta una breve descripción de estos dos métodos, así como algunos detalles de su implementación numérica.

3.1. La Aproximación de Dipolos Discretos (DDA).

En el método de la aproximación de dipolos discretos (DDA), se representa a la partícula como un conjunto de *N* dipolos polarizables, asignando polarizabilidades con base en las propiedades ópticas del material de la nanopartícula (Collinge y Draine, 2004; Gutkowicz-Krusin y Draine, 2004). El número de dipolos, organizados en una red cúbica simple (figura 6), debe ser lo suficientemente grande como para construir un medio continuo para la radiación electromagnética incidente, de tal manera que la separación entre dipolos debe ser menor que la longitud de onda incidente. La respuesta óptica de la partícula, por lo tanto, será la contribución de cada uno de estos dipolos que se verán afectados, a su vez, por todos los dipolos en el arreglo (Purcell y Pennypacker, 1973; Draine, 1988).



Figura 6. Representación de la geometría como un conjunto de N dipolos ordenados como una red cúbica simple, cuya distancia interdipolar, *d*, es mucho menor que la longitud de onda incidente.

Considere una partícula de volumen V, construida con N dipolos polarizables dispuestos en una red cúbica simple, separados a una distancia d, de tal manera que $V = Nd^3$. Cada dipolo j localizado en \mathbf{r}_j , está caracterizado por un tensor de polarizabilidad simétrico α_j . En nuestro caso, se utilizan materiales isotrópicos con constante dieléctrica compleja $\epsilon_j(\omega)$ de tal manera que el tensor de polarizabilidad es diagonal y puede tratarse como una cantidad escalar. Para estimar esta polarizabilidad, se utiliza la ecuación de Clausius-Mossotti (Jackson, 1999; Draine y Goodman, 1993), con lo que se puede escribir que

$$\alpha_{j} = \frac{3V}{4\pi N} \frac{\epsilon_{j} - 1}{\epsilon_{i} + 2}$$
(89)

donde α_j se encuentra en unidades Gaussianas. Esta ecuación tiene dos criterios de validez: (1) el espaciamiento de la red debe ser mucho menor que la longitud de la onda incidente $|\epsilon^2|kd \ll 1$, (2) d debe ser lo suficientemente pequeño y la cantidad de dipolos N lo suficientemente grande para poder describir la partícula como un continuo. Para ello se define el *radio equivalente*, que relaciona el tamaño de la partícula de geometría arbitraria, con el radio de una esfera del mismo volumen V. Se define entonces el radio equivalente a través de la fórmula

$$a_{eff} = \left(\frac{3V}{4\pi}\right)^{1/3}.$$
(90)

Así, el primer criterio correspondería a:

$$N > \frac{4\pi}{3} \left(|\epsilon^2| k \alpha_{eff} \right)^3.$$
(91)

La ecuación (91) implica que partículas muy grandes o con constantes dieléctricas altas requerirán mayor número de dipolos para ser representadas en el cálculo con DDA.

Considere ahora una onda plana de la forma $\mathbf{E}_{inc,j} = \mathbf{E}_0 \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - i\omega t)$, incidiendo sobre la partícula. El problema de esparcimiento debe ser resuelto para los N dipolos acoplados con polarizabilidades α_j , tal que $\mathbf{P}_j = \alpha_j \mathbf{E}_{tot,j}$, donde \mathbf{P}_j es el momento dipolar del dipolo j y $\mathbf{E}_{tot,j}$ es el campo eléctrico total en el dipolo j, debido a la radiación incidente y a los otros N - 1 dipolos oscilantes. Se tiene entonces que

$$\boldsymbol{E}_{tot,j} = \boldsymbol{E}_{inc,j} - \sum_{k \neq j} \mathcal{A}_{jk} \boldsymbol{P}_{k}, \qquad (92)$$

$$\boldsymbol{P}_{\boldsymbol{j}} = \alpha \left(\boldsymbol{E}_{inc,j} - \sum_{k \neq j} \mathcal{A}_{jk} \boldsymbol{P}_{k} \right), \tag{93}$$

donde A_{jk} es una matriz simétrica de dimensiones 3 × 3 que describe la interacción entre parejas de dipolos para $j \neq k$. Considerando también que $A_{jj} = \alpha_j^{-1}$, se puede reescribir la ecuación (92), de la forma

$$\boldsymbol{E}_{inc,j} = \sum_{k=1}^{N} \mathcal{A}_{jk} \boldsymbol{P}_{k}.$$
(94)

De esta manera el problema se reduce a solucionar el sistema acoplado de *N* ecuaciones inhomogéneas y con esto se pueden calcular las secciones transversales de extinción, absorción y esparcimiento. Se encuentra que (Draine y Flatau, 1994)

$$C_{ext} = \frac{4\pi k}{|\boldsymbol{E}_0|^2} \sum_{j=1}^N \Im(\boldsymbol{E}_{inc,j} * \cdot \boldsymbol{P}_j),$$
(95)

$$C_{abs} = \frac{4\pi k}{|\boldsymbol{E}_0|^2} \sum_{j=1}^{N} \left\{ \Im \Big[\boldsymbol{P}_j \cdot (\alpha_j^{-1})^* \boldsymbol{P}^* \Big] - \frac{2}{3} k^3 |\boldsymbol{P}_j|^2 \right\},$$
(96)

$$C_{sca} = \frac{k^4}{|\boldsymbol{E}_0|^2} \int d\Omega \left| \sum_{j=1}^{N} [\boldsymbol{P}_j - \hat{\boldsymbol{n}} (\hat{\boldsymbol{n}} \cdot \boldsymbol{P}_j)] \exp(-ik\hat{\boldsymbol{n}} \cdot \boldsymbol{r}_j) \right|^2,$$
(97)

donde \hat{n} es un vector unitario en la dirección del esparcimiento y $d\Omega$ es un elemento de ángulo sólido. Es posible también calcular el campo cercano dentro y en la vecindad de la partícula (Flatau y Draine, 2012). Los cálculos que se presentan a continuación están basados en el programa DDSCAT-v7.3, del dominio público. Es un programa en Fortran que calcula las propiedades de absorción y esparcimiento producido por partículas de geometrías arbitrarias, aisladas o en un arreglo periódico y con índices de refracción complejos (Draine y Flatau, 2008; Flatau y Draine, 2014; Goodman *et al.*, 1991). El cálculo numérico es relativamente rápido.

3.1.1. Ejemplos.

El programa DDSCAT calcula las eficiencias de extinción (Q_{ext}), absorción (Q_{abs}) y esparcimiento (Q_{sca}), y para ello requiere como entrada la geometría, descrita en nanómetros, el índice de refracción del medio (en nuestro caso, agua) y un archivo con valores de la constante dieléctrica del material en función de la longitud de onda.

Los cálculos se realizaron para partículas de oro sumergidas en agua, con forma de prismas rectangulares (*paralelepípedos*) de distintos tamaños. Esto con el objetivo de encontrar resonancias dentro de la ventana biológica 700 – 950*nm*. Las eficiencias fueron corregidas por el factor de área correspondiente a la geometría usada, ecuación (98), ya que las secciones transversales calculadas están asociadas inicialmente a la sección transversal de una esfera que tiene un volumen igual al prisma rectangular utilizado para el cálculo $V = Nd^3$. Es decir, a partir de los parámetros geométricos de la nanopartícula, se calcula el área del rectángulo que "ve" la luz incidente (*A*) y, utilizando el radio efectivo asociado a una esfera con el mismo volumen del prisma rectangular, se calcula el área del círculo equivalente (A_{eff}). El cociente entre estas dos áreas corrige los cálculos, entregando los valores reales de la eficiencia de extinción, absorción y esparcimiento asociadas a la estructura en forma de prisma rectangular. Asimismo, se calcularon las secciones transversales de extinción (C_{ext}), absorción (C_{abs}) y esparcimiento (C_{sca}), multiplicando las eficiencias corregidas correspondientes por el área del prisma en cuestión.

$$Q_i = Q_i' \frac{A_{eff}}{A},\tag{98}$$

$$C_i = Q_i A, \tag{99}$$

con i = ext, abs y sca.

El sistema considerado para el cálculo consiste en una onda plana incidiendo en

un medio acuoso con índice de refracción $n_{agua} = 1.333$, en donde se encuentra una nanopartícula de oro en forma de prisma rectangular, con dimensiones lx, ly y lz [nm]. La nanopartícula fue modelada con una distancia interdipolar d = 1 nm y un numero de dipolos N = NxNyNz, donde $N_i = L_i/d$, (ver figura 7(a)).



Figura 7. Esquema representativo de la geometría utilizada y las variaciones en los parámetros geométricos lx, ly y lz, que son las longitudes a lo largo de los ejes coordenados x, y y z.

Para los primeros cálculos se consideró una onda plana viajando en dirección -x, polarizada a lo largo del eje y y se variaron todos los parámetros geométricos, lx, ly y lz de forma independiente (uno variable y dos fijos) en el intervalo [30, 140]nm. Las situaciones consideradas se muestran en la figura 7. En (a) se consideró variable la longitud lx, manteniendo fijas las dimensiones ly = 140 nm y lz = 30 nm; en (b) se varió la longitud ly, fijando lx = lz = 30 nm; y en (c) se varió la longitud lz, manteniendo fijos lx = 30 nm y ly = 140 nm. La constante dieléctrica fue corregida por el tamaño de acuerdo a las consideraciones hechas en las secciones 2.6, para un prisma tipo II, y siguiendo la Tabla 1. Se calcularon las secciones transversales de absorción y esparcimiento, según las ecuaciones (95)-(97) y, dado que nuestro interés reside en encontrar resonancias plasmónicas dentro de la primera ventana biológica, se calcularon las secciones transversales de absorción y esparcimiento en un intervalo espectral que incluye la región alrededor de los 800 nm. A continuación, se presentan resultados en los que se varían los parámetros geométricos de la partícula.

Variación del parámetro geométrico lx.

Para estos cálculos, se mantuvieron fijos los parámetros ly = 140 nm y lz = 30 nm, y se varió el parámetro $lx \in [40, 140]$ nm. Los resultados se muestran en la figura 8. Se observa que conforme la dimensión lx aumenta, es decir, el espesor de la nanopartícula en la dirección de incidencia de la onda, hay un corrimiento de la resonancia plasmónica hacia el azul. Cuando la fase de la luz incidente cambia significativamente a lo largo de la partícula suelen presentarse modos vibracionales cuya interferencia con la excitación dipolar hace que el esparcimiento sea mayor (Burrows y Barnes, 2010; Bastus *et al.*, 2016). (Para esferas, la contribución cuadrupolar está dada por el término n = 2 de la ecuación (68)).

En la figura 8(a) se observa que para lx = 60 nm, la contribución de la resonancia plasmónica dipolar aparece alrededor de 950 nm, misma que se desplaza hacia los 800 nm conforme el parámetro lx se incrementa, apareciendo de forma simultánea resonancias adicionales alrededor de los 700 nm, y que también sufre un corrimiento. En la figura 8(a) se puede apreciar también que el cambio en la absorción con el tamaño no es significativo, pero sí lo es el esparcimiento, como se aprecia en la figura 8(b).



Figura 8. Secciones transversales de absorción (a) y esparcimiento (b) de nanopartículas rectangulares de oro con dimensiones $lx \times 140 \times 30$, donde $lx \in [40, 140]$ nm.

Variación del parámetro geométrico ly.

Para estos cálculos, se mantuvieron fijos los parámetros lx = lz = 30 nm, y se varió el parámetro $ly \in [30, 140]$ nm, que está en la dirección del campo eléctrico. Los resultados se muestran en la figura 9. Se observa que, conforme ly aumenta, es decir, el tamaño de la partícula en dirección de la polarización de la onda electromagnética, la absorción y el esparcimiento crecen simultáneamente, y se recorren al infrarrojo, permitiendo la sintonización de la resonancia dentro de ese intervalo de longitudes de onda, correspondientes a la primera ventana biológica. Este caso en particular resulta interesante porque la sección transversal de absorción es mayor que la de esparcimiento para 800 nm. Este tipo de geometría alargada permite la sintonización de la resonancia plasmónica, ajustando las dimensiones de la partícula a lo largo de la dirección de polarización.



Figura 9. Secciones transversales de absorción (a) y esparcimiento (b) de nanopartículas rectangulares de oro con dimensiones $30 \times ly \times 30$, donde $ly \in [30, 140]$ nm.

Variación del parámetro geométrico *lz*.

Para estos cálculos, se mantuvieron fijos los parámetros ly = 140 nm y lx = 30 nm, y se varió el parámetro $lz \in [40, 140]$ nm. Los resultados se presentan en la figura 10. Nuevamente, como en el primer caso, se observa que, conforme la dimensión lzaumenta, se presenta un corrimiento hacia el azul acompañado de una disminución en la absorción y un aumento en el esparcimiento.



Figura 10. Secciones transversales de absorción (a) y esparcimiento (b) de nanopartículas rectangulares de oro con dimensiones $30 \times 140 \times lz$, donde $lz \in [40, 140]$ nm.

Este conjunto de resultados ilustra el hecho de que es posible sintonizar la resonancia plasmónica en un intervalo de longitudes de onda determinado variando las dimensiones de la partícula a lo largo del eje de polarización de la luz. Es necesario considerar que en las muestras coloidales las partículas están dispuestas tanto en posiciones como en orientaciones aleatorias, por lo que se tiene que llevar a cabo un promedio de direcciones de incidencia, para obtener un resultado más realista.

3.2. Método basado en ecuaciones integrales.

El método BEM es un método computacional que permite resolver problemas electromagnéticos a partir del establecimiento de ecuaciones integrales y del valor de los campos sobre las superficies involucradas. En lo que respecta a la instrumentación del método, existe un programa del dominio público disponible online llamado SCUFF-EM que resuelve problemas electromagnéticos. Entre otras cosas, se ha aplicado a problemas tan variados como fuerzas de Casimir, problemas de nanofotónica, radiofrecuencia, electrostática y temperatura (Homer Reid y Johnson, 2013)¹. El programa tiene una librería con los algoritmos de BEM y otra librería que contiene distintas herramientas matemáticas de acuerdo al problema en cuestión. Se encuentra programado en C++ y Python, lo cual lo hace eficiente, rápido y accesible.

Para el caso de esparcimiento electromagnético, este método calcula la potencia ¹http://github.com/homerreid/scuff-EM absorbida y esparcida, la presión de radiación y la torca ejercida sobre las partículas por el campo eléctrico incidente. De interés especial para nosotros es la potencia absorbida y esparcida por la partícula, que se puede convertir en secciones transversales de absorción y esparcimiento, respectivamente, a través de:

$$C_i = \frac{2Z_0}{n} P_i \tag{100}$$

donde $Z_0 = 119.916\pi\Omega$ es la impedancia en el vacío y n = 1.333 es el índice de refracción de agua (Reid y Johnson, 2015). El subíndice *i* indica absorción, esparcimiento y extinción.

Debido a la versatilidad, accesibilidad y rapidez de este método, se decidió adoptarlo para el resto de los cálculos presentados en esta tesis, empleando en particular el módulo de esparcimiento SCUFF-Scatter. De esta manera, se estudiaron nanopartículas de oro y de plata con geometrías diversas: cilindros, esferas, cubos, estrellas, cascarones esféricos y estrellas huecas. La constante dieléctrica utilizada se corrigió de acuerdo a lo expuesto en el capítulo 2, utilizando el parámetro L_{eff} correspondiente y, para geometrías más complejas, la ecuación (77).

En general el programa requiere como entrada: la geometría de la nanopartícula, descrita a través de un mallado en micrómetros, la constante dieléctrica del medio y del material de la nanopartícula en función de la longitud de onda, también en micras, y las direcciones de propagación y polarización de la onda (campo eléctrico). Para nuestros cálculos, se consideran geometrías centradas en el origen y tres direcciones de incidencia del campo electromagnético, cada una con dos direcciones ortogonales de polarización lineal. Los resultados presentados para las secciones transversales representan promedios sobre estas configuraciones. Para describir adecuadamente la geometría, se escoge una fineza de mallado variable. Por ejemplo, para orillas y puntas se consideró un "mallado fino" de 0.001μ m, mientras que para el resto de la geometría, se consideró un "mallado grueso" de 0.008μ m.

La geometría y mallado fueron diseñados en COMSOL (Pryor, 2009). El mallado se exportó a formato STL y se transformó a formato MSH a través de un programa libre Gmsh (Geuzaine y Remacle, 2009).

3.2.1. Ejemplo: Nanocubos de plata

Los cubos fueron modelados considerando las orillas ligeramente curvas y un mallado fino para describir adecuadamente la geometría y evitar inestabilidades numéricas. En este caso, por simetría en las direcciones de incidencia y polarización del campo eléctrico, se tiene que kzEy = kzEx = kxEy = kxEz = kyEz = kyEx, por lo que se simplifica el número de cálculos a kxEy, figura 11.

Denotando por *L* el lado del cubo en nm, en la figura 12a y b se muestran algunos resultados de las secciones transversales de absorción y esparcimiento para nanocubos de plata con $L \in [10, 60]$ nm. Se puede ver que se presenta una resonancia alrededor de los 400 nm, que se corre espectralmente hacia el rojo conforme el tamaño de la partícula aumenta, además de que aparecen otras resonancias multipolares. Por otro lado, se aprecia también que la sección transversal de esparcimiento aumenta significativamente con el tamaño de la partícula.



Figura 11. Configuración de las direcciones de incidencia y polarizaciones consideradas para estimar los promedios de las secciones transversales. En verde se muestra la dirección de incidencia del campo \boldsymbol{k} y en rojo la dirección de polarización del campo eléctrico \boldsymbol{E} . El símbolo \boldsymbol{o} señala la dirección perpendicular hacia afuera del plano de la hoja.



Figura 12. Secciones transversales de absorción y esparcimiento para nanocubos de plata.

Debido a que en esta tesis es de interés la búsqueda de resonancias en la primera ventana biológica, se enfoca ahora nuestra atención sobre geometrías que pueden dar origen a resonancias en dicha región espectral.

3.2.2. Nanopartículas con resonancias en la primera ventana biológica

Nanoestrellas de plata

Las estrellas fueron modeladas en términos de la intersección de n_e elipses de revolución, con eje menor constante a = b = 15 nm y eje mayor variable c en el intervalo [50, 200]nm. La constante dieléctrica se modificó considerando la ecuación (77). El volumen y el área fueron calculados a partir del archivo STL. En la figura 13 se muestran las configuraciones de incidencia y polarización del campo eléctrico que fueron tomadas en cuenta para el cálculo del promedio.

En la figura 14 se presentan algunos resultados para nanoestrellas sólidas de plata de 8 picos ($n_e = 4$). Se observa que se presentan dos resonancias, la primera alrededor de 390 nm, que no varía significativamente con el tamaño de la nanoestrella, ya que corresponde a la resonancia plasmónica transversal de las elipses que la constituyen y cuyo diámetro menor es constante. El segundo pico se presenta a partir de 600 nm y corresponde a la resonancia plasmónica longitudinal, que se corre espectralmente al infrarrojo conforme el tamaño de la nanoestrella se incrementa, lo cual permite la sintonización de la resonancia dentro de la primera ventana biológica. Las secciones transversales de absorción se muestran en la figura 14(a) y esparcimiento en la figura 14(b). Se puede apreciar también que el esparcimiento de la partícula crece con la geometría.



Figura 13. Configuración de las direcciones de incidencia y polarizaciones consideradas para estimar los promedios de las secciones transversales. En verde se muestra la dirección de incidencia del campo \mathbf{k} y en rojo la dirección de polarización del campo eléctrico \mathbf{E} . El símbolo \odot señala la dirección perpendicular hacia afuera del plano de la hoja.



Figura 14. Secciones transversales de absorción y esparcimiento para nanoestrellas de plata con 8 picos.

Nanoestrellas huecas de oro

Las nanoestrellas huecas se modelaron de manera similar a las sólidas, la diferencia de que dentro de cada estrella se colocó otra para formar un cascarón. La distancia interna entre una estrella y otra, que determina el espesor, fue de 10 nm. Los tamaños de las elipses externas fueron a = b = 15 nm, para los ejes menores, mientras que el eje mayor c se varió en el intervalo [40, 100]nm. Para las correcciones de la permitividad debidas al tamaño se utilizó la ecuación (77) a partir del archivo STL, tomando en cuenta que la estrella está hueca.

Las configuraciones de iluminación y polarización del campo eléctrico consideradas para el promediado fueron las mismas que en el ejemplo anterior (ver la figura 13). En la figura 15 se presentan resultados de las secciones transversales de absorción y esparcimiento para nanoestrellas huecas de oro. Se observa que se presentan dos resonancias, la primera alrededor de 530 nm, correspondiente a la resonancia plasmónica transversal de las elipses; y la segunda que se corre al infrarrojo a partir de 600 nm conforme el tamaño de la nanopartícula aumenta, y que corresponde a la resonancia plasmónica longitudinal de las elipses que conforman la nanoestrella. Este tipo de nanopartículas permite también sintonizar la resonancia plasmónica dentro de la primera ventana biológica.



Figura 15. Secciones transversales de absorción y esparcimiento para nanoestrellas huecas de oro con 8 picos.

Nanobarras de oro

Para el modelado de los cilindros se consideró con un ligero redondeo en las orillas y un mallado fino. Esto, para evitar inestabilidades numéricas en el cálculo. Los cilindros tienen dimensiones $d \times L$ nm, donde d es el diámetro de la sección circular y L es la longitud del cilindro. Las correcciones a la constante dieléctrica debidas al tamaño se calcularon con base a la ecuación (77), con un volumen y área calculados a partir del archivo STL.

En este caso, por la simetría del problema, al considerar las direcciones de incidencia y polarización, se tiene que kxEy = kxEz = kyEz = kzEy y kyEx = kzEx, por lo que el número de situaciones a considerar se reduce a solamente dos: kxEy y kyE. La situación se ilustra en la figura 16.



Figura 16. Configuración de las direcciones de incidencia y polarizaciones consideradas para estimar los promedios de las secciones transversales. En verde se muestra la dirección de incidencia del campo \mathbf{k} y en rojo la dirección de polarización del campo eléctrico \mathbf{E} . El símbolo \odot señala la dirección perpendicular hacia afuera del plano de la hoja.

En las siguientes figuras se presentan los resultados para las secciones transversales de absorción y esparcimiento promedio. El caso de nanobarras de oro con d = 16 nm se presenta en la figura 17, mientras que el caso de d = 11 nm se muestra en la figura 18. En ambos resultados se observa que se presentan dos picos de resonancia, uno alrededor de 530 nm y otro que se corre al infrarrojo a partir de 600 nm conforme se elonga la partícula. Por lo que se puede atribuir la sintonización de la resonancia plasmónica dentro de la primera ventana biológica al incremento de la longitud de la nanobarra. Se aprecia también, comparando las figuras 17 y 18, que el esparcimiento crece ligeramente con el diámetro de la sección circular de la nanobarra; sin embargo, dentro de esta ventana espectral, es despreciable.



Figura 17. Secciones transversales de absorción y esparcimiento para nanobarras de oro con d = 16 nm.



Figura 18. Secciones transversales de absorción y esparcimiento para nanobarras de oro con d = 11 nm.

Además de poder calcular la respuesta óptica de las nanopartículas metálicas que representa un problema de esparcimiento directo, es de nuestro interés los problemas de esparcimiento inverso; es decir, en la estimación de los tamaños y formas de partículas presentes en una muestra a partir de sus propiedades ópticas y, en particular, de sus espectros de absorción y extinción. Este problema se aborda en el Capítulo 5.

Capítulo 4. Desarrollo Experimental

En este capítulo se describen las técnicas experimentales utilizadas en la tesis. Se presenta primero una descripción genérica sobre el tipo de nanopartículas fabricadas, para describir después la caracterización de las suspensiones coloidales por métodos ópticos. Finalmente se dan detalles sobre las muestras fabricadas y se presentan los resultados de su caracterización por métodos ópticos de microscopía electrónica.

Uno de los métodos más comunes de fabricación para nanopartículas es el método de reducción química de Turkevich (Turkevich et al., 1951) que se basa en el crecimiento de nanopartículas a partir de la aglomeración de las moléculas del metal llamadas "semillas" hasta el tamaño deseado. Generalmente se utilizaba para crecer esferas de oro y plata, pero se ha aplicado a otras geometrías. Este mecanismo consiste en cuatro pasos que se ejemplifican en la figura 19 (Wuithschick et al., 2015). El primero es una reducción parcial del precursor (el oro o la plata, en nuestro caso) a través de la adición de un agente estabilizador (citrato de sodio o hidroxilamina), que promueve la adherencia de las moléculas que se encuentran libres en la solución a las semillas. En este paso se inicia la formación de aglomerados a partir de monómeros del metal. Estos aglomerados son las primeras partículas que se forman en el procedimiento y son de apenas un par de nanómetros de radio. En el segundo paso, el resto de los iones de oro o de plata se atraen y se anclan a estas partículas creciendo una segunda capa, formando las semillas de radios menores a 5 nm. El tercer paso consiste en el crecimiento lento de las semillas, en el que los iones restantes del material son atraídos por la semilla y se anclan a ella. Finalmente, el cuarto paso consiste en el crecimiento rápido de las semillas. Los agentes estabilizadores, que fueron responsables de la reducción química, al final quedan adsorbidos sobre la superficie del metal, estabilizando las nanopartículas.

Para la fabricación de nanoesferas de oro, se utilizó el método de Turkevich, mientras que para la fabricación de nanoesferas de plata se utilizó el método de Leopold & Lendl, similar al de Turkevich antes descrito, en el que se utiliza clorhidrato de hidroxilamina como agente reductor a un pH alcalino a temperatura ambiente (Leopold y Lendl, 2003). Para el caso de las nanoestrellas de plata, se empleó el método descrito por García-Leis que consiste en una reducción química en dos pasos, utilizando en el primer paso la hidroxilamina neutra como agente reductor y citrato de sodio como



Figura 19. Mecanismo de crecimiento del método de reducción química de Turkevich. Ejemplo de crecimiento de nanoesferas de oro. Imagen modificada de (Wuithschick *et al.*, 2015).

Para la fabricación de nanoestrellas huecas de oro se utilizó una combinación de este método con otro llamado *reemplazamiento galvánico*, descrito en la figura 20 (Li *et al.*, 2010). Este mecanismo consiste en un proceso de reducción entre un metal, utilizado como semilla (en nuestro caso, nanoestrellas de plata), e iones metálicos en solución (HAuCl₄, sal de oro). La diferencia de potencial de reducción entre la semilla y los iones metálicos en solución provee la fuerza necesaria para la reacción de oxidación y la disolución de la semilla, al mismo tiempo que se depositan los iones metálicos. La composición final de la partícula se ajusta con el radio molar entre los reactantes, y la morfología con la geometría inicial de las semillas (da Silva *et al.*, 2017; Au, 2009).



Figura 20. Mecanismo de reemplazamiento galvánico (Li *et al.*, 2010). Ejemplo de nanocascarones de oro y plata.

En la figura 20 se muestra un ejemplo de fabricación de nanocascarones de oro y plata. La semilla es la partícula de plata fabricada bajo un mecanismo químico de reducción (a). Cuando se añaden los iones de HAuCl₄ en disolución, se forman hoyos en la superficie de la partícula (b). Estos huecos son los sitios activos donde se lleva a cabo la reacción galvánica. Los átomos de plata se difunden continuamente de la masa de la nanopartícula a los huecos y reaccionan con el HAuCl₄ para generar átomos de oro, que serán depositados en la superficie de las semillas de plata (c). Ya que la plata sola es más reactiva que la aleación de ésta con el oro, el HAuCl₄ sólo va a reaccionar con la plata sola hasta que se termine, quedando entonces un cascarón de esta aleación (d) (Li *et al.*, 2010).

Las esferas fueron fabricadas como muestra de referencia, ya que su fabricación es relativamente sencilla y reproducible, además el espectro es fácilmente comparable con secciones transversales de esferas aisladas. Las estrellas sólidas y huecas requieren mayor cuidado y fue necesario realizar varios intentos, hasta lograr muestras con las características deseadas. Las nanopartículas obtenidas se observaron con un microscopio electrónico de transmisión (TEM, Hitachi H-7500) para tener información acerca de los tamaños y formas presentes en ellas. Para esto se utilizó un programa del dominio público llamado Fiji (Schindelin *et al.*, 2012). Por otro lado, las propiedades ópticas de las muestras fueron medidas utilizando arreglos ópticos basados en un sistema de colección que incluye una esfera óptica y un espectrómetro.

A continuación, se dan más detalles sobre los métodos de fabricación y caracterización de las muestras fabricadas. Posteriormente se muestran los espectros medidos y algunas imágenes de microscopía electrónica que ilustran el tipo de nanopartículas fabricadas.

4.1. Caracterización óptica de las muestras

Considérese una geometría de esparcimiento como la mostrada en la figura 21. En ausencia de la partícula, el detector medirá una señal proporcional a la potencia incidente P_0 . Cuando se coloca un obstáculo, como una partícula, la señal medida se reducirá, por lo que la potencia medida P_m en presencia de la partícula es menor o igual que la potencia incidente. La diferencia entre estas dos potencias se conoce como la extinción $P_e = P_0 - P_m$, la cual puede ser representada también como la suma de las pérdidas debido al esparcimiento P_s y la absorción P_a . Es decir,

$$I_0$$

 P_a
 P_m
 P_m
 P_m
 P_m

 $P_e = P_a + P_s$.

Figura 21. Diagrama esquemático del esparcimiento de luz por una partícula que es iluminada por una onda plana con irradiancia uniforme I_0 .

Dado que se está considerando que se trata de un fenómeno de óptica lineal, la potencia perdida es proporcional a la irradiancia incidente I_0 (potencia por unidad de área), y la constante de proporcionalidad, que debe tener unidades de área, se conoce como la sección transversal de extinción C_{ext} . Similarmente, se pueden definir las secciones transversales de absorción C_{abs} y esparcimiento C_{sca} . Se escribe entonces que

$$C_{ext} = \frac{P_e}{I_0}, \quad C_{abs} = \frac{P_a}{I_0}, \quad C_{sca} = \frac{P_s}{I_0}.$$
 (102)

Considérese ahora una muestra coloidal con nanopartículas de diferentes geometrías y tamaños, figura 22. Puesto que se trata de un medio no homogéneo, se requiere de un modelo para encontrar expresiones para las propiedades del medio, es decir, de probabilidades de absorción y esparcimiento por unidad de longitud, μ_{abs} y μ_{sca} . Las pérdidas por absorción y esparcimiento están determinadas por las contribuciones de los diferentes tipos de nanopartículas presentes en la muestra (véase Sección 2.7).

(101)



Figura 22. Ilustración de una muestra coloidal que contiene nanopartículas de distintas formas, tamaños y materiales suspendidas en agua.

Para caracterizar ópticamente una muestra que contiene distintas nanopartículas, es necesario medir la potencia de luz que atraviesa la muestra y a partir de ahí calcular pérdidas por absorción y esparcimiento. Para ello, se diseñó un arreglo óptico en el que un haz de luz blanca se enfoca a la entrada de un detector que, en este caso, es una combinación de un espectrómetro (Ocean Optics 4000, UV-VIS) y una fibra óptica que lleva la señal al espectrómetro. Un diagrama esquemático de los arreglos para estimar extinción y absorción se muestra en la figura 23. La muestra (*sample* en la figura) es colocada frente a la abertura de una esfera integradora. La esfera tiene una abertura en la parte trasera que permite que la componente de la luz que atraviesa la muestra sin perturbación llegue al detector. La señal es una medida de la extinción (se reduce tanto por pérdidas de absorción como de esparcimiento) y permite estimar lo que conoce como atenuancia *D*. Se denota la señal normalizada por la potencia incidente por T_D , con lo que la atenuancia queda definida como (Verhoeven, 1996):

$$D = -\log T_D = wC_{ext}.$$
 (103)

La absorbancia A, es similar a la atenuancia, pero cuantifica sólo las pérdidas por absorción. Para estimarla en el caso de muestras con esparcimiento, es necesario colectar y detectar la luz esparcida. Para ello, la apertura trasera de la esfera integradora se cierra para que toda la luz que atraviese la muestra sea colectada (tanto la luz esparcida como la luz que pasa sin perturbarse). La situación se muestra en la figura 23(b). Idealmente, colectando toda la luz esparcida, se mediría una señal que normalizada por la señal que se obtiene sin muestra denotada por T_A . Sin embargo, con nuestro arreglo sólo se puede colectar la luz esparcida hacia adelante, por lo que se denotará la señal medida por T_{A+} . Dado que la anisotropía de la luz esparcida por partículas pequeñas es cercana a cero, $g \approx 0$, se espera tener aproximadamente la misma potencia de luz esparcida hacia adelante que hacia atrás. Así, la diferencia entre las señales normalizadas $T_{A+} - T_D$ es la mitad de la fracción de la potencia esparcida por la muestra, de tal manera que la potencia esparcida normalizada está dada por $p_S \approx 2(T_{A+} - T_D)$. Denotando por p_A la fracción de la potencia perdida por absorción, se puede escribir que $T_A = 1 - p_A$ y $T_D = 1 - (p_A + p_S)$. De aquí se concluye que $T_A = T_D + p_S \approx 2T_{A+} - T_D$. La absorbancia queda entonces dada por la expresión

$$A = -\log(2T_{A+} - T_D) = wC_{abs}.$$
 (104)



donde $w = \rho L \log e$.

Figura 23. Arreglo experimental para medir la atenuancia (a) y la absorbancia (b) de nanopartículas metálicas.

Los resultados anteriores se pueden generalizar a muestras polidispersas, se tiene entonces que

$$D = \sum_{p=1}^{N_p} w_p C_{ext}^{(p)},$$
 (105)

$$A = \sum_{\rho=1}^{N_{\rho}} w_{\rho} C_{abs}^{(\rho)}, \tag{106}$$

donde los pesos w_p que representan la contribución relativa a las curvas de absorción y esparcimiento de cada especie de partícula presente en la muestra, son

$$w_{\rho} = \rho_{\nu,\rho} L \log e. \tag{107}$$

En esta expresión, p denota la "especie" de la partícula.

Para la caracterización óptica, cada muestra fabricada fue sonicada previamente para evitar agregaciones de las partículas y luego fue diluida con agua destilada a temperatura ambiente 1:3, es decir, 1 ml de muestra y 3 ml de agua.

Además de la caracterización espectroscópica, las muestras fueron observadas en un microscopio TEM (Hitachi H-7500), colocando 10μ l de la suspensión en una rejilla y dejándola secar en un ambiente aislado para evitar contaminación.

4.2. Fabricación y caracterización de Nanoesferas de plata (AgNsp)

La fabricación de nanoesferas de plata se llevó a cabo a través del método de Leopold & Lendl, que es similar al de Turkevich antes descrito, en el que se utiliza clorhidrato de hidroxilamina como agente reductor a un pH alcalino a temperatura ambiente (Leopold y Lendl, 2003). La síntesis requiere tres materiales: nitrato de plata (AgNO₃) que funciona como precursor, clorhidrato de hidroxilamina (HaCl: NH₂OH·HCl) que es el agente reductor e hidróxido de sodio (NaOH) como agente estabilizador. En la Tabla 2 se indican las cantidades requeridas para obtener 95 ml de solución coloidal con nanoesferas de plata de alrededor de 50 nm de diámetro. M_0 y M_f son las molaridades inicial y final, V_0 y V_f los volúmenes inicial y final, y *MM* la masa molar.

Material	<i>M</i> ₀ [M]	MM [g/mol]	<i>V</i> ₀ [ml]	Peso		<i>V_f</i> [ml]	<i>M_f</i> [M]
HaCl	0.06000	33.03	2.5	9.19	μl	4.5	0.0027
NaOH	0.10000	40.00	2.3	0.00900	g	5.0	0.0050
$AgNO_3$	0.00160	169.87	45.0	0.01223	g	90.0	0.0014

Tabla 2. Fabricación de nanoesferas de plata, AgNsp

A continuación, se describe el procedimiento seguido para la fabricación de nanoesferas de plata:

- 1. Se mezclan 5 ml de la muestra de HaCl con 4.5 ml de NaOH.
- 2. Se agrega la mezcla a los 90 ml de AgNO₃ en un vaso de precipitados sobre una placa de agitación (400 rpm).



Figura 24. Imágenes TEM (a)-(b) y espectros de atenuancia y absorbancia (c) medidos en el laboratorio con el arreglo descrito en la figura 23.

La muestra resultante es turbia de color gris. En las figuras 24(a) y (b) se mues-

tran imágenes TEM de nanoesferas de plata fabricadas en el laboratorio. Se observa la presencia de estrellas y geometrías esferoidales de distintos tamaños. Las estrellas tienen alrededor de 4 – 8 brazos y algunas partículas esféricas presentan protuberancias. Las geometrías esferoidales tienen un diámetro que va de los [5 – 100] nm. En la figura 25(c) se observan los espectros de absorbancia *A* y atenuancia *D* medidos con el arreglo experimental descrito en la figura 23. Esta muestra presenta un pico de resonancia alrededor de los 438 nm, lo que indica la presencia de otras geometrías, ya que, si fuesen únicamente esferas, se esperaría que el máximo fuera alrededor de 380 nm, pero en este caso no es así. La fabricación no es tan sencilla porque requiere mucho cuidado en la concentración de plata, lo que pudo promover la agregación y formación de diversas estructuras.

4.3. Fabricación y caracterización de Nanoestrellas de plata (AgNst)

Las nanoestrellas de plata fueron fabricadas a través del método descrito por (Garcia-Leis *et al.*, 2013), el cual consiste en una reducción en dos pasos, donde se utiliza el nitrato de plata (AgNO₃) como precursor, el hidróxido de sodio (NaOH) como agente estabilizador, hidroxilamina neutra (Ha: H₃NO) como el agente reductor de la primera fase y el citrato trisódico (Na₃C₆H₅O₇) el agente reductor de la segunda fase. Este procedimiento está descrito por (Sanchez-Ramirez *et al.*, 2008; Garcia-Leis *et al.*, 2013). En la Tabla 3 se indican las cantidades requeridas para fabricar 10 ml de solución coloidal con nanoestrellas de plata.

Material	<i>M</i> ₀ [M]	MM [g/mol]	<i>V</i> ₀ [ml]	Peso		<i>V_f</i> [ml]	<i>M_f</i> [M]
На	0.13009	33.03	1.0	7.97	μ l	0.5	0.00644
NaOH	0.05010	40.00	1.0	0.00200	g	0.5	0.00248
AgNO₃	0.00111	169.87	9.0	0.00170	g	9.0	0.00099
CIT (1%)	0.03000	294.10	2.0	0.0176	g	0.1	0.00030

Tabla 3. Fabricación de nanoestrellas de plata, AgNst

A continuación, se describe el procedimiento seguido para la fabricación de las nanoestrellas de plata:

- 1. Se mezclan $500\,\mu$ l de hidroxilamina (Ha) y $500\,\mu$ l de hidróxido de sodio (NaOH), agitando vigorosamente.
- A la mezcla, se añaden rápidamente 9 ml de nitrato de plata (AgNO₃) y se agita durante 5 minutos a 400 rpm.
- 3. Se agregan 100μ l de citrato y se agita durante 15 minutos.



Figura 25. Imágenes TEM (a)-(d) y espectro de atenuancia (c) medido en el laboratorio con un espectrómetro convencional.

La muestra resultante es turbia, de color gris que a contraluz se torna un poco amarillenta. En las figuras 25(a)-(d) se muestran imágenes TEM de cuatro muestras fabricadas en Madrid, y en la figura 25(e) se observan los espectros de atenuancia (*D*) obtenidos con un espectrómetro convencional (Shimadzu 3600). Se observa que M_1 tiene 6 brazos de 150 nm de largo y cuyo espesor oscila entre los [30 – 60] nm. Su espectro muestra dos picos de resonancia, el más intenso se encuentra alrededor de 377 nm y se aprecia ligeramente otro en 405 nm. La muestra M_2 tiene aproximadamente 8 brazos de 100 nm de largo y cuyo espesor varía entre [20 – 50] nm; además se observa la presencia de un par de ramificaciones adicionales en algunos de ellos. Su espectro muestra un pico de resonancia en 380 nm acompañado de otro más pronunciado en 409 nm. La muestra M_3 tiene de 5 a 6 brazos de [100–150] nm de largo cuyo espesor se encuentra alrededor de 50 nm. Los brazos no presentan ramificaciones, pero se aprecian ciertas protuberancias a lo largo de ellos. Su espectro está ligeramente más definido alrededor de 376 nm. Finalmente, la muestra M_4 presenta 8 brazos de [50–100] nm de largo y un espesor de [30–80] nm. Su espectro muestra un pico de resonancia en 372 nm.

4.4. Fabricación y caracterización de Nanoesferas de Oro (AuNsp)

Las nanoesferas de oro se fabricaron a través del método de Turkevich, siendo la sal de oro (HAuCl₄) el precursor y el citrato trisódico (Na₃C₆H₅O₇) el agente reductor. En la Tabla 4 se indican las cantidades requeridas para fabricar 40 ml de solución coloidal de nanopartículas de oro de alrededor de 10 nm de diámetro.

Tabla 4. Fabricación de nanoesferas de Oro, AuNsp

Material	<i>M</i> ₀ [M]	MM [g/mol]	<i>V</i> ₀ [ml]	Peso		<i>V_f</i> [ml]	<i>M_f</i> [M]
CIT (1%)	0.05000	294.10	10.0	0.10000	g	1.0	0.0455
Oro	0.12300	393.83	0.5	0.02422	g	0.1	0.0112

A continuación, se describe el procedimiento seguido para la fabricación de las nanoesferas de oro:

- 1. Se mezclan 100μ l de la solución de oro con 39.9 ml de agua miliQ en un matraz, agitando vigorosamente a 400 rpm y se lleva a ebullición.
- Se agrega 1 ml de la solución de CIT y se continúa la ebullición por 5 minutos más hasta que la solución cambie a color vino.

El color de la muestra cambia gradualmente con la temperatura, de amarillo casi transparente a un color vino intenso, que indica la presencia de las nanoesferas de oro. En las figuras 26(a) y (b) se muestran imágenes TEM de nanoesferas de oro fabricadas en el laboratorio. Se observa ligeramente una variación de los tamaños de las esferas. El diámetro promedio medido fue de 10 nm. En la figura 26(c) se observan los espectros medidos de dos muestras, una medida con un espectrómetro convencional (Shimadzu 3600) (AuNsp *D*) y otra medida con el arreglo experimental descrito en la figura 23, (AuNsp2 *D* yA). En ambos casos se muestra un pico de resonancia alrededor de 520 nm.



Figura 26. Imágenes TEM (a)-(b) y espectros de atenuancia y absorbancia (c) medidos en el laboratorio con el arreglo descrito en la figura 23.

4.5. Fabricación y caracterización de Nanoestrellas de oro huecas (Nh)

Las nanoestrellas de oro huecas se fabricaron bajo la combinación del método de Turkevich y el método de reemplazamiento galvánico. Con el primer método se fabricaron nanoestrellas de plata que fueron utilizadas como semillas para fabricar las nanoestrellas huecas de oro a través del método galvánico, utilizando como agente reductor citrato trisódico y una solución con sal de oro. Este procedimiento está descrito por (Garcia-Leis *et al.*, 2015). En la Tabla 5 se indican las cantidades requeridas para fabricar 20 ml de solución coloidal de nanoestrellas de oro huecas.

Material	<i>M</i> ₀ [M]	<i>MM</i> [g/mol]	<i>V</i> ₀ [ml]	Peso		<i>V_f</i> [ml]	<i>M_f</i> [M]
На	0.06440	33.03	5.0	19.7	μl	0.5	0.00213
NaOH	0.05000	40.00	5.0	0.0100	g	0.5	0.00166
AgNO₃	0.00011	169.87	10.0	0.00019	g	9.0	0.00007
Oro	0.00080	393.83	10.0	0.00315	g	5.0	0.00026
CIT (1%)	0.03400	294.10	5.0	0.0500	g	0.1	0.00023

Tabla 5. Fabricación de nanoestrellas huecas de oro, Nh

A continuación, se describe el procedimiento seguido para la fabricación de las nanoestrellas huecas de oro:

- 1. Se añaden 500 μ l de Ha a 500 μ l de NaOH y se agita vigorosamente a 400 rpm.
- 2. Rápidamente se añaden a la mezcla 9 ml de AgNO₃ y se agita durante 5 min.
- 3. Se añaden 5 ml de la solución de oro y $100 \,\mu$ l de CIT.
- 4. Se calienta a 100 °C durante 5 min.



Figura 27. Espectro de absorción las nanoestrellas de oro huecas

La solución se torna color morado al final de la fabricación. En las figuras 27(a)-(c)

se muestran imágenes TEM de las nanoestrellas de oro huecas resultantes. Se observa que están compuestas aproximadamente de 8 brazos y que el cascarón tiene un espesor que varía entre [5-50] nm. El largo del brazo se encontró alrededor de [5-50] nm. Algunas estrellas se encontraron con protuberancias, como se observa en la figura 27(c). En la figura 27(d) se muestra el espectro obtenido con un espectrómetro convencional durante la estancia en Madrid. El pico de resonancia se encuentra alrededor de 700 nm.

4.6. Fabricación y caracterización de Nanobarras de Oro (AuNr)

Las nanobarras de oro fueron fabricadas por Melissa Diaz Duarte en el Instituto Tecnológico de Tijuana. Debido a que estas muestras fueron utilizadas para las estimaciones basadas en el esparcimiento inverso, se describe aquí su fabricación y caracterización.

La síntesis de las nanobarras de oro fue realizada a partir de semillas de oro cubiertas con CTAB mediante el método de reducción química de HAuCl₄, usando borohídrido de sodio (NaBH₄).

A continuación, se describe el procedimiento para fabricar las semillas de oro:

- 1. Se mezclan 0.25,ml de HAuCl4 (10 mM) con 7.5 ml de CTAB (100 mM) en un vial de 20 ml bajo agitación vigorosa.
- 2. Se añade rápidamente 0.6 ml de solución fría de NaBh₄ (10 mM).

La solución cambia inmediatamente a un color entre café y amarillo, sugiriendo la formación de semillas de oro. Esta solución de semillas de oro se almacenó entre 2 y 8 horas antes de utilizarse nuevamente para quitar el exceso de NaBH₄.

En seguida se describe el procedimiento para fabricar las nanobarras de oro a partir de las semillas:

 Primero se preparó una solución de crecimiento que contiene 100 ml de CTAB (100 mM), 5 ml de HAuCl₄ (10 mM), 1 ml de AgNO₃ (10 mM), y 1 ml H₂SO₄ (1 M).

- Se añade a un recipiente de fondo redondo de 250 ml y se equilibra la muestra a 30°C bajo agitación vigorosa por 30 min.
- 3. Se rápidamente 0.8 ml de ácido ascórbico (100 mM). En este momento la solución se vuelve transparente.
- Se añaden 250 ml de la solución que se preparó de semillas de oro y se agita vigorosamente por 2 min.
- 5. La solución se deja en reposo por 6 h. El color se vuelve entre violeta y azul.



Figura 28. Imágenes TEM (a)-(b) de nanobarras de oro (la barra blanca indica 100 nm), y (c) espectro de atenuancia.

Las nanobarras fueron purificadas vía centrifugación (12,000 rpm por 15 min) y disueltos en 40 ml de agua desionizada. Este proceso de purificación se realizó tres veces. Los espectros de atenuancia fueron medidos con un espectrómetro comercial
(UV-Vis Varian Cary 100 spectrophotometer by Agilent Technologies, Santa Clara, CA, USA) (DiazDuarte-Rodriguez *et al.*, 2019).

La muestra AuNR-846 en la figura 28(a) corresponde a nanobarras de 11 nm de diámetro, cuyo espectro de atenuancia mostrado la figura 28(c) presenta dos resonancias plasmónicas: una longitudinal en 846 nm y otra transversal en 525 nm. La muestra AuNR-761 en la figura 28(b) corresponde a nanobarras de 16 nm de diámetro cuyo espectro de atenuancia en la figura 28(c) muestra dos resonancias plasmónicas: una longitudinal en 761 nm y otra transversal en 525 nm. Se puede observar que existe una relación entre la razón de aspecto y la sintonización de la resonancia plasmónica. Para nanobarras de una longitud fija, un cambio en el diámetro de 1 nm puede mover el pico de resonancia más de 50 nm, y este cambio puede ser compensado por un cambio proporcional en la longitud, dada esta dependencia, la distribución de razones de aspecto es más precisa que la distribución de longitudes.

Capítulo 5. Esparcimiento inverso

En este capítulo se describe un método de esparcimiento inverso diseñado para caracterizar partículas presentes en una muestra coloidal a partir de información espectroscópica de absorción y extinción. Este algoritmo genético es capaz de estimar las funciones de densidad de probabilidad (PDF) de tamaños de distintos tipos de partículas, distinguiendo entre formas y materiales.

El algoritmo de inversión que aquí se diseñó se basa en mediciones de absorbancia y atenuancia de la muestra coloidal y, a diferencia de otros métodos, utiliza las resonancias plasmónicas que tienen las nanopartículas y la fuerte dependencia de esta propiedad con la forma, tamaño y material del que están compuestas. Los cálculos numéricos de las secciones transversales de absorción y esparcimiento de nanopartículas metálicas fueron realizados con Mie, DDA, Scuff Scatter y Comsol. El algoritmo se probó inicialmente en datos sintéticos y posteriormente se aplicó a nanopartículas fabricadas en laboratorio y sus mediciones experimentales. Los resultados muestran que este algoritmo es una herramienta muy útil para la caracterización de muestras coloidales durante el proceso de síntesis (Calvillo-Vázquez *et al.*, 2019).

5.1. El algoritmo de inversión.

El problema directo consiste en calcular las cantidades que caracterizan ópticamente a la partícula, C_{ext} , C_{abs} y C_{sca} , a partir del conocimiento de las geometrías y tipos de nanopartícula. El problema inverso, por el contrario, consiste en encontrar las especies de nanopartículas presentes en una muestra a partir del conocimiento de su espectro de atenuancia y absorbancia como funciones de la longitud de onda.

De acuerdo con las ecuaciones (105) y (106), la atenuancia y la absorbancia de una muestra coloidal compuesta por diferentes especies de nanopartículas puede expresarse como una combinación lineal de las secciones transversales de extinción y absorción de cada tipo de nanopartícula. La especie está determinada por su geometría, material y tamaño característico, y los pesos que las representan en la muestra coloidal son proporcionales a la densidad volumétrica de la especie correspondiente. El algoritmo que se describe a continuación encuentra el conjunto de pesos *w*, según la ecuación (107), que permite encontrar la mejor aproximación a la atenuancia y la absorbancia experimental. El procedimiento consiste en una búsqueda combinatoria sobre todas las posibilidades disponibles en una librería de secciones transversales con la que se alimenta el algoritmo.

Sea $\$ el conjunto de especies de nanopartículas contenidos en una muestra. El algoritmo requiere la construcción de una librería con secciones transversales de extinción y absorción de nanopartículas con tamaños y formas que puedan estar presentes en la muestra. Se denota por $\$ el conjunto de especies de nanopartículas contenidas en la librería utilizada para el algoritmo de inversión. Las imágenes TEM permiten obtener cierto conocimiento acerca de las partículas presentes en la muestra, y de esta manera se pueden elegir las geometrías y tamaños que se utilizarán para la simulación. Idealmente, $\$ $\$ $\$, pero en general no es posible asegurar que se cumpla esta condición.

Para formar la librería del algoritmo es necesario calcular las secciones transversales de cada especie de partícula dentro de un intervalo de tamaños. Para partículas esféricas, estas propiedades se calculan con la teoría de Mie (Bohren y Huffman, 2008), considerando las respectivas correcciones a la función dieléctrica por el tamaño de la partícula (Kreibig, 1974; Coronado y Schatz, 2003). Para otras geometrías, se utilizan los métodos de cálculo antes descritos en el Capítulo 3.

5.1.1. La función objetivo o la función de aptitud.

El problema que se considera consiste en minimizar la raíz cuadrada del error cuadrático medio (RMSE) entre curvas espectrales propuestas o estimadas para la atenuancia \hat{D} y la absorbancia \hat{A} , y las curvas experimentales D y A.

La atenuancia y la absorbancia propuestas por el algoritmo están dadas por combinaciones lineales de las secciones transversales de las nanopartículas presentes en la librería. Es decir que

$$\hat{D}(\lambda_i) = \sum_{\rho=1}^{N_{\rho}} \hat{w}_{\rho} \hat{C}_{ext}^{(\rho)}(\lambda_i), \qquad (108)$$

$$\hat{A}(\lambda_i) = \sum_{\rho=1}^{N_{\rho}} \hat{w}_{\rho} \hat{C}_{abs}^{(\rho)}(\lambda_i).$$
(109)

donde $\hat{C}_{abs}^{(p)}$ y $\hat{C}_{ext}^{(p)}$ son las secciones transversales de absorción y extinción calculadas para las nanopartículas (especie, tamaño, material) contenidas en la librería ($p \in \hat{S}$), y los pesos \hat{w}_p son propuestos por el algoritmo.

El error cuadrático medio queda entonces determinado por:

$$\mathsf{RMSE}_{D} = \left[\frac{1}{N_{\lambda}}\sum_{i=1}^{N_{\lambda}} \left(D(\lambda_{i}) - \hat{D}(\lambda_{i})\right)^{2}\right]^{1/2}, \qquad (110)$$

$$\mathsf{RMSE}_{A} = \left[\frac{1}{N_{\lambda}}\sum_{i=1}^{N_{\lambda}} \left(A(\lambda_{i}) - \hat{A}(\lambda_{i})\right)^{2}\right]^{1/2}, \qquad (111)$$

donde N_{λ} representa el número de longitudes de onda medido.

Ya que la estimación de *D* es más fácil que la de *A*, es natural proponer una función de ajuste de la forma:

$$f = k_1 \operatorname{RMSE}_D + k_2 \operatorname{RMSE}_A, \tag{112}$$

donde los pesos k_1 y k_2 son reales y positivos y satisfacen $k_1 + k_2 = 1$ y $k_1 > k_2$. Luego de hacer diversas pruebas, los valores con los que se obtuvieron mejores resultados fueron: $k_1 = 0.8$ y $k_2 = 0.2$, y $k_1 = 1$ y $k_2 = 0$. Idealmente, si el algoritmo converge, los pesos que corresponden a cada especie nos llevarán a distribuciones de tamaños cercanas a las reales.

5.1.2. El algoritmo genético (GA)

Un algoritmo evolutivo es un método de búsqueda en problemas de optimización basado en los principios Darwinianos de la selección natural y la genética molecular. La analogía con la evolución consiste en que las soluciones para el problema de optimización representan individuos de una población que compiten por recursos, se reproducen y producen *descendencia*, cuya adaptación al entorno (*función objetivo o función de aptitud*) es un factor determinante para su supervivencia (Eiben *et al.*, 2003). Cada individuo (*solución*) se compone de un genotipo y un fenotipo. El genotipo identifica a cada individuo de manera única, y es por medio de la decodificación de éste que se obtiene el fenotipo, es decir, las características que le permiten desenvolverse en su ambiente y así poder evaluar su aptitud.

En nuestro caso, un individuo es una combinación lineal de las distribuciones Gaussianas de densidad de probabilidad (PDFs), cuyo genotipo son los parámetros que caracterizan cada distribución, es decir, la media μ_i y la desviación estándar σ_i . El fenotipo de éstas, a su vez, es la codificación binaria de estos números para ejecutar computacionalmente el algoritmo de manera rápida y eficiente.

Sea \mathcal{M} un conjunto de M PDFs Gaussianas, definidas por sus medias μ_i y desviaciones estándar σ_i . Para asegurar que la integración sobre todos los valores positivos del dominio contenga al menos el 99.997 % del área bajo la curva, se impone la restricción $\sigma_i \leq \mu_i/4$. La PDF asociada con el radio promedio de las partículas se escribe como:

$$p_{a}(x) = \sum_{i=1}^{M} \frac{\alpha_{i}}{\sqrt{2\pi}\sigma_{i}} \exp\left[-\frac{(x-\mu_{i})^{2}}{2\sigma_{i}^{2}}\right],$$
(113)

donde μ_i y σ_i representan la media y la desviación estándar de cada PDF. Los coeficientes α_i satisfacen la condición:

$$\sum_{i=1}^{M} \alpha_i = 1. \tag{114}$$

Entonces, en nuestra representación, un conjunto \mathcal{M} de curvas Gaussianas, definidas en las ecuaciones (113) y (114), representa un individuo.

El procedimiento que realiza GA se resume en la figura 29. El algoritmo se inicializa con *N* individuos cuyos parámetros se escogen aleatoriamente con probabilidad uniforme en los intervalos $\mu_i \in [a_{min}, a_{max}]$ y $\sigma_i \in [0, \mu_i/4]$, donde a_{min} y a_{max} son el valor mínimo y máximo de los radios considerados. En nuestro caso, $a_{min} = 0$ y $a_{max} = 100$ nm. Si $\mathcal{M} > 1$, el valor de $\alpha_i \in [0, 1]$ se determina también de forma aleatoria con probabilidad uniforme, considerando la condición (114). Las características de cada individuo, representadas por los valores μ_i y σ_i se codifican de forma binaria (genotipo).

Para calcular las funciones objetivo de cada individuo, se calculan los pesos correspondientes de cada PDF, muestreada en intervalos Δa . Los pesos $\hat{w}_p = \hat{\rho}_p L \log e$ se calculan a través de:

$$\hat{\rho}_{p} = \rho_{a}(a_{p})\Delta a \hat{\rho}, \qquad (115)$$

donde $\hat{\rho}_p$ es la densidad de partículas con radios en el intervalo $[a_p, a_p + \Delta a]$, L es el espesor de la muestra, y $\hat{\rho}$ es la densidad volumétrica propuesta de las partículas. Usando las ecuaciones (108) y (109) se puede determinar la atenuancia \hat{D} , la absorbancia \hat{A} y la función objetivo de cada individuo.

Enseguida, se eligen aleatoriamente N/2 pares de la población inicial, los cuales se recombinan para generar N descendientes. El algoritmo de recombinación se conoce como *punto simple de cruce* (Eiben *et al.*, 2003), el cual toma dos *padres* y escoge aleatoriamente una posición del genotipo, generando dos descendientes concatenando los segmentos de ambos, figura 29). Posteriormente se aplica una mutación con probabilidad uniforme p_m a los descendientes. Esto significa que cada posición del genotipo tiene la misma probabilidad de ser mutado.

Después de calcular las funciones de ajuste de los descendientes mutados, el algoritmo aplica una estrategia de selección elitista, en la cual se evalúa el ajuste tanto a los padres como a los descendientes, eligiendo los mejores *N* individuos como nueva población.

El algoritmo continúa eligiendo padres e hijos para combinarse y mutarse hasta que se alcanza el número de generaciones elegido *G*, donde el algoritmo se detiene y elije el *mejor individuo*. El resultado se procesa para comparar gráficamente la atenuancia y la absorbancia con las curvas experimentales, así como las densidades de probabilidad obtenidas, con sus respectivas media y desviaciones estándar.



Figura 29. Diagrama de flujo del algoritmo genético. El GA genera aleatoriamente una población inicial y calcula las funciones objetivo. En cada generación, se elijen pares de individuos como padres para producir descendientes a través de un proceso de recombinación y mutación. Los nuevos mejores individuos se elijen a través de una estrategia de selección elitista. El algoritmo continúa evolucionando hasta que encuentra la mejor solución al alcanzar el número de generaciones indicado.

Como un producto adicional, se puede calcular la fracción volumétrica de llenado para cada especie f_{Vp} , multiplicando la densidad de partículas $\hat{\rho}_p$ de las especies ppor el volumen de la partícula, V_p . Al sumar sobre todas las especies se encuentra la fracción volumétrica de las partículas en toda la muestra \hat{f}_V . Esto es,

$$\hat{f}_{V} = \sum_{\rho=1}^{N_{\rho}} \hat{\rho}_{\rho} V_{\rho} = \sum_{\rho=1}^{N_{\rho}} \hat{f}_{V\rho} \,. \tag{116}$$

5.2. Pruebas con datos generados numéricamente.

Para describir distribuciones de tamaños de nanopartículas generalmente se utilizan funciones *Lognormal*, que es una función de densidad de probabilidad de una variable aleatoria cuyo logaritmo se encuentra normalmente distribuido. Esta distribución depende de dos parámetros, a_m y σ_g , y puede expresarse como (Thomas, 1987)

$$p_a(x; a_m, \sigma_g) = \frac{1}{x\sigma_g \sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(\ln(x/a_m))^2}{2\sigma_g^2}\right],$$
(117)

donde σ_g es un parámetro adimensional que representa la desviación estándar geométrica y a_m es la mediana. El radio medio y la varianza están dados por:

$$\mu = a_m e^{\sigma_g^2/2}, \quad \sigma^2 = \mu^2 [e^{\sigma_g^2} - 1]. \tag{118}$$

La distribución lognormal ha sido útil para describir distribuciones de tamaños de partículas, sobretodo cuando la distribución de tamaños es muy amplia. Sin embargo, para distribuciones angostas la función lognormal se aproxima a una distribución *Gaussiana*. Para probar el algoritmo y su estabilidad se realizaron experimentos numéricos utilizando datos virtuales basados en distribuciones de tamaño lognormal. Las dos distribuciones de tamaño consideradas se muestran en la figura 30. La primera corresponde a esferas pequeñas (PDFA) y tiene parámetros $a_m = 19.75$ nm y $\sigma_g = 0.16$. La segunda (PDFB) corresponde a esferas grandes y tiene parámetros $a_m = 49.80$ nm y $\sigma_g = 0.09$. De acuerdo con las ecuaciones (118) estos parámetros corresponden a $\mu = 20$ nm y $\sigma = \sqrt{10}$ nm para PDFA, y $\mu = 50$ nm y $\sigma = \sqrt{20}$ nm para PDFB.

Estas distribuciones de probabilidad están muestreadas en pasos de $\Delta a = 1$ nm. Con ello, se calcularon los datos virtuales experimentales, $w_p = \rho_p L \log e$ en términos de la densidad de partículas en el intervalo de radios [a_p , $a_p + \Delta a$], dada por:

$$\rho_{\rho} = \rho_a(a_{\rho}; a_m, \sigma_g) \Delta r \rho, \qquad (119)$$

considerando $L = 1 \text{ cm y } \rho = 10^{19} \text{ m}^{-3}$. Las curvas experimentales sintéticas de atenuancia y absorbancia se calcularon de las ecuaciones (105) y (106), utilizando secciones transversales de extinción y absorción de nanoesferas de oro y plata inmersas



Figura 30. Distribuciones de densidad de probabilidad de tamaños tipo lognormal, utilizadas para generar datos sintéticos de atenuancia y absorbancia. PDFA tiene $a_m = 19.75$ nm y $\sigma_g = 0.16$ ($\mu = 20$ nm, $\sigma = 3.2$ nm), y PDFB tiene $a_m = 49.8$ nm y $\sigma_g = 0.09$ ($\mu = 50$ nm, $\sigma = 4.5$ nm).

en agua.

Para ejecutar el algoritmo, se utilizó una población de N = 50 individuos, G = 30 generaciones y una probabilidad de mutación de $p_m = 0.1$. El número de distribuciones para curvas formadas de un sólo material fue M = 1, pero para combinaciones se escogió M = 2. Las curvas virtuales "experimentales" fueron diseñadas con PDFs de tipo lognormal, añadiendo un ruido blanco aditivo con un RMS de 20 para partículas pequeñas (figura 31) y de 200 para partículas grandes (figura 32). Para aumentar el reto, además del ruido, el algoritmo busca soluciones en forma de curvas gaussianas.



Figura 31. Atenuancia y absorbancia de oro y plata construidas a partir de la distribución de probabilidad diseñada para partículas pequeñas, PDFA con $\mu = 20$ nm, $\sigma = 3.2$ nm.



Figura 32. Atenuancia y absorbancia de oro y plata construidas a partir de la distribución de probabilidad diseñada para partículas pequeñas, PDFB con μ = 50 nm, σ = 4.5 nm.

En seguida se muestran los resultados de las distribuciones de densidad de probabilidad estimadas por el algoritmo y se comparan los resultados de atenuancia y absorbancia con las curvas virtuales.

5.2.1. Nanoesferas de oro y plata.

En las siguientes figuras se muestran los resultados obtenidos para datos virtuales creados considerando esferas "pequeñas" y "grandes" de oro y plata, según las distribuciones de probabilidad antes descritas. Se puede observar que, cuando las partículas son pequeñas, la atenuancia y la absorbancia se parecen mucho; mientras que, para partículas grandes, hay mayor diferencia. Para la función objetivo, expresada por la ecuación (112), se utilizaron k1 = 1 y k2 = 0 cuando no había mucha diferencia entre la atenuancia y la absorbancia, y k1 = 0.8 y k2 = 0.2 cuando hay mayor diferencia. Para establecer esta selección se utilizó un criterio basado en la rapidez de convergencia a la solución. La biblioteca de datos consistió en secciones transversales de nanoesferas de oro de 1 - 100 nm de radio, con resolución de un nanómetro.

La figura 33(a) muestra la comparación de la PDF estimada con el algoritmo (línea verde punteada) y la PDFA con que fueron calculadas la atenuancia y la absorbancia virtual (línea sólida). La gráfica de cajas (boxplot) muestra la estadística de la población final con N = 50 individuos. La línea naranja corresponde a la mediana y los espacios entre las diferentes partes de la caja indican el grado de dispersión en los datos respecto a la mediana (Velleman y Hoaglin, 1981; Rice, 2007). Los tamaños relativamente pequeños de las cajas indican que la mayoría de los individuos convergen

a la misma solución. En la figura 33(b) se muestra la comparación de las curvas virtuales experimentales (líneas sólidas) de atenuancia y absorbancia, con las estimadas por el algoritmo (líneas punteadas). Resultados similares se muestran para nanoesferas de oro grandes, figura 34(a) y (b). Se puede observar que la PDF estimada se ajusta bien a la PDFA con la que fueron generadas las curvas virtuales de atenuancia y absorbancia. Como es normal, las curvas no son iguales porque el algoritmo de inversión busca una curva de forma gaussiana, mientras que la distribución original es de forma lognormal. Sin embargo, los parámetros como la media y la desviación estándar son muy parecidos (véase Tabla 6).



Figura 33. (a) Comparación entre las PDFs original y estimada. (b) Atenuancia y absorbancia de nanoesferas de oro construidas a partir de la distribución de probabilidad diseñada para esferas pequeñas, D y A, comparadas con las estimadas por GA \hat{D} y \hat{A} .



Figura 34. (a) Comparación entre las PDFs original y estimada. (b) Atenuancia y absorbancia de nanoesferas de oro construidas a partir de la distribución de probabilidad diseñada para esferas grandes, D y A, comparadas con las estimadas por GA \hat{D} y \hat{A} .

De la misma manera, se puede observar que el algoritmo entrega una muy buena aproximación a las PDFs con las que fueron creadas las curvas de atenuancia y absorbancia de nanoesferas de plata pequeñas (figura 35) y grandes (figura 36). El hecho de que haya mayor diferencia entre las curvas de atenuancia y absorbancia permite un mejor ajuste, sobre todo cuando se utiliza la función objetivo con los parámetros k1 = 0.8 y k2 = 0.2. Además, las esferas de plata presentan más picos de resonancia lo cual ayuda también a la convergencia porque esto implica mayor información para el ajuste. Los resultados muestran que el acuerdo entre las PDFs originales y las estimadas por el algoritmo es muy bueno, y que los parámetros estimados también son cercanos a los propuestos, (véase Tabla 6). La biblioteca de datos consistió en secciones transversales de nanoesferas de plata de 1-100 nm de radio, con resolución cada nanómetro.



Figura 35. (a) Comparación entre las PDFs original y estimada. (b) Atenuancia y absorbancia nanoesferas de plata construidas a partir de la distribución de probabilidad diseñada para esferas pequeñas, D y A, comparadas con las estimadas por GA \hat{D} y \hat{A} .



Figura 36. (a) Comparación entre las PDFs original y estimada. (b) Atenuancia y absorbancia de nanoesferas de plata construidas a partir de la distribución de probabilidad diseñada para esferas grandes, D y A, comparadas con las estimadas por GA \hat{D} y \hat{A} .

La Tabla 6 muestra la comparación entre los parámetros μ , σ y f_V originales y los estimados por el algoritmo. A pesar de que las curvas "experimentales" son muy ruidosas y que el algoritmo buscó una distribución Gaussiana, los resultados estimados por el GA y el ajuste con las curvas de atenuancia y absorbancia son muy buenos.

		μ [nm]	σ [nm]	fv
PDFA	Original	20.0	3.16	8.4×10^{-4}
	Estimado Au	19.7	3.49	8.4×10^{-4}
	Estimado Ag	19.6	3.37	8.3×10^{-4}
PDFB	Original	50.0	4.47	1.2×10^{-2}
	Estimado Au	50.1	3.71	1.2×10^{-2}
	Estimado Ag	50.0	4.15	1.2×10^{-2}

Tabla 6. Parámetros originales y estimados para nanoesferas de oro y plata con distribuciones PDFA y PDFB

5.2.2. Combinación de nanoesferas de oro y plata.

En este experimento se hizo una mezcla virtual de nanopartículas de oro y plata con distribuciones de tamaños PDFA y PDFB para formar una muestra que contiene ambos materiales. Se estudiaron seis casos. El algoritmo entrega las PDFs estimadas, con las gráficas de caja de cada población, compara las correspondientes atenuancias y absorbancias y calcula los coeficientes α , que representan los pesos relativos de cada PDF (ecuación (114)). En la Tabla 7 se presentan los parámetros originales y los calculados.

La figura 37 corresponde a la mezcla entre nanoesferas de plata pequeñas y grandes, en las siguientes proporciones: 0.9AgA + 0.1AgB. El mejor ajuste se obtuvo con $\mu_{AgA} = 19.3$ nm, $\sigma_{AgA} = 3.8$ nm para esferas de plata pequeñas, y $\mu_{AgB} = 49.9$ nm, $\sigma_{AgB} = 1.9$ nm para nanoesferas de plata grandes, en la proporción 0.91AgA+0.09AgB. Los resultados para las PDFs se muestran en la figura 37(a). Se puede observar en estas gráficas que los resultados son muy buenos. Las distribuciones de tamaño resultantes tienen poca variabilidad según se aprecia en las gráficas de caja, además el mejor individuo obtenido es muy parecido a la PDF original. Los resultados de las curvas espectrales se muestran en la figura 37(b). Se observa que la atenuancia y la absorbancia que entrega el algoritmo concuerda muy bien con las curvas virtuales.

La figura 38 corresponde a una mezcla de nanoesferas de oro pequeñas y grandes en proporciones 0.9AuA + 0.1AuB. El mejor ajuste se obtuvo con $\mu_{AuA} = 11.5$ nm, $\sigma_{AuA} = 5.4$ nm para esferas de plata pequeñas, y $\mu_{AuB} = 47.7$ nm, $\sigma_{AuB} = 6.7$ nm para nanoesferas de plata grandes, en la proporción 0.96AuA + 0.04AuB. Los resultados para las PDFs que se muestran en la figura 38(a) no son tan buenos como los que se obtuvieron con la plata. La población final tiene mucha dispersión, como puede



Figura 37. (a) Comparación entre las PDFs original, 0.9AgA + 0.1AgB, y estimada, 0.91AgA + 0.09AgB. (b) Atenuancia y absorbancia "experimentales" de una combinación de nanoesferas de plata pequeñas y grandes, comparadas con las estimadas por GA \hat{D} y \hat{A} .

apreciarse de las gráficas de caja; esto puede deberse a la poca diferencia que existe entre las curvas espectrales para nanoesferas de oro pequeñas y grandes (véanse figuras 31(a) y 32(a)), ya que los picos de resonancia no difieren considerablemente con el tamaño de la esfera. Esto no sucede con las de plata (véanse figuras 31(b) y 32(b)), ya que existe otro pico de resonancia en las nanoesferas de plata grandes que ayuda a mejorar los resultados. Además, para esferas grandes los efectos de esparcimiento comienzan a tener mayor importancia para esferas grandes que para esferas pequeñas, lo que ayuda a que las curvas espectrales tengan más información para el ajuste del algoritmo.



Figura 38. (a) Comparación entre las PDFs original, 0.9AuA + 0.1AuB, y estimada, 0.96AuA + 0.04AuB. (b) Atenuancia y absorbancia "experimentales" de una combinación de nanoesferas de oro pequeñas y grandes, comparadas con las estimadas por GA \hat{D} y \hat{A} .

A pesar de las diferencias en las distribuciones de tamaño, vale la pena notar que tanto las proporciones encontradas, como los parámetros de las curvas, son cercanos a los propuestos. Además, las curvas de atenuancia y absorbancia mostradas en la figura 38(b) también son parecidas a la original. Lo anterior implica que, como las curvas espectrales se encuentran correlacionadas, es decir, que dos tamaños de nanopartículas diferentes puedan dar la misma curva espectral (o muy parecida), el algoritmo compensa esta "falta de resolución en la información" con la presencia de otros tamaños que dan el mismo resultado, o muy similar.

La figura 39 corresponde a una mezcla de nanoesferas de plata pequeñas y nanoesferas de oro grandes en proporciones: 0.9AgA + 0.1AuB. El mejor ajuste se obtuvo con $\mu_{AgA} = 20.8$ nm, $\sigma_{AgA} = 4.2$ nm para esferas de plata pequeñas, y $\mu_{AuB} = 39.8$ nm, $\sigma_{AuB} = 9.8$ nm para nanoesferas de oro grandes, en la proporción 0.62AgA + 0.38AuB. Los resultados para las PDFs (figura 39(a)) correspondientes a las nanoesferas de plata son similares a la original (PDFA); sin embargo, para la población de nanoesferas de oro grande, la distribución que encuentra es más ancha, aunque contiene a la original. Esto puede deberse nuevamente a que el algoritmo compensa la falta de resolución en la información añadiendo tamaños que producen el mismo resultado. La anchura de las curvas hace que las proporciones también difieran. Estas diferencias se reflejan también en las curvas de absorbancia y atenuancia (figura 39(b)) experimentales y calculadas. Hay también cierta discrepancia entre los valores de los parámetros estimados y los originales. Sin embargo, la aproximación es aceptable.



Figura 39. (a) Comparación entre las PDFs original, 0.9AgA + 0.1AuB, y estimada, 0.62AgA + 0.38AuB. (b) Atenuancia y absorbancia "experimentales" de una combinación de nanoesferas de plata pequeñas y nanoesferas de oro grandes, comparadas con las estimadas por GA \hat{D} y \hat{A} .

La figura 40 corresponde a una mezcla de nanoesferas de oro pequeñas y nanoesferas de plata grandes, en proporciones 0.9AuA + 0.1AgB. El mejor ajuste se obtuvo con $\mu_{AuA} = 23.4$ nm, $\sigma_{AuA} = 2.0$ nm para esferas de oro pequeñas, y $\mu_{AgB} = 50.0$ nm, $\sigma_{AgB} =$ 4.1 nm para nanoesferas de plata grandes, en la proporción 0.85AuA + 0.15AgB. Aunque hay algo de dispersión en la población final, las PDFs estimadas y originales presentan un buen acuerdo (ver figura 40(a)). Asimismo, la comparación entre las curvas de absorbancia y atenuancia (figura 40(b)) experimentales y calculadas también es buena. En este caso, las curvas espectrales tienen mayor información porque se sabe que las esferas de plata muestran más picos de resonancia cuando son grandes, esto ayuda a mejorar los resultados del ajuste.



Figura 40. (a) Comparación entre las PDFs original, 0.9AuA + 0.1AgB, y estimada, 0.85AuA + 0.15AgB. (b) Atenuancia y absorbancia "experimentales" de una combinación de nanoesferas de oro pequeñas y nanoesferas de plata grandes, comparadas con las estimadas por GA \hat{D} y \hat{A} .

La figura 41 corresponde a la mezcla de nanoesferas de oro y plata pequeñas, en proporciones 0.5AuA + 0.5AgA. El mejor ajuste se obtuvo con $\mu_{AuA} = 24.6$ nm, $\sigma_{AuA} = 9.3$ nm para esferas de oro, y $\mu_{AgA} = 15.5$ nm, $\sigma_{AgA} = 7.4$ nm para nanoesferas de plata, en la proporción 0.33AuA + 0.67AgA. Los resultados para las PDFs (figura 41(a)) no logran ajustarse a las distribuciones de tamaño original. El algoritmo trata de compensar añadiendo partículas más grandes y más pequeñas. Esto puede deberse a que la curva espectral tiene poca información (cantidad de picos, definición de picos, figura 31)(a) y (b)) de tal manera que no logra discernir correctamente el tamaño de las partículas, pero compensa añadiendo otros tamaños que producen el mismo resultado (figura 41(b)). Incluso se puede observar que no se alcanza a definir bien el pico de resonancia correspondiente a las nanoesferas de oro pequeñas (\approx 530 nm), lo cual disminuye la proporción estimada y aumenta la probabilidad de que se consideren otros tamaños. A pesar de que las proporciones no son las mismas que las originales, el promedio y la desviación estándar sí son una buena aproximación.

La figura 42 corresponde a la mezcla de nanoesferas de oro y plata grandes, en proporciones: 0.5AuB + 0.5AgB. El mejor ajuste se obtuvo con $\mu_{AuB} = 47.5$ nm, $\sigma_{AuB} = 6.8$ nm para esferas de oro, y $\mu_{AgB} = 55.0$ nm, $\sigma_{AgB} = 3.7$ nm para nanoesferas de plata, en proporción 0.92AuB + 0.08AgB. Los resultados para las PDFs (figura



Figura 41. (a) Comparación entre las PDFs original, 0.5AuA + 0.5AgA, y estimada, 0.33AuA + 0.67AgA. (b) Atenuancia y absorbancia "experimentales" de una combinación de nanoesferas de oro y plata pequeñas, comparadas con las estimadas por GA \hat{D} y \hat{A} .

42(a)) muestran discrepancia en las proporciones, pero la media de los radios sí corresponde a las originales. Esto puede deberse a que para esferas grandes los efectos del esparcimiento comienzan a tener mayor importancia que para esferas pequeñas, por lo que las curvas espectrales cuentan con mayor información para el ajuste (véase figura 32). Los resultados de atenuancia y absorbancia se muestran en la figura 42(b), en donde se aprecia un ligero pico en 390 nm que corresponde a la presencia de esferas de plata, pero predomina la resonancia de las esferas de oro, por esta razón la proporción estimada de esferas de plata es menor.



Figura 42. (a) Comparación entre las PDFs original, 0.5AuB + 0.5AgB, y estimada, 0.92AuB + 0.08AgB. (b) Atenuancia y absorbancia "experimentales" de una combinación de nanoesferas de oro y plata grandes, comparadas con las estimadas por GA \hat{D} y \hat{A} .

Los resultados de media y desviación estándar se resumen en la Tabla 7. En general el algoritmo entrega buenos resultados cuando hay mayor información espectral.

	PDFA		PDFB	
	μ_1 [nm]	σ_1 [nm]	μ ₂ [nm]	σ ₂ [nm]
Virtual	20.0	3.2	50.0	4.5
AuA/AuB	11.5	5.4	47.7	6.7
AgA/AgB	19.3	3.8	49.9	1.9
AuA/AgB	23.4	2.0	50.0	4.1
AgA/AuB	20.8	4.2	39.8	9.8
	24.6	9.3	-	-
AUA/AYA	15.5	7.4	_	_
ΔιιΒ/ΔαΒ	_	_	47.5	6.8
Aub/Agb	—	—	55.0	3.7

Tabla 7. Parámetros originales y estimados para nanoesferas de oro y plata con combinaciones de PDFA y PDFB.

5.3. Resultados experimentales.

En esta sección, se presentan los resultados en los que se ha aplicado el algoritmo a datos experimentales. Primero en nanoesferas de oro fabricadas en el laboratorio y cuyo espectro se midió tanto en el arreglo experimental descrito en la figura 23 como en un espectrómetro convencional durante la estancia realizada en Madrid (véase Capítulo 4). Posteriormente se muestran resultados para las nanobarras de oro fabricadas en el Instituto Tecnológico de Tijuana, y una muestra de nanoestrellas de plata fabricada en el laboratorio que también contiene otras geometrías. Los resultados comparados con las imágenes TEM indican que el algoritmo es una muy buena herramienta para describir el tipo de nanopartículas presentes en una muestra coloidal.

5.3.1. Nanoesferas de oro.

Esta muestra se caracterizó ópticamente con el arreglo descrito en el Capítulo 4 (figura 23) y las imágenes TEM (figura 26) en donde se aprecian nanopartículas de aproximadamente 5 nm de radio. Debido a que esta muestra sólo contiene esferas de oro, se utilizó una biblioteca de secciones transversales para nanopartículas de 1–100 nanómetros de radio, con resolución de un nanómetro.

La distribución de tamaños estimada por el algoritmo se muestra en la figura 43(a), mientras que en 43(b) se muestran las atenuancias y absorbancias experimentales y estimadas. El algoritmo encuentra una distribución de tamaños con parámetros μ = 5.0 nm y σ = 0.5 nm, los cuales son compatibles con los tamaños observados en las imágenes TEM. Las gráficas de caja no muestran dispersión para radios menores a 4 nm ni mayores a 6 nm, lo cual concuerda muy bien con las imágenes. Asimismo, las curvas estimadas para la atenuancia y la absorbancia que se obtienen a partir de la PDF estimada se ajustan muy bien con las mediciones. Dado que la muestra contiene nanopartículas muy pequeñas, la atenuancia y la absorbancia fueron casi las mismas.



Figura 43. (a) PDF estimada con el algoritmo, con $\mu = 5.0$ nm, $\sigma = 0.5$ nm. (b) Atenuancia y absorbancia de nanoesferas de oro fabricadas en el laboratorio *D* y *A*, comparadas con las estimadas por GA \hat{D} y \hat{A} .

También se han utilizado datos de atenuancia que corresponden a partículas más grandes. En la figura 44(a) se presenta la distribución de tamaños estimada por el algoritmo para las muestras *AuNsp* de la figura 26, cuya curva de atenuancia fue medida con un espectrómetro comercial durante la estancia realizada en Madrid (Shimadzu 3600). El algoritmo encuentra una distribución de tamaños con parámetros $\mu = 9.4$ nm y $\sigma = 0.1$ nm. Dado que la muestra contiene nanopartículas muy pequeñas, la atenuancia y la absorbancia deben ser casi las mismas. La figura 44(b) muestra las curvas calculadas de atenuancia y absorbancia que se obtienen a partir de la PDF estimada.

5.3.2. Nanobarras de oro

Dado el éxito obtenido con esferas, se decidió probar el algoritmo con nanopartículas de otras formas. En esta sección, se presentan resultados para nanobarras de oro que corresponden a la muestra AuNR-846, descrita en el Capítulo 4. Dada la resolución de las imágenes obtenidas (figura 28(a) y (b)), es difícil estimar el espesor de las barras, por lo que se fijó un diámetro aproximado de 11 nm para generar la biblioteca del



Figura 44. (a) PDF estimada con el algoritmo, con μ = 9.4 nm, σ = 0.1 nm. (b) Atenuancia y absorbancia de nanoesferas de oro fabricadas en el laboratorio *D* y *A*, comparadas con las estimadas por GA \hat{D} y \hat{A} .

algoritmo. De esta manera, se calcularon las secciones transversales de nanobarras de oro de 11 nm de diámetro y longitud variable entre 20 – 70 nm, con pasos de 2 nm, además de nanoesferas de oro entre 1 – 100 nm de radio, con pasos de un nanómetro. Estas consideraciones de tamaño y la inclusión de esferas se tomaron a partir de las observaciones de microscopía electrónica.

La curva experimental de atenuancia fue medida con un espectrómetro comercial (Hitachi H-7500) y se muestra en la figura 45(b), junto con las curvas estimadas por el algoritmo. Los resultados para la distribución de tamaños estimada se muestran en la figura 45(a), donde se pueden comparar con el histograma de longitudes estimado a partir de fotografías de microscopía electrónica.

Se observa un buen ajuste entre los espectros de atenuancia experimentales y estimados, en donde también se puede apreciar dos contribuciones a la resonancia plasmónica; una correspondiente a partículas esféricas y a la resonancia transversal de las nanobarras alrededor de 525 nm y otro en 846 nm correspondiente a la resonancia longitudinal de las nanobarras. Para las esferas se encuentra un radio medio de μ_{NSph} = 30.70 nm, una desviación estándar σ_{NSph} = 4.04 nm y un peso relativo en la PDF de α_{NSph} = 0.01; mientras que para las nanobarras, μ_{NR} = 42.1 nm, σ_{NR} = 2.61 nm y α_{NR} = 0.99 (ver figura 45(a)). Esto significa que se estima que la muestra contiene un 99% de nanobarras y sólo 1% de nanoesferas, lo cual puede corroborarse observando la imagen de la figura 28(a), donde se aprecia la presencia de un par de esferas. El tamaño y la desviación estándar de las longitudes de las nanobarras estimadas a partir de dichas imágenes son de 42.34 nm y 6.6 nm, respectivamente, lo cual corresponde

con los resultados obtenidos por el algoritmo. Sin embargo, la PDF es más angosta que el histograma obtenido con imágenes de microscopio. Esto puede deberse a que se consideraron nanobarras de un diámetro fijo. De acuerdo a algunas pruebas que se realizaron, una variación de un par de nanómetros de espesor puede contribuir al ancho de la PDF obtenida.



Figura 45. (a) Histograma de tamaños y PDF estimada con el algoritmo, para esferas: $\mu_{NSph} = 30.70 \text{ nm}$, $\sigma_{NSph} = 4.04 \text{ nm} \text{ y } \alpha_{NSph} = 0.01$; para nanobarras: $\mu_{NR} = 42.1 \text{ nm}$, $\sigma_{NR} = 2.61 \text{ nm} \text{ y } \alpha_{NR} = 0.99$. (b) Atenuancia y absorbancia experimental de nanobarras D y A, comparadas con las estimadas por GA \hat{D} y \hat{A} . La leyenda "Tamaño" corresponde a radios para las esferas y longitudes para los nanobarras.

5.3.3. Nanoesferas con nanoestrellas de plata

En esta sección, se presentan resultados para las muestras con nanopartículas de plata. De las imágenes de microscopía electrónica (figura 24) se sabe que hay una gran variedad de formas (estrellas, esferas y otras geometrías), por lo que la solución del problema inverso representa un reto importante.

Para la librería del algoritmo, se consideraron esferas de plata de 1–100 nm en pasos de un nanómetro y estrellas de plata de 8 brazos de 30 nm de ancho y 30–140 nm de radio mayor. Los resultados se muestran en la figura 46. En (b), se presentan las curvas experimentales de atenuancia y absorbancia, medidas con los arreglos descritos en el Capítulo 4. Los resultados que arroja el algoritmo se muestran en la figura 46(a), donde se puede observar dos distribuciones de tamaño; una corresponde a esferas, con un radio medio de $\mu_{NSph} = 43.2$ nm, una desviación estándar de $\sigma_{NSph} = 8.2$ nm y un peso $\alpha_{NSph} = 0.72$, y otra distribución correspondiente a estrellas, con $\mu_{NSt} = 91.7$ nm, $\sigma_{NSt} = 2.3$ nm y $\alpha_{NSt} = 0.28$. Esto implica que la muestra coloidal puede ser modelada con un 72 % de nanoesferas y un 28 % de nanoestrellas. Las curvas de atenuancia y absorbancia experimentales D y A comparadas con las estimadas por GA \hat{D} y \hat{A} , se muestran en la figura 46(b). Se observa que la curva de la atenuancia calculada se aproxima muy bien a la experimental; sin embargo, no es así para la absorbancia. Esto puede deberse a que la función de ajuste utilizada no toma en cuenta suficiente información de absorbancia, o que existen más geometrías presentes en la muestra que deben tomarse en cuenta para los cálculos, o incluso que las mediciones experimentales no fueron del todo precisas. El resultado del algoritmo para esta muestra podría mejorarse si se consideraran otras geometrías esferoidales o con protuberancias, incluso estrellas de distinto número de brazos.



Figura 46. (a) Histograma de tamaños y PDF estimada con el algoritmo, para esferas: $\mu_{NSph} = 43.2 \text{ nm}$, $\sigma_{NSph} = 8.2 \text{ nm}$ y $\alpha_{NSph} = 0.72$; para nanoestrellas: $\mu_{NSt} = 91.7 \text{ nm}$, $\sigma_{NSt} = 2.3 \text{ nm}$ y $\alpha_{NSt} = 0.28$. (b) Atenuancia y absorbancia experimental de nanoestrellas con nanoesferas D y A, comparadas con las estimadas por GA \hat{D} y \hat{A} .

Con estos resultados se muestra que el algoritmo puede ser utilizado para caracterizar muestras coloidales a partir de una biblioteca de secciones transversales de geometrías y materiales que se consideran presentes en la muestra. El resultado del algoritmo mejora cuando la información espectral es mayor, es decir, cuando hay más picos de resonancia o se logra ver diferencia entre los picos característicos de los diferentes materiales, geometrías y tamaños.

Capítulo 6. Aspectos térmicos

En este capítulo se presenta una breve revisión de algunos conceptos termodinámicos para poder modelar el calentamiento de un medio por la absorción de luz en nanopartículas. También se describen un par de métodos ópticos empleados en la tesis para tratar de estimar temperatura en regiones micrométricas e incluso más pequeñas. Se exploró, por un lado, la anisotropía de polarización de la fluorescencia, que permite estimar cambios de temperatura en muestras con moléculas fluorescentes a través de la polarización de la luz emitida. Por otro lado, dado que la intensidad relativa de las componentes Stokes y anti-Stokes depende de la temperatura, se exploraron también técnicas de espectroscopía Raman. En particular se trató de medir temperatura utilizando el efecto SERS (*Surface Enhanced Raman Spectroscopy*) de moléculas de adenina adheridas a nanopartículas metálicas.

6.1. Termodinámica a nanoescala

Cuando se ilumina una nanopartícula metálica, las cargas libres oscilan a la frecuencia del campo eléctrico de la luz incidente. Esta oscilación, que se puede ver como una corriente, genera una disipación de energía a través del efecto Joule, provocando el calentamiento de la nanopartícula. Al existir una diferencia de temperatura, se produce un intercambio de energía con el ambiente a través de tres procesos: difusión, convección y radiación. En el caso particular que nos concierne, de coloides con nanopartículas metálicas, el principal mecanismo de transferencia de energía es la difusión (Baffou, 2017).

La potencia óptica absorbida por la nanopartícula está dada por la expresión (Bohren y Huffman, 2008)

$$P_{abs} = -\int_{A} \mathbf{S} \cdot \hat{\mathbf{n}} dA = C_{abs} I_0, \qquad (120)$$

donde la integral es sobre la superficie que define a la partícula, $\hat{\mathbf{n}}$ es un vector unitario normal a la superficie que apunta hacia afuera, \mathbf{S} es el vector de Poynting y la segunda igualdad viene de la definición de sección transversal de absorción. Esta absorción provoca un cambio de temperatura tanto en la nanopartícula como en su entorno, que se modela como un proceso difusivo. Bajo este modelo, para un medio homogéneo, la distribución de temperatura obedece la ecuación de difusión

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} - \kappa \nabla^2 T = q, \qquad (121)$$

donde la constante κ es la conductividad térmica, ρ es la densidad de masa y c_{ρ} es la capacidad calorífica específica del medio a presión constante, mientras que q representa la fuente de calor (densidad de potencia calorífica). Esta es la situación que se tiene dentro de la partícula, mientras que afuera se cumple una ecuación de difusión homogénea. La validez de la ecuación de difusión para el caso que se está estudiando ha sido discutida por Baffou (2017), donde se concluye que para las dimensiones de las nanopartículas que se están considerando, el concepto de temperatura y el modelo difusivo constituyen herramientas apropiadas.

6.2. Estado estacionario

Considere ahora el caso de nanopartículas en un medio uniforme. Se denota por κ_p la conductividad térmica del metal de las nanopartículas, por κ_m la conductividad térmica del medio que las rodea. En el caso estacionario, por ejemplo, para iluminación continua, se tiene que

$$-\kappa_p \nabla^2 T = q, \tag{122}$$

para la región interior (ecuación de Poisson) y

$$\nabla^2 T = 0, \tag{123}$$

para el exterior (ecuación de Laplace).

Por simplicidad, considere de inicio el caso de una fuente térmica puntual. Es decir que

$$q(\mathbf{r}) = Q\delta(\mathbf{r}),\tag{124}$$

donde la intensidad de la fuente térmica Q está dada por la potencia absorbida P_{abs} . La solución para la ecuación de Laplace, en este caso, se puede escribir de la forma

$$T(\mathbf{r}) = \frac{C_{abs}I_0}{4\pi\kappa_m r} + T_{\infty},$$
(125)

donde T_{∞} representa la temperatura en puntos muy alejados de la fuente.

Para el caso de partículas esféricas, se encuentra que la temperatura es prácticamente uniforme dentro de la partícula y que fuera de ella tiene la misma forma que la ecuación (125). Se puede entonces escribir que (Baffou, 2017)

$$T(\mathbf{r}) = \frac{C_{abs}I_0}{4\pi\kappa_m r} + T_{\infty}, \qquad r > a, \qquad (126)$$

$$T(\mathbf{r}) = \frac{C_{abs}I_0}{4\pi\kappa_m a} + T_{\infty}, \qquad r < a, \qquad (127)$$

donde *a* es el radio de la nanopartícula.

Con esto, se puede evaluar el cambio en temperatura justo en la superficie de la nanopartícula. De la ecuación (126), se encuentra que

$$\Delta T = \frac{C_{abs} I_0}{4\pi \kappa_m a}.$$
(128)

Considere ahora el ejemplo de una nanopartícula de radio a = 15 nm en agua. En este caso, $\kappa_m = 0.5918 \,\mathrm{Wm^{-1}K^{-1}}$ y, en resonancia, $C_{abs} \approx 1 \times 10^{-15} \mathrm{m^2}$. De la ecuación (128), se encuentra que para cambiar la temperatura de la nanopartícula por 1°K se necesita una irradiancia

$$I_0 = \frac{4\pi\kappa_m \alpha}{C_{abs}} \Delta T \approx 1.1 \times 10^5 \frac{W}{mm^2}.$$
 (129)

Por lo anterior, si se tiene un láser de 1W de potencia, se observa que para lograr efectos apreciables de temperatura es necesario enfocarlo a un diámetro de alrededor de 1.7μ m. Resulta entonces claro que no es fácil calentar nanopartículas esféricas individuales, por lo que surge la pregunta de qué tanto cambia la situación con otras formas.

Para el caso de elipsoides y esferoides la expresión (128) para el cambio de temperatura debe ser modificada reemplazando el radio de la partícula por el "radio de Laplace" a_L (Baffou *et al.*, 2010b). Para otras formas, se introduce un factor de corrección. Por ejemplo, para el caso de bastones, se tiene que

$$\Delta T = \frac{C_{abs} I_0}{4\pi \kappa_m a_0 \beta'},\tag{130}$$

donde a_0 representa un "radio equivalente" (el radio de una esfera con el mismo volumen de la nanobarra) y β es un factor de corrección, dado por (Tabla 3.1 de (Baffou, 2017))

$$\beta = 1 + 0.096587 \ln^2(L/D), \tag{131}$$

donde L es la longitud de la nanobarra y D su diámetro.

6.3. Efectos colectivos

Para estudiar los efectos colectivos, considere *N* partículas idénticas de radio *a* en posiciones \mathbf{r}_i arbitrarias, que aportan potencias caloríficas Q_i . El cambio en la temperatura que experimenta la partícula *j* es

$$\Delta T_j = \frac{Q_j}{4\pi\kappa_m a} + \sum_{k=1,k\neq j}^N \frac{Q_k}{4\pi\kappa_m |\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k|} = \Delta T_j^{auto} + \Delta T_j^{ext}.$$
 (132)

De acuerdo a esta ecuación, el cambio en la temperatura de la partícula *j* se debe a dos contribuciones, una que viene de ella misma y otra que viene de las N - 1 partículas vecinas. Dependiendo de las aportaciones relativas de estas dos contribuciones, es posible alcanzar dos regímenes límite. Cuando el término ΔT_j^{auto} es dominante, se dice que se está en un régimen de confinamiento de la temperatura. Esto quiere decir que el incremento en la temperatura ocurre solo en la vecindad inmediata de las nanopartículas, Por otro lado, si domina ΔT_j^{ext} , ocurren efectos térmicos colectivos, en los que tiende a haber un efecto de homogeneización de la distribución de temperatura.

El tipo de régimen que aplica se puede estimar con un parámetro unidimensional, que para el caso tridimensional que nos ocupa está definido por (Baffou, 2017),

$$\xi = \frac{\rho}{aN^{2/3}},\tag{133}$$

donde *p* es la distancia entre partículas. Si $\xi \gg 1$ el sistema está en un régimen en el que se tienen fuentes de calor aisladas y la distribución de temperatura no es homogénea. En el otro límite, cuando $\xi \ll 1$, los efectos colectivos dominan y se tiene una distribución de temperatura homogénea. Si la irradiancia es insuficiente para calentar en el régimen de confinamiento térmico, se debe buscar aumentar la densidad de partículas para calentar por efectos colectivos.

Se puede entonces concluir que para lograr un efecto térmico apreciable es necesario enfocar el haz, aumentar la sección transversal de las nanopartículas y/o tener una concentración de partículas relativamente alta. Algunos autores (por ejemplo, (Terentyuk *et al.*, 2009)) recomiendan que para tener incrementos de temperatura entre 10 y 20°C se debe tener una densidad de entre 1 y 5 × 10⁹ partículas/mL y una irradiancia de 1 a 5 W/cm². Indican también que, para afectar células, se requieren exposiciones de entre 1 y 5 minutos.

6.4. Medición de temperatura por anisotropía de fluorescencia

La técnica de anisotropía de fluorescencia para estimar temperatura consiste en evaluar la anisotropía de la polarización de la luz emitida por moléculas fluorescentes (fluoróforos) introducidas en el coloide. Puesto que las moléculas están en movimiento browniano, los cambios en el grado de polarización proveen información sobre la rotación de las moléculas durante el tiempo de vida media de la fluorescencia.

Cuando los fluoróforos se iluminan con luz linealmente polarizada, los momentos dipolares que se encuentren orientados en la misma dirección que el vector del campo eléctrico, tendrán la máxima excitación. Esto hace que los momentos dipolares excitados tengan una distribución anisotrópica, por lo que en una situación estática, la polarización de la fluorescencia emitida también lo sería. Sin embargo, la rotación de estos dipolos durante el tiempo de vida media del estado excitado hará que esta anisotropía decrezca, reduciendo la anisotropía de la depolarización de la luz emitida (Valeur y Berberan-Santos, 2012). Los cambios en la polarización pueden deberse a varias causas. Entre otras, a que los momentos de transición de absorción y emisión no son paralelos, a la transferencia de la energía de excitación a otra molécula con diferente orientación, a vibraciones que generan torsión o al movimiento browniano de las moléculas. En general, la intensidad de fluorescencia emitida puede considerarse como la suma de tres fuentes independientes de luz polarizada a través de los tres ejes coordenados *x*, *y*, *z*, por lo que en el caso de contribuciones incoherentes se tiene que $I = I_x + I_y + I_z$. Los valores de estas componentes dependen de la polarización de la luz incidente y de los procesos antes mencionados. En la figura 47 se ilustran gráficamente tres situaciones que dependen de la polarización del haz de iluminación. Típicamente, se considera que la luz incidente se encuentra polarizada en la dirección vertical (ver figura 47(a)) y se denotan las componentes de la intensidad de fluorescencia paralelas y perpendiculares al vector del campo eléctrico incidente como I_{\parallel} e I_{\perp} , respectivamente. Con la geometría mostrada, $I_z = I_{\parallel} e I_x = I_y = I_{\perp}$.

Se define entonces la anisotropía de la emisión de la fluorescencia a través de la ecuación

$$\eta = \frac{I_{\parallel} - I_{\perp}}{I_{\parallel} + 2I_{\perp}}.$$
(134)

Alternativamente, también es frecuente utilizar para estos propósitos la razón de polarización *p*, definida por

$$\rho = \frac{I_{\parallel} - I_{\perp}}{I_{\parallel} + I_{\perp}}.$$
 (135)

Es necesario mencionar que estos dos parámetros no son independientes pues, a partir de sus definiciones, se puede mostrar que cumplen con la relación $\eta = 2p/(3-p)$ (Valeur y Berberan-Santos, 2012).

Utilizando la anisotropía de emisión, es posible estimar la temperatura de la muestra, pues la energía cinética de las moléculas en movimiento browniano depende de ésta. Para esto, sin embargo, es necesario hacer una calibración del parámetro de anisotropía como función de la temperatura.



Figura 47. Ilustración de tres esquemas de iluminación de una muestra fluorescente. En los dos primeros, se tiene polarización lineal en las direcciones z (vertical) y x (horizontal), mientras que en el tercero se ilumina con luz no polarizada.





En la figura 49 se muestra un diagrama esquemático del arreglo empleado para intentar hacer una calibración. Se ilumina la muestra con un haz de luz linealmente polarizado y se observa la fluorescencia en una dirección perpendicular a la dirección de iluminación a través de un polarizador de calcita. Se realizaron experimentos con dos tipos de fluoróforos, la fluoresceína y la rodamina. Para excitar la fluoresceína se utiliza un láser que emite luz azul (7 mW de potencia, JDS Uniphase-1137) con una longitud de onda de 470 nm, mientras que para excitar la rodamina se utilizó un láser de luz verde (0.5mW de potencia, REO Inc-30968) con una longitud de onda de 543 nm. Los espectros de estas fuentes se muestran en la figura 50, mientras que los espectros de excitación y emisión de la fluoresceína y la rodamina se muestran en las figuras 51(a) y (b), respectivamente. Para detectar la fluorescencia se utilizó un espectrómetro (Ocean Optics 4000, UV-VIS).



Figura 49. Esquema del arreglo experimental utilizado para medir la anisotropía de emisión: [1] Láser, [2] atenuador, [3] polarizador, [4] diafragma, [5] muestra, [6] termopar y multímetro, [7] analizador (polarizador) y [8] espectrómetro.



Figura 50. Fuentes utilizadas para iluminar los fluorocromos.



Figura 51. Espectros de excitación y fluorescencia de las moléculas utilizadas en los experimentos. (a) Fluoresceína y (b) Rodamina.

Las muestras se calentaron en un horno y, durante el enfriamiento, se monitoreó la temperatura utilizando un termopar conectado a un multímetro. Aunque se utilizaron coloides con fluoróforos y nanopartículas, dada la potencia del haz de iluminación y la densidad de partículas de las muestras, se descartaron efectos térmicos debidos a efectos de absorción de las nanopartículas. Se realizaron mediciones de la anisotropía en función de la temperatura en el intervalo de 43°C a 22°C. Para cada medición, se capturó el espectro y se calculó la integral bajo la curva de fluorescencia. Con esto, se calculó posteriormente la anisotropía de fluorescencia de acuerdo a la ecuación (134). En el experimento, I_{\parallel} corresponde a la señal con mayor intensidad, que es cuando ambos polarizadores tienen su eje de transmisión en la dirección vertical, mientras que I_{\perp} corresponde a la señal con polarización cruzada. Los resultados se muestran en la figura 52 para el caso de la rodamina.

En principio, se esperaría un decremento en la anisotropía en función de la temperatura. Sin embargo, aunque hay cierta dispersión en las mediciones, no se alcanza a ver una tendencia de este parámetro al variar la temperatura. Esto puede deberse a las incertidumbres en el proceso de medición, que resultó complicado por el grosor del polarizador de calcita, y a los tiempos entre mediciones, ya que era necesario girarlo rápidamente y con precisión para tomar las mediciones antes de que cambiara la temperatura de la muestra. Por otro lado, el termopar utilizado era relativamente grande y esto pudo haber interferido en las mediciones. Aunque no se presentan aquí, los resultados obtenidos con la fluoresceína fueron similares.



Figura 52. Mediciones de la anisotropía de fluorescencia en función de la temperatura para el caso de la rodamina.

6.5. Estimación de la temperatura con SERS.

Dadas las dificultades encontradas para estimar temperatura por anisotropía de fluorescencia, se intentó hacer mediciones por medio del efecto Raman durante una estancia de investigación en Madrid. En la figura 53, se presentan un par de esquemas que ilustran el efecto Raman en el esparcimiento de luz por una molécula.



Figura 53. Ilustración del efecto Raman en la interacción de luz con una molécula.

El esparcimiento Raman es un proceso inelástico mediante el cual una molécula es llevada a un estado excitado a través de la absorción de un fotón $h\nu_0$ y la posterior emisión de otro fotón con igual o diferente energía (véase figura 54). El corrimiento en frecuencia $\Delta\nu$ se debe, fundamentalmente, a la interacción de la luz con los modos vibracionales de la molécula. Empleando un modelo clásico sencillo que considera un dipolo con un modo vibracional y una polarizabilidad que es función del desplazamiento, es posible ver que la interacción entre el modo vibracional del dipolo y la oscilación del campo electromagnético da origen a corrimientos hacia frecuencias más bajas (Stokes) y más altas (anti-Stokes). Si el fotón tiene la misma frecuencia de incidencia, se conoce como esparcimiento *Rayleigh* (efecto al que se le debe el color azul del cielo).





Figura 54. Esquema representativo del esparcimiento Raman.

Como es bien conocido, en el esparcimiento Rayleigh la intensidad de la luz esparcida es proporcional a la cuarta potencia de la frecuencia (ver, por ejemplo, la ecuación (27)). Entonces, para el *k*-ésimo modo de vibración de la molécula el cociente de las intensidades de las líneas Stokes y anti-Stokes está dado por

$$\frac{I_S}{I_{AS}} = \frac{(\nu_0 - \nu_k)^4}{(\nu_0 + \nu_k)^4}.$$
(136)

Este resultado está basado en consideraciones clásicas y se debe corregir para tomar en cuenta el número de ocupación del estado inicial (ver figura 54), que está determinado por la distribución de Boltzmann. Con esta corrección, el cociente entre las intensidades está dado por

$$\frac{I_S}{I_{AS}} = \frac{(\nu_0 - \nu_k)^4}{(\nu_0 + \nu_k)^4} \exp\left(\frac{h\nu_k}{k_B T}\right),$$
(137)

donde *h* representa la constante de Planck y k_B la constante de Boltzmann.

También es necesario tomar en cuenta la naturaleza del detector. En el caso de un detector que registra número de fotones, como un arreglo de CCDs, la señal detectada es proporcional a $nh(v_0 \pm v_k)$, donde *n* representa el número de fotones. En tal caso, el cociente entre los números de fotones detectados está dado por

$$\frac{n_S}{n_{AS}} = \frac{(\nu_0 - \nu_k)^3}{(\nu_0 + \nu_k)^3} \exp\left(\frac{h\nu_k}{k_BT}\right).$$
(138)

En el contexto de la medición de la temperatura local de nanopartículas, es interesante considerar el efecto Raman intensificado (SERS). Este fenómeno consiste en la amplificación del esparcimiento Raman cuando se colocan moléculas muy cerca o sobre nanoestructuras metálicas. Una de las razones más importantes para que se de esta intensificación (que puede ser por un factor del orden de $10^{10} - 10^{15}$) es la excitación de la resonancia plasmónica de las nanoestructuras. En consecuencia, la intensidad de la señal SERS dependerá de las características del haz de excitación (longitud de onda, polarización, dirección de incidencia), de la configuración de la detección (tipo de detector, ángulo de detección) y de las propiedades dieléctricas tanto del medio como de las nanoestructuras (Ding *et al.*, 2017; Kneipp *et al.*, 2007). Otros efectos químicos que incrementan aún más la señal (10²) son las transferencias de carga entre el metal y la molécula (Otero y Marcos, 2000; Muniz-Miranda *et al.*, 2010). Por lo tanto, la señal SERS se puede asociar a efectos que ocurren en la superficie de la nanopartícula.

Partiendo de la expresión (138), se encuentra la siguiente expresión para la temperatura

$$T = \frac{hc\kappa_k}{k_B} \left\{ \ln\left[\frac{n_S}{n_{AS}} \left(\frac{\kappa_0 + \kappa_k}{\kappa_0 - \kappa_k}\right)^3\right] \right\}^{-1},$$
(139)

donde κ_0 y κ_k son los números de onda de excitación y del *k*-ésimo modo vibracional (normalmente en cm^{-1}).

El error o la incertidumbre en la determinación de la temperatura se puede estimar a través de

$$\delta T = \sqrt{\left(\frac{\partial T}{\partial \kappa_k} \delta \kappa_k\right)^2 + \left(\frac{\partial T}{\partial n_s} \delta n_s\right)^2 + \left(\frac{\partial T}{\partial n_{AS}} \delta n_{AS}\right)^2},\tag{140}$$

donde δx corresponde al error o la desviación estándar de la medición de la variable x, y $\frac{\partial T}{\partial x}$ es la parcial de la temperatura con respecto a dicha variable. De acuerdo a la ecuación (139), se tiene que

$$\frac{\partial T}{\partial \kappa_k} = \frac{a}{b} \left[1 - \frac{6\kappa_0 \kappa_k}{b(\kappa_0^2 - \kappa_k^2)} \right], \qquad \frac{\partial T}{\partial n_s} = -\frac{a\kappa_k}{n_s b^2}, \qquad \frac{\partial T}{\partial n_{AS}} = \frac{a\kappa_k}{n_{AS} b^2}, \tag{141}$$

donde

$$a = \frac{hc}{\kappa_B}, \qquad b = \ln\left[\frac{n_S}{n_{AS}}\left(\frac{\kappa_0 + \kappa_k}{\kappa_0 - \kappa_k}\right)^3\right]. \tag{142}$$

6.5.1. Experimentos con adenina y nanopartículas metálicas.

A continuación, se presentan resultados obtenidos con muestras que contienen moléculas ancladas a nanopartículas metálicas. Más particularmente, se utilizaron las nanopartículas metálicas descritas en el capítulo 4 en combinación con moléculas de adenina. La adenina es una de las cinco bases nitrogenadas que forman parte de los ácidos nucleicos (ADN y ARN) y suele utilizarse en estudios SERS con nanopartículas o superficies metálicas (Papadopoulou y Bell, 2010; Chan *et al.*, 2017; Wang *et al.*, 2007). Aunque se intentó trabajar también con ácido cinámico, que es una molécula orgánica utilizada en algunos fármacos y condimentos, y que también ha sido utilizada para estudios SERS (Wang *et al.*, 2011; Kim *et al.*, 2019), las señales que se obtuvieron fueron bajas y ruidosas, ya que con el incremento de temperatura el ácido cinámico comienza a degradarse. Debido a esto, sólo se presentan los resultados obtenidos con adenina.

Las muestras se prepararon haciendo una mezcla de una solución de adenina (o ácido cinámico) con una suspensión coloidal de nanopartículas, que se dejó secar en un sustrato de cuarzo (Muniz-Miranda *et al.*, 2010). El resultado consiste de un polvo que contiene adenina y nanopartículas. Además de la señal de adenina por Raman convencional, se espera observar una señal SERS que corresponde a la adenina que está adsorbida en la superficie de las nanopartículas. La situación experimental se ilustra esquemáticamente en la figura 55.



Figura 55. Ilustración del esparcimiento Raman de la adenina y del efectos SERS en la adenina adsorbida en la superficie de la nanopartícula.

Utilizando este tipo de muestras, se midieron los espectros Raman con un espectrómetro micro-Raman comercial (Jasco, modelo NRS-5100). Para los experimentos que se presentan se utilizó un láser de excitación con una longitud de onda $\lambda = 785$ nm, que se enfocó sobre la muestra con un objetivo de 100 X. El diámetro del área iluminada debe ser de unas cuantas micras, pero es difícil estimarlo de manera confiable por las dificultades para enfocar sobre una muestra en forma de polvo con un objetivo cuya profundidad de foco es baja, además de que también tiene una distancia de trabajo muy pequeña. Los espectros se midieron entre -2000 y -400 cm⁻¹ para la líneas anti-Stokes y entre 400 y 2000 cm⁻¹ para las Stokes. Dado que las muestras estaban en un sustrato de cuarzo, fue necesario realizar un procedimiento para sustraer el espectro de fluorescencia de éste.



Figura 56. Espectros Stokes y anti-Stokes de la adenina en polvo utilizando un haz de iluminación con una potencia $P_0 = 12.2 \text{ mW}$.
Se realizaron mezclas de adenina (o ácido cinámico) a distintas molaridades, con tres suspensiones coloidales que contenían nanoesferas de oro (muestra MA), nanoestrellas de plata (muestra MB) y nanoestrellas de oro huecas (muestra MC). Se hicieron pruebas variando las proporciones de adenina y nanopartículas buscando obtener una buena señal SERS. En la Tabla 8 se presentan las concentraciones de adenina utilizadas para los experimentos.

Tabla 8. Concentraciones de adenina utilizadas para las mezclas con las suspensiones coloidales de nanopartículas. V_{np} es volumen de la suspensión coloidal de nanopartículas añadida, M_i es la concentración de adenina y V_{mol} el volumen añadido a la mezcla. M_f es concentración de adenina en la muestra resultante.

Nanopartícula	V _{np}	V _{mol}	Mi	M_f
MA: GNsp	300 <i>µ</i> l	250μ l	0.1M	0.045 M
MB: AgNst	300 <i>µ</i> l	300 <i>µ</i> l	0.01 M	0.005 M
MC: Nh	300 <i>µ</i> I	300 <i>µ</i> l	0.01 M	0.005 M

De inicio, se midieron los espectros Raman de la adenina pura en polvo. Los resultados se muestran en la figura 56, donde vale la pena mencionar que para permitir una mejor visualización se están utilizando diferentes escalas para las líneas Stokes y anti-Stokes. El espectro anti-Stokes es casi un orden de magnitud menor que el Stokes y, además de que presenta mucho ruido, no se alcanzan a distinguir varias de las líneas Raman de la adenina. De acuerdo a la ecuación (138), la temperatura de la muestra se puede estimar a partir del cociente de intensidades de las líneas Stokes y anti-Stokes. Utilizando las señales en las líneas a $\pm 721 \text{ cm}^{-1}$, la temperatura estimada es de alrededor de 195°C, que parecería ser demasiado alta. Realizando el mismo procedimiento con las líneas a $\pm 622 \text{ cm}^{-1} \text{ y} \pm 535 \text{ cm}^{-1}$ se estiman temperaturas de alrededor de 180°C y 220°C, lo cual da una idea de los errores y las dificultades que se tienen en la estimación de la temperatura por este método. Para facilitar el análisis de los datos experimentales, se utilizó la línea más intensa, que corresponde a un corrimiento de alrededor de $\pm 721 \text{ cm}^{-1}$ con respecto al número de onda de excitación.

Pasando a las muestras que tienen nanopartículas, los resultados para las señales Stokes y anti-Stokes se muestran en las figuras 57 a 60 para la mezcla MA y en las figuras 61 a 64 para la mezcla MB, para diferentes potencias de incidencia $P_0 = 1.2$, 2.4, 6.3 y 12.2 mW. La muestra MC presentó mucho ruido y no se pudo distinguir la señal de la adenina adsorbida, por lo que sólo se presentan resultados para las otras dos muestras que contienen nanoesferas de oro (MA) y nanoestrellas de plata (MB). En todos los casos, las potencias reportadas tenían una fluctuación de alrededor de ± 0.1 mW. Se presenta solo la región espectral con corrimientos entre ± 700 y 750 cm⁻¹, que representa la zona en la que se obtuvieron señales más limpias y, como ya se mencionó, a estos espectros se les restó la señal proveniente de la fluorescencia del cuarzo. En los espectros se aprecia un pico alrededor de los ± 720 cm⁻¹, que corresponde a una línea Raman de la adenina y otro pico más pequeño, alrededor de ± 735 cm⁻¹, que corresponde a la señal SERS de la adenina adsorbida en la superficie de la nanopartícula.

En nuestros intentos de estimar la temperatura (Long, 2002; Rassat y Davis, 1994; Huang *et al.*, 2007) de manera más confiable, se ajustaron curvas gaussianas a los espectros Raman y SERS medidos, para subsecuentemente calcular el área bajo la línea espectral, así como las frecuencias centrales de vibración y las incertidumbres. De las figuras se observa que tanto la señal Raman como la señal SERS aumentan con la potencia incidente, casi linealmente. Por otro lado, se observa también que la señal Stokes es bastante más grande que la anti-Stokes.



Figura 57. Espectros anti-Stokes (a) y Stokes (b) de la muestra MA (nanoesferas de oro con adenina) para una potencia incidente $P_0 = 1.2 \text{ mW}$.



Figura 58. Espectros anti-Stokes (a) y Stokes (b) de la muestra MA (nanoesferas de oro con adenina) para una potencia incidente $P_0 = 2.4$ mW.



Figura 59. Espectros anti-Stokes (a) y Stokes (b) de la muestra MA (nanoesferas de oro con adenina) para una potencia incidente $P_0 = 6.3 \text{ mW}$.



Figura 60. Espectros anti-Stokes (a) y Stokes (b) de la muestra MA (nanoesferas de oro con adenina) para una potencia incidente $P_0 = 12.2$ mW.



Figura 61. Espectros anti-Stokes (a) y Stokes (b) de la muestra MB (nanoestrellas de plata con adenina) para una potencia incidente $P_0 = 1.2$ mW.



Figura 62. Espectros anti-Stokes (a) y Stokes (b) de la muestra MB (nanoestrellas de plata con adenina) para una potencia incidente $P_0 = 2.4$ mW.



Figura 63. Espectros anti-Stokes (a) y Stokes (b) de la muestra MB (nanoestrellas de plata con adenina) para una potencia incidente $P_0 = 6.3$ mW.



Figura 64. Espectros anti-Stokes (a) y Stokes (b) de la muestra MB (nanoestrellas de plata con adenina) para una potencia incidente $P_0 = 12.2 \text{ mW}$.

Las temperaturas estimadas para la adenina y la adenina adsorbida con base en los ajustes gaussianos y sus respectivas áreas, se muestran en las tablas 9 y 10 para las nanopartículas esféricas de oro (MA) y las nanoestrellas de plata (MB), respectivamente. Se observa que, para la adenina, la temperatura estimada es proporcional a la potencia incidente y que las estimaciones con las dos muestras son bastante consistentes. A pesar de que con las potencias utilizadas el calentamiento que se espera en partículas aisladas no debe ser mayor de un grado, sí es razonable esperar un calentamiento por efectos colectivos. Por otro lado, aunque la adenina prácticamente no absorbe a la longitud de onda utilizada, la mezcla de ésta con las nanopartículas metálicas sí debe hacerlo. Las temperaturas estimadas, sin embargo, parecen ser demasiado altas; más adelante se retomará esta discusión.

Por otro lado, las estimaciones de temperatura para la adenina en contacto con las nanopartículas (señal SERS) muestran incrementos más importantes, pero también un comportamiento muy errático, principalmente para la muestra con nanoestrellas de plata. Ya en trabajos anteriores, se ha intentado estimar temperatura utilizando el efecto SERS (Yokota *et al.*, 2011; Pozzi *et al.*, 2015). Los resultados, sin embargo, no han sido alentadores pues al parecer las señales Stokes y anti-Stokes no son intensificadas de igual manera por el efecto SERS. En parte, esto se debe a diferencias en temperatura local de la muestra ("hot spots") y a las variaciones en la intensidad del campo cercano de las nanopartículas. Esto quiere decir que para estimar la temperatura local en la superficie de una nanopartícula es necesario normalizar la intensidad SERS para compensar por esta diferencia en los factores de intensificación para las

señales Stokes y anti-Stokes (Yokota *et al.*, 2011; Pozzi *et al.*, 2015; Baffou, 2017). Por lo tanto, aunque es posible ver evidencias del calentamiento local, la incertidumbre en la dependencia del efecto SERS con las señales detectadas complica el cálculo de la temperatura.

En las figuras 65(a) y (b) se muestran las temperaturas estimadas en función de la potencia incidente. Los puntos en azul corresponden a la señal Raman de la adenina en $\Delta \kappa = \pm 721$ cm⁻¹ y los puntos naranjas a la señal SERS debida a la presencia de las nanopartículas para una $\Delta \kappa = \pm 735$ cm⁻¹. Además de los problemas ya mencionados, y de la dispersión de las estimaciones, se observa que las incertidumbres son relativamente grandes. Esto se debe en gran medida a que el esparcimiento Raman es un proceso ineficiente (Placzek, 1959), por lo que la razón señal/ruido es normalmente baja, sobretodo a potencias bajas. Es de esperarse que la señal mejore aumentando la potencia, aunque en algún punto se puede llegar a modificar y/o dañar la muestra.

Tabla 9. Temperatura estimada para la muestra MA (adenina con nanoesferas de oro).

	Adenina adsorbida			Adenina no adsorbida		
<i>P</i> ₀ [mW]	<i>T</i> [K]	<i>T</i> [C]	n _S /n _{AS}	<i>T</i> [K]	<i>T</i> [C]	n _S /n _{AS}
1.2	364.6	91.4	12.9	486.8	213.6	6.0
2.4	626.2	353.0	3.8	480.9	207.7	6.2
6.3	665.4	392.2	3.5	492.6	219.5	5.9
12.2	915.3	642.1	2.2	541.3	268.2	4.8

Tabla 10. Temperatura estimada para la muestra MB (adenina con nanoestrellas de plata).

	Adenina adsorbida			Adenina no adsorbida		
<i>P</i> ₀ [mW]	<i>T</i> [K]	<i>T</i> [C]	n _S /n _{AS}	<i>T</i> [K]	<i>T</i> [C]	n _S /n _{AS}
1.2	456.6	183.5	7.1	444.7	171.6	7.3
2.4	298.9	25.7	24.2	460.7	187.5	6.8
6.3	333.4	60.3	16.7	469.6	196.5	6.5
12.2	621.6	348.4	3.9	555.0	281.9	4.6



Figura 65. Estimación de la temperatura por espectroscopía Raman para la adenina y la adenina adsorbida en las nanoesferas de oro (a) y nanoestrellas de plata (b).

Sin embargo, quizás más importante que el ruido y la dispersión en los resultados, está el hecho de que las temperaturas absolutas estimadas son demasiado altas. Esto parece indicar que hubo algún error sistemático en las mediciones. Dicho error puede deberse, entre otras cosas, a la falta de linealidad del detector al recibir señales que difieren por más de un orden de magnitud, a que la señal anti-Stokes está demasiado cerca al nivel de ruido del detector, o a los filtros empleados por el espectrómetro para remover el esparcimiento de Rayleigh. En cuanto a esto último, se refiere por ejemplo a si se usan filtros diferentes para observar el lado del spectro Stokes y anti-Stokes.

Suponiendo que ese fuera el caso, se trata de un error que se puede estimar para tratar de corregir los resultados. Se retoma entonces al caso de la adenina no adsorbida, considerando que se tiene un error sistemático en la estimación del cociente n_S/n_{AS} para las muestras MA y MB. Ajustando una línea recta a los resultados y considerando que la ordenada al origen debe ser la temperatura ambiente (≈ 20 °C), se encuentra un factor de corrección f = 3.3. Los resultados se muestran en la figura 66.

Aunque los resultados son interesantes, debido al nivel de ruido en las señales y a los posibles errores sistemáticos, es difícil sacar conclusiones firmes con base en ellos. Sin embargo, la descripción de los experimentos y la discusión que se presenta pueden ser de utilidad para mejorar las condiciones del experimento. Los experimentos se realizaron con muestras en forma de polvo porque no se tuvo el equipo necesario para hacerlas en líquido, lo cual seguramente habría favorecido la limpieza de los datos. Por otro lado, debido a que los experimentos se realizaron durante una estancia de investigación, ya no me fue posible tratar de repetirlos.



Figura 66. Estimación de la temperatura empleando un factor de corrección f = 3.3 para el cociente de las señales Stokes y anti-Stokes.

6.6. Incrementos de temperatura relativos para partículas de varias formas.

Para el diseño de fuentes térmicas eficientes es importante definir un parámetro que indique la capacidad que tienen las nanopartículas de cambiar la temperatura de su entorno, en función de su tamaño o forma. Regresando a la ecuación (128), se observa que ΔT es proporcional a la sección transversal de absorción (que uno esperaría que aumente con el tamaño) e inversamente proporcional al radio de la nanopartícula. Dadas las dependencias opuestas que tiene el cambio en temperatura con estos dos parámetros, es claro que hay una competencia entre ellas y que debe ser posible encontrar un tamaño óptimo. Se define entonces el parámetro (Rodríguez-Oliveros y Sánchez-Gil, 2012)

$$\tau = \frac{\Delta T}{\Delta T_0} = \frac{a_{L0}C_{abs}}{a_L C_{abs0}},\tag{143}$$

donde C_{abs} es la sección transversal de absorción y a_L es el radio de Laplace (Baffou et al., 2010b). El subíndice 0 indica que se trata de la nanopartícula de referencia, que para nuestros cálculos corresponderá a la nanopartícula con tamaño más pequeño de la clase considerada. De esta manera, se puede evaluar comparativamente partículas de un cierta clase en términos de algún parámetro geométrico. En nuestro caso, puesto que se está interesado en la región de la primera ventana biológica, se presentan cálculos para una longitud de onda $\lambda = 800$ nm, utilizando las secciones transversales de absorción calculadas con los métodos descritos en el capítulo 3. Considerando primero el caso de nanobarras de oro y calculando el parámetro τ en función de la longitud de la nanobarra para un diámetro fijo. En la figura 67(a) se presentan cálculos para un diámetro d = 11 nm, mientras que en la figura 67(b), los cálculos corresponden a d = 16 nm. Se observa que en el primer caso la longitud óptima es $L \approx 40$ nm, donde τ es más de 80 veces más grande que la τ que corresponde a una longitud de 20 nm. Por otro lado, para las nanobarras con diámetro de 16 nm, se encuentra que la longitud óptima es $L \approx 55$ nm. Esto indica que el tamaño óptimo de las nanobarras se encuentra cuando el factor de aspecto $L/d \approx 3.5$.



Figura 67. Parámetro τ en función del tamaño de la longitud de las nanobarras con diámetros (a) d = 11 nm y (b) d = 16 nm.

En la figura 68(a) se presentan resultados para nanoestrellas de plata, mientras que la figura 68(b) corresponde a nanoestrella de oro huecas. En ambos casos se trata de estrellas de 8 picos modeladas en términos de la intersección de 4 elipsoides de revolución. El parámetro que se varía es el radio mayor (*c*) del brazo de la nanoestrella, manteniendo los radios menores de los elipsoides fijos ($\alpha = b = 15$ nm), y el en caso de las estrellas huecas el espesor se mantuvo en 10 nm. En (a), se observa que cuando el radio mayor de los brazos es aproximadamente de *c* = 70 nm se tiene una τ máxima, que es casi 50 veces mayor que la de una estrella con un radio de 50 nm. Por otro lado, en (b), se observa que para las nanoestrellas de oro huecas el radio de los brazos que optimiza los efectos térmicos es *c* = 50 nm, donde se tiene una $\tau \approx 7$.



Figura 68. Parámetro τ en función del radio de los brazos de (a) nanoestrellas de plata y (b) nanoestrellas huecas de oro.

Un par de ejemplos con geometrías rectangulares se muestra en la figura 69. La figura (a) corresponde a cubos de lado L y la figura (b) a prismas rectangulares de dimensiones $30 \times L \times 30$ nm. Para el caso de los cubos, se observa un comportamiento oscilante de la τ en función de las dimensiones (lado L). Se observa que para un cubo con L = 50 nm el cambio en temperatura sería 3 veces mayor que para un cubo de lado L = 10 nm. Sin embargo, al incrementar uno de los lados (figura (b)), se observa que la τ puede ser mucho mayor y que para una longitud del prisma rectangular L = 90 nm, el incremento es de alrededor de 200 veces. Esta diferencia se puede entender con referencia a las figuras 9 y 12, donde se puede ver que los nanocubos no tienen resonancias en longitudes de onda cercanas a 800 nm, mientras que los prismas rectangulares sí las tienen.



Figura 69. Parámetro τ en función de las dimensiones de nanocubos de plata (a) y de las dimensiones del largo de prismas rectangulares de oro (b).

El caso de esferas es más sencillo de calcular y presenta un comportamiento in-

teresante. En la figura 70 se presentan resultados para la τ de nanoesferas de oro (a) y plata (b). En ambos casos, se observa que se presenta un comportamiento similar en función del radio de las esferas, que se comporta de forma monotónica en los primeros ~ 100 nm, y comienza a oscilar hasta llegar a una saturación arriba de 200 nm.



Figura 70. Parámetro τ en función del radio de las nanoesferas de oro (a) y plata (b).

De lo presentado en esta subsección se puede concluir que el parámetro τ , definido en la ecuación (143), permite explorar los efectos de temperatura de manera relativa, lo cual permite optimizar las dimensiones de las nanopartículas que se desea utilizar como nanofuentes térmicas.

Capítulo 7. Resumen y Conclusiones

En esta tesis se describe un trabajo que trata sobre varios aspectos de la interacción de luz con nanopartículas metálicas. La contribución más importante está representada por la propuesta de un método de esparcimiento inverso basado en un algoritmo genético para estimar el tamaño, formas y materiales de nanopartículas presentes en una muestra, a partir de mediciones de transmitancia y absorbancia. Sin embargo, también se reportan aspectos novedosos en cuestiones del modelado de la respuesta óptica de las nanopartículas, en los intentos por estimar su respuesta térmica y en los arreglos experimentales para medir absorbancia y atenuancia.

Para abordar el tema desde un punto de vista teórico, fue necesario familiarizarse con métodos rigurosos de cálculo electromagnético, adaptarlos a las situaciones exploradas y realizar correcciones a la constante dieléctrica del bulto debido al tamaño de las nanopartículas. El caso de partículas esféricas se trató con base en el cálculo de Mie, mientras que para las nanopartículas de otras formas se emplearon métodos numéricos como el DDA y el SCUFF-EM. De esta manera fue posible calcular secciones transversales de absorción, extinción y esparcimiento de nanopartículas de oro y plata en forma de esferas, cilindros, cubos, paralelepípedos y estrellas sólidas y huecas. Para los casos estudiados, el programa SCUFF-EM, que está basado en la solución numérica de integrales de superficie, resultó ser el más rápido y eficiente. Utilizando este método numérico, se diseñó una biblioteca extensa de propiedades ópticas de nanopartículas de oro y plata inmersas en agua, de varias formas y tamaños. Esta biblioteca sirvió de base para implementar el algoritmo genético de inversión, pues con esta información y la densidad de partículas se pueden calcular la absorbancia y transmitancia de una muestra.

Para probar el algoritmo, se consideraron un par de modelos de distribuciones de tamaño con las que se generaron curvas "virtuales" de atenuancia y absorbancia. Es decir que, a partir de las funciones de densidad de probabilidad del tamaño de las nanopartículas, se calcularon la atenuancia y absorbancia. A las curvas así obtenidas se les añadió ruido aditivo para simular mediciones experimentales. Ejecutando el algoritmo con este tipo de datos virtuales, se encontró que en la mayoría de los casos se recuperaban curvas de distribución de tamaños muy parecidas a las propuestas para hacer el cálculo directo. El algoritmo también se ejecutó con datos experimentales obtenidos con nuestro arreglo experimental y también con datos obtenidos con espectrómetros comerciales. Empleando métodos químicos, se fabricaron nanopartículas en forma de esferas de oro y de plata, estrellas sólidas de plata y estrellas huecas de oro. Las muestras fueron caracterizadas ópticamente utilizando un arreglo diseñado por nosotros y que emplea una esfera integradora para tratar de colectar la luz esparcida y poder estimar tanto atenuancia como absorbancia. También se utilizaron imágenes de microscopía electrónica para estimar el tipo de nanopartículas presentes en las muestras. Los resultados obtenidos con el algoritmo concuerdan bien con las imágenes TEM.

De estos resultados, se concluye que este tipo de algoritmos de esparcimiento inverso que se ha propuesto pueden ser útiles para monitorear en tiempo real el crecimiento y evolución de coloides fabricados por métodos químicos. Considerando que en el esquema de inversión propuesto hay muchas variables, tales como la probabilidad de mutación y la estrategia de selección, el algoritmo que se describe aquí puede verse como una primera versión que demuestra la viabilidad del método. Es indudable que futuras versiones pueden llegar a ser más confiables y que con una discretización más fina de los tamaños de partícula utilizados los resultados también pueden mejorar.

El otro tema explorado en el trabajo de tesis con cierta profundidad el del uso de nanopartículas para crear fuentes térmicas por absorción de luz. Se exploraron un par de métodos experimentales para estimar temperatura en regiones microscópicas con base en mediciones ópticas. Estas son anisotropía de polarización de la fluorescencia y el esparcimiento Raman. En el esparcimiento Raman se buscar explotar la dependencia del cociente de las líneas Stokes y anti-Stokes con la temperatura. En particular, se buscó estimar la temperatura en la superficie de la nanopartícula misma utilizando el efecto SERS de moléculas de adenina adsorbidas a su superficie. En ninguno de estos dos casos se obtuvo resultados concluyentes en cuanto a medición de temperatura. Sin embargo, los métodos son promisorios, por lo que se presentan los resultados y nuestras conclusiones con la idea de que la información obtenida puede ser de interés para futuros trabajos en el tema. Uno de los problemas que se tuvo con el método de anisotropía de la polarización de la fluorescencia fue que con las irradiancias utilizadas los efectos térmicos inducidos en partículas individuales son muy pequeños y sería necesario aumentar la densidad de partículas para excitar efectos colectivos. Desafortunadamente, se percató de esto a posteriori, una vez que se realizaron las estimaciones teóricas. En lo que respecta a las mediciones Raman, parece haber un error sistemático en la estimación de las intensidades de las líneas Stokes y anti-Stokes, posiblemente debido a que se trata de señales pequeñas que difieren por más de un orden de magnitud. En congruencia con lo reportado por otros autores, se encontró que en el efecto SERS, las líneas Stokes y anti-Stokes no parecen tener el mismo reforzamiento y que para la estimación de la temperatura por este método se requeriría una calibración previa.

Literatura citada

- Aragon, S. y Pecora, R. (1976). Theory of dynamic light scattering from polydisperse systems. *Journal of Chemical Physics*, **64**(6): 2395–2404.
- Aroca, R. (2006). Surface-enhanced vibrational spectroscopy. John Wiley & Sons.
- Au, L. (2009). *Engineering the Optical Properties of Gold Nanostructures for Biomedical Applications*. Tesis de doctorado, Washington University in St. Louis.
- Baffou, G. (2017). Thermoplasmonics. World Scientific.
- Baffou, G., Quidant, R., y Girard, C. (2009). Heat generation in plasmonic nanostructures: Influence of morphology. *Applied Physics Letters*, **94**(15): 153109.
- Baffou, G., Quidant, R., y García de Abajo, F. J. (2010a). Nanoscale control of optical heating in complex plasmonic systems. *ACS nano*, **4**(2): 709–716.
- Baffou, G., Quidant, R., y Girard, C. (2010b). Thermoplasmonics modeling: A green's function approach. *Physical Review B*, **82**(16): 165424.
- Barchiesi, D. (2015). Lycurgus cup: inverse problem using photographs for characterization of matter. *JOSA A*, **32**(8): 1544–1555.
- Bastus, N. G., Piella, J., y Puntes, V. (2016). Quantifying the sensitivity of multipolar (dipolar, quadrupolar, and octapolar) surface plasmon resonances in silver nanoparticles: The effect of size, composition, and surface coating. *Langmuir*, **32**(1): 290–300.
- Battie, Y., Izquierdo-Lorenzo, I., Resano-Garcia, A., Naciri, A. E., Akil, S., Adam, P. M., y Jradi, S. (2016). How to determine the morphology of plasmonic nanocrystals without transmission electron microscopy? *J Nanopart Res*, **18**: 217:1–13.
- Battie, Y., Izquierdo-Lorenzo, I., Resano-Garcia, A., Naciri, A. E., Akil, S., Adam, P. M., y Jradi, S. (2017). Determination of gold nanoparticle shape from absorption spectroscopy and ellipsometry. *Applied Surface Science*, **421**: 301–309.
- Berne, B. J. y Pecora, R. (2000). *Dynamic light scattering: with applications to chemistry, biology, and physics*. Courier Corporation.
- Bertero, M., De Mol, C., y Pike, E. (1988). Particle sizing by inversion of extinction data. En: *Optical Particle Sizing*. Springer, pp. 55–61.
- Bohren, C. F. y Huffman, D. R. (1983). Absorption and scattering by a sphere. *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*, pp. 82–129.
- Bohren, C. F. y Huffman, D. R. (2008). *Absorption and scattering of light by small particles*. John Wiley & Sons.
- Box, G. P., Sealey, K. M., y Box, M. A. (1992). Inversion of mie extinction measurements using analytic eigenfunction theory. *Journal of the Atmospheric Sciences*, **49**(22): 2074–2081.
- Brailsford, A. y Major, K. (1964). The thermal conductivity of aggregates of several phases, including porous materials. *British Journal of Applied Physics*, **15**(3): 313.

- Burrows, C. P. y Barnes, W. L. (2010). Large spectral extinction due to overlap of dipolar and quadrupolar plasmonic modes of metallic nanoparticles in arrays. *Optics Express*, **18**(3): 3187–3198.
- Calvillo-Vázquez, J. G., Guillén-Ramírez, H. A., DiazDuarte-Rodríguez, M., Licea-Claverie, A., y Méndez, E. R. (2019). Particle size distribution from extinction and absorption data of metallic nanoparticles. *Applied Optics*, **58**(36): 9955–9966.
- Carson, J. K. (2017). Use of simple thermal conductivity models to assess the reliability of measured thermal conductivity data. *International Journal of Refrigeration*, **74**: 456–462.
- Carson, J. K., Wang, J., North, M. F., y Cleland, D. J. (2016). Effective thermal conductivity prediction of foods using composition and temperature data. *Journal of Food Engineering*, **175**: 65–73.
- Chan, T.-Y., Liu, T.-Y., Wang, K.-S., Tsai, K.-T., Chen, Z.-X., Chang, Y.-C., Tseng, Y.-Q., Wang, C.-H., Wang, J.-K., y Wang, Y.-L. (2017). Sers detection of biomolecules by highly sensitive and reproducible raman-enhancing nanoparticle array. *Nanoscale research letters*, **12**(1): 1–8.
- Chu, B. (1970). Laser light scattering. *Annual Review of Physical Chemistry*, **21**(1): 145–174.
- Chu, B. (2007). Laser light scattering: basic principles and practice. Courier Corporation.
- Chỳlek, P. y Klett, J. D. (1991). Extinction cross sections of nonspherical particles in the anomalous diffraction approximation. J. Opt. Soc. Am. A, **8**(2): 274–281.
- Collinge, M. J. y Draine, B. T. (2004). Discrete-dipole approximation with polarizabilities that account for both finite wavelength and target geometry. *JOSA A*, **21**(10): 2023–2028.
- Colomban, P. (2009). The use of metal nanoparticles to produce yellow, red and iridescent colour, from bronze age to present times in lustre pottery and glass: solid state chemistry, spectroscopy and nanostructure. En: *Journal of Nano Research*. Trans Tech Publ, Vol. 8, pp. 109–132.
- Coronado, E. A. y Schatz, G. C. (2003). Surface plasmon broadening for arbitrary shape nanoparticles: A geometrical probability approach. *Journal of Chemical Physics*, **119**(7): 3926–3934.
- da Silva, A. G., Rodrigues, T. S., Haigh, S. J., y Camargo, P. H. (2017). Galvanic replacement reaction: recent developments for engineering metal nanostructures towards catalytic applications. *Chemical Communications*, **53**(53): 7135–7148.
- Darabdhara, G., Das, M. R., Singh, S. P., Rengan, A. K., Szunerits, S., y Boukherroub, R. (2019). Ag and au nanoparticles/reduced graphene oxide composite materials: Synthesis and application in diagnostics and therapeutics. *Advances in colloid and interface science*, p. 101991.
- Demeler, B., Nguyen, T.-L., Gorbet, G. E., Schirf, V., Brookes, E. H., Mulvaney, P., El-Ballouli, A. O., Pan, J., Bakr, O. M., Demeler, A. K., *et al.* (2014). Characterization of size, anisotropy, and density heterogeneity of nanoparticles by sedimentation velocity. *Analytical chemistry*, **86**(15): 7688–7695.

- DiazDuarte-Rodriguez, M., Cortez-Lemus, N. A., Licea-Claverie, A., Licea-Rodriguez, J., y Méndez, E. R. (2019). Dual responsive polymersomes for gold nanorod and doxorubicin encapsulation: Nanomaterials with potential use as smart drug delivery systems. *Polymers*, **11**(6): 939.
- Ding, S.-Y., You, E.-M., Tian, Z.-Q., y Moskovits, M. (2017). Electromagnetic theories of surface-enhanced raman spectroscopy. *Chemical Society Reviews*, **46**(13): 4042–4076.
- Draine, B. T. (1988). The discrete-dipole approximation and its application to interstellar graphite grains. *The Astrophysical Journal*, **333**: 848–872.
- Draine, B. T. y Flatau, P. J. (1994). Discrete-dipole approximation for scattering calculations. *JOSA A*, **11**(4): 1491–1499.
- Draine, B. T. y Flatau, P. J. (2008). Discrete-dipole approximation for periodic targets: theory and tests. *JOSA A*, **25**(11): 2693–2703.
- Draine, B. T. y Goodman, J. (1993). Beyond clausius-mossotti-wave propagation on a polarizable point lattice and the discrete dipole approximation. *The Astrophysical Journal*, **405**: 685–697.
- Drude, P. (1900). Zur elektronentheorie der metalle. *Annalen der physik*, **306**(3): 566–613.
- Eiben, A. E., Smith, J. E., *et al.* (2003). *Introduction to evolutionary computing*, Vol. 53. Springer.
- Flatau, P. y Draine, B. (2012). Fast near field calculations in the discrete dipole approximation for regular rectilinear grids. *Optics express*, **20**(2): 1247–1252.
- Flatau, P. y Draine, B. T. (2014). Light scattering by hexagonal columns in the discrete dipole approximation. *Optics express*, **22**(18): 21834–21846.
- Flegler, S. L. y Flegler, S. L. (1997). *Scanning & Transmission Electron Microscopy*. Oxford University Press.
- Franssens, G., De Mazière, M., y Fonteyn, D. (2000). Determination of the aerosol size distribution by analytic inversion of the extinction spectrum in the complex anomalous diffraction approximation. *Applied Optics*, **39**(24): 4214–4231.
- Garcia-Leis, A., Garcia-Ramos, J. V., y Sanchez-Cortes, S. (2013). Silver nanostars with high sers performance. *The Journal of Physical Chemistry C*, **117**(15): 7791–7795.
- Garcia-Leis, A., Torreggiani, A., Garcia-Ramos, J. V., y Sanchez-Cortes, S. (2015). Hollow au/ag nanostars displaying broad plasmonic resonance and high surface-enhanced raman sensitivity. *Nanoscale*, **7**(32): 13629–13637.
- García-Vidal, F. J. y Pendry, J. (1996). Collective theory for surface enhanced raman scattering. *Physical Review Letters*, **77**(6): 1163.
- Genzel, L., Martin, T., y Kreibig, U. (1975). Dielectric function and plasma resonances of small metal particles. *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*, **21**(4): 339–346.

- Geuzaine, C. y Remacle, J.-F. (2009). Gmsh: A 3-d finite element mesh generator with built-in pre-and post-processing facilities. *International journal for numerical methods in engineering*, **79**(11): 1309–1331.
- Gobin, A. M., Lee, M. H., Halas, N. J., James, W. D., Drezek, R. A., y West, J. L. (2007). Near-infrared resonant nanoshells for combined optical imaging and photothermal cancer therapy. *Nano letters*, **7**(7): 1929–1934.
- Goodman, J. J., Draine, B. T., y Flatau, P. J. (1991). Application of fast-fourier-transform techniques to the discrete-dipole approximation. *Optics Letters*, **16**(15): 1198–1200.
- Gouesbet, G. y Grehan, G. (2013). *Optical particle sizing: theory and practice*. Springer Science & Business Media.
- Gutkowicz-Krusin, D. y Draine, B. T. (2004). Propagation of electromagnetic waves on a rectangular lattice of polarizable points. *arXiv preprint astro-ph/0403082*.
- Haiss, W., Thanh, N. T., Aveyard, J., y Fernig, D. G. (2007). Determination of size and concentration of gold nanoparticles from uv- vis spectra. *Analytical chemistry*, **79**(11): 4215–4221.
- Halas, N., Chiang, I., Radloff, C., Kelly, K., Hauge, R., Margrave, J., Wang, X., y Scuseria, G. (1999). Sidewall functionalization of single-wall nanotubes. En: Abstracts of papers of the American Chemical Society. AMER CHEMICAL SOC 1155 16TH ST, NW, WASHINGTON, DC 20036 USA, Vol. 218, pp. U723–U724.
- Halas, N. J., Lal, S., Chang, W.-S., Link, S., y Nordlander, P. (2011). Plasmons in strongly coupled metallic nanostructures. *Chemical reviews*, **111**(6): 3913–3961.
- Haynes, C. L. y Van Duyne, R. P. (2001). Nanosphere lithography: a versatile nanofabrication tool for studies of size-dependent nanoparticle optics.
- Hemmer, E., Benayas, A., Légaré, F., y Vetrone, F. (2016). Exploiting the biological windows: current perspectives on fluorescent bioprobes emitting above 1000 nm. *Nanoscale Horizons*, 1(3): 168–184.
- Hirleman, E. D. y Bachalo, W. (1990). *Liquid particle size measurement techniques,* 2nd volume, Vol. 2. ASTM International.
- Ho, C. Y., Powell, R. W., y Liley, P. E. (1972). Thermal conductivity of the elements. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, **1**(2): 279–421.
- Homer Reid, M. T. y Johnson, S. G. (2013). Efficient Computation of Power, Force, and Torque in BEM Scattering Calculations. *ArXiv e-prints*.
- Horikoshi, S. y Serpone, N. (2013). Introduction to nanoparticles. *Microwaves in nanoparticle synthesis: fundamentals and applications*, pp. 1–24.
- Huang, B., Tian, Y., Li, Z., Gao, S., y Li, Z. (2007). Temperature measurement from the intensity ratio of the raman-scattering lines in carbon tetrachloride constituting the liquid core of an optical fiber. *Instruments and Experimental Techniques*, **50**(2): 282–285.
- Hull, E. (1999). *Spectroscopy and characterization of turbid media within the diffusion and P3 approximations*. Tesis de doctorado, University of Rochester.

- Ion, J. (2005). Laser processing of engineering materials: principles, procedure and industrial application. Butterworth-Heinemann.
- Jackson, J. D. (1999). Classical electrodynamics john wiley & sons. Inc., New York, 13.
- Jensen, T. R., Malinsky, M. D., Haynes, C. L., y Van Duyne, R. P. (2000). Nanosphere lithography: tunable localized surface plasmon resonance spectra of silver nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry B*, **104**(45): 10549–10556.
- Johnson, P. B. y Christy, R.-W. (1972). Optical constants of the noble metals. *Physical* review B, **6**(12): 4370.
- Khan, I., Saeed, K., y Khan, I. (2019). Nanoparticles: Properties, applications and toxicities. *Arabian Journal of Chemistry*, **12**(7): 908–931.
- Kim, H. S. y Lee, D. Y. (2018). Near-infrared-responsive cancer photothermal and photodynamic therapy using gold nanoparticles. *Polymers*, **10**(9): 961.
- Kim, S., Chen, J., Cheng, T., Gindulyte, A., He, J., He, S., Li, Q., Shoemaker, B. A., Thiessen, P. A., Yu, B., et al. (2019). Pubchem 2019 update: improved access to chemical data. Nucleic acids research, 47(D1): D1102–D1109.
- Kneipp, K., Moskovits, M., y Kneipp, H. (2007). Surface-enhanced raman scattering. *Physics Today*, **60**(11): 40.
- Kraus, W. A. y Schatz, G. C. (1983). Plasmon resonance broadening in spheroidal metal particles. *Chemical physics letters*, **99**(4): 353–357.
- Kreibig, U. (1974). Electronic properties of small silver particles: the optical constants and their temperature dependence. *Journal of Physics F: Metal Physics*, **4**(7): 999.
- Leopold, N. y Lendl, B. (2003). A new method for fast preparation of highly surfaceenhanced raman scattering (sers) active silver colloids at room temperature by reduction of silver nitrate with hydroxylamine hydrochloride. *The Journal of Physical Chemistry B*, **107**(24): 5723–5727.
- Li, H., Ha, C.-S., y Kim, I. (2010). Fabrication of optically tunable silica nanocapsules containing ag/au nanostructures by confined galvanic replacement reaction. *Journal of Nanoparticle Research*, **12**(3): 985–992.
- Long, D. (2002). The raman effect: a unified treatment of the theory of raman scattering by molecules. 2002. *West Sussex, England: John Wiley & Sons Ltd.*
- Maestro, L. M., Camarillo, E., Sánchez-Gil, J. A., Rodríguez-Oliveros, R., Ramiro-Bargueño, J., Caamaño, A., Jaque, F., Solé, J. G., y Jaque, D. (2014). Gold nanorods for optimized photothermal therapy: the influence of irradiating in the first and second biological windows. *RSC Advances*, **4**(96): 54122–54129.
- Maier, S. A. (2007). *Plasmonics: fundamentals and applications*. Springer Science & Business Media.
- Mishchenko, M. I. (2014). *Electromagnetic scattering by particles and particle groups: an introduction*. Cambridge University Press.
- Mishchenko, M. I., Hovenier, J. W., y Travis, L. D. (2000). Light scattering by nonspherical particles: theory, measurements, and applications.

- Modena, M. M., Rühle, B., Burg, T. P., y Wuttke, S. (2019). Nanoparticle characterization: What to measure? *Advanced Materials*, **31**(32): 1901556.
- Moiseev, S. G. (2010). Active maxwell–garnett composite with the unit refractive index. *Physica B: Condensed Matter*, **405**(14): 3042–3045.
- Molina, G., Murcia, S., Molera, J., Roldan, C., Crespo, D., y Pradell, T. (2013). Color and dichroism of silver-stained glasses. *Journal of nanoparticle research*, **15**(9): 1932.
- Moskovits, M. (2005). Surface-enhanced raman spectroscopy: a brief retrospective. Journal of Raman Spectroscopy: An International Journal for Original Work in all Aspects of Raman Spectroscopy, Including Higher Order Processes, and also Brillouin and Rayleigh Scattering, **36**(6-7): 485–496.
- Muniz-Miranda, M., Gellini, C., Pagliai, M., Innocenti, M., Salvi, P. R., y Schettino, V. (2010). Sers and computational studies on microrna chains adsorbed on silver surfaces. *The Journal of Physical Chemistry C*, **114**(32): 13730–13735.
- Otero, J. y Marcos, J. (2000). Analysis of a sers spectrum on the basis of a charge transfer mechanism involving three electronic states. En: *Proceedings of the International Symposium on Progress in Suface Raman Spectroscopy–Theory, Techniques and Applications*.
- Papadopoulou, E. y Bell, S. E. (2010). Structure of adenine on metal nanoparticles: ph equilibria and formation of ag+ complexes detected by surface-enhanced raman spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry C*, **114**(51): 22644–22651.
- Pecora, R. (1971). Laser light scattering and macromolecular brownian motion. *Nature Physical Science*, **231**(21): 73.
- Pecora, R. (2013). Dynamic light scattering: applications of photon correlation spectroscopy. Springer Science & Business Media.
- Perfézou, M., Turner, A., y Merkoçi, A. (2012). Cancer detection using nanoparticlebased sensors. *Chemical Society Reviews*, **41**(7): 2606–2622.
- Pezzi, L., Palermo, G., Veltri, A., Cataldi, U., Buergi, T., Ritacco, T., Giocondo, M., Umeton, C. P., y De Luca, A. (2017). Photo-thermal study of a layer of randomly distributed gold nanoparticles: from nano-localization to macro-scale effects. *Journal of Physics* D: Applied Physics.
- Pietrak, K. y Wisniewski, T. S. (2015). A review of models for effective thermal conductivity of composite materials. *Journal of Power Technologies*, **95**(1): 14.
- Placzek, G. (1959). *The Rayleigh and Raman Scattering*, Vol. 526. Lawrence Radiation Laboratory.
- Polyanskiy, M. N. (2019). Refractive index database. https://refractiveindex. info. Accessed on 2019-12-19.
- Powell, R., Ho, C. Y., y Liley, P. E. (1966). Thermal conductivity of selected materials. Reporte técnico, National Standard Reference Data System.
- Pozzi, E. A., Zrimsek, A. B., Lethiec, C. M., Schatz, G. C., Hersam, M. C., y Van Duyne, R. P. (2015). Evaluating single-molecule stokes and anti-stokes sers for nanoscale thermometry. *The Journal of Physical Chemistry C*, **119**(36): 21116–21124.

- Pryor, R. W. (2009). Multiphysics modeling using $COMSOL_{\mathbb{R}}$: a first principles approach. Jones & Bartlett Publishers.
- Purcell, E. M. y Pennypacker, C. R. (1973). Scattering and absorption of light by nonspherical dielectric grains. *The Astrophysical Journal*, **186**: 705–714.
- Qi, H., He, Z.-Z., Gong, S., y Ruan, L.-M. (2015). Inversion of particle size distribution by spectral extinction technique using the attractive and repulsive particle swarm optimization algorithm. *Therm. Sci.*, **19**(6): 2151–2160.
- Rassat, S. D. y Davis, E. J. (1994). Temperature measurement of single levitated microparticles using stokes/anti-stokes raman intensity ratios. *Applied spectroscopy*, 48(12): 1498–1505.
- Reid, M. H. y Johnson, S. G. (2015). Efficient computation of power, force, and torque in bem scattering calculations. *IEEE Transactions on Antennas and Propagation*, **63**(8): 3588–3598.
- Rice, J. A. (2007). *Mathematical Statistics and Data Analysis*. Thomson Brooks/Cole, tercera edición.
- Rodríguez-Fernández, J., Pérez-Juste, J., Liz-Marzán, L. M., y Lang, P. R. (2007). Dynamic light scattering of short au rods with low aspect ratios. *Journal of Physical Chemistry C*, **111**(13): 5020–5025.
- Rodríguez-Oliveros, R. y Sánchez-Gil, J. A. (2012). Gold nanostars as thermoplasmonic nanoparticles for optical heating. *Optics express*, **20**(1): 621–626.
- Roth, P. W., Burns, D., y Kemp, A. J. (2012). Power scaling of a directly diode-laserpumped ti: sapphire laser. *Optics express*, **20**(18): 20629–20634.
- Sanchez-Ramirez, J., Pal, U., Nolasco-Hernandez, L., Mendoza-Alvarez, J., y Pescador-Rojas, J. (2008). Synthesis and optical properties of au-ag alloy nanoclusters with controlled composition. *Journal of Nanomaterials*, **2008**.
- Savin, A. V., Mazo, M. A., Kikot, I. P., Manevitch, L. I., y Onufriev, A. V. (2011). Heat conductivity of the dna double helix. *Physical Review B*, **83**(24): 245406.
- Schindelin, J., Arganda-Carreras, I., Frise, E., Kaynig, V., Longair, M., Pietzsch, T., Preibisch, S., Rueden, C., Saalfeld, S., Schmid, B., *et al.* (2012). Fiji: an open-source platform for biological-image analysis. *Nature Methods*, **9**(7): 676.
- Sciau, P. (2012). Nanoparticles in ancient materials: the metallic lustre decorations of medieval ceramics, Vol. 115. INTECH Open Access Publisher.
- Shalkevich, N., Escher, W., Burgi, T., Michel, B., Si-Ahmed, L., y Poulikakos, D. (2009). On the thermal conductivity of gold nanoparticle colloids. *Langmuir*, **26**(2): 663–670.
- Souza, T. G., Ciminelli, V. S., y Mohallem, N. D. S. (2016). A comparison of tem and dls methods to characterize size distribution of ceramic nanoparticles. *Journal of Physics: Conference Series*, **733**(1): 012039.
- Stamplecoskie, K. G. y Scaiano, J. C. (2012). Silver as an example of the applications of photochemistry to the synthesis and uses of nanomaterials. *Photochemistry and photobiology*, **88**(4): 762–768.

- Star, W. (1989). Comparing the p3-approximation with diffusion theory and with monte carlo calculations of light propagation in a slab geometry. En: *Dosimetry of Laser Radiation in Medicine and Biology*. International Society for Optics and Photonics, Vol. 10305, p. 103050C.
- Stoeva, S. I., Lee, J.-S., Smith, J. E., Rosen, S. T., y Mirkin, C. A. (2006). Multiplexed detection of protein cancer markers with biobarcoded nanoparticle probes. *Journal of the American Chemical Society*, **128**(26): 8378–8379.
- Sun, X., Tang, H., y Yuan, G. (2007). Determination of the particle size range in the visible spectrum from spectral extinction measurements. *Measurement Science and Technology*, **18**(11): 3572.
- Svelto, O. y Hanna, D. C. (1998). Principles of lasers, Vol. 4. Springer.
- Tang, C. y Yang, Z. (2017). Transmission electron microscopy (tem). En: *Membrane Characterization*. Elsevier, pp. 145–159.
- Teich, M. C. y Saleh, B. (1991). Fundamentals of photonics. *Canada, Wiley Interscience*, **3**.
- Terentyuk, G. S., Maslyakova, G. N., Suleymanova, L. V., Khlebtsov, N. G., Khlebtsov, B. N., Akchurin, G. G., Maksimova, I. L., y Tuchin, V. V. (2009). Laser-induced tissue hyperthermia mediated by gold nanoparticles: toward cancer phototherapy. *Journal* of biomedical optics, **14**(2): 021016.
- Thomas, J. C. (1987). The determination of log normal particle size distributions by dynamic light scattering. *Journal of Colloid and Interface Science*, **117**(1): 187–192.
- Tomaszewska, E., Soliwoda, K., Kadziola, K., Tkacz-Szczesna, B., Celichowski, G., Cichomski, M., Szmaja, W., y Grobelny, J. (2013). Detection limits of dls and uv-vis spectroscopy in characterization of polydisperse nanoparticles colloids. *Journal of Nanomaterials*, **2013**.
- 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.
- Valeur, B. y Berberan-Santos, M. N. (2012). *Molecular fluorescence: principles and applications*. John Wiley & Sons.
- Velizhanin, K. A., Chien, C.-C., Dubi, Y., y Zwolak, M. (2011). Driving denaturation: Nanoscale thermal transport as a probe of dna melting. *Physical Review E*, **83**(5): 050906.
- Velleman, P. F. y Hoaglin, D. C. (1981). *Applications, Basics, and Computing of Exploratory Data Analysis*. Duxbury Press.
- Venditti, I. (2019). Nanostructured materials based on noble metals for advanced biological applications.
- Verhoeven, J. (1996). Glossary of terms used in photochemistry. *Pure & Appl. Chem.*, **68**(12): 2223–2286.

- Viera, G. y Box, M. A. (1987). Information content analysis of aerosol remote-sensing experiments using singular function theory. 1: Extinction measurements. *Applied Optics*, **26**(7): 1312–1327.
- Vinegoni, C., Feruglio, P. F., Gryczynski, I., Mazitschek, R., y Weissleder, R. (2019). Fluorescence anisotropy imaging in drug discovery. *Advanced drug delivery reviews*, **151**: 262–288.
- Wang, D., Zhang, Y., y Guo, Q. (2018a). Sub-10 nm cu5fes4 cube for magnetic resonance imaging-guided photothermal therapy of cancer. *International journal of nanomedicine*, **13**: 7987.
- Wang, J., Carson, J. K., North, M. F., y Cleland, D. J. (2006). A new approach to modelling the effective thermal conductivity of heterogeneous materials. *International journal of heat and mass transfer*, **49**(17): 3075–3083.
- Wang, J., Carson, J. K., North, M. F., y Cleland, D. J. (2008). A new structural model of effective thermal conductivity for heterogeneous materials with co-continuous phases. *International journal of heat and mass transfer*, **51**(9-10): 2389–2397.
- Wang, L., Sun, Y., Che, G., y Li, Z. (2011). Self-assembled silver nanoparticle films at an air–liquid interface and their applications in sers and electrochemistry. *Applied surface science*, **257**(16): 7150–7155.
- Wang, M., Jing, N., Chou, I.-H., Cote, G. L., y Kameoka, J. (2007). An optofluidic device for surface enhanced raman spectroscopy. *Lab on a Chip*, **7**(5): 630–632.
- Wang, W., Liu, W., Tan, S., Wang, Y., Shen, J., y Thomas, J. C. (2018b). Optimized criteria for angular parameter selection for the chin-shifrin integral transform inversion. *Optics express*, **26**(8): 10858–10869.
- Wuithschick, M., Birnbaum, A., Witte, S., Sztucki, M., Vainio, U., Pinna, N., Rademann, K., Emmerling, F., Kraehnert, R., y Polte, J. (2015). Turkevich in new robes: key questions answered for the most common gold nanoparticle synthesis. ACS nano, 9(7): 7052–7071.
- Xu, R. (2001). *Particle characterization: light scattering methods*, Vol. 13. Springer Science & Business Media.
- Xu, Z. (2015). Thermal transport in DNA. Tesis de doctorado, Iowa State University.
- Yokota, Y., Ueno, K., y Misawa, H. (2011). Highly controlled surface-enhanced raman scattering chips using nanoengineered gold blocks. *Small*, **7**(2): 252–258.
- Zayats, A. V., Smolyaninov, I. I., y Maradudin, A. A. (2005). Nano-optics of surface plasmon polaritons. *Physics reports*, **408**(3-4): 131–314.